



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 0813004-3 B1**



**(22) Data do Depósito: 04/06/2008**

**(45) Data de Concessão: 19/03/2019**

---

**(54) Título:** PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE UMA CHAPA DE AÇO GALVANIZADA POR IMERSÃO A QUENTE OU GALVANIZADA POR IMERSÃO A QUENTE E RECOZIDA

**(51) Int.Cl.:** C23C 2/02; C23C 2/06; C23C 2/28.

**(30) Prioridade Unionista:** 29/06/2007 EP 07 290814.8.

**(73) Titular(es):** NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION; ARCELORMITTAL FRANCE.

**(72) Inventor(es):** FLORENCE BERTRAND; JEAN-MICHEL MATAIGNE.

**(86) Pedido PCT:** PCT IB2008001434 de 04/06/2008

**(87) Publicação PCT:** WO 2009/004424 de 08/01/2009

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 29/12/2009

**(57) Resumo:** AÇO SILÍCIO GALVANIZADO OU GALVANIZADO E RECOZIDO A presente invenção refere-se a uma chapa de aço galvanizada por imersão a quente ou galvanizada por imersão a quente e recozida onde a composição da chapa de aço compreende, em peso: 0,01 menor igual a C menor igual a 0,22%, 0,50 menor igual a Mn menor igual a 2,0%, 0,2 menor igual a Si menor igual a 3,0%, 0,005 menor igual a Al menor igual a 2,0%, Mo 1,0%, Cr menor igual a 1,0%, P 0,02%, Ti menor igual a 0,20%, V menor igual a 0,40%, Ni menor igual a 1,0%, Nb menor igual a 0,20%, o saldo da composição sendo ferro e as inevitáveis impurezas resultantes da fusão, e a chapa de aço compreende uma camada de um nitreto interno de pelo menos um tipo de nitreto selecionado entre nitreto de Si, nitreto de Mn, nitreto de Al, nitreto complexo compreendendo Si e Mn, ou Al e Si, ou Al e Mn, ou um nitreto complexo compreendendo Si, Mn e Al, a mencionada chapa de aço não compreendendo nenhuma outra camada de nitreto de ferro.

**“PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE UMA CHAPA DE AÇO GALVANIZADA POR IMERSÃO A QUENTE OU GALVANIZADA POR IMERSÃO A QUENTE E RECOZIDA”**

[001] A presente invenção refere-se a um processo para produção de uma chapa de aço galvanizada por imersão a quente ou galvanizada por imersão a quente e recozida contendo um alto teor de silício.

[002] Antes da entrega para produtores de carros, as chapas de aço são revestidas com um revestimento à base de zinco geralmente executado por galvanização por imersão a quente para aumentar a resistência à corrosão. Após deixar o banho de zinco, chapas de aço galvanizadas são frequentemente submetidas a um recozimento que promove a ligação do revestimento de zinco com o ferro do aço (a assim chamada galvanização e recozimento). Esse tipo de revestimento feito de liga de ferro-zinco oferece uma melhor capacidade de soldagem que um revestimento de zinco.

[003] Para atingir os requisitos de tornar mais leves as estruturas de veículos terrestres motorizados, é conhecido o uso de chapa de aço de alta resistência à tração, tal como, por exemplo, aços TRIP (o termo TRIP significando plasticidade induzida por transformação), que combina resistência mecânica muito alta com a possibilidade de níveis muito altos de deformação. Os aços TRIP têm uma microestrutura compreendendo ferrita, austenita residual e opcionalmente martensita e/ou bainita, que lhes permite alcançar uma resistência à tração de 600 a 1.000 MPa. Esse tipo de aço é amplamente usado para produção de peças que absorvem energia, tais como, por exemplo, peças estruturais e de segurança tais como membros longitudinais e reforços.

[004] A maioria das chapas de aço de alta resistência é obtida adicionando-se uma grande quantidade de silício ao aço. O silício estabiliza a ferrita e melhora o limite de elasticidade  $R_e$  do aço, e no caso da chapa de aço

TRIP, ele também evita que a austenita residual se decomponha para formar carbonetos.

[005] Entretanto, quando uma chapa de aço contém mais de 0,2% em peso de silício, ela é galvanizada com dificuldade, porque óxidos de silício são formados na superfície da chapa de aço durante o recozimento. Esses óxidos de silício mostram uma capacidade de umedecimento pobre na direção do zinco fundido, e deterioram a performance de revestimento da chapa de aço. Para resolver esse problema, é conhecido usar-se aço de alta resistência tendo baixo teor de silício (menos de 0,2% em peso). Entretanto, isto tem uma grande desvantagem: um alto nível de resistência à tração, quer dizer, de cerca de 800 MPa, pode ser alcançado apenas se o teor de carbono for aumentado. Mas isto tem o efeito de diminuir a resistência mecânica dos pontos soldados.

[006] Por outro lado, a velocidade de ligação durante o processo de galvanização e recozimento é fortemente reduzida seja qual for a composição do aço TRIP por causa da oxidação seletiva externa que age como barreira de difusão para o ferro, e a temperatura da galvanização e recozimento tem que ser aumentada. No caso de chapa de aço TRIP, o aumento da temperatura da galvanização e recozimento é prejudicial à preservação do efeito TRIP, por causa da decomposição da austenita residual à alta temperatura. Para preservar o efeito TRIP, uma grande quantidade de molibdênio (mais de 0,15% em peso) tem que ser adicionada ao aço, de forma que a precipitação de carbonetos possa ser atrasada. Entretanto, isso tem um efeito no custo da chapa de aço.

[007] Na verdade, o efeito TRIP é observado quando a chapa de aço TRIP está sendo deformada, à medida que a austenita residual é transformada em martensita sob o efeito da deformação, e a resistência da chapa de aço TRIP aumenta.

[008] O propósito da presente invenção é, portanto, remediar as desvantagens anteriormente mencionadas e propor uma chapa de aço

galvanizada por imersão a quente ou uma chapa de aço galvanizada por imersão a quente e recozida tendo um alto teor de silício (mais de 0,2% em peso), mostrando altas características mecânicas.

[009] Além disso, um outro propósito da invenção é propor um processo para galvanizar por imersão a quente ou galvanizar por imersão a quente e recozer uma chapa de aço tendo um alto teor de silício, que garante uma boa capacidade de umedecimento da superfície da chapa de aço e de porções não revestidas, e assim garante uma boa adesão e uma excelente aparência de superfície do revestimento à base de zinco ou à base de zinco-ferro na chapa de aço.

[0010] Outro propósito da invenção é preservar o efeito TRIP quando a chapa de aço TRIP deve ser galvanizada.

[0011] Com esse propósito, o primeiro objeto da invenção é uma chapa de aço galvanizada por imersão a quente ou galvanizada por imersão a quente e recozida, onde a composição do aço compreende, em peso:

$$0,01 \leq C \leq 0,22\%$$

$$0,50 \leq Mn \leq 2,0\%$$

$$0,2 \leq Si \leq 3,0\%$$

$$0,005 \leq Al \leq 2,0\%$$

$$Mo < 1,0\%$$

$$Cr \leq 1,0\%$$

$$P < 0,02\%$$

$$Ti \leq 0,20\%$$

$$V \leq 0,40\%$$

$$Ni \leq 1,0\%$$

$$Nb \leq 0,20\%$$

o saldo da composição sendo ferro e as inevitáveis impurezas resultantes da fusão, e onde a mencionada chapa de aço compreende uma camada de um

nitreto interno de pelo menos um tipo de nitreto selecionado do grupo consistindo em nitreto de Si, nitreto de Mn, nitreto de Al, nitreto complexo compreendendo Si e Mn, nitreto complexo compreendendo Si e Al, nitreto complexo compreendendo Mn e Al, e nitreto complexo compreendendo Si, Mn e Al.

[0012] O segundo objeto da invenção é um processo para produção dessa chapa de aço galvanizada por imersão a quente ou galvanizada por imersão a quente e recozida, compreendendo as etapas consistindo em:

a) submeter uma chapa de aço, tendo a composição acima, a um recozimento em um forno para formar uma chapa de aço recozida, o mencionado forno compreendendo:

- uma primeira zona de aquecimento onde a mencionada chapa de aço é preaquecida da temperatura ambiente até uma temperatura de aquecimento T1, em uma atmosfera de não nitruração tendo um Ponto de Condensação menor que  $-30^{\circ}\text{C}$ ,

- uma segunda zona de aquecimento onde a mencionada chapa de aço preaquecida é aquecida da mencionada temperatura de aquecimento T1 até uma temperatura de aquecimento T2 em uma atmosfera de nitruração tendo um Ponto de Condensação entre  $-30$  e  $-10^{\circ}\text{C}$ ,

- uma terceira zona de aquecimento onde a mencionada chapa de aço preaquecida é também aquecida da mencionada temperatura de aquecimento T2 até uma temperatura de enxágue T3 em uma atmosfera de não nitruração tendo um Ponto de Condensação menor que  $-30^{\circ}\text{C}$ ,

- uma zona de enxágue onde a mencionada chapa de aço aquecida é enxaguada à mencionada temperatura de enxágue T3 por um tempo t3, em uma atmosfera de não nitruração tendo um Ponto de Condensação menor que  $-30^{\circ}\text{C}$ , e

- uma zona de resfriamento onde a mencionada chapa de aço é resfriada da temperatura de enxágue T3 até uma temperatura T4, em uma

atmosfera de não nitruração tendo um Ponto de Condensação de menos de - 30°C,

b) galvanizar por imersão a quente a mencionada chapa de aço recozida para formar uma chapa de aço revestida à base de zinco, e

c) opcionalmente submeter a mencionada chapa de aço revestida à base de zinco a um tratamento da liga metálica para formar uma chapa de aço galvanizada e recozida.

[0013] Para obter a chapa de aço galvanizada por imersão a quente ou galvanizada por imersão a quente e recozida conforme a invenção é fornecida uma chapa de aço compreendendo os elementos a seguir.

[0014] Carbono com um teor entre 0,01 e 0,22% em peso. Esse elemento é essencial para a obtenção de boas propriedades mecânicas, mas ele não deve estar presente em uma quantidade muito grande, para não romper a capacidade de soldagem. Para promover a capacidade de endurecimento e obter um limite de elasticidade suficiente  $R_e$ , e também formar austenita residual estabilizada, o teor de carbono não deve ser menor que 0,01% em peso. Uma transformação em bainita ocorre da estrutura austenítica formada à alta temperatura, e são formadas lâminas de ferrita/bainita. Devido à solubilidade muito baixa do carbono na ferrita comparado com a austenita, o carbono da austenita é rejeitado entre as lâminas. Devido ao silício e ao manganês, há muito pouca precipitação de carbonetos. Assim, a austenita interlamelar é progressivamente enriquecida com carbono sem quaisquer carbonetos serem precipitados. Esse enriquecimento é tal que a austenita é estabilizada, quer dizer, a transformação martensítica dessa austenita não ocorre no resfriamento até a temperatura ambiente.

[0015] Manganês com um teor entre 0,50 e 2,0% em peso. O manganês promove a capacidade de endurecimento, tornando possível alcançar um alto limite de elasticidade  $R_e$ . O manganês promove a formação de austenita,

contribui para a redução da temperatura de início da transformação martensítica  $M_s$  e para estabilizar a austenita. Entretanto, é necessário evitar que o aço tenha um teor de manganês muito alto para evitar a segregação, o que pode ser demonstrado durante o tratamento térmico da chapa de aço. Além disso, uma adição excessiva de manganês provoca a formação de uma camada interna espessa de óxido de manganês que provoca fragilidade, e a adesão do revestimento à base de zinco não será suficiente.

[0016] Silício com um teor entre 0,2 e 3,0% em peso. O silício melhora o limite de elasticidade  $R_e$  do aço. Esse elemento estabiliza a ferrita e a austenita residual à temperatura ambiente. O silício inibe a precipitação de cementita no resfriamento a partir da austenita, retardando consideravelmente o crescimento de carbonetos. Isto deriva do fato de que a solubilidade do silício na cementita é muito baixa e do fato de que o silício aumenta a atividade do carbono na austenita. Assim, qualquer núcleo de cementita que se forme será circundado por uma região austenítica rica em silício, e rejeitada para a interface precipitado-matriz. Essa austenita enriquecida com silício é também mais rica em carbono, e o crescimento da cementita é tornado mais lento devido à difusão reduzida resultante do reduzido gradiente de atividade do carbono entre a cementita e a região austenítica vizinha. Essa adição de silício, portanto, contribui para estabilizar uma quantidade de austenita residual suficiente para obter um efeito TRIP. Durante a etapa de recozimento, para melhorar a capacidade de umedecimento da chapa de aço, nitretos internos de silício e nitretos complexos compreendendo silício, alumínio e manganês são formados e dispersados sob a superfície da chapa. Entretanto, uma adição excessiva de silício induz uma indesejável oxidação seletiva externa durante o enxágue, o que prejudica a capacidade de umedecimento e a cinética da galvanização e recozimento.

[0017] Alumínio com um teor entre 0,005 e 2,0% em peso. Como o silício, o alumínio estabiliza a ferrita e aumenta a formação de ferrita à medida

que a chapa de aço resfria. Ele não é muito solúvel na cementita e pode ser usado sob esse aspecto para evitar a precipitação de cementita quando se mantém o aço a uma temperatura de transformação bainítica e para estabilizar a austenita residual. Uma quantidade mínima de alumínio é necessária para desoxidar o aço.

[0018] Molibdênio com um teor de menos de 1,0. O molibdênio favorece a formação de martensita e aumenta a resistência à corrosão. Entretanto, um excesso de molibdênio pode promover o fenômeno de fraturas a frio nas zonas de soldagem e reduzir a tenacidade da chapa. Quando se deseja uma chapa de aço galvanizada por imersão a quente e recozida, o processo convencional requer a adição de Mo para evitar a precipitação de carbonetos durante o reaquecimento após a galvanização. Aqui, graças à nitruração interna do silício, alumínio e manganês, o tratamento da liga metálica da chapa de aço galvanizada pode ser executado a uma temperatura menor que aquela da chapa de aço galvanizada convencional não compreendendo nenhum nitreto interno. Conseqüentemente, o teor de molibdênio pode ser reduzido e ser menor que 0,01% em peso, porque ele não é necessário para atrasar a transformação bainítica como é o caso durante o tratamento da liga metálica da chapa de aço galvanizada convencional.

[0019] Cromo com um teor que não exceda 1,0% em peso. O teor de cromo deve ser limitado para evitar problemas de aparência na superfície quando se galvaniza a chapa.

[0020] Fósforo com um teor não excedendo 0,02% em peso, e preferivelmente não excedendo 0,015% em peso. O fósforo em combinação com o silício aumenta a estabilidade da austenita residual pela supressão da precipitação de carbonetos.

[0021] Titânio com um teor não excedendo 0,20% em peso. O titânio melhora o limite de elasticidade  $R_e$ , entretanto seu teor deve ser limitado a 0,20% em peso para evitar a degradação da tenacidade.

[0022] Vanádio com um teor não excedendo 0,40% em peso. O vanádio melhora o limite de elasticidade  $R_e$  pelo refino do grão, e melhora a capacidade de soldagem do aço. Entretanto, acima de 0,40% em peso, a tenacidade do aço é degradada e há o risco de fraturas aparecerem nas zonas de soldagem.

[0023] Níquel com um teor não excedendo 1,0% em peso. O níquel aumenta o limite de elasticidade  $R_e$ . Seu teor é geralmente limitado a 1,0% em peso devido ao seu alto custo.

[0024] Nióbio com um teor não excedendo 0,20% em peso. O Nióbio promove a precipitação de carbonitreto, aumentando assim o limite de elasticidade  $R_e$ . Entretanto, acima de 0,20% em peso, a capacidade de soldagem e a capacidade de conformação a quente são degradadas.

[0025] O saldo da composição consiste em ferro e outros elementos que geralmente se espera que sejam encontrados e impurezas resultantes da fusão do aço, em proporções que não têm influência nas propriedades desejadas.

[0026] A chapa de aço é inicialmente submetida a um recozimento para formar uma chapa de aço recozida, antes de ser galvanizada por imersão a quente em um banho de zinco fundido e opcionalmente tratado termicamente para formar uma chapa de aço galvanizada e recozida.

[0027] O mencionado recozimento é executado em um forno compreendendo uma primeira zona de aquecimento, uma segunda zona de aquecimento, uma terceira zona de aquecimento e uma zona de enxágue seguida por uma zona de resfriamento.

[0028] A chapa de aço é preaquecida na primeira zona de aquecimento, da temperatura ambiente até uma temperatura de aquecimento T1, em uma atmosfera de não nitruração tendo um ponto de condensação de menos de -30°C, para formar uma chapa de aço preaquecida.

[0029] Durante o primeiro aquecimento da chapa de aço, é essencial limitar-se o Ponto de Condensação para evitar a oxidação do ferro na superfície do aço, que prejudicaria a capacidade de umedecimento.

[0030] A temperatura de aquecimento T1 está preferivelmente entre 450 e 550°C. Isso é porque quando a temperatura está abaixo de 450°C, a reação da oxidação seletiva de Si, Mn e Al não é possível. Na verdade, essa reação é um mecanismo de difusão controlada, e é ativada termicamente. Além disso, quando a temperatura da chapa de aço é de mais de 550°C durante a primeira etapa de aquecimento, porque silício, manganês e alumínio são mais oxidáveis que o ferro, uma camada externa fina de Si e/ou Al e/ou Mn é formada na superfície da chapa de aço. Essa camada externa de óxido prejudica a capacidade de umedecimento da chapa de aço.

[0031] Essa chapa de aço preaquecida é então aquecida em uma segunda zona de aquecimento, da mencionada temperatura de aquecimento T1 até a temperatura de aquecimento T2, para formar uma chapa de aço aquecida. A mencionada etapa de aquecimento é executada em uma atmosfera de nitruração tendo um Ponto de Condensação entre -30 e -10°C, cujo efeito é inibir a oxidação superficial de silício, alumínio e manganês na redução de silício, alumínio e manganês livres na superfície da chapa de aço, pela precipitação de uma camada interna de nitreto de pelo menos um tipo de nitreto selecionado do grupo consistindo em nitreto de silício, nitreto de manganês, nitreto de alumínio, nitreto complexo compreendendo silício e manganês, nitreto complexo compreendendo silício e alumínio, nitreto complexo compreendendo manganês e alumínio, e nitreto complexo compreendendo silício, manganês e alumínio.

Tem que ser notado que, sob essas condições, nenhuma outra camada externa de nitreto de ferro é formada na superfície da mencionada chapa de aço aquecida. Assim, a capacidade de soldagem da mencionada chapa de aço não é prejudicada.

[0032] Na segunda zona de aquecimento, é essencial que o Ponto de Condensação seja de não menos que  $-30^{\circ}\text{C}$ . Isto é porque a oxidação superficial de silício, de manganês e de alumínio não é evitada, e a capacidade de soldagem é prejudicada. Entretanto, se o Ponto de Condensação for de mais de  $-10^{\circ}\text{C}$ , a absorção do oxigênio na superfície do aço se torna muito intensa evitando a absorção de nitrogênio necessária.

[0033] A atmosfera de nitruração na mencionada segunda zona de aquecimento pode compreender 3 a 10% em volume de amônia ( $\text{NH}_3$ ), 3 a 10% em volume de hidrogênio, o saldo da composição sendo nitrogênio e as inevitáveis impurezas. Se o teor for menor que 3% em volume de amônia, a camada interna de nitreto não é suficientemente grossa para melhorar a capacidade de umedecimento, enquanto um excesso de amônia leva à formação de uma camada espessa, e as características mecânicas do aço são prejudicadas.

[0034] Durante a segunda etapa de aquecimento, a dissociação da amônia na superfície do aço permite a criação de um fluxo de nitrogênio que penetra na chapa de aço. Esse fluxo de nitrogênio leva à nitruração interna de silício, alumínio e manganês, e evita a oxidação externa de silício alumínio e manganês.

[0035] A temperatura de aquecimento T2 está preferivelmente entre 480 e  $720^{\circ}\text{C}$ .

[0036] A chapa de aço aquecida é então também aquecida na terceira zona de aquecimento até uma temperatura de enxágue T3, enxaguada na zona de enxágue à mencionada temperatura de enxágue T3 por um tempo

t3, e é subsequentemente resfriada da temperatura de enxágue T3 até uma temperatura T4.

[0037] A atmosfera na terceira zona de aquecimento, na zona de enxágue e na zona de resfriamento é uma atmosfera cujo Ponto de Condensação é menor que  $-30^{\circ}\text{C}$ , de modo que a oxidação da chapa de aço é evitada, assim a capacidade de soldagem não é prejudicada.

[0038] A atmosfera nas primeira e terceira zonas de aquecimento, na zona de enxágue e na zona de resfriamento é uma atmosfera de não nitruração que pode compreender de 3 a 10% em volume de hidrogênio, o saldo da composição sendo nitrogênio, e as inevitáveis impurezas.

[0039] Na verdade, com um recozimento de nitruração completa, quer dizer, se a atmosfera na primeira zona de aquecimento, na segunda zona de aquecimento, na terceira zona de aquecimento, na zona de enxágue, e na zona de resfriamento for uma atmosfera de nitruração, uma camada externa de nitreto de ferro de cerca de  $10\ \mu\text{m}$  é formada na camada interna de nitreto. Assim, a capacidade de umedecimento, as características mecânicas e a capacidade de conformação da chapa de aço serão prejudicadas.

[0040] Para se obter uma chapa de aço galvanizada por imersão a quente ou galvanizada por imersão a quente e recozida tendo uma microestrutura TRIP compreendendo ferrita, austenita residual, e opcionalmente martensita e/ou bainita, a mencionada temperatura de enxágue T3 está preferivelmente entre  $720$  e  $850^{\circ}\text{C}$ , e o tempo t3 está preferivelmente entre 20 e 180s. Assim, a temperatura de aquecimento T2 está entre T1 e T3.

[0041] Quando a chapa de aço está à temperatura T3, uma estrutura de fase dupla composta de ferrita e austenita é formada. Quando T3 está acima de  $850^{\circ}\text{C}$ , a razão de volume da austenita cresce demais, e ocorre a oxidação seletiva externa da superfície do aço. Mas quando T3 está abaixo de

720°C, o tempo necessário para formar uma razão de volume suficiente de austenita é muito grande.

[0042] Sob essas condições, o mencionado nitreto interno é preferivelmente formado a uma profundidade entre 2,0 e 12,0 µm a partir da superfície da chapa de aço.

[0043] Se o tempo  $t_3$  for menor que 180 s, os grãos de austenita embrutecem e o limite de elasticidade  $R_e$  do aço após a conformação será limitado. Além disso, a capacidade de endurecimento do aço é reduzida e a oxidação seletiva externa na superfície da chapa de aço pode ocorrer. Entretanto, se a chapa de aço for enxaguada por um tempo  $t_3$  menor que 20 s, a proporção de austenita formada será insuficiente e uma austenita residual suficiente e opcionalmente martensita e/ou bainita não se formarão durante o esfriamento.

[0044] A chapa de aço aquecida é resfriada a uma temperatura  $T_4$  próxima da temperatura do banho de zinco fundido, para evitar o resfriamento ou o reaquecimento do mencionado banho.  $T_4$  está, portanto, entre 460 e 510°C. Portanto, um revestimento à base de zinco tendo uma estrutura homogênea pode ser obtido.

[0045] Quando a chapa de aço é resfriada, ela é imersa a quente no banho de zinco fundido cuja temperatura está entre 450 e 500°C.

[0046] Quando uma chapa de aço galvanizada por imersão a quente é necessária, o teor de molibdênio na chapa de aço pode ser de mais de 0,01% em peso (mas sempre limitado a 1,0% em peso), e o banho de zinco fundido contém preferivelmente 0,14 a 0,3% em peso de alumínio, o saldo sendo zinco e as inevitáveis impurezas. O alumínio é adicionado ao banho para inibir a formação de ligas interfaciais de ferro e zinco que são frágeis e assim não podem ser conformadas.

[0047] Quando a tira é submersa em um banho de zinco, uma camada fina de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  (espessura menor que  $0,2 \mu\text{m}$ ) é formada na interface entre o aço e o zinco. Essa camada garante uma boa adesão de zinco ao aço, e pode ser conformada devido à sua espessura muito fina. Entretanto, se o teor de alumínio for maior que 0,3% em peso, a aparência da superfície do revestimento seco é prejudicada por causa de um crescimento muito intenso do óxido de alumínio na superfície do zinco líquido.

[0048] Quando sai do banho, a chapa de aço é seca pela projeção de um gás para ajustar a espessura do revestimento à base de zinco. Essa espessura, que está geralmente entre 3 e  $20 \mu\text{m}$ , é determinada de acordo com a necessária resistência à corrosão.

[0049] Quando é necessária uma chapa galvanizada por imersão a quente e recozida, o teor de molibdênio na chapa de aço é preferivelmente de menos de 0,01% em peso, e o banho de zinco fundido preferivelmente contém 0,08 a 0,135% em peso de alumínio dissolvido, o saldo sendo zinco e as inevitáveis impurezas. O alumínio é adicionado ao banho para desoxidar o zinco fundido, e para tornar mais fácil controlar a espessura do revestimento à base de zinco. Nessa condição, a precipitação da fase delta ( $\text{FeZn}_7$ ) é induzida ao longo da interface entre o aço e o zinco.

[0050] Quando sai do banho, a chapa de aço é seca pela projeção de um gás, para ajustar a espessura do revestimento à base de zinco. Essa espessura, que está geralmente entre 3 e  $10 \mu\text{m}$ , é determinada de acordo com a necessária resistência à corrosão. A mencionada chapa de aço revestida à base de zinco é finalmente tratada termicamente de forma que seja obtido um revestimento feito de uma liga de zinco-ferro, pela difusão do ferro do aço para o zinco do revestimento.

[0051] O tratamento da liga metálica pode ser executado mantendo-se a mencionada chapa de aço a uma temperatura T5 entre 460 e

510°C por um tempo de enxágue t5 entre 10 e 30 s. Graças à ausência de oxidação seletiva externa de silício, alumínio e manganês, essa temperatura T5 é menor que as temperaturas de ligação convencionais. Por aquela razão, não são necessárias grandes quantidades de molibdênio para o aço, e o teor de molibdênio no aço pode ser limitado a menos de 0,01% em peso. Se a temperatura T5 for menor que 460°C, a ligação de ferro e zinco não é possível. Se a temperatura T5 estiver acima de 510°C, torna-se difícil formar austenita estável, devido à indesejável precipitação de carbonetos, e o efeito TRIP não pode ser obtido. O tempo t5 é ajustado de forma que o teor médio de ferro na liga esteja entre 8 e 12% em peso, que é um bom compromisso para melhorar a capacidade de soldagem do revestimento e limitar a pulverização durante a conformação.

[0052] A invenção será ilustrada agora por exemplos dados em forma de indicação não limitativa e em relação às figuras 1, 2 e 3.

[0053] Uma primeira tentativa foi executada usando-se amostras (A a E) vindas de uma chapa com 0,8 mm de espessura produzida de um aço cuja composição é dada na Tabela I. O recozimento da chapa de aço é executado em um forno de tubos irradiadores compreendendo uma primeira zona de aquecimento, uma segunda zona de aquecimento, uma terceira zona de aquecimento, uma zona de enxágue seguida de uma zona de resfriamento.

[0054] Tabela I: composição química da chapa de aço de acordo com a invenção, em % em peso, o saldo da composição sendo ferro e as inevitáveis impurezas (amostras A a E).

Tabela I

C	Mn	Si	Al	Mo	Cr	P	Ti	V	Ni	Nb
0,20	1,73	1,73	0,01	0,005	0,02	0,01	0,005	0,005	0,01	0,005

[0055] A capacidade de umedecimento e a aderência de uma amostra A recozida de acordo com a invenção são inicialmente comparadas à

capacidade de umedecimento e a aderência da amostra B convencionalmente recozida e galvanizada por imersão a quente. Uma comparação é também executada com as amostras C, D e E que foram recozidas com um recozimento compreendendo pelo menos uma etapa executada sob atmosfera de nitruração mas com condições diferentes da invenção. Os resultados estão mostrados na Tabela II.

[0056] 1 - Produção de chapas de aço recozidas por imersão a quente de acordo com a invenção.

[0057] A amostra A é aquecida da temperatura ambiente ( $T = 2^{\circ}\text{C}$ ) até  $500^{\circ}\text{C}$ , na primeira zona de aquecimento onde a atmosfera tem um Ponto de Condensação de  $-40^{\circ}\text{C}$ . A atmosfera na mencionada primeira zona de aquecimento compreende 5% em volume de hidrogênio, o saldo sendo nitrogênio e as inevitáveis impurezas.

[0058] Então a amostra A é aquecida de  $500^{\circ}\text{C}$  até  $700^{\circ}\text{C}$ , na segunda zona de aquecimento onde a atmosfera tem um Ponto de Condensação de  $-20^{\circ}\text{C}$ . A atmosfera na mencionada segunda zona de aquecimento é uma atmosfera de nitruração e compreende 8% em volume de amônia, 5% em volume de hidrogênio, o saldo sendo nitrogênio e as inevitáveis impurezas.

[0059] Finalmente a amostra A é também aquecida de  $700^{\circ}\text{C}$  até  $800^{\circ}\text{C}$  na terceira zona de aquecimento, e enxaguada a  $800^{\circ}\text{C}$  por 50 s na zona de enxágue, e então resfriada até  $460^{\circ}\text{C}$  na zona de resfriamento. A atmosfera na terceira zona de aquecimento, na zona de enxágue e na zona de resfriamento tem um Ponto de Condensação de  $-40^{\circ}\text{C}$ , e compreende 5% em volume de hidrogênio, o saldo sendo nitrogênio e as inevitáveis impurezas.

[0060] 2 - Produção de uma chapa de aço recozida convencional.

[0061] A amostra B é recozida convencionalmente em uma atmosfera de não nitruração. Ela é aquecida da temperatura ambiente ( $T = 2^{\circ}\text{C}$ )

até 800°C, nas primeira, segunda e terceira zonas de aquecimento onde a atmosfera tem um Ponto de Condensação de -40°C.

[0062] Então a amostra B é enxaguada a 800°C por 50 s na zona de enxágue, e então resfriada até 460°C na zona de resfriamento. A atmosfera nas zonas de enxágue e de resfriamento tem um Ponto de Condensação de -40°C.

[0063] A atmosfera nas mencionadas primeira zona de aquecimento, segunda zona de aquecimento, terceira zona de aquecimento, zona de enxágue e zona de resfriamento compreende 5% em volume de hidrogênio, o saldo sendo nitrogênio e as inevitáveis impurezas.

[0064] 3 - Produção de chapas de aço recozidas onde o recozimento compreende pelo menos uma etapa executada sob atmosfera de nitruração.

[0065] A amostra C é aquecida da temperatura ambiente ( $T = 20^{\circ}\text{C}$ ) até 500°C, na primeira zona de aquecimento onde a atmosfera tem um Ponto de Condensação de -40°C. A atmosfera na mencionada primeira zona de aquecimento compreende 5% em volume de hidrogênio, o saldo sendo nitrogênio e as inevitáveis impurezas.

[0066] Então a amostra C é aquecida de 500 até 600°C, na segunda zona de aquecimento onde a atmosfera tem um Ponto de Condensação de -20°C. A atmosfera na segunda zona de aquecimento é uma atmosfera de nitruração e compreende 8% em volume de amônia, 5% em volume de hidrogênio, o saldo sendo nitrogênio e as inevitáveis impurezas.

[0067] Finalmente a amostra C é aquecida de 600°C até 800°C na terceira zona de aquecimento, e enxaguada a 800°C por 50 s na zona de enxágue, e é resfriada até 460°C na zona de resfriamento. A atmosfera na terceira zona de aquecimento, na zona de enxágue e na zona de resfriamento

têm um Ponto de Condensação de  $-40^{\circ}\text{C}$ , e compreende 5% em volume de hidrogênio, o saldo sendo nitrogênio e as inevitáveis impurezas.

[0068] A amostra D é aquecida da temperatura ambiente ( $T = 20^{\circ}\text{C}$ ) até  $600^{\circ}\text{C}$ , na primeira zona de aquecimento onde a atmosfera tem um Ponto de Condensação de  $-40^{\circ}\text{C}$ . A atmosfera na mencionada primeira zona de aquecimento compreende 5% em volume de hidrogênio, o saldo sendo nitrogênio e as inevitáveis impurezas.

[0069] Então a amostra D é aquecida de 600 até  $700^{\circ}\text{C}$ , na segunda zona de aquecimento onde a atmosfera tem um Ponto de Condensação de  $-20^{\circ}\text{C}$ . A atmosfera na mencionada segunda zona de aquecimento é uma atmosfera de nitruração e compreende 8% em volume de amônia, 5% em volume de hidrogênio, o saldo sendo nitrogênio e as inevitáveis impurezas.

[0070] Finalmente, a amostra D é também aquecida de 700 a  $800^{\circ}\text{C}$  na terceira zona de aquecimento, e enxaguada a  $800^{\circ}\text{C}$  por 50 s na zona de enxágue, e é resfriada até  $460^{\circ}\text{C}$  na zona de resfriamento. A atmosfera na terceira zona de aquecimento, na zona de enxágue e na zona de resfriamento tem um Ponto de Condensação de  $-40^{\circ}\text{C}$ , e compreende 5% em volume de hidrogênio e o saldo sendo nitrogênio e as inevitáveis impurezas.

[0071] A amostra E é aquecida da temperatura ambiente ( $T = 20^{\circ}\text{C}$ ) até  $800^{\circ}\text{C}$ , nas primeira, segunda e terceira zonas de aquecimento, enxaguada a  $800^{\circ}\text{C}$  por 50 s na zona de enxágue, e então resfriada até  $460^{\circ}\text{C}$  na zona de resfriamento. A atmosfera nas mencionadas primeira zona de aquecimento, segunda zona de aquecimento, terceira zona de aquecimento, zona de enxágue e zona de resfriamento tem um Ponto de Condensação de  $-20^{\circ}\text{C}$ . É uma atmosfera de nitruração compreendendo 8% em volume de amônia, 5% em volume de hidrogênio, o saldo sendo nitrogênio e as inevitáveis impurezas.

[0072] Após o resfriamento, as amostras A, B, C, D e E são galvanizadas por imersão a quente em um banho de zinco compreendendo

0,12% em peso de alumínio, o saldo sendo zinco e as inevitáveis impurezas. A temperatura do mencionado banho é 460°C. Após secar com nitrogênio e resfriar o revestimento de zinco, a espessura do revestimento de zinco é 7 µm.

[0073] A Figura 1 é uma fotografia das amostras A, C, D e E que foram galvanizadas por imersão a quente. A linha pontilhada representa o nível do banho. O revestimento à base de zinco está representado abaixo dessa linha.

Tabela II

	Capacidade de soldagem	Aderência	Aspecto da Superfície
Amostra A*	Boa	Boa	Bom
Amostra B**	Ruim	Ruim	Ruim
Amostra C	Ruim	Ruim	Ruim
Amostra D	Média	Média	Médio
Amostra E	Média	Média	Médio

\* De acordo com a invenção

\*\* De acordo o processo convencional.

[0074] A Figura 2 representa a microfotografia de uma vista seccional da amostra A recozida de acordo com a invenção, onde pode ser visto que a chapa de aço compreende uma camada interna de nitreto tendo uma espessura de 13 µm.

[0075] A Figura 3 representa uma microfotografia de uma vista seccional da amostra E recozida em uma atmosfera de nitruração, onde pode ser visto que a chapa de aço compreende uma camada interna de nitreto tendo uma espessura de 8 µm e também uma camada externa de nitreto de ferro tendo uma espessura de 8 µm.

[0076] A amostra A, que foi galvanizada por imersão a quente, é então submetida a um tratamento de ligação pelo seu aquecimento até 480°C, e pela manutenção a esta temperatura por 19 s. Os inventores verificaram que a

microestrutura TRIP da chapa de aço galvanizada por imersão a quente e recozida obtida de acordo com a invenção não foi perdida por esse tratamento da liga metálica.

[0077] Para se obter a ligação do revestimento à base de zinco da amostra B, é necessário aquecê-lo até 540°C, e mantê-lo a essa temperatura por 20 s. Com tal tratamento, os inventores verificaram que a precipitação de carbonetos ocorre, a austenita residual não é mais mantida durante o resfriamento até a temperatura ambiente e que o efeito TRIP desapareceu.

**REIVINDICAÇÕES**

1. PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE UMA CHAPA DE AÇO GALVANIZADA POR IMERSÃO A QUENTE OU GALVANIZADA POR IMERSÃO A QUENTE E RECOZIDA, compreendendo as etapas consistindo em:

a) fornecer uma chapa de aço com uma composição compreendendo, em peso:

$$0,01 \leq C \leq 0,22\%$$

$$0,50 \leq Mn \leq 2,0\%$$

$$0,2 \leq Si \leq 3,0\%$$

$$0,005 \leq Al \leq 2,0\%$$

$$Mo < 1,0\%$$

$$Cr \leq 1,0\%$$

$$P < 0,02\%$$

$$Ti \leq 0,20\%$$

$$V \leq 0,40\%$$

$$Ni \leq 1,0\%$$

$$Nb \leq 0,20\%,$$

o saldo da composição sendo ferro e as inevitáveis impurezas resultantes da fusão, caracterizado pelo fato de que o processo compreende adicionalmente as etapas consistindo em:

b) submeter a chapa de aço a um recozimento em um forno para formar uma chapa de aço recozida, o forno compreendendo:

- uma primeira zona de aquecimento em que a chapa de aço é preaquecida da temperatura ambiente até uma temperatura de aquecimento T1, em uma atmosfera de não nitruração tendo um ponto de condensação de menos de -30°C,

- uma segunda zona de aquecimento em que a chapa de aço preaquecida é aquecida da temperatura de aquecimento T1 até uma

temperatura de aquecimento T2, em uma atmosfera de nitruração tendo um ponto de condensação entre -30 e -10°C,

- uma terceira zona de aquecimento em que a chapa preaquecida é também aquecida da temperatura de aquecimento T2 até uma temperatura de enxágue T3, em uma atmosfera de não nitruração tendo num ponto de condensação de menos de -30°C,

- uma zona de enxágue em que a chapa de aço aquecida é enxaguada à temperatura de enxágue T3 por um tempo t3, em uma atmosfera de não nitruração tendo um ponto de condensação de menos de -30°C, e

- uma zona de resfriamento em que a chapa de aço é resfriada da temperatura de enxágue T3 até uma temperatura T4, em uma atmosfera de não nitruração tendo um ponto de condensação de menos de -30°C,

c) galvanizar por imersão a quente a chapa de aço para formar uma chapa de aço revestida à base de zinco, e

d) opcionalmente submeter a chapa de aço revestida à base de zinco a um tratamento da liga metálica para formar uma chapa de aço galvanizada e recozida.

2. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a atmosfera de nitruração na segunda zona de aquecimento compreende, em volume, 3 a 10% de amônia, 3 a 10% de hidrogênio, o saldo da composição sendo nitrogênio e as inevitáveis impurezas.

3. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, caracterizado pelo fato de que a temperatura de aquecimento T1 está entre 450 e 550°C.

4. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a temperatura de aquecimento T2 está entre 480 e 720°C.

5. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a temperatura de enxágue T3 está entre 720 e 850°C.

6. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o tempo t3 está entre 20 e 180 s.

7. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que a atmosfera de não nitruração na primeira zona de aquecimento, na terceira zona de aquecimento, na zona de enxágue e na zona de resfriamento compreende 3 a 10% em volume de hidrogênio, o saldo da composição sendo nitrogênio, e as inevitáveis impurezas.

8. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que a temperatura T4 está entre 460 e 510°C.

9. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que quando uma chapa de aço galvanizada por imersão a quente é necessária, a galvanização por imersão a quente é executada pela imersão a quente da mencionada chapa de aço reduzida em um banho fundido compreendendo de 0,14 a 0,3% em peso de alumínio, o saldo sendo zinco e as inevitáveis impurezas.

10. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que, quando uma chapa galvanizada por imersão a quente é necessária, a galvanização por imersão a quente é executada pela imersão da chapa de aço reduzida em um banho fundido compreendendo de 0,08 a 0,135% em peso de alumínio, o saldo sendo zinco e as inevitáveis impurezas.

11. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o teor de molibdênio da chapa de aço é de menos 0,01% em peso.

12. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 10 a 11, caracterizado pelo fato de que o tratamento da liga metálica é executado pelo aquecimento da chapa de aço revestida à base de zinco a uma temperatura T5 entre 460 e 510°C por um tempo de enxágue t5 entre 10 e 30 s.

13. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 12, caracterizado pelo fato de que a temperatura do banho fundido está entre 450 e 500°C.

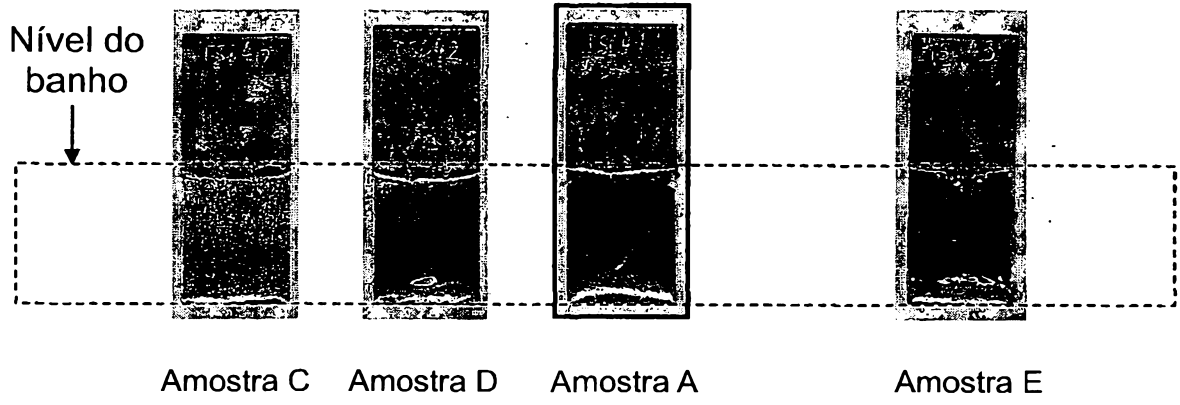


FIG. 1

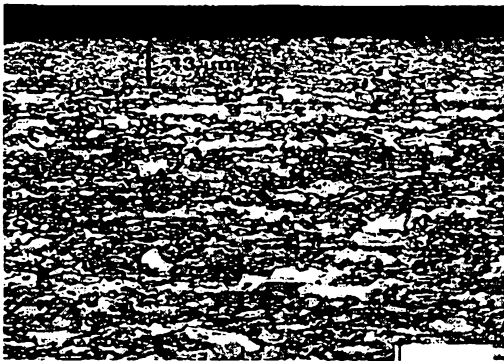


FIG. 2



FIG. 3