

## RESUMO

O chumbo é utilizado nos banhos de galvanização principalmente para produzir revestimentos com flor mas também para baixar a tensão superficial no banho de zinco, de forma a obter uma superfície do revestimento lisa. Dada a maior uniformidade dos cristais na superfície do aço galvanizado e o menor relevo obtido com cristais de menores dimensões, a alteração do banho eliminando o chumbo tem também como objectivo a redução da flor de zinco.

A eliminação do chumbo do banho de Zn deve ser realizada utilizando-se um substituto, o antimónio, num teor próximo de 0,03% de forma a garantir a qualidade da superfície da chapa galvanizada o que permite reduzir bastante o tamanho da flor de zinco e obter pequenas flores visíveis.

Foi realizada uma análise de várias opções para concretizar a alteração do banho para um teor com 0,03% de Sb tendo por base um modelo quantitativo que permite estimar a variação dos teores de Pb e Sb no banho. A opção mais viável, para a substituição do banho contendo 0,115% de Pb para um banho com 0,03% de Sb, com bons resultados na implementação, consiste na substituição directa no banho de zinco dos lingotes com a composição final, sem serem necessárias quaisquer outras operações adicionais.

Palavras-chave: galvanização em contínuo, formação de flor, solidificação de zinco, processamento sem chumbo.

## ABSTRACT

Lead is used in galvanizing baths, mainly to produce coatings with spangles but also to lower the surface tension in the bath of zinc in order to obtain a smooth surface of the coating. Given the greater uniformity of crystals on the surface of the galvanized steel and less roughness obtained with smaller crystals, the elimination of lead from the bath also aims to reduce the spangle.

The elimination of lead from the zinc bath should be performed using antimony as substitute in content around 0.03%. This ensures the quality of the surface of the galvanized coating which allows a considerable reduction in the size of the zinc flower and obtains small and visible flowers.

An analysis of various options was carried out to implement the transition to a bath with content of 0.03%Sb, based on a quantified model that can estimate changes in the Pb and Sb levels of the bath. The most viable option for the replacement of the bath containing 0.115% of Pb by a bath with 0.03% Sb, is the direct replacement in the bath, of zinc ingots, with the final composition, with no need for others additional operations.

Key words: continuous galvanizing, spangle formation, zinc solidification; lead free processing.

## ÍNDICE

1	Introdução .....	5
2	Conceitos gerais .....	6
2.1	Aço galvanizado .....	6
2.2	A linha de galvanização .....	7
2.2.1	Secção de Entrada .....	7
2.2.2	Secção de Processo .....	8
2.2.3	Secção de Saída .....	12
3	O banho de zinco e o revestimento .....	13
3.1	Composição dos lingotes de Zn .....	13
3.2	Composição do banho de zinco .....	14
3.2.1	Teor de Pb no banho .....	15
3.2.2	Teor de Al no banho .....	17
3.2.3	Teor de Fe no banho .....	19
3.2.4	Compostos intermetálicos presentes no banho .....	20
3.3	Análise do revestimento de zinco .....	23
3.3.1	Camada interfacial .....	23
3.3.2	Camada de zinco e cristalização do revestimento .....	26
3.3.3	Aspecto superficial da chapa galvanizada .....	27
3.3.4	Influência da microestrutura e da superfície do aço no revestimento .....	30
3.3.5	Cuba de galvanização .....	30
3.3.6	Corrosão Intergranular do revestimento .....	31
3.4	Estabelecimento da composição do banho com Sb .....	34
3.4.1	Factores qualitativos que impedem a supressão total de Sb no banho .....	34
3.4.2	Comparação entre o Pb e o Sb .....	34
3.4.3	Presença simultânea de Pb e Sb no banho .....	36
3.4.4	Determinação do teor de Sb .....	37
3.4.5	Composição dos lingotes com Sb .....	38
4	Escolha do método utilizado para a alteração do banho .....	39
4.1	Modelo quantitativo .....	39
4.2	Aplicação do modelo ao caso em estudo .....	42
4.2.1	Cálculo de Q e V .....	42
4.2.2	Outros valores e pressupostos utilizados .....	43
4.3	Simulação das opções apresentadas .....	45
4.3.1	Eliminar totalmente o banho actual .....	45
4.3.2	Eliminar parcialmente o banho actual .....	45
4.3.3	Introdução imediata da nova composição .....	47
4.3.4	Comparação e escolha do método a utilizar .....	48
4.4	Monitorização da alteração do banho .....	51
4.4.1	Avaliação dos riscos associados .....	51
4.4.2	Controlo das variáveis do processo .....	52
5	Comparação entre o modelo quantitativo e ensaio realizado .....	54
6	Conclusões .....	56
7	Referências bibliográficas .....	57

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Comportamento anódico-catódico do aço; camada exterior de Zn exposta à atmosfera.....	6
Figura 2 – Linha de galvanização – Secção de entrada .....	8
Figura 3 – Linha de galvanização – Secção de processo.....	9
Figura 4 – Esquema da cuba de galvanização.....	10
Figura 5 – Fotos do forno da cuba de galvanização.....	101
Figura 6 – Linha de galvanização – Secção de processo.....	12
Figura 7 - Diagrama de Fases Zn-Pb.....	15
Figura 8 – Diagrama de fases Al-Pb .....	16
Figura 9 – Diagrama de Fases Fe – Pb. Extremos do diagrama para temperaturas > a 700°.....	16
Figura 10 – Diagrama de Fases Fe-Pb, em % molar e na escala absoluta de temperatura.....	17
Figura 11 - Diagrama de Fases Al-Zn.....	18
Figura 12 – Diagrama de Fases Fe-Al.....	19
Figura 13 – Diagrama de Fases Fe-Zn.....	19
Figura 14 – Região eutética do diagrama de fases Fe-Zn baseado em dados experimentais.....	20
Figura 15 – Defeitos superficiais causados pela escória à superfície do banho .....	21
Figura 16 – Curva experimental da solubilidade do Fe em ligas Zn-Al a 450 °C e a 480 °C .....	22
Figura 17 – Diagrama ternário Zn-Al-Fe, isotérmica parcial a 460 °C .....	22
Figura 18 – Microestrutura do revestimento de zinco contendo Al.....	23
Figura 19 – Perfil de composição da interface entre Fe e Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub> na direcção normal à interface.....	24
Figura 20 – Perfil de composição dos limites de grão na camada Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub> .....	25
Figura 21 – Efeito da temperatura de entrada da banda na remoção de Al do banho.....	25
Figura 22 – Representação esquemática da sequência de solidificação durante a galvanização.....	26
Figura 23 – Flor de zinco normal ( <i>Regular Spangle</i> ), 10X.....	28
Figura 24 – Efeito do Pb na tensão superficial do Zn .....	28
Figura 25 – Fissuração intergranular e exfoliação no revestimento.....	311
Figura 26 – Corrosão intergranular em revestimentos com ligas Zn-Al-Pb e Zn-Al-Sb.....	33
Figura 27 – Diagrama de fases Al-Sb .....	333
Figura 28 – Diagrama de fases Fe-Sb .....	35
Figura 29 – Diagrama de Fases Zn-Sb .....	35
Figura 30 - Diagrama de Fases Sb-Pb.....	37
Figura 31 – Esquema da composição da cuba.....	39
Figura 32 - Simulação da variação de Pb e Sb considerando a adições de liga Al-Zn sem Sb.....	486
Figura 33 – Simulação do t para completa substituição considerando eliminação parcial do banho...	46
Figura 34 - Simulação da variação de Pb e Sb considerando a eliminação de 60%.do banho .....	47
Figura 35 - Simulação da variação de Pb e Sb considerando a introdução imediata de 0,03%Sb.....	48
Figura 36 – Estimativa da variação da tensão superficial durante a solidificação.....	51
Figura 37 - Comparação entre a simulação teórica e os resultados experimentais.....	55
Figura 38 – Resultados experimentais do teor de Al e Fe no banho.....	55
Figura 39 – Fotos de CG produzida com Pb =0,115% e com Sb = 0,03%.....	55

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química dos lingotes de Zinco com chumbo utilizados.....	13
Tabela 2 – Determinação da viscosidade das ligas no banho.....	36
Tabela 3 – Especificação da composição dos lingotes com Sb .....	38
Tabela 4 – Consumo mensal de liga de Zinco.....	42
Tabela 5 – Dimensões da cuba e capacidade de carregamento.....	43
Tabela 6 – Comparação entre as várias opções apresentadas.....	49
Tabela 7 – Quantidade de zinco consumido e aço produzido em vada uma das fases.....	51
Tabela 8 – Quantidade de zinco consumido e aço produzido em vada uma das fases, para $Q = 1,055$ Ton/hora e para $Q = 2,0625$ Ton/hora. ....	53

## 1 Introdução

A progressiva restrição do uso de substâncias perigosas, nomeadamente o chumbo, em produtos e em processos de produção permite contribuir para uma redução dos riscos para a saúde e para o ambiente. Os constrangimentos colocados pela legislação europeia incluem a utilização deliberada de substâncias perigosas bem como a sua substituição por outras substâncias seguras ou mais seguras, nos casos em que a viabilidade técnica assim o exija.

O presente trabalho tem como principal objectivo satisfazer a necessidade de eliminação do chumbo do processo produtivo utilizado na Lusosider para a produção de chapa galvanizada, satisfazendo desta forma as imposições legais e melhorando a imagem, em termos ambientais, da empresa no mercado.

A presença do chumbo no banho de zinco, utilizado na galvanização, contribui, essencialmente, para o crescimento dos cristais de zinco na superfície da chapa galvanizada conferindo-lhe um aspecto com flor. No presente trabalho serão avaliadas as implicações do uso do chumbo no processo e no produto acabado de forma a evitar que a sua eliminação origine imprevistos com consequências prejudiciais para o produto produzido.

A utilização de um substituto do chumbo no banho de zinco como o antimónio, menos nocivo ambientalmente, permitirá contornar os impedimentos técnicos associados ao processo de galvanização por imersão a quente, em contínuo, sem chumbo, e permite obter a aparência com flor, ou flor minimizada na chapa galvanizada, bem como eliminar a susceptibilidade à corrosão intergranular que resulta na fragilização do revestimento de zinco.

Pretende-se iniciar a produção de chapa galvanizada sem chumbo sem que isso implique qualquer risco para a qualidade do produto, sem alteração dos objectivos internos da produção, nomeadamente os que se referem à satisfação atempada das encomendas colocadas pelos clientes e com custos adicionais nulos ou reduzidos.

A substituição de forma contínua, ou seja, o esgotamento do stock de lingotes de zinco com chumbo e o início do consumo de lingotes com a nova composição, sem paragens da linha de galvanização, sem alteração da programação das encomendas e sem que ocorram eventuais dificuldades no processamento e na qualidade do material produzido é o ideal para que se obtenham os resultados desejados.

Para desenvolver este trabalho foi imperativo conhecer com detalhe a linha de galvanização, nomeadamente, perceber quando e como são modificados e ajustados os parâmetros do processo. Nas consultas efectuadas verifica-se que os estudos efectuados em laboratório divergem dos resultados obtidos nas linhas de galvanização, por ser complexo simular, em laboratório, todas as variáveis do processo e por cada linha dispor de características específicas.

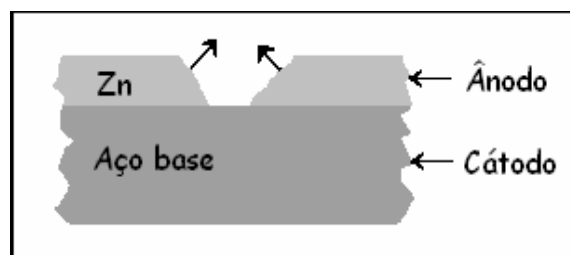
## 2 Conceitos gerais

### 2.1 Aço galvanizado

Os revestimentos de zinco protegem o aço devido ao efeito barreira associado a protecção anódica, por se tratar de um revestimento menos nobre que o aço base.

O principal mecanismo através do qual os revestimentos de zinco protegem o aço é garantindo uma barreira sólida e resistente que impede a humidade (electrólito) de entrar em contacto com o aço base evitando a sua corrosão. Após dissolução anódica do Zn metálico à superfície, há formação de um produto de corrosão contínuo e aderente que não se desintegra facilmente quando o material é deformado constituindo uma 2ª barreira ao substrato.

Por outro lado, quando o aço base é exposto (após corte nos bordos ou abrasões) o aço está protegido anodicamente pela corrosão sacrificial do revestimento de zinco.



**Figura 1 - Comportamento anódico-catódico do aço com camada exterior de zinco exposta à atmosfera.**

A chapa de aço galvanizada é submetida a diferentes deformações ao ser processada para aplicações diversas, e portanto, a camada de zinco tem de estar firmemente aderente à superfície do aço, para ser capaz de evitar a corrosão. A protecção contra a corrosão conferida pelo revestimento é directamente proporcional à massa do revestimento.

A Lusosider produz chapa galvanizada, em contínuo por imersão a quente, cujo fornecimento cumpre os requisitos impostos pelas normas que definem as condições técnicas de fornecimento do aço macio para conformação a frio (NP EN 10327:2004) e aço construção (NP EN 10326:2004) galvanizados a quente em contínuo.

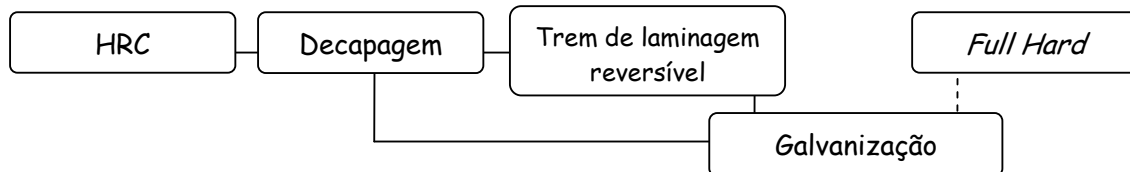
Estes produtos são adequados para todas as aplicações que exigem uma boa aptidão à conformação e uma boa resistência à corrosão. No entanto quanto mais espesso for o revestimento de zinco menor é a aptidão dos produtos à conformação e à soldadura.

A qualidade produzida em maior quantidade, DX51, apresenta aptidão para dobragem e perfilagem embora haja capacidade para fornecimento de aço macio com qualidade para estampagem, DX52. Produz-se também com frequência aço construção (principalmente SGD 280 e SGD 320).

## 2.2 A linha de galvanização

A matéria-prima utilizada para a produção de chapa galvanizada é essencialmente o aço base, sob a forma de bobines laminadas a quente (hot rolled coils - HRC) e o zinco, em lingotes.

As bobines que constituem o stock da linha de galvanização são provenientes de linhas intermédias nas quais se efectua a preparação da chapa a galvanizar.



### Circuito da Chapa Galvanizada

O *Full Hard* é utilizado em casos excepcionais, como em arranque da linha, em caso de ruptura de stock de aço laminado a frio, resultantes de paragens dos trens de redução e também devido a situações de mercado compensatórias à utilização deste tipo de matéria prima. A galvanização de chapa laminada a quente, apenas decapada é frequente para maiores espessuras.

As bobinas laminadas a quente apresentam a superfície oxidada. Na linha da decapagem (por via química) é removida a calamina<sup>1</sup> através da passagem da chapa por tanques de ácido clorídrico com diferentes concentrações, sendo no final “lavada” com água de forma a remover os resíduos de ácido. A chapa é aparada nos bordos garantindo-se que a largura, pretendida no produto acabado, seja constante em toda a bobina. As bobines decapadas são então laminadas a frio num trem reversível composto por 2 cilindros de trabalho (de menor diâmetro) suportados por 2 cilindros de apoio. São realizadas várias passagens até se obter a espessura pretendida.

A espessura da chapa processada na linha de galvanização varia entre 0,3 e 3 mm e a gama de larguras é de 600 a 1600 mm.

A linha de galvanização é constituída pela secção de entrada, de processo e de saída que são descritas de seguida.

### 2.2.1 Secção de Entrada

A secção de entrada assegura o funcionamento em contínuo da linha e, portanto, existem duas vias para a colocação de bobinas e um acumulador de banda.

<sup>1</sup> Constituída por hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) – na parte mais exterior da chapa, magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e wustite ( $\text{FeO}$ ).

Por limitação do equipamento o peso das bobinas não deverá exceder as 21,5 Ton; o  $\varnothing_{int}$  = 500 mm e o  $\varnothing_{ext}$  max é 1708 mm e 1650mm para cada uma das 2 desbobinadoras.

A bobina é colocada no mandril da desbobinadora, a banda é conduzida até à tesoura de entrada que corta as pontas das bobines, eliminando as zonas da banda fora de espessura separando-as do núcleo e, no início, acertando a ponta à esquadria para soldar.

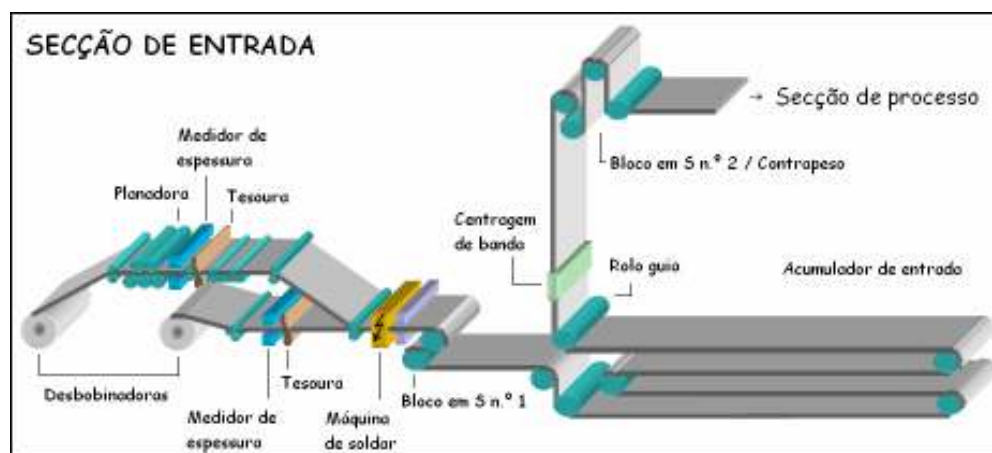


Figura 2 – Linha de galvanização – Secção de entrada

O bloco em S n.º1 segura a banda durante a introdução da nova bobina e a execução da soldadura e estabelece tracção à desbobinadora suportando a tensão da banda dada pelo acumulador de entrada (com capacidade de 240m de banda). O acumulador armazena banda suficiente para manter a continuidade do funcionamento da linha durante paragens como a colocação das bobines na linha, a soldadura entre as bobines, para permitir alterações na velocidade de processo bem como outras acções laterais que possam ser necessárias e que implicam a paragem de alguns componentes.

À saída do acumulador de entrada é efectuada a centragem de banda, através de sensores que permitem detectar desvios da banda que são corrigidos com a movimentação do rolo guia. O bloco em S n.º 2 permite aplicar à banda uma tensão constante e controlada ao longo de toda a secção do processo. A tracção aplicada pelo contrapeso depende da espessura e da largura da banda.

### 2.2.2 Secção de Processo

O processo inclui recozimento em contínuo, imersão da banda num banho de zinco fundido (galvanização propriamente dita), seguido de arrefecimento. A banda sofre um alongamento de 1,25% para espessuras < 1 mm e 1,5% para espessuras  $\geq$  1mm no caso do aço macio (qualidades DX51 e DX52) e de 1,75% para o aço de construção de forma a eliminar o patamar de cedência. É depois submetida a uma passivação para evitar a formação de ferrugem branca. A ferrugem branca resulta da formação (favorecida por variações bruscas de temperatura, humidade e ausência de



oxigénio) à superfície da chapa, de um hidrocarbonato de zinco ( $\text{ZnOH.ZnCO}_3$ ) com aspecto esbranquiçado.

No forno, a banda de aço é recozida em contínuo, em atmosfera redutora em contracorrente com a banda, o que permite obter uma película de ferro à superfície da banda isenta de óxidos e outras impurezas. É assim garantida a, essencial, aderência do revestimento de zinco.

O forno está dividido em 4 secções: pré-aquecimento; *laboratório*; câmara de estabilização e arrefecimento rápido.

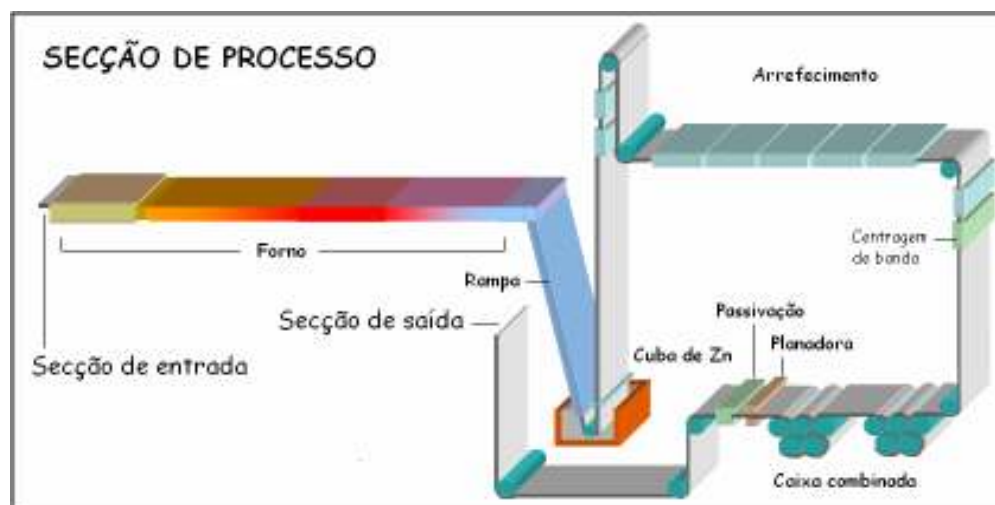


Figura 3 – Linha de galvanização – Secção de processo

O forno de pré-aquecimento, horizontal, com paredes refractárias, fornece um aquecimento prévio (preparação térmica da chapa) e permite limpar a superfície da banda, através da queima de óleos e resíduos de laminagem e óxidos não removidos na decapagem bem como outras impurezas existentes à superfície. A pressão no forno é superior à pressão atmosférica (Pressão = 30/40 Pa) de forma a impedir entradas de ar (oxigénio) no forno. Existem 4 zonas distintas, e em cada uma delas existem seis queimadores de chama directa, de gás natural, c/ queimadores piloto junto a cada queimador principal num circuito de gás independente. No caso dos queimadores principais se apagarem completamente a pressão no forno é mantida constante (automaticamente) por uma entrada de azoto junto à boca do forno (zona de pós-combustão). A temperatura ambiente do forno de pré-aquecimento é  $\approx 1250^\circ\text{C}$  e a temperatura da banda de aço oscila entre os  $620$  e  $700^\circ\text{C}$ .

O designado *laboratório* é uma secção de elevação da temperatura. O aquecimento é conseguido através de tubos radiantes, dispostos alteradamente acima e abaixo da banda, em atmosfera redutora ( $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$ ) para redução dos óxidos. O ponto de orvalho é  $< -25^\circ\text{C}$ , a pressão é mantida a 40/50 Pa e a temperatura ambiente varia entre  $800$  e  $900^\circ\text{C}$  (máx  $950^\circ\text{C}$ ). A temperatura do forno varia consoante a espessura e largura da banda de aço e com a velocidade do processo. A

temperatura da banda depende da qualidade do aço (ciclos térmicos diferentes para o recozimento) oscilando entre os 680 e 760°C.

A câmara de estabilização tem uma atmosfera igual à do laboratório. Trata-se de uma zona de patamar de temperatura em que ocorre manutenção da temperatura de recozimento o que permite finalizar o recozimento da banda.

A câmara de arrefecimento rápido é composta por 5 *jets coolers* que aspiram o ar da atmosfera do forno, arrefecendo-o através de permutadores de calor circulados a água.

É na saída desta zona que é controlada, através de um pirómetro óptico, a temperatura da banda à entrada do banho que é variável em função da velocidade de processamento. O ponto de orvalho é de -70°C.

É na rampa, antes da entrada da banda na cuba que existe entrada dos gases que compõem a atmosfera do forno. A entrada de  $H_2+N_2$  HNX (atmosfera do forno) é realizada através de tubos dispostos na parte superior da rampa. O débito de HNX é  $145 \text{ Nm}^3$  e o teor de  $H_2$  depende da espessura da banda de aço, variando entre 15 e 25%.

A rampa está parcialmente imersa na cuba de galvanização evitando-se o contacto da banda com a atmosfera bem como evita que hajam entradas de ar (oxigénio) no forno.

### Cuba de galvanização

A banda de aço entra em contacto com o banho de zinco líquido, que é mantido a um nível aproximadamente constante através da adição de lingotes de liga de zinco. Os lingotes vão sendo adicionados na parte da frente da cuba. A composição do banho de zinco e a composição dos lingotes adicionados será referido mais adiante.

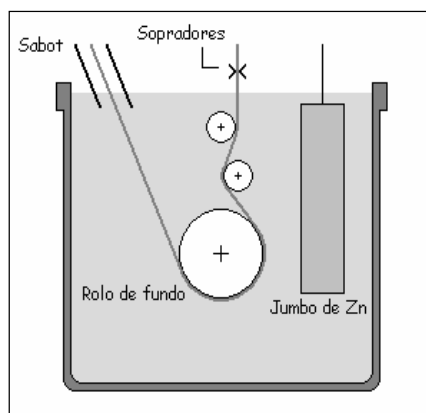
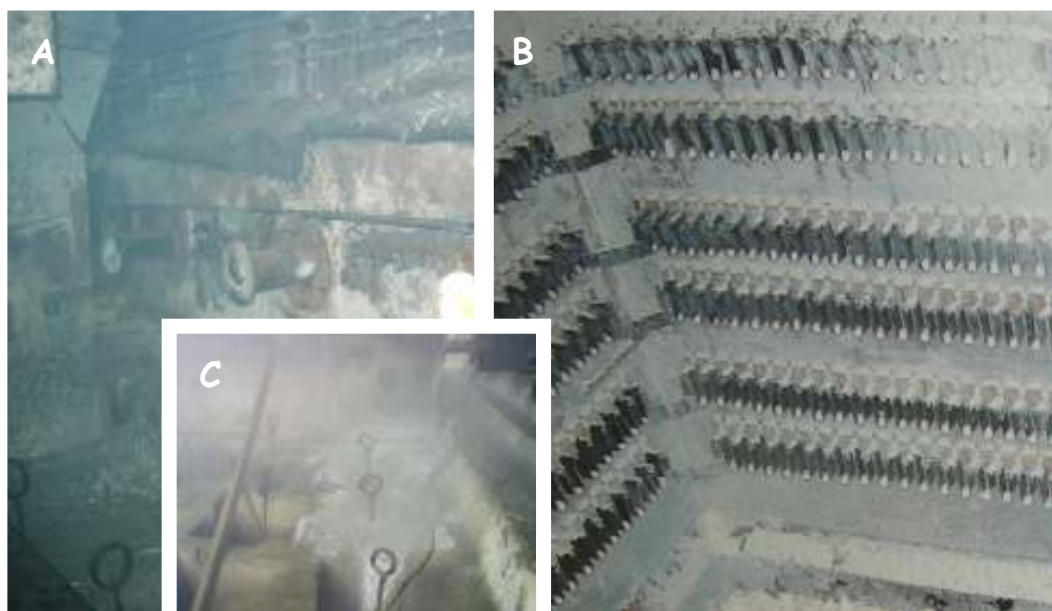


Figura 4 – Esquema da cuba de galvanização.

O banho é permanentemente agitado devido à passagem da banda pelos rolos que se encontram permanentemente mergulhados na cuba (rolo de fundo, rolo corrector e rolo deflector, de aço inoxidável 316L).

Através de resistências eléctricas, com funcionamento automático, dispostas em redor da cuba, o banho é mantido a uma temperatura de 455°C embora seja comum uma oscilação entre 450 a 465 °C devido a variações de temperatura da banda e à introdução dos lingotes de zinco.



**Figura 5 – Fotos: A – Forno em aço revestido com refractário (zona exterior), onde são visíveis os 3 orifícios existentes para drenagem do zinco em caso de ruptura da cuba; B – Os 3 conjuntos de resistências, aplicados sobre o refractário, dispostos em redor da cavidade onde é colocada a cuba; C – Lincoteiras com zinco.**

Ao sair da cuba o zinco é arrastado com a banda sendo o excesso eliminado pelos sopradores (*air knives*) que permitem regular a camada de zinco pretendida. Estão colocados em ambas as faces, cobrindo toda a largura da banda, a uma altura do nível do banho aproximada de 150 mm. Os sopradores funcionam com ar comprimido.

Podem ser aplicados revestimentos entre Z100 e Z350, no entanto a massa de revestimento, massa total de Zn depositada sobre as 2 faces do produto em  $\text{g/m}^2$  aplicada é, geralmente, 200 – 275  $\text{g/m}^2$  (equivalente a uma espessura por face de 14.2 $\mu\text{m}$  – 19.5 $\mu\text{m}$ ).

Após a saída da cuba a banda coberta com zinco líquido apresenta um aspecto espelhado e a cerca de 5 – 6 m é já possível ver os cristais de zinco a formarem-se. Existem dois ventiladores verticais, o primeiro a cerca de 12m do topo da cuba. A temperatura da chapa é controlada através de um pirómetro colocado após este arrefecimento inicial ( $\approx 18,5$  m) e deverá situar-se entre 250 a 290° (função da dimensão da banda e da velocidade de processo). Um conjunto de cinco ventiladores verticais e, no início da descida para a caixa combinada, mais um, vertical, permite que a chapa atinja uma temperatura aproximada de 50° C.

Após o arrefecimento a banda passa na caixa combinada (aplicação de tracção e flexão), sofrendo um alongamento, que permite eliminar o patamar de cedência (bandas de Lüders) e melhorar a planidade da chapa, evitando e/ou retardando o aparecimento de defeitos da chapa, nomeadamente em etapas posteriores de conformação. O alongamento dado depende do tipo e espessura da banda a processar variando entre 1.25% e 1.75%.

À saída da caixa combinada, junto à planadora, está colocado o medidor de zinco (emissão de raios gama) que permite obter informação e o registo, em contínuo, da carga de zinco aplicada ao longo da banda. Essa informação é utilizada para ajustar os sopradores para que a carga de zinco aplicada na banda seja a correcta e os registos são utilizados para a aprovação/classificação do material.

Segue-se a cromatagem onde é realizada a passivação crómica, através da pulverização da chapa com uma solução à base de dicromatos, que permite proteger a banda galvanizada contra a formação de ferrugem branca que confere mau aspecto e afecta operações de pintura e soldadura.

### 2.2.3 Secção de Saída

A banda passa no acumulador de saída, com uma capacidade para 240 m de banda, e é cortada à esquadria um pouco antes da zona soldada, de forma a eliminar a zona que não sofreu alongamento. A banda é colocada no mandril da desbobinadora e começa a ser enrolada até à soldadura seguinte. O rolo, colocado sobre o carro de saída, avança, e são colocadas precintas. A ponte rolante coloca o rolo de chapa galvanizada na zona de bobinas não embaladas.

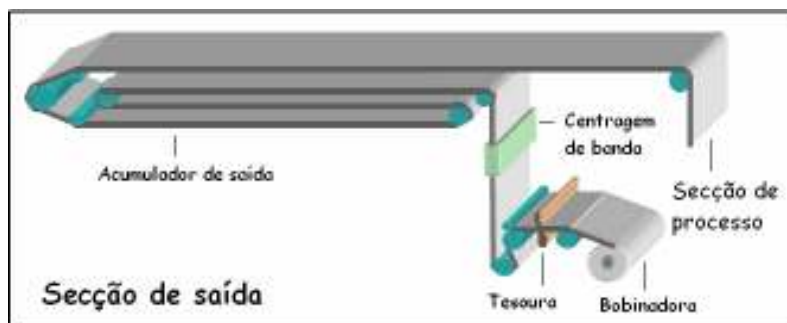


Figura 6 – Linha de galvanização – Secção de processo

Naturalmente, como em qualquer processo, existem variações na qualidade do produto acabado que impedem a produção de 100% de material satisfazendo, integralmente, os requisitos impostos pelas normas que regulam o fornecimento da chapa galvanizada na Lusosider. Esses desvios podem ter origem nas fases anteriores do processo de galvanização, na matéria-prima, ou na linha de galvanização.

### 3 O banho de zinco e o revestimento

Embora se tenha considerado necessária uma prévia apresentação da linha de galvanização em contínuo por imersão a quente, este trabalho incide essencialmente na galvanização propriamente dita, ou seja a deposição do zinco sobre o aço. Importa conhecer a composição do banho, dos lingotes e do revestimento obtido bem como perceber qual o papel exercido por cada um dos elementos de liga incluídos na composição dos lingotes de zinco. Só depois desta análise mais detalhada se torna possível avaliar a possibilidade de alteração da composição do banho de zinco, especificar a composição dos lingotes para essa alteração, bem como analisar a melhor forma para o fazer, tendo em conta de que o processo e o produto final não deverão ser afectados com essa alteração.

#### 3.1 Composição dos lingotes de Zn

São introduzidos no banho de zinco 2 tipos de lingotes de zinco, *amarelos* e *azuis*, cuja diferença é o teor de alumínio: *amarelo com 0.40 % azuis com 0.70%*. A especificação, da composição dos lingotes, é a indicada na tabela seguinte.

Lingote 0,7%Al			
	Máx	Mín	Set-point
Zn	-	99*	-
Al	0,735	0,665	0,70
<b>Pb</b>	0,13	0,10	0,115

Lingote 0,4%Al			
	Máx	Mín	Set-point
Zn	-	99*	-
Al	0,42	0,38	0,40
Pb	0,13	0,10	0,115

Tabela 1 – Composição química dos lingotes de Zinco com chumbo utilizados.

São adicionados ao banho fundido quatro lingotes *amarelos* por cada lingote *azul*. Os teores de alumínio, chumbo e ferro no banho são periodicamente verificados através de análises químicas realizadas à composição do banho: Al - 2 vezes/dia; Fe: 1 vez /dia; Pb: 1 vez/semana (Lab. exterior).

A existência de 2 tipos de lingotes de zinco deve-se à oscilação mais frequente do teor de alumínio no banho. Altera-se, caso necessário, a proporção habitual de 4:1 para 5:2 ou 3:1 quando os resultados do laboratório relativos à composição de alumínio indicam valores abaixo do especificado. O controlo da composição do banho é, assim, facilmente conseguido com a utilização destes 2 tipos de lingotes com teores de Al diferente.

### 3.2 Composição do banho de zinco

Para além do zinco, o banho de galvanização contém 0,16% de alumínio e 0,115% de chumbo. O ferro encontra-se também presente numa quantidade inferior a 0,03%. A temperatura do banho na cuba de galvanização é de 455 °C, podendo variar entre 450 e 465 °C.

Os valores máximos e mínimos especificados para estes elementos no banho são:

- alumínio 0.15 - 0.18;
- chumbo 0.10 - 0.13;
- ferro < 0.03%

Outros elementos dissolvidos no banho estão presentes em quantidades residuais ( $\leq 0.003$ ) e fazem parte da composição dos lingotes de zinco, tais como Cd, Sn e Cu.

A análise, e o controlo dos elementos de liga, é difícil, por existirem no banho sob duas formas: em solução e sob a forma de partículas sólidas intermetálicas resultante da reacção com o banho [1].

Relativamente à homogeneidade da liga fundida, a distribuição de temperatura, Al e Fe, a diferentes profundidades do banho, é aproximadamente constante excepto na camada superior [2]. Um outro estudo [3] comprova que a variação de temperatura em toda a massa do banho é inferior a 8°C e a distribuição de Al é relativamente uniforme e que não há um aumento mensurável do teor de alumínio nas zonas adjacentes ao lingote parcialmente fundido.

Esta uniformidade na composição e a distribuição da temperatura no banho resulta da agitação provocada pelo movimento da banda e dos rolos imersos no banho e é favorecida com o aumento da velocidade de processamento.

Verifica-se uma diferença grande entre o teor de alumínio contido nos lingotes e o valor especificado para o banho de zinco. O ferro presente em quantidades residuais nos lingotes surge no banho com teores próximos de 0,03%.

Interessa perceber como é que estas variações ocorrem e como é mantido o equilíbrio existente no banho. Interessa, também, verificar a interacção prevista teoricamente entre o chumbo e os outros elementos de forma a perceber se a suspensão da adição de chumbo ao banho afectará de alguma forma o equilíbrio da composição do banho em termos de Al e Fe.

### 3.2.1 Teor de Pb no banho

O teor de chumbo no banho sofre pequenas oscilações, não havendo registo de teores fora dos limites especificados.

Através dos diagramas de equilíbrio de fases binários entre o Pb e os principais elementos presentes no banho é possível verificar qual a afinidade existente entre o chumbo e esses elementos para a formação de compostos intermetálicos.

No diagrama de equilíbrio de fases Pb-Zn verificámos a existência de uma curva de imiscibilidade no estado líquido acima de 417,8° para teores de Zn inferiores a 99,1%.

Para a composição de equilíbrio, 0,115%Pb, à temperatura do banho (455°C), apenas existe uma fase líquida. Não há formação de compostos intermetálicos de equilíbrio entre estes dois elementos.

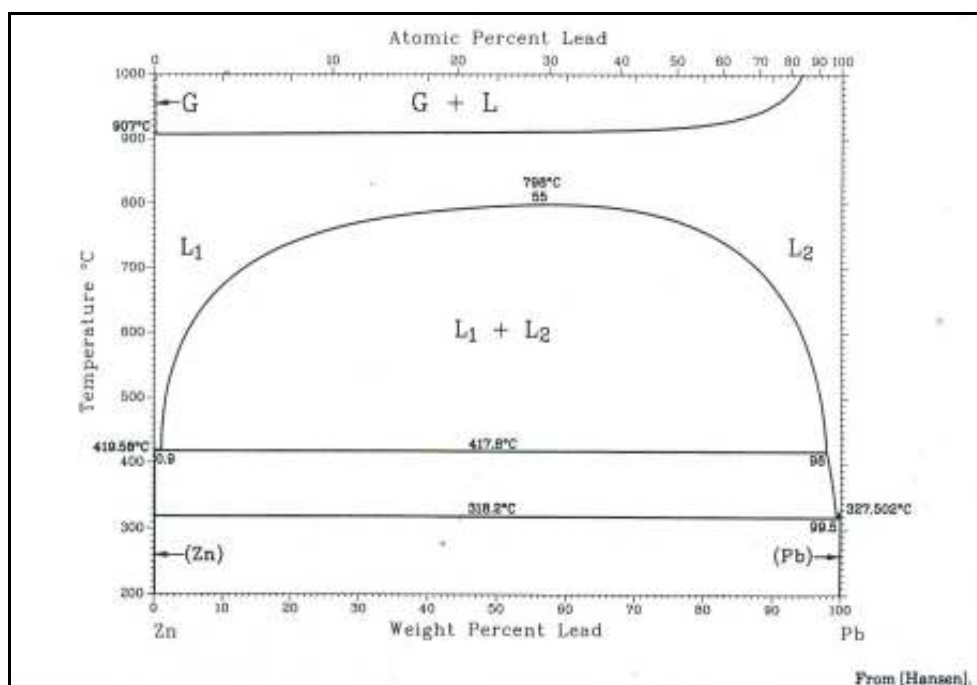


Figura 7 - Diagrama de Fases Zn-Pb [4].

No diagrama de fases Al-Pb existe também uma curva de imiscibilidade no estado líquido, até temperaturas extremamente elevadas e solubilidade no estado sólido extremamente baixa, e sem formação de compostos intermetálicos de equilíbrio. Na gama de temperaturas de interesse, em equilíbrio, é previsível a coexistência entre uma fase sólida, de Al, e líquido (Pb quase puro).

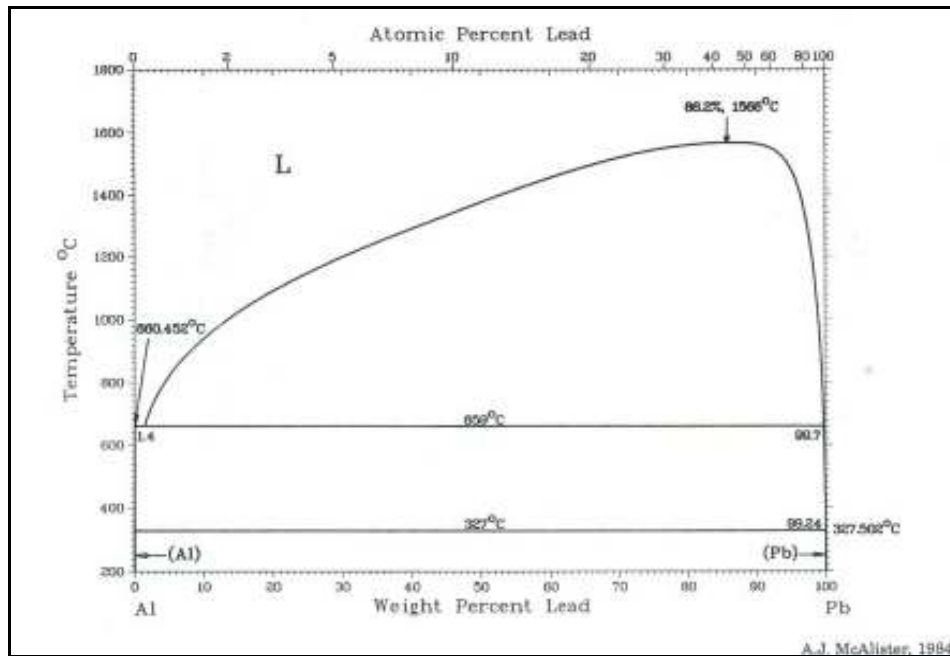


Figura 8 – Diagrama de fases Al-Pb [4].

A afinidade entre o chumbo e o ferro é inexistente, como demonstram os diagramas de equilíbrio de fases. Para concentrações de Fe superiores e temperaturas acima de 700°C existem duas fases líquidas imiscíveis. Na outra extremidade ocorre a precipitação de  $Fe_\gamma$  (austenite) e  $Fe_\alpha$  (ferrite) na fase líquida remanescente.

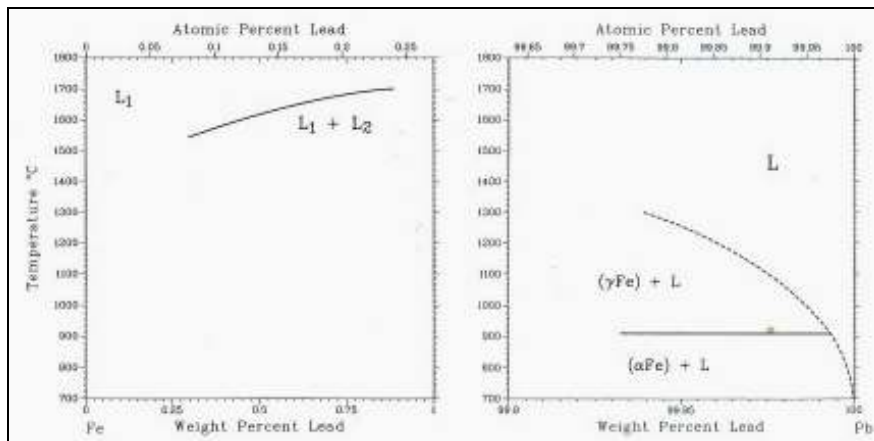
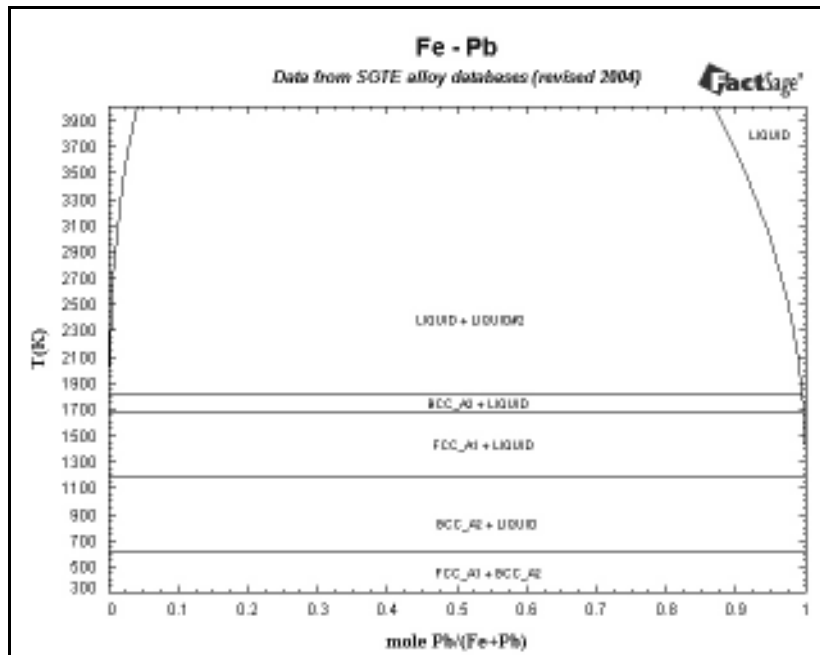


Figura 9 – Diagrama de Fases Fe-Pb [4]. Representação dos extremos do diagrama para temperaturas superiores a 700°C.

Num outro diagrama de fases (Figura 10) que cobre todas as composições (em % molar) e para temperaturas acima dos 300°C verificámos a existência de  $\alpha Fe$  e líquido em equilíbrio entre ~ 327°C e 920 °C. Para temperaturas inferiores à  $T_{fusão}$  do Pb (327,5°C) surgem 2 fases sólidas:  $Fe_\alpha$  (estrutura ccc) e Pb (estrutura cfc).





**Figura 10 – Diagrama de Fases Fe-Pb [5]. Diagrama em % molar e na escala absoluta de temperatura.**

A fraca reactividade do Pb com os outros elementos presentes no banho na gama de temperaturas de interesse (conforme se pode verificar através dos vários diagramas de equilíbrio fases não há formação de compostos) e a inexistência de oscilações do teor de Pb no banho em relação ao teor especificado nos lingotes permite-nos concluir que o Pb se encontra totalmente dissolvido no banho de zinco e não está relacionado com a oscilação da composição de Al e Fe no banho.

### 3.2.2 Teor de Al no banho

O alumínio é utilizado para controlar a espessura e melhorar a aderência do revestimento e para reduzir a formação de escória, que pode degradar a qualidade do revestimento [6].

O teor de alumínio no banho é inferior ao teor de alumínio contido nos lingotes. A obtenção de teores no banho de Al entre 0.15 e 0.18, é neste caso concreto obtida com a adição de lingotes com de 0,4 e 0,7 % de Al na proporção de 4:1. Tendo em conta esta proporção, pode-se verificar facilmente que a quantidade de Al adicionada é 0,46%. Considerando como valores de referência os limites especificados para o teor de Al dissolvido no banho, 0,15 a 0,18% verifica-se que nas condições operatórias usuais da linha de galvanização o teor de Al na cuba é, no máximo, 2/5 do valor efectivamente adicionado ao banho.

Numa primeira abordagem é lógico pensar que há uma maior concentração de Al na escória removida e nas partículas sólidas dispersas no banho. Verifica-se também que o revestimento de zinco tem uma composição em Al superior à composição do banho.

Antes de mais apresentam-se os diagramas binários Al-Zn e Al-Fe nos quais é possível observar as soluções sólidas de equilíbrio entre estes elementos nas composições e temperaturas de interesse.

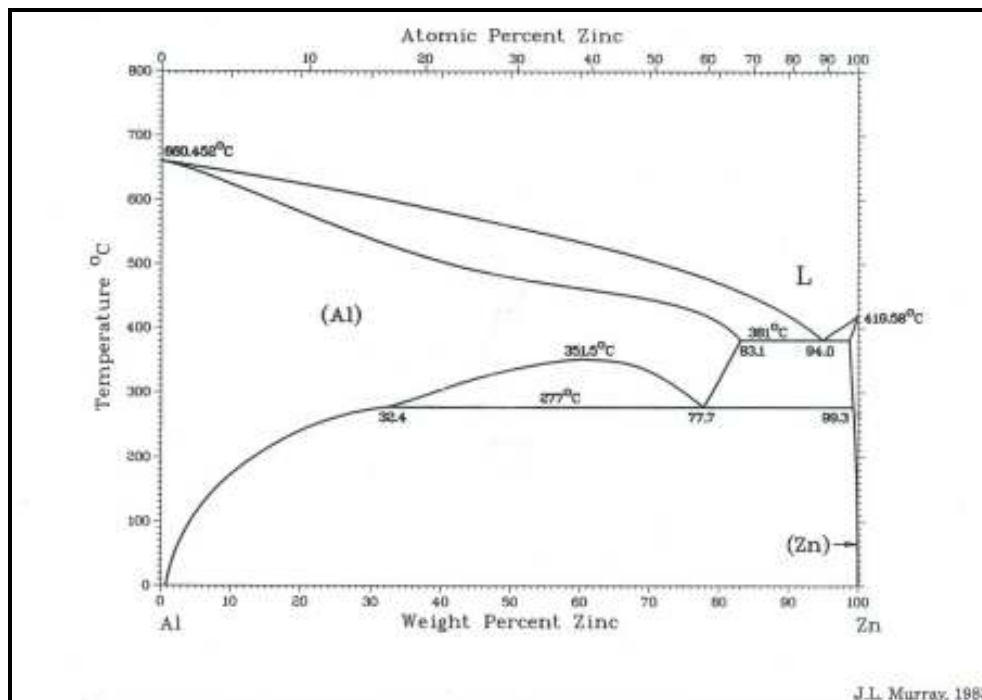


Figura 11 - Diagrama de Fases Al-Zn [4].

Verifica-se no diagrama binário Al Zn, na zona de interesse, uma reacção eutética a 381°C com 94% de Zn e a inexistência de compostos intermetálicos de equilíbrio demonstram fraca afinidade entre o Zn e o Al. Contudo a % de Al no eutético ( $\approx 6\%$ ) é muito superior à % de Al no banho  $\approx 0,17\%$

No diagrama de fases Fe-Al estão presentes vários compostos intermetálicos de equilíbrio: FeAl; Fe<sub>3</sub>Al; FeAl<sub>2</sub> com 66 a 66,9 at.%Al ( $\sim 48,5$  a  $49,5\%$ ); Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> com 70 a 73 at.%Al ( $\sim 53$  a  $56,5\%$ ); FeAl<sub>3</sub> com 74,5 a 76,6 at.%Al ( $\sim 58$  a  $61\%$ ). Todos estes compostos, com excepção do Fe<sub>3</sub>Al, são estáveis até temperaturas superiores a 1000°C.

Da interacção entre o Al e o Fe dissolvidos no banho surgirão alguns destes compostos intermetálicos de equilíbrio que se mantém sólidos até temperaturas elevadas. É fácil deduzir que a formação de alguns destes compostos desempenha um papel significativo na diferença entre o teor de Al adicionado e o valor efectivamente dissolvido.

Naturalmente, à superfície do banho formar-se-ão também alguns óxidos tal como o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que contribuem, numa ínfima quantidade, para as perdas de Al. A perda de Al para formação de óxido, alumina, é atribuída principalmente aos sopradores (*air knives*) que controlam a carga de zinco na chapa [7]. Outros compostos intermetálicos mais complexos podem também dar origem a este empobrecimento de Al dissolvido no banho.

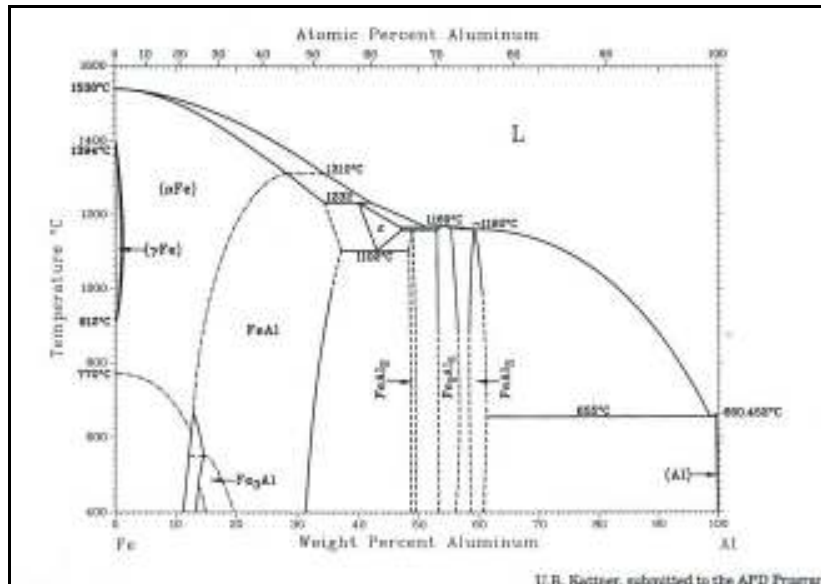


Figura 12 – Diagrama de Fases Fe-Al [4].

### 3.2.3 Teor de Fe no banho

O Fe dissolvido no banho tem origem nas reacções entre o banho e a banda de aço. A dissolução do Fe tem origem nas reacções que ocorrem com o alumínio e com o zinco dissolvidos no banho.

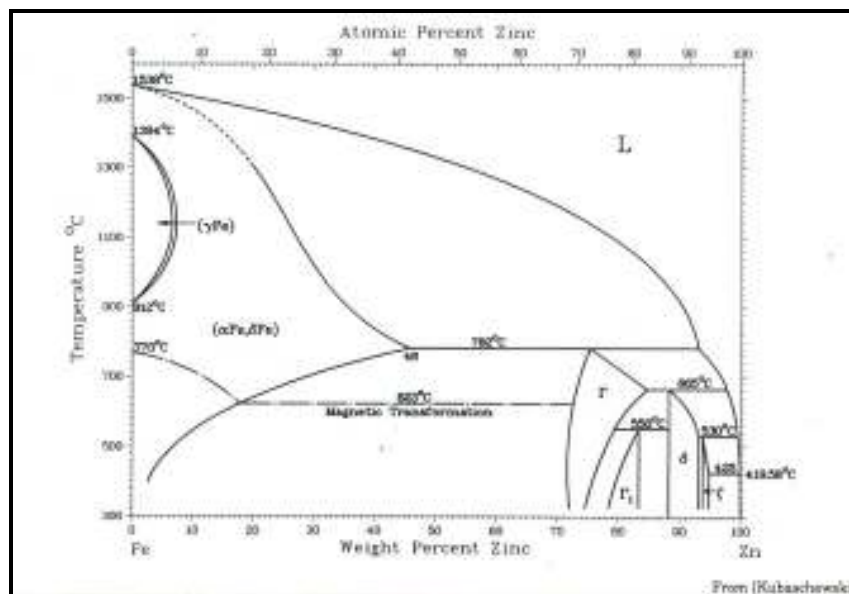


Figura 13 – Diagrama de Fases Fe-Zn [4].

No diagrama de fases Fe-Zn (Figura 13) identificam-se os compostos intermetálicos de equilíbrio: ζ (FeZn<sub>13</sub>), δ (FeZn<sub>7</sub>), Γ<sub>1</sub> (Fe<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub>) e Γ (Fe<sub>3</sub>Zn<sub>10</sub>) estáveis para a temperatura do banho de zinco.

Na figura 14 está representada a região eutética calculada com base em dados experimentais e onde é possível comprovar a fraca solubilidade do Fe na fase líquida rica em Zn. A solubilidade do Fe no zinco líquido é de 0,011 at.% (~0,0094 %) a 419,5°C. Entre 450 e 460 °C a solubilidade do Fe aumenta para 0,025 e 0,032% respectivamente (~ 0,029 e 0,0376 at. %) [8].

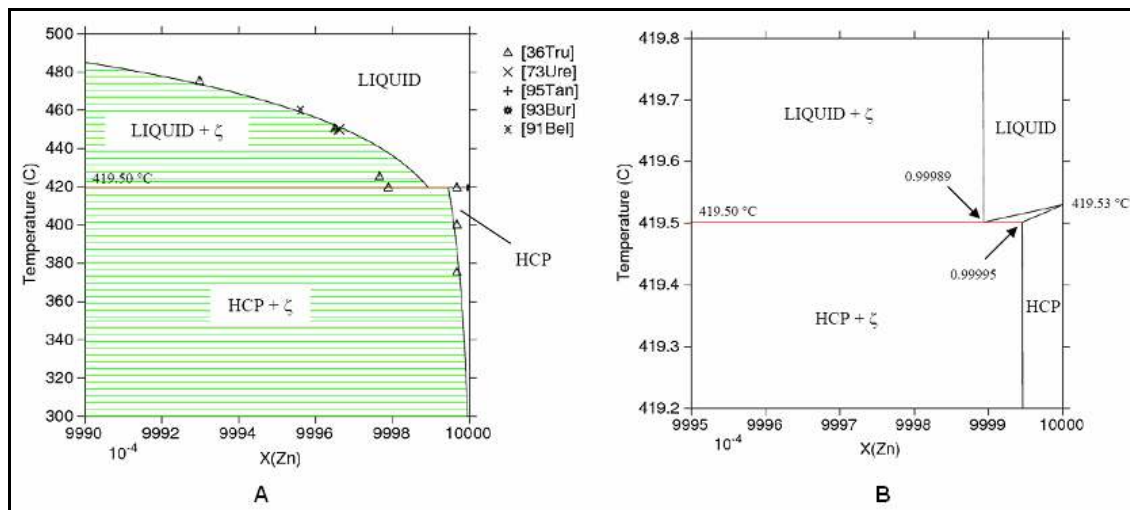


Figura 14 – Região eutética do diagrama de fases Fe-Zn baseado em dados experimentais. [8].

O valor especificado para o teor de Fe no banho, máx. 0,03%, é, na verdade, o valor máximo possível no banho de zinco, pois acima desse valor o Fe tende a precipitar sob a forma de partículas de  $\zeta$  ( $\text{FeZn}_{13}$ ), de acordo com o diagrama de equilíbrio de fases Fe-Zn.

### 3.2.4 Compostos intermetálicos presentes no banho

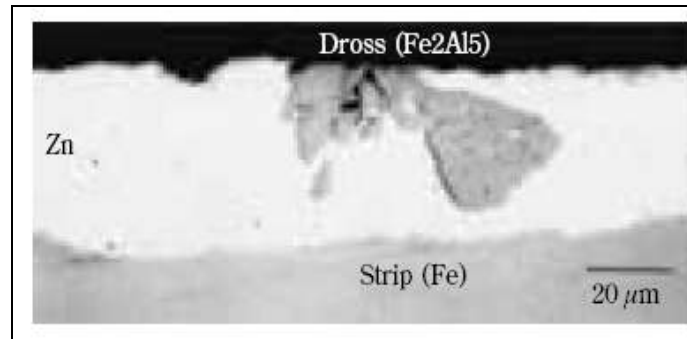
Após uma primeira abordagem à composição do banho e ao comportamento de equilíbrio esperado para cada dos elementos presentes, em quantidades não negligenciáveis, importa mencionar, de forma muito breve, as fases sólidas que surgem efectivamente no banho e de que forma o equilíbrio de algumas delas é afectado por outros elementos e/ou temperatura do banho de galvanização.

Os parâmetros que influenciam a formação de compostos intermetálicos no banho essencialmente o teor de Al e temperatura do banho.

A escória resulta principalmente de reacções entre Fe, dissolvido da banda de aço para o banho de zinco, o Al que é adicionado e o zinco fundido no banho.

A escória pode ser classificada em compostos intermetálicos Fe-Al e Zn-Fe. Os compostos Fe-Al (*floating dross*) são menos densos e mantêm-se à superfície do banho enquanto que os compostos Fe-Zn (*bottom dross*) se encontram no fundo da cuba. A formação de ambos os compostos é fortemente dependente da concentração de Al no banho e da temperatura do banho.

O aumento do teor de alumínio no banho de galvanização dá origem à formação de partículas  $\eta^2$  a partir de partículas de  $\delta$  de acordo com a seguinte reacção [9]:



**Figura 15 – Defeitos superficiais causados pela escória à superfície do banho que adere à banda de aço. [9]**

A existência de escória flutuante ou em suspensão no banho dá origem a defeitos na superfície do revestimento (Figura 15). Por esta razão esta escória deve ser permanentemente removida da superfície do banho, manualmente ou através de equipamentos para remoção automática, de forma a evitar a sua acumulação.

A solubilidade do Fe no Zinco líquido em função da temperatura (em Kelvin) satisfaz a seguinte reacção [1][10]:

$$\ln[Fe]^0 = 17.78 - \frac{15388}{T} \quad \text{Equação 1}$$

Assim para uma temperatura de 450 °C o teor de Fe dissolvido no zinco líquido é aprox. 0,03 %p para 480°C será 0,07 %p o que está de acordo com os valores indicados na (Figura 16), para um teor de Al = 0.

A quantidade de Fe que contribui para a formação de partículas intermetálicas é sobretudo afectada pela temperatura da banda de aço, pelo teor de Al e pela composição e condições superficiais da banda de aço [7]. A solubilidade do Fe decresce com o aumento do teor em Al.

Partindo de dados experimentais pode obter-se, com base na energia livre de Gibbs e nas constantes de equilíbrio de várias reacções, a relação existente entre a solubilidade do Fe e o teor de Al no banho [1] demonstrada na Figura 16.

<sup>2</sup> Alguns investigadores sugerem  $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$  e outros  $\text{Fe}_2\text{Al}_{5-x}\text{Zn}_x$  (...). Como o Al e o Zn são mutuamente solúveis um no outro a elevadas temperaturas, Zn irá preferencialmente substituir o Al o que torna a formação do composto  $\text{Fe}_2\text{Al}_{5-x}\text{Zn}_x$  mais credível [1].

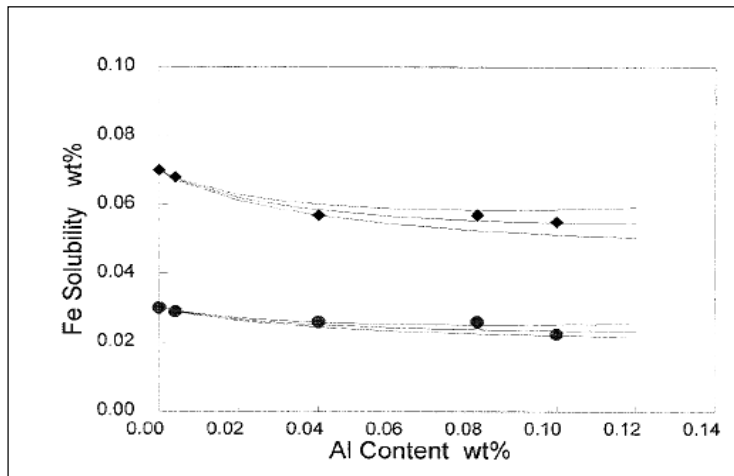


Figura 16 – Curva experimental da solubilidade do Fe em ligas Zn-Al a 450 °C (curvas inferiores) e a 480 °C (curvas superiores) [1].

Por outro lado, considerando o diagrama ternário Al-Fe-Zn (Figura 17), se o valor total de Al e Fe numa amostra exceder o valor de equilíbrio definido pela curva de solubilidade do Fe o excesso irá contribuir para a formação de partículas de escória.

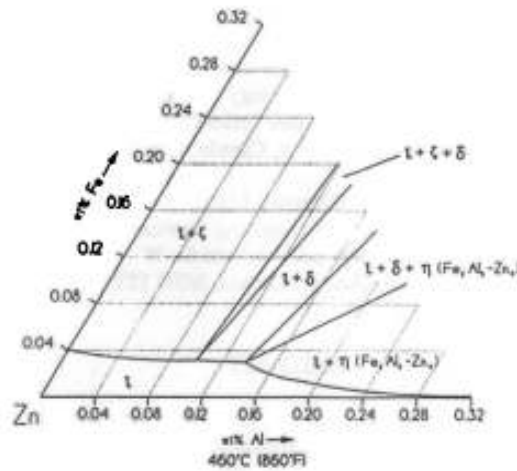


Figura 17 – Diagrama ternário Zn-Al-Fe, isotérmica parcial a 460 °C [10].

Pode-se verificar através do diagrama ternário que a 460 °C as duas curvas de solubilidade do Fe determinadas pelo equilíbrio líquido – η e líquido – δ intersectam-se a 0,135 % de Al com 0,03 % de Fe, habitualmente referido como *knee point*. Quando o teor de Al é inferior a 0,135% forma-se δ (*bottom dross*), se o valor for superior forma-se η (*floating dross*). Para teores aproximados de 0,135% as fases coexistem formando agregados com ambas as fases presentes.

A formação de escórias no banho não pode ser evitada devido à permanente dissolução de Fe da banda de aço, contudo uma boa prática na operação da linha de galvanização pode reduzir a taxa de

formação de escória. Alterações nas condições de operação da linha, principalmente na temperatura e no teor de Al, quer global ou de forma localizada, pode alterar a solubilidade do Fe resultando numa sobressaturação e conseqüentemente na formação de partículas intermetálicas. Portanto a manutenção estacionária de todos os parâmetros operacionais do banho de galvanização pode minimizar a formação de escórias.

O elemento de liga mais importante na galvanização em contínuo por imersão a quente é o alumínio. Devido aos seus fortes efeitos na formação do revestimento o teor de alumínio deve ser controlado com precisão [6]. Existe uma série de estudos efectuados para obter uma monitorização permanente dos teores de vários elementos de liga no banho, principalmente para o alumínio e para monitorização da temperatura do banho [3] [6].

### 3.3 Análise do revestimento de zinco

A camada de zinco depositada sobre o aço base não é homogénea. Distinguem-se várias camadas com microestrutura, composição e propriedades diferentes. Pode contudo considerar-se que o revestimento é constituído por uma fina camada interfacial, aderente à superfície do aço e uma camada de Zn com composição aproximada à do banho.

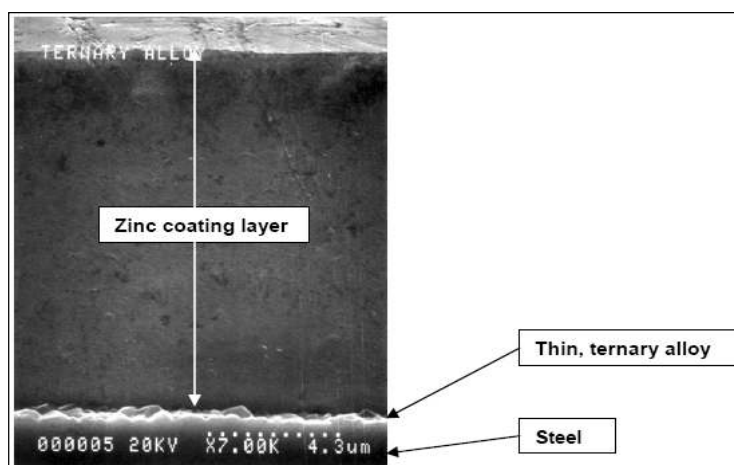


Figura 18 – Microestrutura de um revestimento de zinco contendo Al. A camada de  $Fe_{2-5-x}Al_xZn_x$ , adjacente ao substrato de aço, é constituída por 45% Al, 35% Fe e 20-35% Zn [11].

#### 3.3.1 Camada interfacial

O alumínio induz a formação de uma camada interfacial Fe-Al entre o substrato de aço e o banho de zinco. Tal deve-se ao maior potencial termodinâmico do Al em relação ao Ferro do que o Zn. Desta forma inibe a formação de compostos intermetálicos Fe-Zn, junto à superfície do aço.

Resultados da investigação da formação da camada interfacial em aços macios galvanizados comercialmente permitiram verificar a existência de uma camada contínua de  $Fe_2Al_5$ , com espessuras de  $\approx 50 - 300\text{nm}$  em revestimentos com um banho de zinco com 0,18 de Al. Em banhos de zinco com 0,15% de Al, verifica-se a ocorrência da formação de uma camada rica em Al, descontínua, ou composta por  $Fe_2Al_5$  ou por compostos ternários Fe-Al-Zn, com uma espessura de 25nm [12].

A inibição total do crescimento de fases Fe/Zn junto ao substrato de aço é conseguida com teores de alumínio superiores a 0,15% [12][13]. Parece consensual que, para além de  $Fe_2Al_5$  na camada interfacial, existam também partículas de  $FeAl_3$  nessa mesma camada. Existem ainda relatos da existência de compostos ternários Fe-Al-Zn. A camada interfacial é tipicamente constituída por [12]:

Al (%p)  $\approx 52$

Fe (%p)  $\approx 38$

Zn (%p)  $\approx 10$

Pb, Mn  $\approx$  vestígios

Na camada interfacial a fracção volúmica de  $Fe_2Al_5$  é significativamente maior do que a de  $FeAl_3$ . Sempre que as fases coexistem verifica-se que o  $Fe_2Al_5$  é a fase de contacto com o substrato de aço. É sugerido que inicialmente se forme o  $FeAl_3$  no substrato de aço, seguida da nucleação de  $Fe_2Al_5$  entre a camada inicial de  $FeAl_3$  e o substrato e que o crescimento de  $Fe_2Al_5$  se realiza a partir do consumo do  $FeAl_3$  [12].

A quantidade de zinco na camada de  $Fe_2Al_5$  pode ser superior a 20 %p, concentrando-se principalmente nos limites de grão embora também nos grãos de  $Fe_2Al_5$  [13]. Nas figuras 19 e 20 é visível a distribuição do Zn nesta camada, tanto ao longo da interface como nos limites de grão.

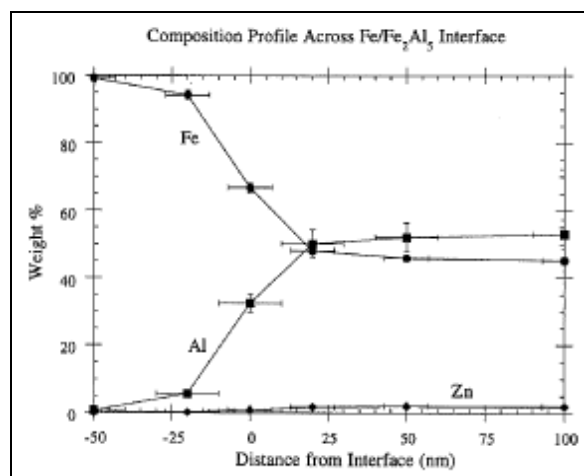


Figura 19 – Perfil de composição da interface entre Fe e  $Fe_2Al_5$  na direcção normal à interface [12].



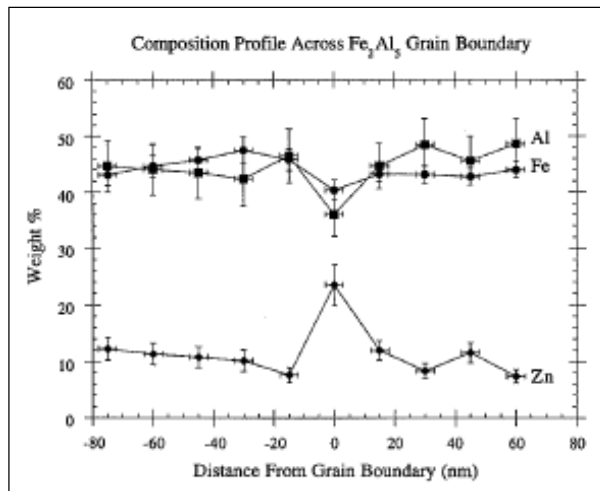


Figura 20 – Perfil de composição dos limites de grão na camada  $Fe_2Al_5$  [12].

O teor em Al dos revestimentos galvanizados, superior ao teor de Al no banho de Zn, é o resultado da formação dos compostos  $FeAl_3$  e  $Fe_2Al_5$  na interface revestimento/substrato. Este enriquecimento depende fortemente da temperatura de entrada da banda (factor principal), da temperatura do banho e do teor efectivo de Al no banho [3][14].

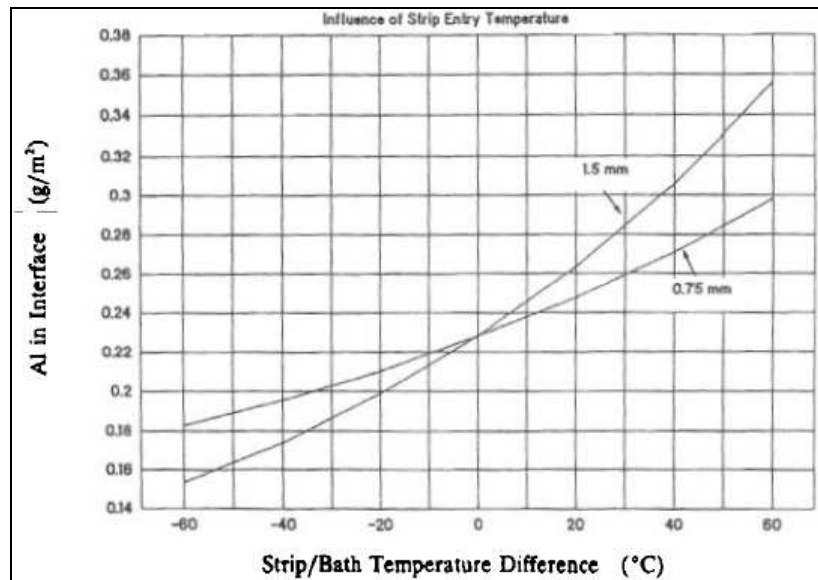


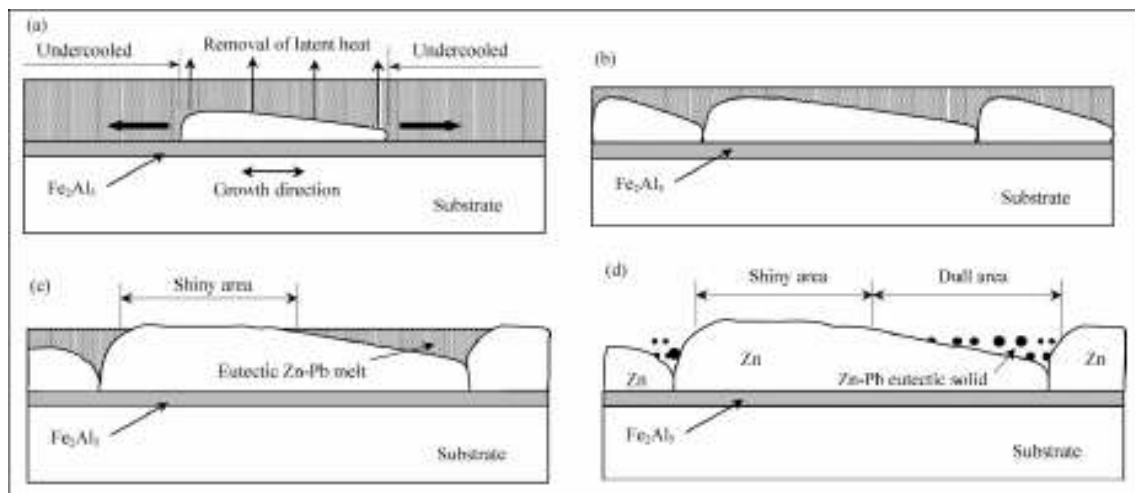
Figura 21 – Efeito da temperatura de entrada da banda na remoção de Al do banho para o revestimento, a  $470^\circ C$  e um teor de Al de 0,16% [14].

A aderência do revestimento é assegurada pela formação desta camada contínua de  $Fe_2Al_5$ , que se forma com teores de Al no banho superiores a 0,15%. Pode ocorrer má aderência do revestimento quando o teor de alumínio é inferior a 0,15% porque, neste caso a camada formada não é contínua e dá origem à formação de fases Zn-Fe, nomeadamente as fases  $\Gamma$ ,  $Fe_3Zn_{10}$ , e  $\delta$ ,  $FeZn_7$ .

A difusão do Fe através da camada interfacial para a zona em contacto com o zinco poderá dar origem à formação de fases de Fe-Zn na camada adjacente à camada intermédia em contacto com o zinco líquido. Há então um empobrecimento em Al desta camada de zinco resultando uma composição próxima da do banho.

### 3.3.2 Camada de zinco e cristalização do revestimento

Quando a banda é retirada do banho, arrasta o zinco líquido, por capilaridade, sendo o excesso de zinco na superfície removido pelos sopradores, colocados imediatamente acima do banho, e inicia-se a solidificação da camada de zinco na banda. Uma vez iniciada a nucleação heterogénea, nos locais preferenciais da interface Fe/Zn, ocorre o desenvolvimento dendrítico destas formas cristalinas sobre uma pequena região da camada ligeiramente sobrearrefecida (Figura 22). O calor é transferido da banda de aço através da superfície do revestimento, por condução [15].



**Figura 22 – Representação esquemática da sequência de solidificação durante a galvanização [15]: (a) crescimento lateral dos grãos de zinco; (b) espessamento lento da camada de zinco; (c) Desenvolvimento da zona brilhante; (d) aparecimento da zona mate/escurecida.**

A recém camada dendrítica do cristal de zinco abranda a transferência de calor da banda de aço para a superfície líquida e o crescimento dos cristais através da interface é dificultado. Ocorre uma expansão lateral rápida dos cristais de zinco ao longo da interface até que esta esteja completamente coberta. A forma final, tamanho e aparência do cristal de zinco é principalmente determinada durante esta fase inicial, que é controlada pelas condições térmicas no sobrearrefecimento da camada e pela orientação cristalográfica dos grãos de zinco [15].

De acordo com estudo de J. Strutzenberger, logo no início da solidificação, apesar de a camada exterior de zinco ainda se encontrar líquida, o aspecto superficial e a forma dos grãos está já determinada e o posterior crescimento irá aumentar a espessura da camada sólida [16].

Se o plano basal do cristal de zinco estiver alinhado paralelamente à superfície da interface Fe/Zn forma-se um cristal perfeito com estrutura dendrítica com ângulos de 60 ° entre os braços [15]. Os

grãos com o plano basal paralelo ao revestimento, cerca de 43 %, crescem mais rapidamente [17]. A caracterização da orientação cristalográfica dos revestimentos galvanizados permitiu verificar que cerca de 80% dos locais de nucleação dão origem a grãos monocristalinos de zinco, enquanto 20% dão origem a 2 ou mais cristais no mesmo grão, cada um tendo uma orientação cristalográfica específica [17].

A segunda fase da solidificação ocorre quando toda a superfície está coberta de grãos de zinco dendríticos. A solidificação à superfície inicia-se quando a parte mais espessa de um cristal com uma inclinação do plano basal, emerge como uma superfície brilhante através do fino filme de zinco líquido [15]. O crescimento adicional, com um lento espessamento da camada é controlado pela transferência de calor da banda de aço para o exterior. A taxa de espessamento de cada um dos grãos depende da sua orientação cristalográfica. Devido ao limitado fluxo de calor esta fase ocupa a maior parte do tempo total de solidificação [15]. O crescimento dos cristais de zinco provoca um enriquecimento do líquido remanescente em Pb e Al, que vão sendo segregados. A distribuição destes elementos na camada sólida superficial depende do relevo da camada sólida já formada. Ocorre então a reacção eutética<sup>3</sup> Zn –Pb com a precipitação de partículas de Pb que conferem um aspecto, nestas zonas, menos brilhante [16].

A rejeição dos elementos de liga para o líquido, com uma diminuição do ponto de fusão deste, enquanto a solidificação ocorre, deve-se à sua baixa solubilidade no zinco sólido.

### 3.3.3 Aspecto superficial da chapa galvanizada

A flor de zinco é um cristal macroscópico de simetria hexagonal formado durante a solidificação do revestimento de zinco, como resultado do crescimento dendrítico, favorecido pela presença de impurezas no banho.

A taxa de crescimento dos braços das dendrites compete com a taxa de nucleação de novos grãos. Se a taxa de crescimento domina então formam-se um pequeno número de grandes flores. Uma elevada taxa de nucleação durante o processo de arrefecimento causa a formação de numerosos grãos mais pequenos no final da estrutura solidificada. Pelo contrário uma baixa taxa de nucleação favorece o crescimento de cristais.

No processo clássico de produção do zinco, o chumbo era utilizado na condensação dos vapores de zinco e dada a dificuldade de eliminação de impurezas, o zinco continha habitualmente um teor de chumbo de cerca de 1%. Daí que, desde sempre, os revestimentos de zinco tenham sido, na generalidade, identificados através da flor de zinco, que é favorecida pelo chumbo presente no banho.

---

<sup>3</sup> Composição eutética: 99,1 % Zn – 0,9 % de Pb a 417,8 °C (Figura 7).



Figura 23 – Flor de zinco normal (*Regular Spangle*) [18].

Durante bastante tempo pensou-se que o efeito do Pb na formação de flor era reduzir o número de locais de nucleação [18]. Num antigo arquivo interno refere-se que o chumbo “é empregue como agente promotor de núcleos de cristalização, suprimindo a formação generalizada de germens de solidificação de Zn puro e originando centros de cristalização em menor número e mais espaçados”.

No entanto, estudos mais recentes do espaçamento dos braços secundários das dendrites indicam que o chumbo não suprime a nucleação do zinco. É antes sugerido que o crescimento pronunciado das dendrites é favorecido pela variação da energia interfacial [18]. A diminuição da energia da interface S/L (que resulta numa maior molhabilidade) provocada pela presença de chumbo, e outros elementos como o antimônio, provoca um aumento da velocidade de crescimento das dendrites [18].

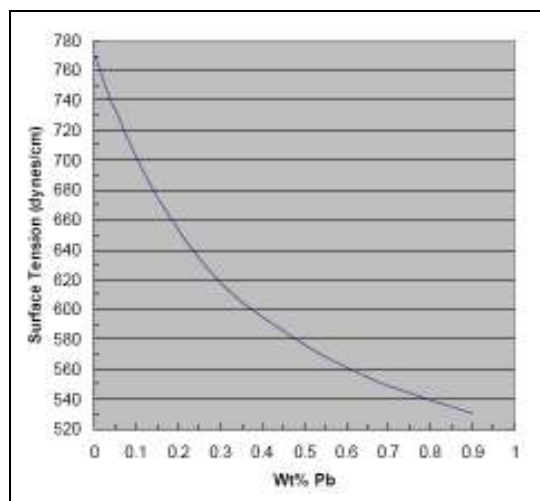


Figura 24 – Efeito do Pb na tensão superficial do Zn [19].

A formação de flores de zinco é promovida por elementos, como o Pb, Sb e Bi<sup>4</sup> que reduzem a tensão superficial e têm uma fraca solubilidade no zinco sólido. Assim sendo, o enriquecimento em soluto na interface cristal/líquido e o conseqüente decréscimo na energia interfacial é significativo. Assim as

<sup>4</sup> Spangle-forming solutes

flores de zinco crescem muito rapidamente e o tempo de nucleação de novos grãos é fortemente reduzido. No entanto, a redução de energia interfacial promove a nucleação e não a sua inibição. Verifica-se, contudo, que a inclusão destes átomos no núcleo aumenta significativamente a energia livre de Gibbs na estrutura hexagonal compacta do zinco, o que reduz marcadamente a forma motora para a nucleação [20].

As regiões brilhantes do revestimento, que são caracterizadas por uma baixa densidade de partículas de chumbo na superfície e por superfícies lisas, resultam do crescimento dendrítico ao longo da superfície exterior [21]. Um grão com o plano basal inclinado pode dar origem a uma típica flor de zinco com uma zona brilhante na área que emerge inicialmente através do líquido e numa zona mate onde a solidificação termina com a precipitação de partículas de chumbo e partículas intermetálicas, principalmente de alumínio. A dimensão destas partículas é maior nas zonas mais rugosas [15]. A inclinação do plano basal é frequentemente associada ao teor de chumbo no revestimento. Sugere-se que o chumbo promove essa inclinação favorecendo o crescimento dos cristais de zinco ao longo da interface, provocando flores de zinco maiores [22]. As zonas que apresentam uma elevada densidade de partículas de chumbo e com uma superfície mais rugosa estão associadas a um crescimento das dendrites ao longo do substrato de aço [21]. O crescimento dos braços dendríticos, que originam uma maior flor de zinco é explicado com base no efeito da molhabilidade, na junção entre os limites de grão, a dendrite sólida e o líquido fundido, que promove a velocidade de crescimento das dendrites [21]. O tamanho das flores de zinco atingem um valor máximo com teores de Pb de 0,07% no banho e permanece constante para teores de Pb superiores [15].

O aspecto superficial da chapa galvanizada é associada principalmente à composição e à orientação cristalográfica. As áreas brilhantes são constituídas por zinco puro com orientação cristalográfica paralela à superfície do plano basal e as zonas mate contêm partículas de soluto com uma textura piramidal ou prismática [15].

Enquanto o chumbo é apontado como responsável por uma alteração cristalográfica da superfície, é referido que o antimónio não promove essa alteração na textura do cristal [15].

Relativamente ao alumínio, este surge por toda a superfície principalmente sob a forma de um filme fino de alumina com elevada adesão nas zonas mate. Os outros precipitados que surgem na superfície do revestimento, por baixo do filme de alumina, são partículas precipitadas de  $Al_2O_3$ , AlSb, Al-Fe e compostos intermetálicos, Zn-Al e Pb [15].

Apesar da composição do banho ser unanimemente apontada como determinante na formação de flor, nos vários estudos consultados são apontadas outras variáveis do processo, que contribuem para a redução ou favorecimento do crescimento da flor de zinco.

O tamanho da flor de zinco pode ser controlada através da composição do banho e da taxa de solidificação [23]. Comprovando esta afirmação existem relatos de que através da minimização do teor de Pb e controlando a taxa de arrefecimento acima da cuba é possível produzir chapa

galvanizada com flor minimizada [9]. Num processo de solidificação mais rápido, as zonas mate podem ser reduzidas com o decréscimo da precipitação eutética Zn-Pb [15].

Um aumento da velocidade de processamento permite diminuir o tempo de solidificação enquanto uma maior espessura do material atrasa o início da solidificação, o que resulta num tamanho de cristal maior em chapas galvanizadas de maiores espessuras.

A rugosidade e o tamanho de grão do substrato de aço também afectam a formação dos cristais. Superfícies rugosas do aço produzem flores de menor tamanho do que superfícies lisas e uniformes e camadas de Zn mais espessas [23].

#### 3.3.4 Influência da microestrutura e da superfície do aço no revestimento

A preparação da banda a galvanizar envolve várias etapas, já descritas, que poderão também exercer alguma influência no aspecto e nas características do revestimento de zinco.

A decapagem é fundamental para que se tenha uma chapa laminada a frio s/ óxidos e, na realização da laminagem, se obtenha uma superfície de contacto entre a chapa e os cilindros de laminagem que permita uma uniformização do coeficiente de atrito chapa/cilindros. Algumas situações que podem ocorrer nesta fase são a existência de resíduos da decapagem na banda, permanência durante demasiado tempo nos tanques de ácido (sobredcapagem) que pode provocar adsorção de hidrogénio que se liberta na cuba.

A chapa, após laminagem a frio está fortemente encruada sendo muitas vezes submetida a um tratamento térmico de recuperação das propriedades mecânicas. A taxa de redução utilizada para a laminagem tem influência no tratamento térmico posterior. Este tratamento é efectuado no forno de galvanização já descrito. Ocorre, nesta fase recuperação, recristalização e crescimento de grão, a dissolução do C e do N, e a precipitação de vários elementos contidos no aço (Al, Nb, Ti, Va, etc.).

No recozimento em contínuo a precipitação pode não ocorrer totalmente por o tempo de aquecimento e patamar serem curtos. Ocorre recuperação e recristalização.

No banho de zinco, a cementite é atacada mais lentamente que a ferrite. Partículas grosseiras de cementite, eventualmente existentes à superfície do aço podem não reagir, originando *spots* por ausência de revestimento. Ainda que não seja frequente, a ocorrência de revestimento sem aderência é mais frequente em chapa galvanizada sem redução a frio.

Aços que absorvam grandes quantidades de hidrogénio no processo de decapagem produzem um acabamento com menor flor. A quantidade de hidrogénio absorvido do processo de decapagem ao ser expelido na cuba de galvanização causa a interrupção da formação dos cristais [23].

#### 3.3.5 Cuba de galvanização

Uma das questões colocadas relaciona-se com a composição da cuba utilizada (em aço macio com um teor de Mn < 0,75%). A substituição de Pb por Sb no banho aumenta ou não o desgaste/ taxa de

dissolução da cuba. Os estudos efectuados sobre os tipos de aços utilizados e revestimentos aplicados nas cubas têm geralmente apenas em conta o teor de Al utilizado.

A cuba mantém-se continuamente em contacto com o banho de zinco. A variação de espessura da cuba não ocorre uniformemente, apresenta um desgaste mais acentuado junto à superfície do banho e nas juntas soldadas.

De acordo com informação da *Pilling*, empresa fornecedora da cuba de galvanização, a substituição do chumbo (0,115%) pelo antimónio, não irá apresentar um aumento do desgaste da cuba habitualmente utilizada desde que o teor de Al não exceda os 0,20%.

A investigação efectuada pela Teck Cominco indica que os materiais metálicos em contacto com o banho reagem dando origem a compostos intermetálicos. Foi demonstrado que esta reacção depende da composição do zinco e da temperatura da cuba e afecta também o desgaste do material.

Verificou-se ainda que o teor de alumínio no banho exerce um forte efeito no atrito e na taxa de desgaste, enquanto o efeito causado pelo teor de chumbo e antimónio é nulo [24].

### 3.3.6 Corrosão Intergranular do revestimento

O efeito adverso da corrosão intergranular nos aços galvanizados por imersão a quente é conhecido desde 1963, tendo sido investigado a partir de 1972 [25].

A corrosão selectiva dos limites de grão provoca a fragilização do revestimento. Quando um revestimento com corrosão intergranular é sujeito a tensão pode ocorrer fissuração intergranular e, em casos extremos, exfoliação do revestimento (Figura 25) [26].

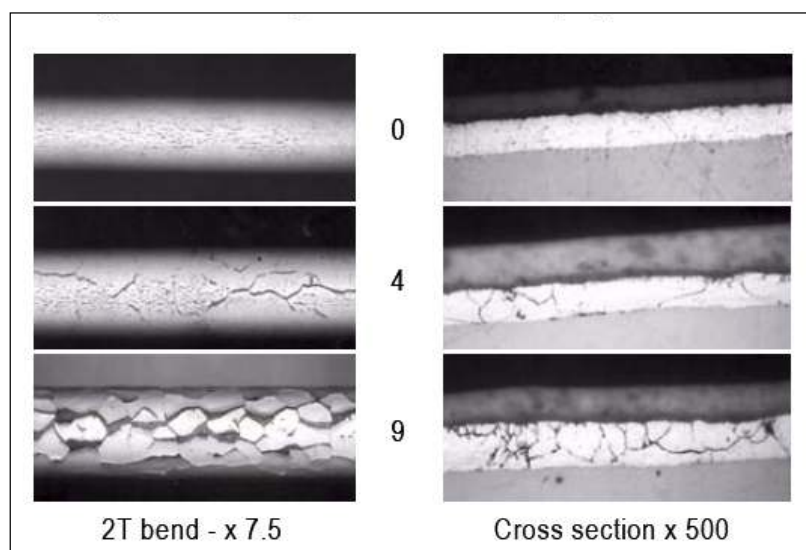


Figura 25 –Fissuração intergranular e exfoliação no revestimento [26].

Sabe-se que pequenas quantidades de chumbo normalmente adicionado ao banho de zinco comercial são um factor crítico na susceptibilidade do revestimento de zinco ao ataque intergranular, que é favorecido por ambientes húmidos e por longos períodos de armazenamento. A utilização de revestimentos de zinco sem chumbo ( $Pb < 0,01\%$ ) permitem eliminar esta susceptibilidade [25].

A corrosão intergranular nos aços galvanizados surge, na literatura, sempre associada à existência de Pb e Al, sendo referido que o teor de Pb, apesar de o ideal ser inferior a 0,01%, nunca deverá ultrapassar os 0,02 % [27].

Os limites de grão são zonas mais desordenadas, com maior energia (em relação ao grão) e podem corroer-se preferencialmente. Se durante a solidificação de um metal ou liga houver concentração de compostos, inclusões ou impurezas nos limites de grão pode verificar-se uma grande diferença de reactividade. Se os limites de grão se tornam anódicos em relação aos grãos pode ocorrer corrosão intergranular.

Durante a solidificação os elementos de liga presentes no zinco vão ser segregados para os limites de grão. O chumbo, que é praticamente insolúvel no Zinco sólido, não fica livre e forma uma solução sólida instável com o alumínio (AlPb) conforme se verifica no diagrama de fases Al-Pb (Figura 8). Esta solução sólida instável de Al-Pb pode, eventualmente, com o tempo, decompor-se permitindo que o alumínio, altamente reactivo em relação ao oxigénio, se oxide e forme  $Al_2O_3$  deixando o Pb metálico livre. O chumbo, na presença de água condensada (electrólito) actua como cátodo promovendo a oxidação do zinco nas zonas adjacentes aos limites de grão.

A ocorrência de microcorrosão do zinco nos limites de grão, verificada após algum tempo de armazenagem, é um dos possíveis mecanismos que explica a ocorrência da fragilização do revestimento de zinco.

A presença simultânea de Pb e Al aumenta a susceptibilidade para a corrosão intergranular. No entanto a utilização do antimónio como substituto do chumbo reduz essa susceptibilidade (Figura 26) [26].

Revestimentos obtidos a partir de ligas de zinco contendo 0,2 %Al e 0,1 %Pb, sem antimónio, apresentam, após exposição em atmosfera com elevada % de humidade, corrosão intergranular intensa. Para uma liga semelhante, mas com um teor de Pb de 0,04% a corrosão intergranular observada é ligeira. Reduzindo o teor em Pb para valores inferiores a 0,01% e com um teor de Sb superior a 0,02% já não ocorre corrosão intergranular [27].

A diminuição da taxa de corrosão intergranular observada em revestimentos com antimónio pode ser explicada tendo em conta que, durante a cristalização do revestimento, os elementos segregados nos limites de grão vão ser maioritariamente o antimónio e o alumínio que, como se pode verificar no diagrama de fases (Figura 27) formam um composto intermetálico AlSb, estável, cujo ponto de fusão é superior a 1000°C e de carácter catódico menos pronunciado.



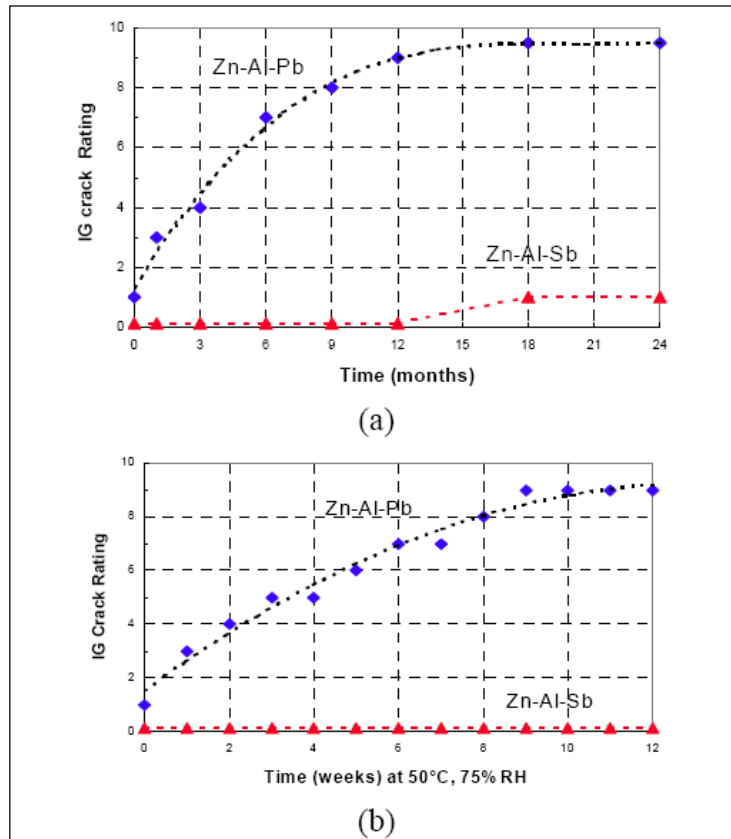


Figura 26 – Corrosão intergranular em revestimentos com ligas Zn-Al-Pb e Zn-Al-Sb: envelhecimento natural (a) e acelerado (b) [26].

Por outro lado o alumínio, que não se encontra combinado forma um filme estável de alumina ao longo dos limites de grão tendendo a prevenir a corrosão preferencial.

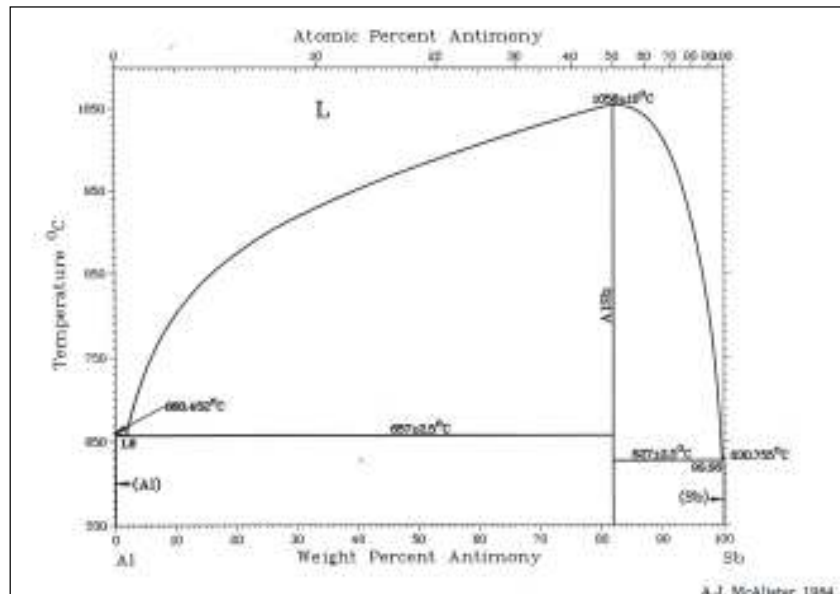


Figura 27 – Diagrama de fases Al-Sb [4]

Assim sendo, a utilização de antimónio em substituição do chumbo permite diminuir o teor de impurezas que actuam como cátodo nos limites de grão diminuindo-se desta forma a corrosão selectiva do zinco nos limites de grão que causa a fragilização do revestimento.

### **3.4 Estabelecimento da composição do banho com Sb**

#### **3.4.1 Factores qualitativos que impedem a supressão total de Sb no banho**

A principal razão para adicionar Pb ao banho de zinco é produzir revestimentos com flor normal e baixar a tensão superficial no banho de zinco, de forma a obter a necessária fluidez para produzir um revestimento isento de ondulações (*ripples*).

Num banho de zinco com aproximadamente 0,20 % de Al é necessário que o teor de chumbo seja superior a 0,06 % para obter um revestimento liso. Quando o teor de Pb no banho é inferior a 0,05 % a tensão superficial no banho é demasiado elevada e o revestimento aplicado não é liso, apresentando uma superfície com ondulações [27].

A quantidade de chumbo num revestimento designado sem chumbo, *lead-free coating*, é inferior a 0,01% [18][25].

A eliminação do chumbo do banho de Zinco exige a adição de antimónio para promover a formação de flor e para evitar a formação de ondulações no revestimento que ocorrem, principalmente, em revestimentos espessos e que são acentuados quando a velocidade de processo é inferior a 75m/min [18] [28].

Adicionando entre 0,02 e 0,15 %Sb ao banho de zinco, com um teor de Pb inferior a 0,01% e com 0,20 % de Al, o banho apresenta a tensão superficial requerida para a obtenção de um revestimento liso, brilhante e isento de ondulações [27].

#### **3.4.2 Comparação entre o Pb e o Sb**

A adição de antimónio ao banho de zinco, contendo um teor de Al de 0,2%, tem um maior efeito na redução da tensão superficial do banho e permite obter flores de zinco de maior dimensão do que as obtidas para o mesmo teor de Pb [27].

Os teores típicos de Pb utilizados para a obtenção de um revestimento liso e uniforme situam-se entre os 0,05 e 0,15 %. Em substituição do chumbo, um teor de Sb no banho de 0,03 a 0,10 % permite obter um revestimento liso com flores visíveis.[18]

Na superfície do revestimento o teor de chumbo é aproximadamente igual ao teor no banho. Na interface aço/revestimento apenas se encontram vestígios de chumbo.

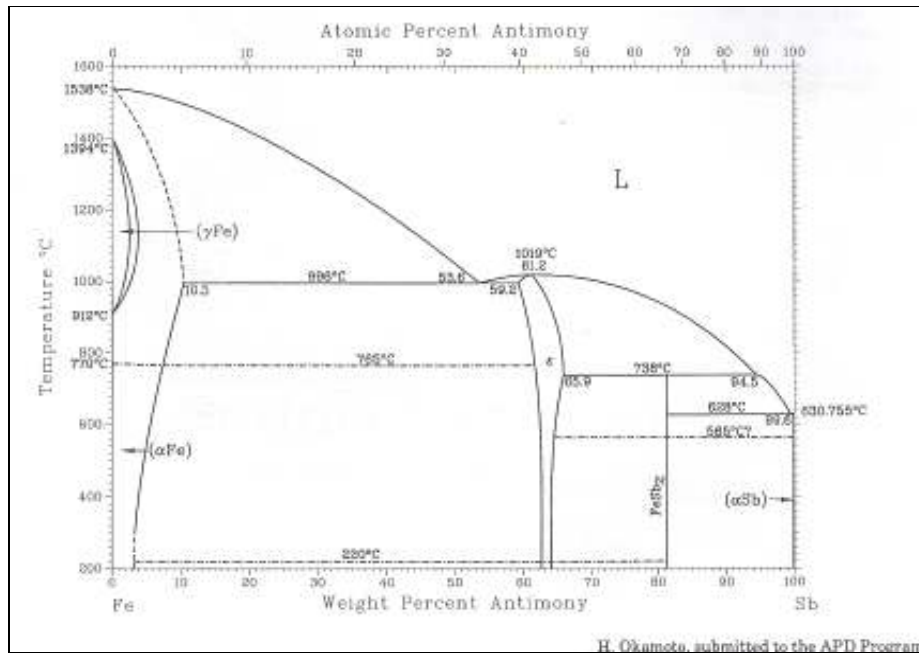


Figura 28 – Diagrama de fases Fe-Sb [4]

O teor de antimônio na interface aço/ revestimento é, provavelmente, superior ao do chumbo, tendo em conta que nesta interface, constituída essencialmente por Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> conforme já referido. Pode ocorrer formação de compostos de AlSb, conforme previsto no diagrama de equilíbrio (Figura 28). A afinidade entre o Sb e o Fe (Figura 28) é maior do que entre o Fe e o Pb e o mesmo acontece entre o Sb e o Zn (Figura 29) o que poderá dar origem à formação de vários compostos intermetálicos entre estes elementos e o Sb.

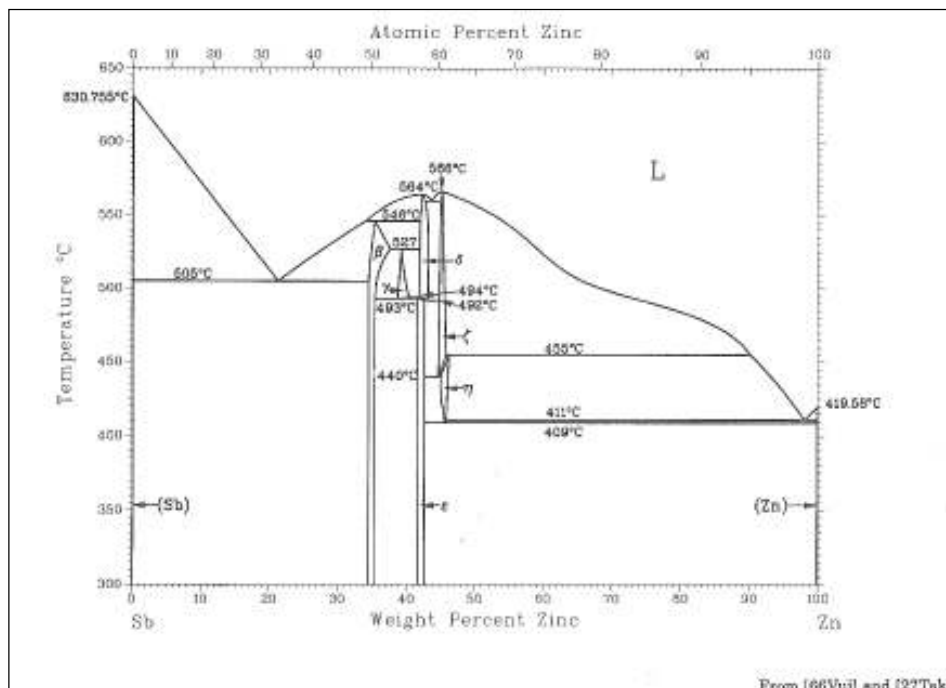


Figura 29 – Diagrama de Fases Zn-Sb [4]

Assim sendo, o teor de Sb livre para promover o decréscimo de tensão superficial durante a fase de cristalização poderá ser ligeiramente inferior ao teor de Sb adicionado no banho de zinco, e na camada superior do revestimento poderá ocorrer a formação de outras partículas de compostos intermetálicos.

A viscosidade do banho têm influência na quantidade de zinco que é arrastado pela chapa à saída da cuba até aos sopradores, que controlam a espessura do revestimento, removendo excesso de zinco.

A viscosidade de ligas metálicas líquidas pode ser estimada a partir da seguinte equação [29]:

$$\eta = A \times \exp\left(\frac{B}{RT}\right)$$

$$A = \frac{1.7 \times 10^{-7} \rho^{2/3} T_m^{1/2} M^{-1/6}}{\exp\left(\frac{B}{RT_m}\right)} [Pa \cdot s]$$

$$B = 2.65 T_m^{1.27} [J \cdot mol^{-1}]$$

**Equação 2**

Em que,  $\rho$  é a densidade da liga à temperatura ambiente [kg.m<sup>-3</sup>], T é a temperatura absoluta do banho (460°C), T<sub>m</sub> é a temperatura de fusão da liga líquida [693 K], M é a massa atômica [Kg.mol<sup>-1</sup>] e R é a constante dos gases [8.3144J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>].

Metal líquido	$\rho$ [kg.m <sup>-3</sup> ]	M [kg/mol] massa atômica	A	Viscosidade [mPa.s]
Zinco puro	7140	65390	4,0541E-05	0,23615
Zn - 0,16Al - 0,115Pb	7138	65293	4,0543E-05	0,23616
Zn - 0,16Al - 0,03Sb	7133	65250	4,0528E-05	0,23608

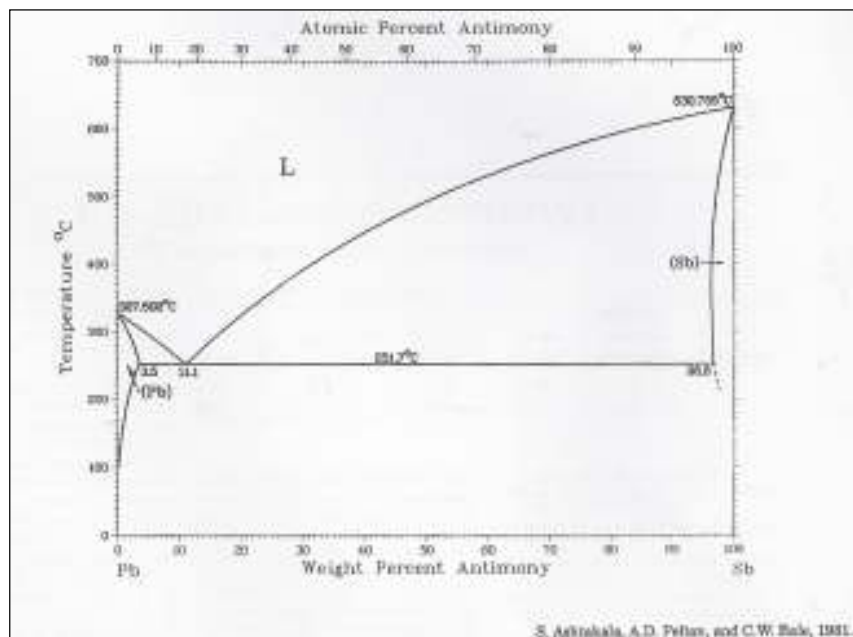
**Tabela 2 – Determinação da viscosidade das ligas no banho.**

Através deste cálculo, efectuado para a liga com 0,115% de Pb e para a liga com 0,03% de Sb verifica-se que a variação de viscosidade é pouco significativa quando comparado com a viscosidade do zinco líquido puro.

### 3.4.3 Presença simultânea de Pb e Sb no banho.

A presença simultânea de Pb e Sb não apresenta qualquer inconveniente. Poderia haver problema se os dois elementos formassem compostos intermetálicos, o que iria provocar uma diminuição de Pb e Sb dissolvido no banho.

De qualquer forma é útil verificar qual o comportamento que dois elementos dissolvidos no zinco fundido estabelecem entre si.



**Figura 30 - Diagrama de Fases Sb-Pb [4]**

De acordo com o observado no diagrama de equilíbrio de fases o chumbo e o antimónio não formam compostos intermetálicos entre si e apresentam uma solubilidade limitada um no outro, dando origem a um ponto eutético, a 251,7°C e com 17,5 % (at.) de Sb. Na literatura existem também estudos efectuados nos quais coexistem no banho o chumbo e o antimónio em diferentes composições [27]. Não é de prever a ocorrência de qualquer efeito prejudicial que os dois em simultâneo poderiam causar.

#### 3.4.4 Determinação do teor de Sb

O teor de antimónio na formação de flor e na tensão superficial do zinco é mais marcada que o efeito do Pb. Assim sendo a adição de um teor de Sb inferior a 0,115 permite obter um mesmo efeito que o Pb. Dada a maior uniformidade dos cristais na superfície do aço galvanizado e o menor relevo obtido com cristais de menores dimensões a alteração do banho eliminando o chumbo tem também como objectivo a redução da flor de zinco.

Os teores de antimónio mínimos para se obter um revestimento liso situam-se entre os 0,02 e 0,03 % de Sb. Portanto, para assegurar a qualidade do revestimento obtido na linha de galvanização na qual a velocidade de processamento nem sempre é superior a 75 m/min (dependendo das dimensões do aço), o teor de Sb não deverá ser inferior a 0,03 %.

Assim sendo, a substituição do banho de zinco implicará a alteração do banho de 0,115 %  $\pm$  0,015 de Pb para um teor de Sb no banho de 0,03%  $\pm$  0,01.

### 3.4.5 Composição dos lingotes com Sb

Para realizar a eliminação do Pb do banho de zinco utilizado para a produção de chapa galvanizada importa saber qual a composição dos lingotes, contendo antimônio, a adquirir. Conforme já referido, existem dois tipos de lingotes de zinco nos quais apenas difere o teor de alumínio

Os valores máximos estabelecidos para os outros elementos presentes na liga de Zn correspondem aos valores máximos admissíveis na liga de Zn de elevada pureza, Z1 ( $Zn \geq 99,995\%$ ), tal como indicado na EN1179:2003. Assim sendo, a composição química dos lingotes a adquirir para a nova composição são:

Lingote 0,4%Al				Lingote 0,7%Al			
	Set-point	Mín	Máx		Set-point	Mín	Máx
<b>Al</b>	<b>0,4</b>	0,38	0,42	<b>Al</b>	<b>0,7</b>	0,735	0,665
<b>Sb</b>	<b>0,03</b>	0,02	0,04	<b>Sb</b>	<b>0,03</b>	0,02	0,04
Pb	máx. 0,003			Pb	máx. 0,003		
Cd	máx 0,003			Cd	máx 0,003		
Fe	máx. 0,002			Fe	máx. 0,002		
Sn	máx. 0,001			Sn	máx. 0,001		
Cu	máx. 0,001			Cu	máx. 0,001		
Impurezas máx < 0,005				Impurezas máx < 0,005			
<b>Zn</b>	Restante			<b>Zn</b>	Restante		

Tabela 3 – Especificação da composição dos lingotes com Sb.

## 4 Escolha do método utilizado para a alteração do banho

A produção de chapa galvanizada com um teor de Sb de 0,03% irá dar origem a diferenças no aspecto superficial do galvanizado e poderá também causar variações na tensão superficial do banho de zinco, comparando com as características do banho obtidas com um banho contendo um teor aproximado de 0,115 % de Pb. Apresentam-se de seguida as soluções existentes para a concretização da alteração da composição do banho, tendo como objectivo prever e minimizar os riscos e custos associados à substituição do banho.

De uma forma genérica as opções existentes para a concretização da alteração da composição do banho são:

- Eliminar totalmente o banho actual
- Eliminar parcialmente o banho actual
- Introdução imediata da nova composição

Com a excepção da primeira opção existe um período de transição em que a composição de Pb e de Sb no banho é variável. Esta transição irá implicar um intervalo mais ou menos longo durante o qual ocorrem variações no aspecto superficial da chapa galvanizada . Neste caso poderá ser necessário ajustar alguns parâmetros do processo devido à modificação contínua das características do banho. Para prever a duração deste período de transição e as variações que ocorrem na concentração de Sb e Pb é necessário calcular a variação do teor de Pb e de Sb no banho de zinco em função do tempo.

### 4.1 Modelo quantitativo

Considera-se que o banho está permanentemente homogeneizado e portanto a composição do banho inicial,  $C_0$ , é igual à composição de saída  $C_S$ .

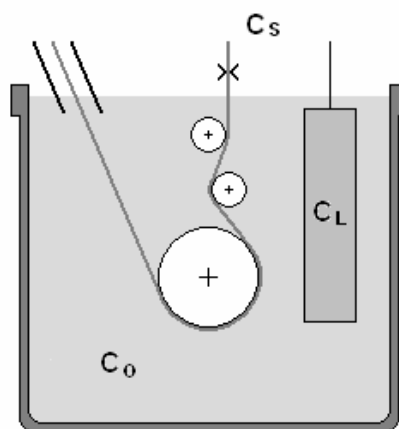


Figura 31 – Esquema da composição da cuba.

Tendo em vista a alteração da composição do banho de zinco, a composição dos lingotes,  $C_L$ , será diferente da utilizada habitualmente, o que origina uma alteração de  $C_O$  até que a composição do banho seja constante.

Considera-se que  $E$  é a quantidade de um elemento genérico a analisar variável em função do tempo,  $t$ , no período de transição [Ton];  $V$  é a quantidade total de liga de zinco na cuba [Ton]; e  $E_L$  é a % do elemento presente no lingote de zinco, constante para cada elemento.

Assume-se que não existem variações de volume do banho na cuba e assume-se que a adição é contínua<sup>5</sup>, e portanto a taxa de remoção da liga de zinco é igual à taxa de adição dos lingotes. Então, sendo  $Q$  é a taxa de entrada e saída de liga Zn [Ton/h] obtém-se a seguinte equação:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de entrada do} \\ \text{elemento } E \text{ [Ton / h]} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de saída do} \\ \text{elemento } E \text{ [Ton / h]} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de acumulação} \\ \text{do elemento } E \end{array} \right\} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow Q \times E_L - Q \frac{E}{V} = \frac{dE}{dt} \Leftrightarrow \frac{dE}{dt} + \frac{Q \times E}{V} = Q \times E_L$$

Trata-se de uma equação diferencial de 1ª ordem que pode ser resolvida multiplicando os membros da equação por um factor de integração  $e^{H(t)}$ , com  $H(t) = \int h(t) \cdot dt$

que neste caso é ,  $h(t) = \frac{Q}{V} \Rightarrow e^{H(t)} = e^{\frac{Q}{V} \times t}$

Aplicando o factor de integração na equação resulta:

$$e^{\frac{Q}{V} \times t} \times \frac{dE}{dt} + e^{\frac{Q}{V} \times t} \times \frac{Q \times E}{V} = e^{\frac{Q}{V} \times t} \times Q \times E_L \Leftrightarrow \frac{d}{dt} \left( e^{\frac{Q}{V} \times t} \times E \right) = e^{\frac{Q}{V} \times t} \times Q \times E_L$$

Integrando-se esta equação entre 0 e  $t$  obtém-se

$$\left| e^{\frac{Q}{V} \times t} \times E(t) \right|_0^t = \int_0^t e^{\frac{Q}{V} \times t} \times Q \times E_L dt \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow e^{\frac{Q}{V} \times t} \times E(t) - e^0 \times E(0) = E_L \times V \int_0^t \frac{Q}{V} \times e^{\frac{Q}{V} \times t} dt \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow e^{\frac{Q}{V} \times t} \times E(t) - E(0) = E_L \times V \times \left( e^{\frac{Q}{V} \times t} + C \right) \Leftrightarrow$$

<sup>5</sup> A adição dos lingotes é realizada de forma a manter o conteúdo da cuba a um nível constante.



$$\Leftrightarrow e^{\frac{Q}{V} \times t} \times E(t) = E(0) + E_L \times V \times \left( e^{\frac{Q}{V} \times t} + C \right) \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow E(t) = e^{-\frac{Q}{V} \times t} \times E(0) + e^{-\frac{Q}{V} \times t} \times E_L \times V \times \left( e^{\frac{Q}{V} \times t} + C \right) \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow E(t) = e^{-\frac{Q}{V} \times t} \times E(0) + e^{-\frac{Q}{V} \times t} \times e^{\frac{Q}{V} \times t} \times E_L \times V + C \times e^{-\frac{Q}{V} \times t} \times E_L \times V \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow E(t) = e^{-\frac{Q}{V} \times t} \times E(0) + E_L \times V + C \times e^{-\frac{Q}{V} \times t} \times E_L \times V \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \frac{E(t)}{V} = \frac{e^{-\frac{Q}{V} \times t} \times E(0)}{V} + E_L + C \times e^{-\frac{Q}{V} \times t} \times E_L$$

A fracção mássica do elemento E no banho para um dado instante t é  $\frac{E(t)}{V} = E_B(t)$ , o que corresponde também à % de elemento E à saída, ou seja, na chapa galvanizada.

No início da substituição, ou seja para t = 0, a concentração inicial do elemento na cuba, é  $\frac{E(0)}{V} = E_B(0) = E_0$ .

Substituindo, obtemos a seguinte equação simplificada:

$$E_B(t) = E_L + e^{-\frac{Q}{V} \times t} \times E_0 + C \times e^{-\frac{Q}{V} \times t} \times E_L$$

em que C é a constante de integração que se pode facilmente determinar resolvendo a equação para t=0:

$$E_B(0) = E_L + e^{-\frac{Q}{V} \times 0} \times E_0 + C \times e^{-\frac{Q}{V} \times 0} \times E_L \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow E_0 = E_L + E_0 + C \times E_L \Leftrightarrow$$

$$0 = E_L + C \times E_L \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow C = -1$$

Assim, para cada instante t a concentração de um dado elemento E no banho é dada por:

$$E_B(t) = E_0 \times e^{-\frac{Q}{V} \times t} + E_L - E_L \times e^{-\frac{Q}{V} \times t} \quad \text{Equação 3}$$

Resolvendo a equação 1 em ordem a t, determina-se o tempo necessário à obtenção de um dado teor no banho  $E_B$ :

$$\begin{aligned}
 E_B &= E_0 \times e^{-\frac{Q}{V} \times t} + E_L - E_L \times e^{-\frac{Q}{V} \times t} \Leftrightarrow \\
 \Leftrightarrow E_B - E_L &= (E_0 - E_L) \times e^{-\frac{Q}{V} \times t} \Leftrightarrow \\
 \Leftrightarrow \ln\left(\frac{E_B - E_L}{E_0 - E_L}\right) &= -\frac{Q}{V} \times t \Leftrightarrow \\
 \Leftrightarrow t &= -\ln\left(\frac{E_B - E_L}{E_0 - E_L}\right) \times \frac{V}{Q} \\
 t &= \ln\left(\frac{E_0 - E_L}{E_B - E_L}\right) \times \frac{V}{Q} \qquad \text{Equação 4}
 \end{aligned}$$

## 4.2 Aplicação do modelo ao caso em estudo

### 4.2.1 Cálculo de Q e V

Sendo Q a taxa de entrada e saída da liga Zn [Ton/h] e tendo em conta que o volume na cuba é constante então o valor de Q pode ser obtido fazendo uma estimativa do consumo de liga de zinco por hora. A partir dos valores de consumo mensal de Janeiro a Outubro de 2004 (Tabela 4) obtém-se um valor médio mensal de 759,856 Ton o que corresponde a um valor de  $Q \approx 1,055$  Ton/h.

Mês	Consumo de Zinco [Ton/mês]
Janeiro	716,083
Fevereiro	709,180
Março	761,202
Abril	857,754
Mai	820,653
Junho	789,877
Julho	777,266
Agosto	780,897
Setembro	624,000
Outubro	761,647
Média	759,86

Tabela 4 – Consumo mensal de liga de Zinco

Para estimar a melhor forma de efectuar a substituição do banho considera-se o valor de Q constante e igual à média calculada com base nos valores apresentados. No entanto, verifica-se claramente

pelas equações 3 e 4, um aumento do valor de Q permitirá diminuir o tempo necessário à completa substituição.

A quantidade de zinco na Cuba, V, pode ser calculado a partir das dimensões da cuba de galvanização e das dimensões dos rolos imersos.

O nível de zinco está  $\approx 80$  mm abaixo do bordo superior. A capacidade de carregamento da cuba é de  $\approx 80$  Ton de zinco.

Dimensões dos componentes		[mm]	[m3]
Cuba ao nível do banho	Comprimento	2930	11,920
	Largura	2130	
	Altura	1990-80	
Rolo de fundo	Diâmetro	600	0,526
	Comprimento	1860	
Rolo defector	Diâmetro	220	0,071
	comprimento	1860	
Rolo corrector	Diâmetro	220	0,071
	Comprimento	1860	
Volume Total [m3]			11,253
Capacidade [Ton]			<b>80,345</b>

**Tabela 5 – Dimensões da cuba e capacidade de carregamento**

#### 4.2.2 Outros valores e pressupostos utilizados

O banho encontra-se “isento de Pb” se o teor deste elemento for de 0,01%, conforme já referido anteriormente.

O valor máximo admissível nos lingotes de zinco de elevada pureza, Z1, de acordo com a norma EN1179:2003 é de 0,003.

Assumindo que a presença simultânea de Pb e de Sb diluídos na liga fundida de Zn terá um efeito similar à presença isolada de cada um destes elementos no banho é necessário estimar o efeito conjunto nas características do banho e no produto produzido quando ambos os elementos se encontram no banho.

Contudo nas referências consultadas não há uma comparação directa entre estes dois elementos, nem relativamente ao efeito na redução da tensão superficial durante a solidificação nem no tamanho de flor produzido.

Relativamente ao efeito na redução da tensão superficial durante a solidificação os valores mínimos para Pb indicados são 0,05 e 0,06% e para o Sb 0,02 e 0,03%

De facto, o antimónio é apontado como tendo um maior efeito na redução da tensão superficial e os teores usuais, verificados em diversos estudos efectuados, referem uma composição de antimónio marcadamente inferior aos teores usualmente referidos para os banhos de galvanização com chumbo.

Considerando os valores mínimos de 0,02% de Sb e de 0,05% de Pb, já referenciados, para se obter a tensão superficial, durante a solidificação, requerida para obter um revestimento liso, podemos obter uma relação entre o efeito de cada um dos elementos.

Assim sendo, define-se  $Pb_{eqv}$ , como a soma entre o teor de Sb existente no banho equivalente a Pb e o teor de Pb, ou seja

$$Pb_{eqv} = Pb^{Pb} + Pb_{eq}^{Sb} = Pb^{Pb} + 2,5 \times Sb \quad \text{Equação 5}$$

O que significa que a influência exercida pelo teor de antimónio na redução da tensão superficial é aproximadamente 2,5 x o efeito exercido pelo teor de Pb. Obviamente não se trata de uma relação rigorosa mas aproximada que permite fazer uma previsão aproximada das características que poderão surgir quando estes dois elementos coexistirem no banho.

Tendo em conta a relação indicada acima e os teores destes elementos especificados para os lingotes de zinco (teor de Sb de 0,03% e um teor de Pb máx de 0,003%), o efeito na redução de energia superficial irá corresponder a um teor de 0,078% de Pb.

Ora de acordo com o gráfico da Figura 24 o efeito do chumbo na tensão superficial, é aproximadamente linear para esta composição. Tomando com referência a tensão superficial com 0,115% Pb a variação da tensão superficial pode ser calculada através de:

$$\Delta_{Tensão\ superficial} [\%] = \left( 1 - \frac{Pb_{eqv}}{0,115} \right) \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

Assim sendo, para uma composição de 0,078%  $Pb_{eqv}$  irá existir um aumento de mais de 30% na tensão superficial para a composição final de equilíbrio.

Quanto ao aspecto superficial obtido existem valores indicativos de que um tamanho máximo de flor de zinco é obtido com 0,07% de Pb e que para produção de revestimentos com flor normal se utilizam teores entre 0,05 e 0,15% de Pb. A utilização de teores de antimónio com 0,03 e 0,1 dá origem a flores visíveis.

A correlação entre os dois elementos na tensão superficial e no tamanho da flor não é necessariamente a mesma e as flores de zinco grandes dimensões encontram-se associadas ao teor de chumbo.

Considera-se então, por defeito, que durante toda a fase em que a composição não esteja dentro dos limites especificados, ou seja um teor de Sb  $0,03\% \pm 0,01$  e um teor de Pb  $< 0,01\%$  poderá ocorrer variação no tamanho da flor de zinco assim como ocorrência de heterogeneidades no tamanho da flor de zinco obtida na superfície do revestimento.

### 4.3 Simulação das opções apresentadas

#### 4.3.1 Eliminar totalmente o banho actual

De um modo geral, esta operação implica paragem da linha de galvanização, esvaziar a cuba, enchimento da cuba com os lingotes sem chumbo, fusão do banho e finalmente iniciar a produção de chapa galvanizada sem chumbo.

A vantagem da eliminação total do banho é a de evitar a presença simultânea de Pb e Sb no banho. De acordo com o exposto acima não existirá qualquer efeito prejudicial, previsível, no processo e no produto, resultante da mistura destes dois elementos.

A aparência da chapa galvanizada é alterada imediatamente para uma flor mais reduzida sem que haja uma transição gradual do seu tamanho. Existe portanto garantia total quanto à não formação de flor de zinco heterogénea devida a flutuações de composição do banho.

O tempo de paragem da linha associado a esta opção implica, nomeadamente, uma diminuição de tonelagem produzida. Estima-se que para eliminar o conteúdo da cuba sejam necessárias várias horas, o enchimento demora cerca de 8 a 10 horas, e o tempo necessário para fusão do banho é de 4 a 5 dias. Supondo que a paragem é de 6 dias, e tendo em conta que a produção média diária é aproximadamente 680 ton<sup>6</sup>, a diminuição de produção é superior a 4 000 toneladas.

O enchimento da cuba pode ser efectuado de outra forma mais rápida mas que envolve a subcontratação de um serviço cujo custo não é negligenciável. De qualquer forma implica também paragem da linha de cerca de 3 dias.

Caso esta operação se conciliasse com a substituição da cuba este custo de diminuição de produção não seria imputado apenas à alteração do banho, no entanto, esta opção implica sempre o desperdício de cerca de 80 ton de liga de zinco com chumbo, cuja valorização possível seria a sua venda como escória.

#### 4.3.2 Eliminar parcialmente o banho actual

Uma das formas para minimizar o período de transição é diminuir o teor de Pb inicial,  $Pb_0$ , e aumentar o teor de  $Sb_0$ , o que é conseguido com a eliminação de parte do conteúdo da cuba de galvanização. A partir da equação 4 é possível estimar a diminuição do tempo necessário à obtenção de determinada composição no banho, que pode ser utilizada para calcular o tempo necessário à obtenção de determinado valor no banho em função da quantidade eliminada do banho de zinco. Então, substituindo, na equação 4,  $Sb_0$  por  $Sb_i$  e  $Pb_0$  por  $Pb_i$  em que

$$Sb_i = Sb_L \times V_{\text{eliminado}}, e$$

$$Pb_i = Pb_0 + (Pb_L - Pb_0) \times V_{\text{eliminado}}$$

<sup>6</sup> Cálculo efectuado a partir da produtividade, em Ton/mês, durante o período de Jan a Outubro 2004.

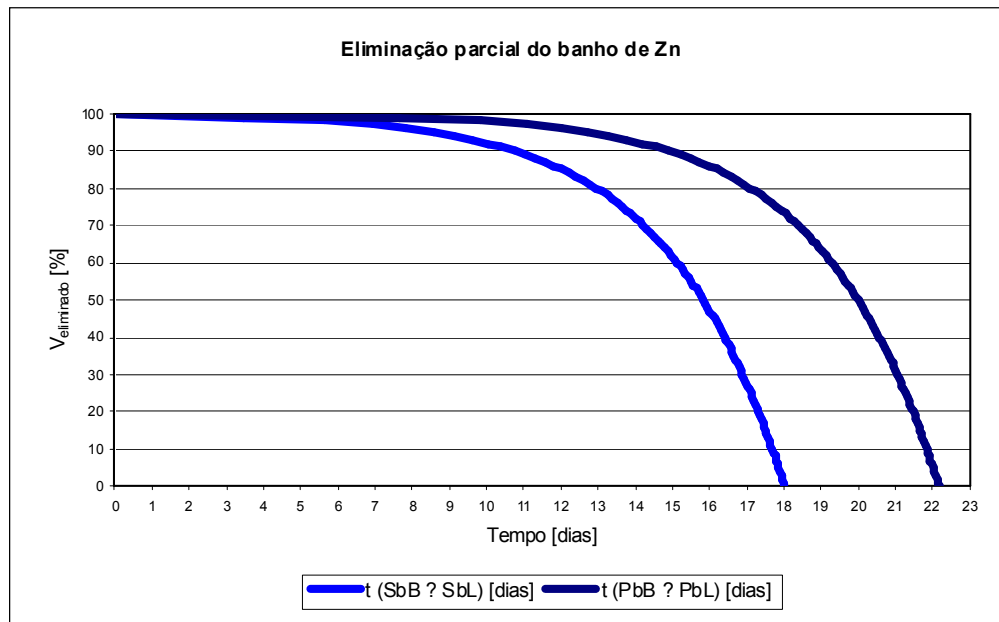
e  $V_{\text{eliminado}}$  é a fracção de quantidade de liga de zinco eliminada no caso de eliminação parcial.

Obtém-se:

$$t(Sb_B \approx Sb_L) = Sb_L = \ln\left(\frac{Sb_i - Sb_L}{Sb_B - Sb_L}\right) \quad \text{Equação 7}$$

Como esta equação dá origem a uma indeterminação para  $Sb_B = Sb_L$  e para  $Sb_i = Sb_L$  (no caso de eliminação total do banho) utiliza-se nestes cálculos  $Sb_B = 0,0299$  e  $t = 0$ , quando  $Sb_i = Sb_L$ .

De forma análoga elimina-se a indeterminação no caso do Pb fazendo  $Pb_B = 0,0031$  e  $t = 0$  quando  $Pb_i = Pb_L$ .



**Figura 32 – Simulação do tempo necessário à completa substituição do banho considerando eliminação parcial do banho.**

A utilização total do banho permite que o processo fique completamente concluído, com  $Sb = 0,03$  e  $Pb = 0,003$  em cerca de 22 dias. Verifica-se que mesmo com uma elevada redução do conteúdo da cuba seguida de adição de liga com composição final o tempo necessário à conclusão do processo não é substancialmente reduzido.

Para além do mais uma operação como esta, na prática, não é de concretização simples e imediata. Teria-se que parar a produção, esvaziar parcialmente a cuba e colocar lingotes com nova composição e deixar a temperatura do banho estabilizar, entre outras alterações e ajustes no processo. A operação de eliminação parcial do banho implica, tal como na eliminação do banho (caso limite da eliminação parcial), a rejeição da liga de Zn com Pb eliminada.

De forma muito breve simula-se para uma eliminação de mais de metade do conteúdo da cuba, neste caso 60%, recorrendo à equação 3, o tempo necessário, para além do tempo extra para as operações iniciais de eliminação e adição de lingotes sólidos.

### Eliminação de 60% do banho

Considerou-se anteriormente que seriam necessários 6 dias de paragem da linha de galvanização para o enchimento completo da cuba. Neste caso o tempo extra para as operações necessárias à concretização da eliminação de 60% do volume da cuba seria sensivelmente metade, 3 dias.

Supondo que o volume eliminado da cuba é 60% e que no enchimento seriam adicionados lingotes com a nova composição, a composição resultante, imediatamente após o enchimento completo, seria  $Pb_0 = 0,048\%$  e  $Sb_0 = 0,018\%$ . A aproximação teórica é representada no gráfico seguinte.

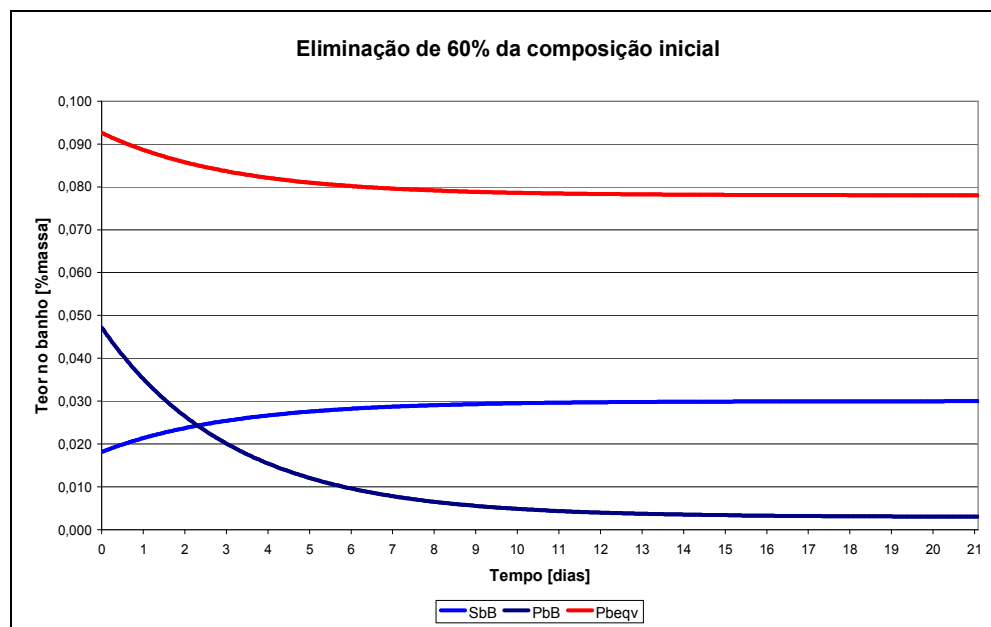
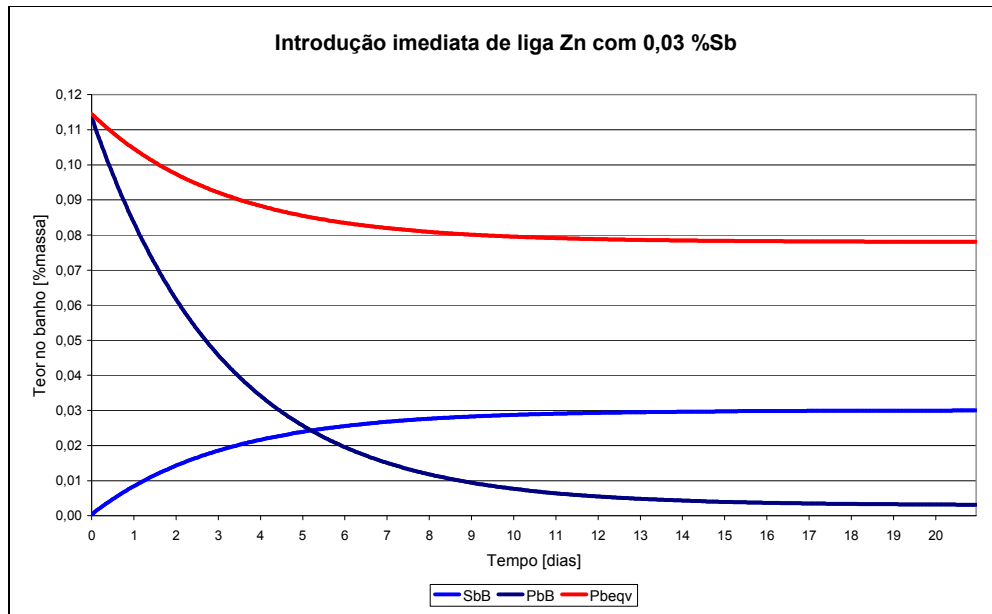


Figura 33 - Simulação da variação do teor de Pb e Sb considerando uma eliminação de 60% do banho.

Os teores de Pb e Sb convergem rapidamente para os valores pretendidos com a eliminação parcial, tal como seria de esperar. O teor de Pb ao fim de 6 dias é já inferior a 0,01%, tendo um decréscimo bastante acentuado nos primeiros 3 dias. O aumento do teor de Sb até ao valor pretendido é também rápido, atingindo valores próximos de 0,03% ao fim da primeira semana.

#### 4.3.3 Introdução imediata da nova composição

Esta solução é, à partida, a opção desejável pois não implica paragens de linha/produção e consiste simplesmente na introdução de lingotes com composição diferente. A escolha desta opção permite que a linha de galvanização mantenha a produção em contínuo e permite a utilização total da liga de zinco com chumbo existente e iniciar a produção de chapa galvanizada sem Pb de imediato. Mais uma vez, a partir da resolução da equação 3, obtém-se a aproximação teórica, da variação dos teores de Pb e Sb no banho, representada no gráfico seguinte.



**Figura 34 - Simulação da variação do teor de Pb e Sb considerando a introdução imediata da composição com 0,03% de Sb.**

Verifica-se no gráfico que o teor de chumbo sofre um decréscimo acentuado até, aproximadamente, ao 6º dia. A partir do 4º dia o teor de Sb será superior ao valor mínimo especificado nos lingotes.

#### 4.3.4 Comparação e escolha do método a utilizar

A eliminação total do banho inicial com Pb não implica a existência de um tempo de transição com teores de Sb e Pb variáveis, que poderão dar origem a material com aspecto superficial heterogêneo. Contudo, para além do tempo extra para dar início à produção de chapa galvanizada sem Pb, que se considera de 6 dias, exige um período de adaptação, que depende da influência exercida por esta nova composição. Eventualmente poderão ser necessários alguns ajustamentos de outros parâmetros do processo, como por exemplo nos sopradores que controlam a carga de zinco, e outros que no presente estudo não estão a ser tidos em conta.

Esta opção é rejeitada por envolver custos acrescidos, conforme já mencionado. Para além disso, a produção de material com flor heterogênea, apesar de não ser desejável, não é motivo para desclassificação do material produzido de acordo com a EN 10327:2004 e a EN 10326:2004.

Eliminando 60% do volume da cuba é possível reduzir o tempo necessário até que o processo esteja controlado e em cerca de 3 dias e a flutuação de composição durante o processo é menor que sem eliminação, o que possivelmente se traduzirá numa menor ocorrência de flor heterogênea. Contudo a diminuição do período de transição é parcial ou totalmente anulado se tivermos em conta a duração das operações adicionais e o aparato envolvido para a concretização desta opção.



A introdução imediata da nova composição é a ideal em termos de processo por ser o que permite uma implementação fácil, bastando continuar o processamento da mesma forma que anteriormente, sem quaisquer interrupções mas com lingotes de composição diferente.

No quadro seguinte encontra-se, de forma resumida uma comparação entre cada uma das opções apresentadas tendo em conta os tempos necessários à obtenção de vários teores no banho e o tempo necessário à conclusão do processo.

Tempo necessário		Eliminação total do banho com Pb	Eliminação de 60% do banho com Pb	Introdução imediata da composição com Sb
Período extra para início do processo		6 dias	3 dias	-
Aspecto superficial estabilizado	Sb = 0,03 ± 0,01 Sb > 0,02	-	14 horas	3 dias e 12 horas
Banho isento de Pb	Pb ≤ 0,01%	-	5 dias e 21 horas	8 dias e 19 horas
Processo finalizado	Sb > 0,029 ≈ 0,03	-	7 dias e 21 horas	10 dias e 18 horas
	Pb < 0,0034	-	14 dias e 22 horas	17 dias e 20 horas
Tempo total para Sb ≈ 0,03		6 dias	10 dias e 21 horas	10 dias e 18 horas
Tempo total para finalizar o processo		6 dias	17 dias e 22 horas	17 dias e 20 horas

**Tabela 6 – Comparação entre as várias opções apresentadas**

Verifica-se que o tempo total para finalizar o processo é fortemente condicionado pela eliminação do Pb até valores próximos do teor especificado nos lingotes de Sb.

O aspecto superficial, considerando que o banho está perfeitamente homogeneizado, encontra-se estabilizado em 3 dias e meio no caso da introdução imediata da nova composição.

A estabilização do aspecto superficial é fortemente reduzida no caso de eliminação parcial.

As alterações mais significativas irão ocorrer até que os teores de Pb e Sb convirjam para os valores especificados nos lingotes, ou seja até que o processo se encontre praticamente finalizado.

Durante toda esta fase, que se considera como sendo a fase crítica, a tensão superficial durante a solidificação do zinco à superfície da banda galvanizada poderá eventualmente apresentar algum aumento e dar origem a defeitos na superfície do revestimento associadas a uma tensão superficial superior à requerida para produção de chapa galvanizada com superfície lisa.

A estimativa da variação da tensão superficial durante a solidificação do zinco, para cada uma das opções apresentadas, foi efectuada a partir da equação 6 para o teor de Pbeqv no banho em cada instante.

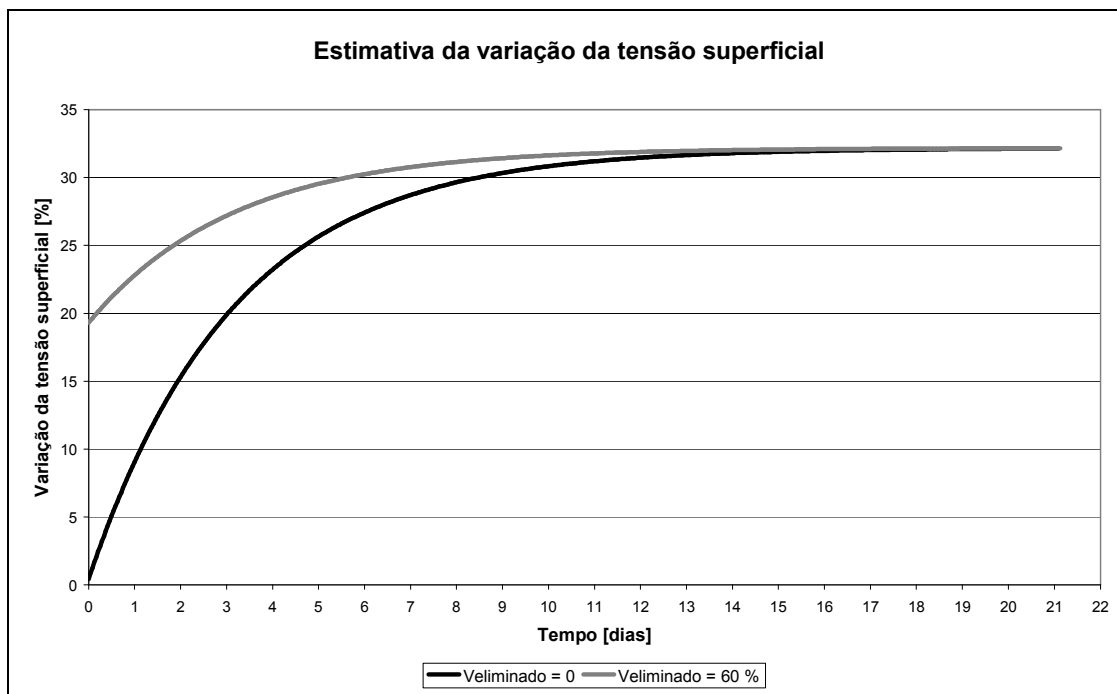


Figura 35 – Estimativa da variação da tensão superficial

No caso da eliminação parcial as oscilações apresentadas são menores, contudo transita-se de uma variação 0, no banho com Pb e quando a produção é retomada, com composição parcialmente substituída, a tensão superficial é 20% superior, sendo os eventuais ajustes ao processo terem de ser efectuados de imediato com maior risco de ocorrência de defeitos.

A adição imediata da nova composição conduz a um aumento gradual na tensão superficial e também os eventuais ajustes no processamento de material serão também graduais.

Tendo por base todas as vantagens e desvantagens associadas a cada uma das opções apresentadas conclui-se que a opção que envolverá menos custos, menos variáveis, mais simples e com menos riscos associados é a da introdução imediata da composição com Sb.

## 4.4 Monitorização da alteração do banho

### 4.4.1 Avaliação dos riscos associados

O material produzido durante esta fase, em que existem oscilações da composição do banho, pode ser considerado como material sacrificado porque será processado com as maiores variações de composição e pelos ajustes a que, eventualmente, será submetido.

Para cada um dos períodos de tempo considerados anteriormente necessários para se atingir determinada concentração no banho de Pb e Sb apresenta-se a quantidade de chapa galvanizada produzida<sup>7</sup> em função da quantidade de zinco consumido.

Tempo necessário		Tempo [horas]	Zn consumido [Ton]	CG produzida [Ton]	CG produzida em cada uma das fases [Ton]
Aspecto superficial estabilizado	Sb = $0,03 \pm 0,01$ Sb > 0,02	84	88,62	2361	2361
Banho isento de Pb	Pb $\leq 0,01\%$	211	222,61	5931	3570
Processo finalizado	Sb > 0,029 $\approx$ 0,03	258	272,19	7253	1321
	Pb < 0,0034	428	451,54	12031	4779

**Tabela 7 – Quantidade de zinco consumido e aço produzido em cada uma das fases.**

De acordo com os cálculos efectuados a quantidade de aço produzido, material sacrificado, não é negligenciável.

Durante o período de transição existe uma diminuição do teor de Pb de 0,115 % até 0,003%, mais acentuado nos primeiros 3 dias, com possibilidade de variações locais de composição. Haverá uma diminuição do tamanho da flor de zinco, que juntamente com variações de composição poderá dar origem a revestimento com flor heterogénea. Durante a solidificação do zinco na superfície na chapa a tensão superficial poderá ser superior ao requerido para a obtenção de um revestimento liso e dar origem a ondulações e/ou escorrimientos no revestimento. Existe também a possibilidade de ocorrência de uma alteração da viscosidade do banho, que não se prevê ser mínima, conforme já justificado.

Na eventualidade de surgirem outros imprevistos durante o período de transição, que se considera como o período crítico da implementação da nova matéria prima, não é aconselhável a suspensão de adição da liga com Sb e retomar o processo introduzindo lingotes com a especificação anterior. Isso implicaria reter em stock lingotes com Pb necessários até recepção de nova encomenda de lingotes com essa composição anulando a substituição e retomando um banho com a composição inicial.

<sup>7</sup> Calculada tendo em conta o valor médio de 678,363 Ton/dia (Jan – Out 2004).

#### 4.4.2 Controlo das variáveis do processo

Para tentar minimizar quer os efeitos negativos na produtividade e unidades de galvanização é necessário controlar os seguintes parâmetros de processamento:

- Temperatura do banho de zinco;
- Regulação dos sopradores, que controlam a carga de zinco depositada na chapa;
- Temperatura da banda de aço à entrada da cuba;
- Taxa de arrefecimento após imersão;
- Velocidade de processamento;
- Teor de Al no banho.

Apesar de não se esperar que ocorram variações do teor de alumínio no banho é aconselhável que o controlo do teor de Al seja realizado com maior frequência, até que o processo se encontre estabilizado, uma vez que este parâmetro é crítico para a qualidade do produto produzido.

Conforme referido a aderência do revestimento depende essencialmente do teor de Al no banho. Com um teor de 0,115% de Pb, o teor Al no banho é mantido entre 0,15 e 0,18% através de adições de  $\approx 0,46\%$  de Al nos lingotes de zinco, a partir de lingotes com 2 composições diferentes de Al.

Desde que o teor de alumínio se mantenha dentro dos limites especificados não haverá problemas de aderência. Verifica-se uma maior afinidade entre o Al e o Sb do que com o Pb, mas mesmo que ocorra formação de partículas AISb ou complexos de AISb com Zn e Fe, dada a baixa concentração de Sb no banho a diminuição de Al livre no banho não será apreciável e poderá ser controlada através da utilização de lingotes com maior teor de Al. Monitorizando este parâmetro com maior frequência pode actuar-se de imediato, mantendo o teor de Al dentro dos limites especificados.

A possibilidade de ocorrência de formação de compostos intermetálicos com o Sb e o Al poderá dar origem a uma maior quantidade de escória produzida. Conforme já referido anteriormente, a formação de escória depende essencialmente da temperatura do banho e do teor em Al. Contudo, recomenda-se que a remoção de escória seja realizada com maior frequência.

Ocorrência de heterogeneidades no revestimento é mais provável nos primeiros dias. Contudo conforme já referido, o banho é permanentemente agitado devido à passagem da banda pelos rolos que se encontram permanentemente mergulhados na cuba: rolo de fundo; rolo corrector; rolo deflector.

Quanto maior for a velocidade da linha (favorável com material mais fino) maior é a agitação do banho, o que permitirá uma minimização das variações locais de composição e as consequentes heterogeneidade do aspecto superficial da chapa galvanizada.

Por outro lado, através da equação 3 e 4 verifica-se que um aumento de Q, consumo de zinco [Ton/hora] permitirá diminuir o tempo de transição. A produção de um revestimento Z275 (275g de Zn/m<sup>2</sup>), que é usual e é também favorável, para um aumento de Q.

Nesta fase, a produção de chapa galvanizada, por exemplo uma especificação comum como 1250x0,5 Z275, permite uma velocidade de processo de 100m/min e homogeneizar mais facilmente o banho. Neste caso Q seria 2,0625, valor bastante superior ao Q médio utilizado nos cálculos.

Tempo necessário		Q = 1,055 Ton /hora			Q = 2,0625 Ton /hora		
		Tempo [horas]	Zn consumido [Ton]	Aço total produzido [Ton]	Tempo [horas]	Zn consumido [Ton]	Aço total produzido [Ton]
Aspecto superficial estabilizado	Sb = 0,03 ± 0,01 Sb > 0,02	84	88,62	2361	43	88,69	1269
Banho isento de Pb	Pb ≤ 0,01%	211	222,61	5931	108	222,75	3187
Processo finalizado	Sb > 0,029 ≈ 0,03	258	272,19	7253	132	272,25	3896
	Pb < 0,0034	428	451,54	12031	219	451,69	6463

**Tabela 8 – Quantidade de zinco consumido e aço produzido em cada uma das fases, para Q = 1,055 Ton/hora e para Q = 2,0625 Ton/hora.**

O tempo total seria reduzido para cerca de metade assim como a quantidade produzida de material dito sacrificado.

## 5 Comparação entre o modelo quantitativo e ensaio realizado

Foi realizado um ensaio com a substituição do banho através da introdução imediata de lingotes de zinco com Sb nos teores especificados. Efectuou-se uma compra de lingotes em quantidade limitada, aproximadamente 300 Ton. Após o esgotamento destes lingotes retomou-se a utilização dos lingotes de Zn com Pb existentes.

A monitorização dos teores de Pb e Sb no banho permite comparar a estimativa da variação dos teores no banho com base no modelo quantitativo aqui apresentado e os valores reais dessas concentrações.

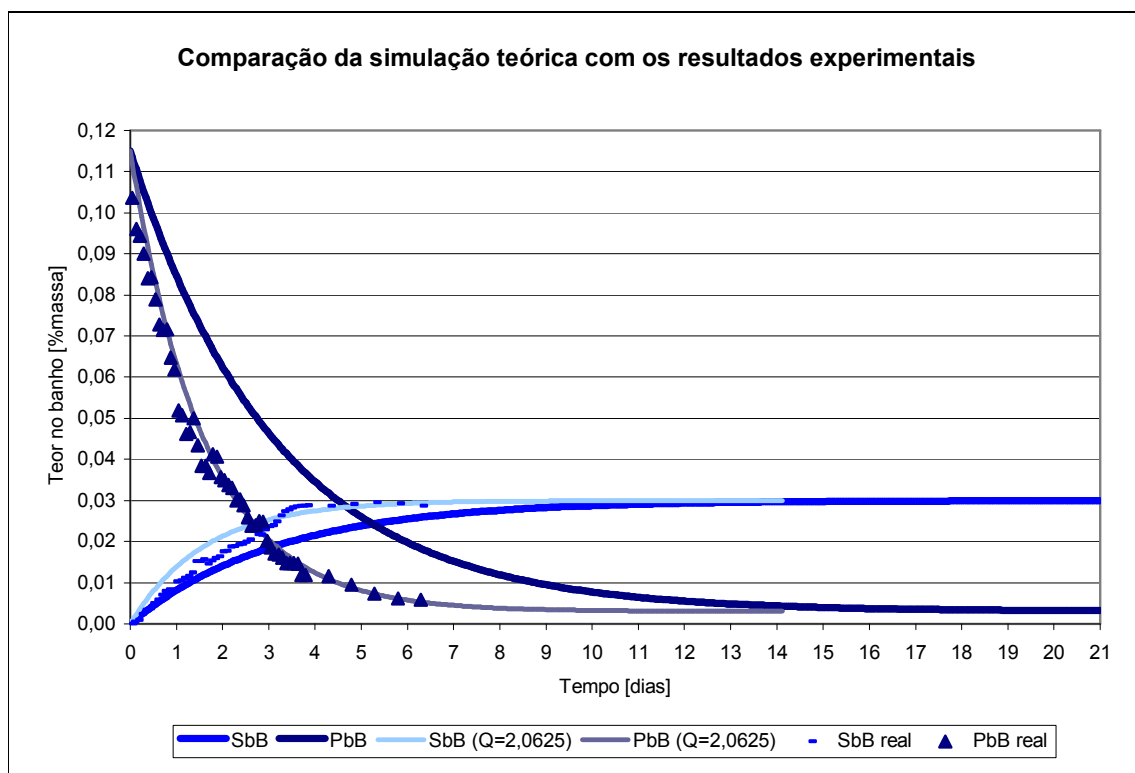


Figura 36 - Comparação entre a simulação teórica, com  $Q = 1,055$  Ton/hora e para  $Q = 2,0625$  Ton/hora e os resultados experimentais.

Verifica-se pelo gráfico uma boa aproximação entre os resultados experimentais e os valores teóricos calculados através da equação 3. Para o  $Q$  utilizado de 1,055 Ton [hora] existe um maior afastamento. No entanto a correlação entre os valores experimentais e a simulação efectuada para  $Q = 2,0625$ , valor este obtido através do calcula de produção de chapa com  $1250 \times 0,52275$  é excelente.

Embora na produção de chapa galvanizada sem redução a frio, de maior espessura, tivessem ocorrido algumas situações pontuais de material com aspecto superficial heterogéneo e escorrimentos à superfície, não ocorreu no material considerado sacrificado anomalias significativas.

O teor de Al e Fe foi também monitorizado verificando-se oscilações nos teores de cada um destes elementos independentes dos teores de Pb e Sb

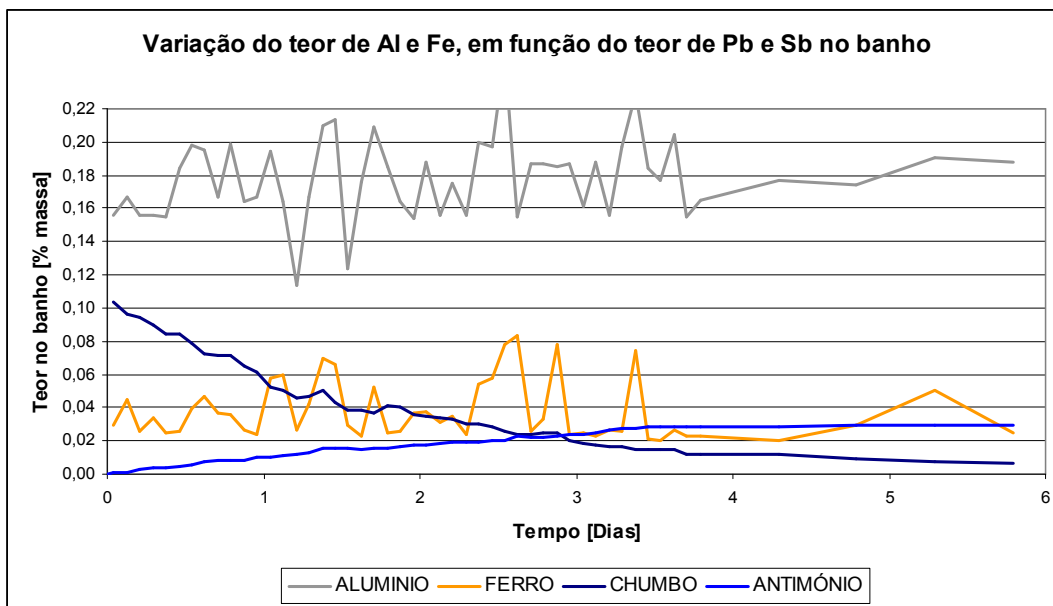


Figura 37 – Resultados experimentais do teor de Al e Fe no banho.



Figura 38 – Fotos de CG produzida com Pb =0,115% e com Sb = 0,03%.

A diminuição do tamanho de flor produzida foi reduzida, obtendo-se cristais de menores dimensões na superfície da chapa mas visíveis.

## 6 Conclusões

A eliminação do chumbo do banho de Zn deve ser realizada utilizando-se o antimónio num teor próximo de 0,03% de forma a garantir a qualidade da superfície da CG e permite reduzir bastante o tamanho da flor de zinco, obtendo-se pequenas flores visíveis, conforme se verifica na figura 39.

A variação dos teores de chumbo e antimónio não interferem na quantidade de alumínio no banho conforme se mostra no gráfico da figura 38, e portanto não interferem na aderência do revestimento.

A monitorização dos teores de Pb e Sb, durante o ensaio realizado permitem concluir que, com base no modelo quantitativo estabelecido, a equação 3 constitui uma boa aproximação para estimar variações de teores de Pb e Sb no banho em função da dimensão da cuba e do consumo médio de zinco.

Para cada instante  $t$  a concentração de um dado elemento  $E$  no banho é dada por:

$$E_B(t) = E_0 \times e^{-\frac{Q}{V} \times t} + E_L - E_L \times e^{-\frac{Q}{V} \times t}$$

Em que  $E_B(t)$  é o teor em % do elemento  $E$  no banho no instante  $t$ ,  $E_0$  é o seu teor inicial,  $E_L$  é o teor contido nos lingotes de zinco,  $Q$  é a quantidade de zinco consumida em Ton/hora e  $V$  é a quantidade de liga de zinco na cuba [Ton].

A análise de cada uma das opções avaliadas para a alteração da composição do banho e como os resultados obtidos no ensaio realizado permite concluir que para realizar esta alteração da composição do banho a opção mais viável é a mais simples e a que permite uma implementação mais fácil, bastando continuar o processamento da mesma forma que anteriormente, mas com lingotes de composição diferente.

Poderia dar origem a investigação a comparação entre os elementos formadores de flor conhecidos, Pb, Sb e Bi, e o seu efeito na tensão superficial e no tamanho da flor. Tal poderia fazer-se partindo de composições utilizadas na indústria e o conhecimento dos parâmetros utilizados bem como na análise mais profunda dos revestimentos obtidos.

A avaliação da quantidade de escória produzida e a sua composição em função do consumo de zinco e do teor dos elementos de liga presentes nos banhos de galvanização e de outras variáveis de processo poderia ser alvo também de um estudo mais alargado, dada a sua importância da qualidade do produto, nas operações necessárias de remoção de escória bem como no custo associado, pois implica perdas de grande quantidade de zinco.



## 7 Referências bibliográficas

- [1] "Determination of liquid-phase boundaries in Zn-Fe-Mx Systems", Nai-Youn Tang, Journal of Phase Equilibria Vol. 21, pag 70-77 No.1, 2000.
- [2] "Characteristics of Continuous-Galvanizing Baths", N.-Y Tang, Metallurgical and Materials Transactions Vol 30B, pag 144-148, February 1999.
- [3] "Progress in Development of Galvanizing Bath Management Tools", N.-Y. Tang, M. Dubois and F.E. Goodwin, 1998
- [4] "Binary Alloy Phase Diagrams", 2<sup>nd</sup> Edition, Thaddeus B. Massalski, Vol 1, 2 e 3 ASM International, 1990;
- [5] <http://www.crct.polymtl.ca/FACT/documentation/>
- [6] <http://www.tms.org/pubs/journals/JOM/0010/Fergus/Fergus-0010.html>
- [7] "Automating and Optimizing Bath Management Using the Computer Program PAL®", Y.H. Liu e N.-Y. Tang, Galvanizers Association Annual Meeting, Dearborn, MI, USA Oct 2002.
- [8] "A computational thermodynamic study of the systems Zn-Fe AND Zn-Fe-Al", J. Nakano, PhD Thesis, 2006.
- [9] "Hot-Dip Galvanized Sheet Steel with Excellent Press Formability and Surface Quality for the Automotive Panels", KAWASAKI STEEL TECHNICAL REPORT No. 48, pag 17-22, Mar 2003.
- [10] "On Determining Effective Aluminum in Continuous Galvanizing Baths", N.-Y. Tang, G.R. Adams and P.S. Kolisnyk. Cominco Product Technology Center, Ontario, Project Report 1995.
- [11] "The Role of Aluminum in Continuous Hot-Dip Galvanizing", GalvInfoNote 2\_4, Rev 2007.
- [12] "Characterization of the Fe-Al Interfacial Layer in a Commercial Hot-dip Galvanized Coating", E. MCDEVITTY, MORIMOTO and M. MESHII, ISIJ International, Vol 37, No.8, pag 776-782, 1997.
- [13] "Studies of the morphology of the Al-Rich interfacial layer formed during the hot dip galvanizing of steel sheet", Eric Baril and Gilles L'Espérance, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol 30, pag 681, Mar 1999.
- [14] "Modeling Al Enrichment in Galvanized Coatings", NAI-YONG TANG, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol 26, pag 1699-1704, Jul 1995.

- [15] "Improvement in Surface Brightness and prediction of spangle Formation Time in a Continuous Galvanising Line through Heat Balance", Tata Steel, ISIJ International, Vol 45, No.3, pag 366-372, 2005.
- [16] "Solidification and Spangle Formation of Hot-Dip-Galvanized Zinc Coatings", J. Strutzenberger and J. Faderl, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol 29, pag 631, Feb 1998.
- [17] "Orientation Domains and Texture in Hot-Dipped Galvanized Coatings", A. SEMOROZ, L. STREZOV, and M. RAPPAZ, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol 33, pag 2695, Ago 2002.
- [18] "The Spangle on Hot-Dip Galvanized Steel Sheet", GalvInfoNote 13, Rev2.2 Sep-2003.
- [19] "A Review of Bath Alloy Additives and their Impact on the Quality of the Galvanized Coating", John Zervoudis and Graeme Anderson, 6<sup>th</sup> Asia Pacific General Galvanizing Conference, 2005.
- [20] "Thermodynamic Explanation of Spangle Formation", Y.H. Liu e N.-Y. Tang, Teck Cominco Metals Ltd, Galvatech '04 Conference Proceedings.
- [21] "Application of the Phase-Field Method to the Solidification of Hot-Dipped Galvanized Coatings", A. SEMOROZ, S. HENRY, and M. RAPPAZ, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol 31, pag 487, Feb 2000.
- [22] "The effect of alloying elements on the crystallization behaviour and on the properties of galvanized coatings", G. Vourlias, N. Pistofidis, G. Stergioudis, D. Tsipas, Cryst. Res. Technol. 39, No.1, pag 23 –29, 2004.
- [23] <http://216.38.222.230/resources/files/AGA%20PDFs/dr-galvS02.pdf>
- [24] [https://eidr.wvu.edu/files/2554/Ware\\_Ryan\\_Thesis.pdf](https://eidr.wvu.edu/files/2554/Ware_Ryan_Thesis.pdf)
- [25] "Intergranular corrosion", Randy K. Kent and Roy Baggerly, MDE Engineers, Inc., Forms of Corrosion pag 785, 2003.
- [26] "Developments in hot dipped metallic coated steel processing", D. J. Willis, Materials Forum Vol 29, pag 9-16, 2005.
- [27] "Zinc-aluminium alloy coating and method of hot-dip coating", Harvie Ho Lee, David W. Gomersall e Harry P. Leckie, US Patent 4056366, 1975.
- [28] <http://www.ussteel.com/corp/sheet/coated/hotapp.htm>
- [29] "Estimation of Viscosities of Liquid Alloys", Masazumi HIRAI, ISIJ International, Vol 33, No.2 pag 251-258, 1993.