

| 2. Processos de Revestimento e Tratamentos de Superfície |  |
|--|--|
| <b>GalvInfoNote</b>                                      | <b>Gerenciamento de Banho de Zinco em Linhas de Galvanização Contínua por imersão a quente</b> |
| <b>2.4.1</b>   | Rev1.0ago09  |

## Introdução

Este GalvInfoNote incrementa a Note 2.4 e fornece informações mais detalhadas sobre o gerenciamento da química do banho de zinco e outros parâmetros necessários para fabricar chapas de aço zincadas de alta qualidade em linhas de revestimento contínuas.

## Geral

- Controle da reação de aço-zinco tem um efeito importante na qualidade do revestimento, isto é, aderência de revestimento, conformabilidade, soldabilidade, uniformidade e aparência. Ao gerenciar com sucesso estas características importantes, é também vital que a superfície da tira esteja livre de óxidos e sujeiras ao entrar no banho de zinco.
- Uma superfície de tira limpa, livre de fragmentos de ferro, é também crítico para minimizar a formação de dross.
- Em um banho de zinco sem alumínio, há um alto índice de difusão entre o zinco fundido e qualquer aço imerso, com a camada da liga crescendo muito rapidamente. Este é o caso na galvanização por batelada. Diversas ligas intermetálicas FeZn binárias quebradiças se formam imediatamente, resultando em um revestimento com má aderência caso o material seja posteriormente conformado. É por essa razão que a galvanização por batelada é feita após todo o processo de conformação/fabricação ser finalizado.
- Pequenas quantidades de alumínio adicionadas ao zinco atuam como um inibidor, restringindo grandemente o índice de progressão da reação da liga de zinco-ferro nos primeiros estágios da imersão.
- Quando o alumínio está no nível correto, a reação do zinco com o aço forma instantaneamente uma camada interfacial de liga ternária muito fina (ver Fig 2 na Note 2.4) com uma composição de 45% Al, 35% Fe e ~20% Zn ( $Fe_2Al_5-XZnX$ ). A extensão da reação desta liga ternária (e a quantidade de zinco incorporado a ela) é muito sensível à quantidade de Al em um banho, ao tempo de imersão, e às temperaturas da tira e do banho.
- Durante o tempo de imersão normal em um banho de zinco CGL (entre 2 e 8 segundos, dependendo da velocidade da linha) a liga ternária se mantém estável caso haja Al suficiente presente. Entretanto, uma alta temperatura de zinco e/ou um longo tempo de imersão começará a sobrecarregar e consumir qualquer camada ternária. Obter uma composição ternária com uma baixa porcentagem de zinco é extremamente importante para uma boa aderência do revestimento.
- A escória é um derivado de galvanização por imersão a quente e consiste de partículas contendo ferro que se formam em banho de zinco e que podem diminuir a qualidade do revestimento. As partículas podem ser alumínio-ferro-zinco (dross superior, ou  $\eta-Fe_2Al_5-XZnX$ ) ou zinco-ferro (dross inferior, ou  $\delta-FeZn_7$ ), com o ferro vindo da dissolução da tira e quaisquer finos de ferro na superfície.

## Compreendendo o Alumínio Efetivo ( $Al_{EFF}$ )

- O alumínio total ( $Al_{TOT}$ ) é todo o Al no banho; o Al em solução em zinco e o Al que é parte de todas as fases de dross intermetálica. O  $Al_{TOT}$  é determinado através da análise química de amostras de banhos em bruto.
- O alumínio efetivo ( $Al_{EFF}$ ) é o alumínio dissolvido no zinco fundido e é o fator determinante na formação da microestrutura de revestimento desejada<sup>1</sup>. Isso não inclui o alumínio que é amarrado nas partículas de dross intermetálica, já que não está disponível para reagir com o ferro na tira de aço. Através do uso de programas de computador para fazer os ajustes necessários na temperatura do banho e níveis de Fe, o  $Al_{EFF}$  é medido indiretamente utilizando técnicas como AA, OES, ou ICP.
- O alumínio muda a solubilidade do ferro no zinco fundido:
  - O aumento de Al diminui a quantidade de Fe que o zinco pode suportar sem a precipitação de partículas de dross superiores.
  - O zinco sem Al a 860°F [460°C] pode suportar um excesso de 0,035% de Fe na solução enquanto que com o Al em 0,20% pode suportar apenas cerca de 0,010% Fe na solução (ver Figura 1).

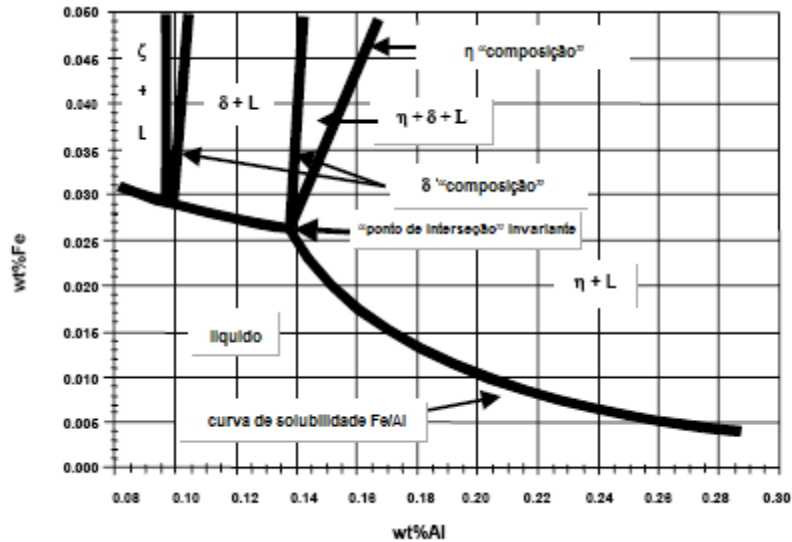


Figura 1 – Diagrama de fase da curva rica em zinco do sistema de Zn-Fe-Al a 860°F [460°C] de acordo com a referência 1

- Ao produzir galvanização (região  $\eta + L$  da Fig 1), a determinação de  $Al_{EFF}$  consiste em esboçar os resultados da análise do banho para Al e Fe em um diagrama de fase que esteja correto para a temperatura do banho no momento da amostra. Uma linha de ligação é então projetada em paralelo à linha de composição intermetálica, conforme mostra a Fig 2. Neste exemplo, o  $Al_{EFF}$  é a intersecção da linha de ligação projetada do ponto de 0,20% Al/0,035% Fe, paralelo à linha de “composição”  $\eta$  (ver Fig 1), onde se cruza com a linha de solubilidade Fe/Al a 0,175% wt% de Al. De novo, isso só está correto para uma dada temperatura (neste caso 860°F [460°C]) pois a curva de solubilidade sobe e desce com a temperatura do banho.

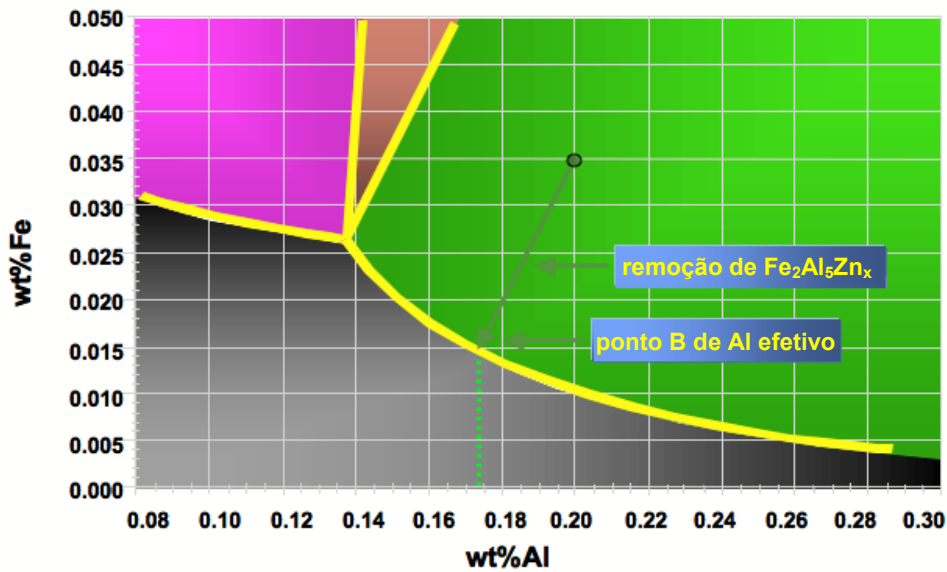


Figura 2 – Determinar o  $Al_{EFF}$  utilizando o diagrama de fase Zn-Fe-Al (Cortesia daXstrata)

- É importante enfatizar que os diagramas de solubilidade variam em função da temperatura, que afeta a determinação do  $Al_{EFF}$ . Para obter resultados de  $Al_{EFF}$  corretos, a amostra da temperatura deve ser conhecida.
- Devido ao efeito da temperatura no  $Al_{EFF}$ , não é prático utilizar curvas de solubilidade múltiplas para sua determinação. Felizmente, os fornecedores de zinco desenvolveram uma ferramenta no computador que

pode determinar o  $Al_{EFF}$  para uma variedade completa de químicas de banho e temperaturas de operação utilizadas pelas empresas de galvanização.

## Operações de Banho de Zinco

- Revestimentos com boa qualidade de superfície e com composição e aparência adequadas exigem uma composição/temperatura de banho estável e um controle efetivo de acúmulo de dross.
- A maioria das linhas CGL atualmente utiliza zinco livre de chumbo, resultando em galvanizados com uma aparência lisa, livre de flores de zinco.

### Composições de Banho

- Alumínio total ( $Al_{TOT}$ ) – normalmente de 0,16 a 0,20% para galvanização e de 0,11 a 0,14% para galvanneal.
- Ferro (Fe) – normalmente de 0,015 a 0,03%.
- Chumbo (Pb) – normalmente zero (0,007% no máx); pode ser de até 0,10% se flor de zinco for desejada.
- Antimônio (Sb) – normalmente zero; pode ser de até 0,10% se flor de zinco for desejada.
- Zinco (Zn) – Equilibrado.

NOTA: A maioria das chapas galvanizadas produzidas no ocidente é livre de flor de zinco, isto é, 0 Pb ou Sb.

### Temperaturas de Banho e Tira

- As temperaturas de banho variam de 855 a 880°F [455 a 470°C] (normalmente 865-870°F [463 a 465°C]).
- A temperatura de entrada da tira vai de 800 a 900°F [425 a 480°C], embora o objetivo seja estar a 5°F [2°C] acima da temperatura do banho no caso de tanques de cerâmica, e não mais do que isso. Isso resulta em calor no banho, excessivo ou suficiente para minimizar a necessidade de operar indutores para manter o zinco na temperatura correta. O banho é mais quiescente quando os indutores não operam.
- Qualquer prática de temperatura que seja empregada, é importante mantê-la de forma constante a fim de evitar a flutuação da temperatura do zinco. A razão para isso é explicada na seção de controle de dross.
- Uma temperatura de entrada alta pode resultar em um crescimento incontrolável na temperatura do banho, além do acúmulo de pó de zinco no snout – ocasionando defeitos na superfície.
- Uma temperatura de entrada muito alta pode resultar também em maior enriquecimento do Al na camada de liga ternária, causando um índice de depleção maior de Al do banho e controle ineficiente de nível geral de Al. Resulta ainda em mais dissolução da tira de aço – ocasionando mais geração de dross.

## Produzindo Galvanizado (GI)

- Níveis de Al efetivos acima de 0,14% produzem revestimentos aderentes. Quando o  $Al_{EFF}$  é abaixo de 0,14%, intermetálicos de FeZn binários podem se formar, que são quebradiços e podem resultar em pouca aderência.
- Com 0,14% de  $Al_{EFF}$ , todo o revestimento de zinco (incluindo a camada de liga ternária) contém cerca de 0,20% de Al. Quanto mais o nível de Al estiver acima de 0,14%, maior será o nível de massa de Al no revestimento. Se o conteúdo de massa de Al do revestimento alcançar níveis acima de 0,30%, problemas de soldabilidade do local podem acontecer.
- Quando o Al no banho estiver no nível adequado (0,14% ou maior), a reação de galvanização forma uma camada de liga ternária fina e interfacial no aço, com uma composição de 45% Al, 35% Fe e 20% Zn ( $Fe_2Al_{5-x}Zn_x$ ).
- Flores de zinco são cristais de zinco ou grãos formados durante a solidificação do revestimento. A diferença na orientação do cristal de flor para flor se manifesta sob a forma de variações na reflexividade. As flores são as mais espessas no centro e as mais finas no limite da granulação, mais ainda em casos de grandes flores de zinco.
- O zinco puro se solidifica na maioria dos substratos de aço com flores de zinco muito pequenas (< 0,5mm de diâmetro), que são pouco discerníveis a olho nu, resultando em uma superfície com reflexo uniforme e liso. Para conseguir flores grandes, a adição de chumbo ou antimônio deve ser feita ao banho de zinco. Estes elementos têm o efeito de reduzir o número de locais de nucleação, e/ou aumentar a velocidade de crescimento do dendrito, permitindo que as flores cresçam ainda maiores antes de tocar as partes vizinhas. Consulte a GalvInfoNote 2.6 para mais informações sobre as flores de zinco.
- O chumbo reduz a tensão da superfície e aumenta a fluidez e a molhabilidade. Ele aumenta a propensão a fissuras em dobras e pode causar corrosão intergranular e falha de adesão. O chumbo aumenta a tendência a curvaturas do revestimento em velocidades de linha baixas e produz uma flor em alto relevo. Em níveis entre 0,10% - 0,15%, as flores de zinco podem ser muito grandes (~ 25 mm diâmetro). A flor pequena, que resulta do zinco livre de chumbo, é muito plana e fácil de ser convertida em extra lisa ao passar pelo processo de laminação e encruamento superficial.

- O antimônio também reduz a tensão da superfície e aumenta a molhabilidade. Sua presença pode resultar em um revestimento quebradiço se o nível de alumínio não for adequado. O antimônio produz uma flor menor que a do chumbo, sendo todos os outros fatores iguais.
- Se a tira estiver muito quente na entrada do banho, isso faz com que o conteúdo do Al no revestimento aumente; se é muito fria, o Al no revestimento irá diminuir. É muito importante controlar a temperatura da tira ao entrar no banho de zinco. Idealmente, a tira deve estar na temperatura do zinco líquido, ou até 5°F [2°C] acima da mesma. Operar dessa forma em linhas com cubas de cerâmica proporciona uma pequena quantidade extra de calor para minimizar a necessidade de indutores para auxiliar a manter o banho quiescente.
- A razão para o comportamento acima é a forte afinidade entre o Al e o Fe, a velocidade da reação, e o efeito que a temperatura tem nesta reação. Em um banho com uma dada temperatura e um dado nível de Al, a mesma quantidade de liga ternária se forma instantaneamente, independentemente da velocidade da tira ou do peso total do revestimento.
- Já que a quantidade de Al extraída do banho pela camada de liga ternária não depende da velocidade da linha e do peso do revestimento, é importante que os operadores conheçam o índice de extração de Al em todos os momentos, pois assim ela pode ser reabastecida novamente. Conforme consta na GalvInfoNote 2.4, a maioria dos produtores de galvanizados, com o auxílio de seus fornecedores de zinco, desenvolveram algoritmos de adição de alumínio para suas cubas de zinco. Esses modelos de prognóstico preveem os níveis de alumínio dependendo da mistura de produtos e estipulam como adicionar zinco contendo alumínio para manter o alumínio do banho na concentração desejada.

### Produzindo Galvanneal (GA)

- O Galvanneal é um revestimento de liga de zinco-ferro feito pelo reaquecimento da tira a temperaturas entre 820°F[438°C] até 935-1050°F [500 a 565°C], e se mantém nessa faixa por cerca de 10 segundos. O zinco ainda está líquido quando a tira entra no forno de galvanneal. O reaquecimento reinicia a reação de difusão de zinco-ferro, quebra a camada de inibição formada enquanto a tira estava no banho de zinco e, após 5-10 segundos, um revestimento cinza escuro fosco é criado. Este revestimento consiste de camadas de liga de zinco-ferro intermetálicas tendo um conteúdo de massa de ferro bruta entre 9 e 12%. Ver Tabela 1 na GalvInfoNote 1.3 para a composição das fases da liga no revestimento galvanneal.
- O nível de Al<sub>EFF</sub> no banho de zinco durante a produção do galvanneal é normalmente de 0,11% a 0,13%. Este nível é mais baixo do que o utilizado para produção de galvanizado a fim de gerar uma camada de inibição que quebra com maior facilidade durante a conversão do revestimento em galvanneal. Níveis mais altos de Al exigiriam mais calor durante a conversão, produzindo revestimentos com um nível de ferro mais alto que seriam suscetíveis à pulverização. Tenha em mente que o nível de Al<sub>EFF</sub> utilizado para fazer o galvanneal não é adequado para produzir galvanizado, uma vez que a camada de liga ternária formada teria uma quantidade de zinco-ferro que poderia levar a escamações do produto durante operações de conformação severas.
- A maioria das linhas que produzem galvanneal utiliza fornos de indução com três ou mais zonas, as quais reaquecem a tira entre 935 e 1050°F [500 e 565°C] em poucos segundos. Fornos de indução, combinados com zonas de encharcamento e resfriamento, proporcionam os meios para se fazer isso de forma controlada, rápida e eficiente, resultando em um revestimento com boa aparência e aderência.
- A reação de galvanneal começa na interface do aço e depende de: tempo, temperatura alcançada na tira, Al<sub>EFF</sub>, temperatura do banho, classificação do aço, peso do revestimento e velocidade da linha. Uma concentração maior de Al<sub>EFF</sub> exige maior temperatura e/ou mais tempo para produzir um revestimento excelente, com um perigo maior de “supercozimento”, o qual pode resultar em pulverização. Caso a temperatura esteja muito baixa, o revestimento não terá uma ligação completa. Se o Al<sub>EFF</sub> for muito baixo (<0,11%), a adesão do revestimento será ruim, novamente devido à pulverização. Uma passagem muito rápida não proporciona tempo de encharcamento adequado. Lembre-se que cada linha de revestimento é diferente e os operadores devem determinar as janelas de excelência de todas as variáveis acima.
- O substrato IF estabilizado se converte em galvanneal mais rapidamente do que substratos com muito pouco carbono ou só com carbono. Dentre os substratos IF, o Ti estabilizado reage mais rápido do que o Ti-Nb estabilizado. Os aços IF refosforizados respondem mais lentamente à reação do galvanneal e devem ser aquecidos a temperaturas mais altas.

### Controle de Dross

- Dross é uma partícula contida no ferro que se forma no banho de revestimento.

- Fontes de ferro são: dissolução de tira, finos de ferro na superfície da tira, rolo de imersão e outros equipamentos submersos.
- Dross é uma partícula muito dura, como areia. Dross superior é um composto de alumínio-ferro e dross inferior é um composto de zinco-ferro. Ambos interferem na qualidade de um bom revestimento.
- Superfície de tira limpa, livre de detritos de ferro, também é importante para minimizar a formação de dross.
- Na interface de aço-zinco, uma ternária intermetálica  $Fe_2 Al_{5-x} Zn_x$  se forma, com uma densidade menor do que o zinco, flutuando e contribuindo para o dross superior. Ela flutua, pois é menos densa que o zinco devido a seu alto conteúdo de Al.
- Já que flutuam, qualquer adição de barras de liga de 10% Al ao banho resulta na maioria do Al se dirigindo diretamente à dross superior, deixando o banho na superfície da tira. Por essa razão, é muito melhor o uso de lingotes de zinco jumbo pré-ligados, ou barras de liga de Al de 5% (que afundam), como meios de adição de Al, uma vez que ele será uniformemente distribuído através de todo o volume do banho.
- Em muitas linhas, robôs são utilizados para escumar a dross superior.
- Intermetálico binário ( $\delta$ -FeZn<sub>7</sub>) também pode ser formado. Ele tem uma densidade maior que a do zinco e afunda para formar dross inferior. Novamente, com uso adequado de lingotes de zinco jumbo pré-ligados para controlar o alumínio, a formação de  $\delta$ -FeZn<sub>7</sub>, e também a dross inferior, podem ser reduzidos.
- O nível de alumínio em um banho, portanto, afeta o tipo de dross formada. Em níveis maiores que 0,14% de  $Al_{EFF}$ , a partícula de dross estável é uma partícula basicamente de alumínio-ferro – menos densa do que o zinco fundido (drosse superior). A partir de 0,14%, quanto mais reduzido o nível de  $Al_{EFF}$  estiver, maior será a quantidade de partículas de drosse estáveis formadas por compostos de zinco-ferro – mais densos que o zinco fundido (drosse inferior). Por essa razão, a drosse inferior pode acumular durante as campanhas de galvanneal.
- Um elemento-chave para minimizar a geração de dross inferior é a estabilidade do banho, com relação tanto ao conteúdo de alumínio quanto à temperatura. Uma queda repentina de temperatura pode causar a precipitação do zinco-ferro da fusão. Além disso, um aumento repentino na porcentagem de alumínio pode gerar excesso de drosse superior. Minimizar os gradientes de Al através da utilização de práticas de alimentação modificadas pode controlar a drosse. Em resumo, não choque o sistema.
- Novamente, para evitar flutuações rápidas de Al, utilize jumbos de zinco pré-ligados, ou barras de liga de 5% de Al, o máximo possível para acrescentar Al no banho, em vez de barras de liga de 10% de Al. Seguir essa prática vem sendo eficaz para minimizar a drosse inferior durante longas produções de galvanneal. Consulte a GalvInfoNote 5.2 para uma faixa de índices de Al disponíveis em lingotes de zinco jumbo.

### Controle de Banho Durante Transições de Produto (GA $\Rightarrow$ GI e GI $\Rightarrow$ GA)

- Este artigo enfatiza que ter operações de banho estáveis é importante para produzir chapas galvanizadas. Entretanto, em linhas de revestimento que produzem tanto chapas GI quanto GA, a estabilidade do banho deve ser interrompida ao fazer a transição de um produto para outro. As transições são um tópico complexo e muito amplo para ser abordado em detalhes aqui. A referência 1 contém informações sobre as melhores práticas de utilização ao fazer essas transições. Em resumo:
  - A transição GA  $\Rightarrow$  GI envolve a adição de grandes quantidades de Al ao banho para que o nível de Al seja aumentado rapidamente.
  - A transição GI  $\Rightarrow$  GA envolve a adição somente de lingotes SHG (livres de Al) ao banho para que o Al diminua através de remoção por parte da tira.

### Medição e Controle das Variáveis de Banho

- Um elemento importante de gerenciamento de banho envolve a medição e controle da química do zinco, a temperatura da tira e do zinco, e o nível do banho.
- Para cada linha, um plano de amostragem deve ser desenvolvido para o metal de banho. Isso envolve:
  - O(s) local(is) onde as amostras é(são) tirada(s)
  - A técnica de amostragem e o tipo de amostra
  - O(s) método(s) para determinar o alumínio total e efetivo
  - A medição de outros elementos (Fe, Pb, Sb, Cd, etc.) no metal de banho
- O nível de  $Al_{EFF}$  no zinco pode ser medido indiretamente por várias técnicas analíticas, incluindo absorção atômica (AA), plasma acoplado por indução (ICP) e espectroscopia de emissão ótica (OES). A leitura direta deve ser corrigida, entretanto, quando se descobrir os valores de Al e Fe medidos por essas técnicas, e a temperatura do banho na hora da amostragem. Ferramentas de computador e softwares estão disponíveis para realizar essa tarefa.

- A determinação de ALTOT normalmente exige uma análise de reação por via úmida, já que o alumínio preso à drossa deve ser dissolvido antes de ser analisado.
- A tira apropriada, sensores de temperatura do zinco e de nível de zinco devem ser parte do equipamento de linha.
- Abaixo são mostrados os fatores importantes que fazem parte de um bom gerenciamento da química do banho de zinco:

## Fatores para Gerenciamento de Banho e Controle Efetivo do Alumínio

### 1. Material

- Química do lingote de zinco
- Química da barra de alumínio/antimônio
- Tira de aço – Química, espessura, largura, aspereza

### 2. Método

- Peso do revestimento
- Tira de aço – velocidade, temperatura
- Temperatura do banho, método de aquecimento da cuba
- Método de amostragem

### 3. Máquina

- Cubas – condição, elementos indutores ou de aquecimento, condição do equipamento
- Ferramenta de amostragem
- Molde de Amostragem

### 4. Homem

- Adições – lingote de zinco, barra de alumínio, barra de antimônio
- Método de remoção de drossa
- Prática e local de amostragem

### 5. Sistema de Medida (exatidão, precisão, resolução e calibração)

- OES, ICP (químicas de banho)
- Termopar da cuba (temperatura de banho)
- Sensores – espessura de tira, peso do revestimento, temperatura de faixa, velocidade de linha

Copyright© 2009 – IZA

Isenção de Responsabilidade:

Artigos, relatórios de pesquisas e dados técnicos são fornecidos apenas para fins informativos. Embora os editores esforcem-se para fornecer informações precisas e atuais, a Associação Internacional de Zinco não abona os resultados das pesquisas e informações relatadas neste comunicado e se isenta de toda e qualquer responsabilidade por danos resultantes da confiança nos resultados relatados ou outras informações contidas neste comunicado, incluindo, mas não limitando a, danos acidentais ou consequentes.

<sup>1</sup>McDermid, J.R., Baril, E., Goodwin, F.E., Galvanizing Bath Management During Galvanizing to Galvanneal and Galvanneal to Galvanize Product Transitions, Proceedings Galvatech '04, pp. 855-869