

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**Curso de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas**

**Dissertação de Mestrado**

**EFEITO DO PONTO DE ORVALHO  
DA ATMOSFERA PROTETORA DOS  
FORNOS DE RECOZIMENTO  
CONTÍNUO NA QUALIDADE DO  
REVESTIMENTO *GALVANNEALED***

**Autora: Juliana Porto Guimarães**

**Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Berenice Mendonça Gonzalez**

**Março/2012**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
Curso de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

**Juliana Porto Guimarães**

**EFEITO DO PONTO DE ORVALHO DA ATMOSFERA  
PROTETORA DOS FORNOS DE RECOZIMENTO  
CONTÍNUO NA QUALIDADE DO REVESTIMENTO  
*GALVANNEALED***

**Dissertação de Mestrado Apresentada ao Curso de Pós Graduação em Engenharia  
Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais**

**Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais  
Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Berenice Mendonça Gonzalez**

**Belo Horizonte  
Escola de Engenharia da UFMG  
Março/2012**

Guimarães, Juliana Porto  
G963e Efeito do ponto de orvalho da atmosfera protetora dos fornos de recozimento contínuo na qualidade do revestimento galvannealed [monografia] / Juliana Porto Guimarães. -- 2012.  
xxii, 158 f., enc.

Orientadora: Berenice Mendonça Gonzalez.  
Coorientador: Aldo Henrique de Almeida Barbosa.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f.150-158.

1. Ciência dos materiais – Teses. 2. Galvanização – Teses. 3. Revestimento de metal – Teses. I. Gonzalez, Berenice Mendonça. II. Barbosa, Aldo Henrique de Almeida. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 669 (043)

Feliz o homem que acha sabedoria,  
e o homem que adquire conhecimento.  
(Provérbios 3:13)

Dedico este trabalho ao meu esposo Leonardo,  
aos meus pais Pedro e Léria  
e aos meus irmãos Alex e Flávia.

## AGRADECIMENTOS

À Prof<sup>a</sup>. e amiga Berenice Mendonça Gonzalez, pela orientação, dedicação e disponibilidade durante todo o mestrado.

À Usiminas, pela oportunidade de crescimento intelectual e profissional.

À Gerência Geral de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas, pela confiança, incentivo e apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Ao amigo, Dr. Aldo Henrique de Almeida Barbosa, pelas ricas discussões e contribuições técnicas.

Às equipes de Corrosão e Tratamentos Superficiais e do Laboratório de Galvanização da Usiminas, especialmente aos técnicos Deyselane de Fátima Anício, José Januário Zacarias e Valdilei Santana Lage, que foram imprescindíveis para a realização das atividades laboratoriais realizadas nesta dissertação.

Ao Prof. Roberto Magalhães Paniago, pelas análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X e apoio na interpretação dos espectros.

Aos meus familiares, em especial ao meu esposo Leonardo Ribeiro Maia, pelo incentivo, compreensão e carinho.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	VII
LISTA DE TABELAS .....	XIV
LISTA DE SÍMBOLOS .....	XVI
RESUMO .....	XXI
<i>ABSTRACT</i> .....	XXII
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. PROCESSO DE GALVANIZAÇÃO POR IMERSÃO A QUENTE .....	4
3.2. O REVESTIMENTO GA.....	8
3.3. FUNDAMENTOS DA OXIDAÇÃO E SEGREGAÇÃO.....	14
3.3.1. Aspectos termodinâmicos .....	14
3.3.2. Aspectos cinéticos .....	20
3.3.3. Oxidação seletiva interna e externa.....	23
3.3.4. Segregação .....	31
3.4. OXIDAÇÃO SELETIVA EM AÇOS E SUA INFLUÊNCIA NA MOLHABILIDADE PELO ZINCO LÍQUIDO .....	36
3.4.1. Aços de alta resistência .....	36
3.4.2. Condição superficial de aços após a etapa de recozimento na CGL.....	38
3.4.3. Molhabilidade pelo zinco líquido.....	49
3.5. TÉCNICAS PARA CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES E REVESTIMENTOS METÁLICOS ....	53
3.5.1. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	53
3.5.2. Microscopia eletrônica de varredura / Espectrometria por dispersão de energia de raios X (MEV/EDS) .....	55
3.5.3. Espectroscopia de emissão óptica em descargas luminescentes (GDOES) .....	56

3.5.4. Difração de raios X (DRX) .....	57
3.5.5. Dissolução anódica.....	60
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	63
4.1. MATERIAIS UTILIZADOS.....	63
4.2. ENSAIOS REALIZADOS.....	63
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	72
5.1. AÇO BH210 .....	72
5.1.1. Composição química do aço .....	72
5.1.2. Caracterização metalográfica e propriedades mecânicas do aço .....	72
5.1.3. Caracterização superficial antes do recozimento contínuo .....	73
5.1.4. Caracterização superficial após simulação de recozimento contínuo .....	74
5.1.5. Caracterização dos revestimentos GA obtidos.....	94
5.2. AÇO DP800.....	109
5.2.1. Composição química do aço .....	109
5.2.2. Caracterização metalográfica e propriedades mecânicas do aço .....	109
5.2.3. Caracterização superficial antes do recozimento contínuo .....	111
5.2.4. Caracterização superficial após simulação de recozimento contínuo .....	111
5.2.5. Caracterização dos revestimentos GA obtidos.....	132
6. CONCLUSÕES.....	146
7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS .....	149
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	150

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1: Fluxograma esquemático de uma linha de Galvanização a Quente.....	5
FIGURA 3.2: Modelo esquemático de um ciclo de tratamento térmico de <i>galvannealing</i> . ....	8
FIGURA 3.3: Fases intermetálicas Fe-Zn no revestimento GA. ....	9
FIGURA 3.4: Distribuição de fases Fe-Zn para diferentes qualidades de aço. ....	11
FIGURA 3.5: Detalhe do diagrama de equilíbrio Fe-Zn na região acima de 70% de Zn.....	13
FIGURA 3.6: Variação da energia livre de Gibbs de formação de diversos óxidos em função da temperatura.....	16
FIGURA 3.7: Variação da pressão parcial de oxigênio calculada com a temperatura para as reações de oxidação do Si, Mn, Cr e Fe. ....	19
FIGURA 3.8: Modelo esquemático para nucleação e crescimento de óxido na superfície metálica. ....	21
FIGURA 3.9: (a) Migração iônica através da rede de difusão de uma camada densa e monofásica de óxido. O transporte de íons é determinante na velocidade de reação; (b) Migração iônica por difusão em rede através de defeitos como lacunas, íons intersticiais e buracos eletrônicos. ....	23
FIGURA 3.10: (a) Oxidação interna: precipitação de $B_xO_y$ na liga, próximo à superfície; (b) Oxidação externa: precipitação de $B_xO_y$ na superfície da liga.....	27
FIGURA 3.11: (a) Oxidação externa de $A_vO_w$ com $B_xO_y$ oxidado internamente; (b) Primeira oxidação externa de A e então o crescimento de $A_vO_w$ através de $B_xO_y$ internamente oxidado. .	29
FIGURA 3.12: Domínios de oxidação para ligas binárias de Fe-Si na temperatura de 850°C e atmosfera protetora de $H_2$ (5%) - $N_2$ (95%)......	30
FIGURA 3.13: Diagrama esquemático da equação de Gibbs mostrando a dependência da energia de superfície com o $\ln(a)$ .....	32



FIGURA 3.14: Diagrama esquemático da equação de Langmuir-McLean: (a) dependência de $\theta$ com a concentração de uma espécie segregável; (b) avaliação termodinâmica para atividades constantes; (c) avaliação termodinâmica para níveis de cobertura constantes.....	34
FIGURA 3.15: Modelo atômico de adsorção de átomos (círculos brancos) no plano (100) do Fe: (a) carbono ou nitrogênio (b) enxofre. ....	36
FIGURA 3.16: Relação entre ductilidade e resistência de várias categorias de aços amplamente utilizados na estrutura dos automóveis.....	38
FIGURA 3.17: Modelo qualitativo esquemático do processo de oxidação interna durante recozimento de aço CMnSi TRIP.....	46
FIGURA 3.18: Explicação do mecanismo de oxidação interna em aço CMnSi TRIP.....	48
FIGURA 3.19: Modelo esquemático de medição do ângulo de contato, sendo $\gamma_{SG}$ , $\gamma_{LG}$ e $\gamma_{SL}$ as tensões de superfície entre sólido/gás, líquido/gás e sólido/líquido, respectivamente.....	50
FIGURA 3.20: Morfologia superficial e aspecto da gota de zinco após 3 s na superfície do aço DP500, recozido a 800°C/60 s nos pontos de orvalho de (a) -60°C, (b) -30°C e (c) 0°C.....	52
FIGURA 3.21: Morfologia superficial e aspecto da gota de zinco após 3 s na superfície do aço IF-TiNb, recozido a 800°C/60 s nos pontos de orvalho de (a) -60°C, (b) -30°C e (c) 0°C. ....	53
FIGURA 3.22: Processo de emissão de fotoelétrons em XPS. ....	54
FIGURA 3.23: Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios X (Lei de Bragg). ....	58
FIGURA 3.24: Geometria parafocal Bragg-Brentano. ....	59
FIGURA 3.25: Diagrama potencial x tempo de dissolução anódica (potenciais medidos contra o eletrodo saturado de calomelano).....	61
FIGURA 4.1: Simulador de Galvanização a Quente Iwatani, modelo EU AV. (a) Vista geral. (b) Detalhe das câmaras superior e inferior. ....	64

FIGURA 4.2: Desenho esquemático do corpo de prova utilizado no equipamento HDPS, com detalhes do local de soldagem dos termopares.....	66
FIGURA 4.3: Ciclos de recozimento aplicados nos aços (a) BH210 e (b) DP800.....	67
FIGURA 4.4: Ciclos completos de recozimento + pote + <i>galvannealing</i> aplicados nos aços (a) BH210 e (b) DP800. ....	69
FIGURA 5.1: Microestrutura do aço BH210 recozido e galvanizado (a) aumento de 500 X via microscopia ótica; (b) aumento de 5.000 X via MEV.....	72
FIGURA 5.2: Morfologia e microanálise superficial do aço BH210 na condição de laminado a frio (antes do recozimento contínuo). ....	73
FIGURA 5.3: <i>Surveys</i> obtidos via XPS para o aço BH210 recozido sob os diferentes pontos de orvalho avaliados.....	74
FIGURA 5.4: Espectros específicos para o nível Mn2p obtidos para o aço BH210 recozido sob os vários pontos de orvalho avaliados.....	76
FIGURA 5.5: Concentração (% peso) de Mn presente na superfície do aço BH210 recozido sob os pontos de orvalho avaliados.....	77
FIGURA 5.6: Deconvolução dos picos no nível Mn2p apresentados pelo aço BH210.....	78
FIGURA 5.7: Proporção entre as concentrações de Mn superficial formando óxidos simples ou mistos no aço BH210 recozido sob diferentes pontos de orvalho.....	80
FIGURA 5.8: Perfis de concentração de Mn em profundidade obtidos via GDOES para o aço BH210 recozido nos pontos de orvalho avaliados. ....	81
FIGURA 5.9: Perfis de concentração de P em profundidade obtidos via GDOES para o aço BH210 recozido nos pontos de orvalho avaliados. ....	84

FIGURA 5.10: Morfologia e microanálise superficial do aço BH210 recozido sob o ponto de orvalho de 0°C, obtidas via FEG-MEV/EDS.....	84
FIGURA 5.11: Morfologia e microanálise superficial do aço BH210 recozido sob o ponto de orvalho de -15°C, obtidas via FEG-MEV/EDS. ....	86
FIGURA 5.12: Perfis de concentração de Al em profundidade obtidos via GDOES para o aço BH210 recozido nos pontos de orvalho avaliados. ....	87
FIGURA 5.13: Morfologia e microanálise superficial do aço BH210 recozido sob o ponto de orvalho de -30°C, obtidas via FEG-MEV/EDS. ....	88
FIGURA 5.14: Morfologia e microanálise superficial do aço BH210 recozido sob o ponto de orvalho de -45°C, obtidas via FEG-MEV/EDS. ....	89
FIGURA 5.15: Morfologia e microanálise superficial do aço BH210 recozido sob o ponto de orvalho de -60°C, obtidas via FEG-MEV/EDS. ....	91
FIGURA 5.16: Concentrações de Mn (x 0,1), Si, Al, P, B, Ti e Nb identificadas via XPS na superfície do aço BH210 recozido sob os pontos de orvalho avaliados. ....	93
FIGURA 5.17: Fotos de aspecto dos corpos de prova de aço BH210 galvanizados a quente no HDPS após recozimento contínuo sob os pontos de orvalho avaliados.....	94
FIGURA 5.18: Variação da concentração de Al no revestimento GA em função do ponto de orvalho empregado durante o recozimento contínuo do aço BH210. ....	96
FIGURA 5.19: Variação da concentração de Fe no revestimento GA em função do ponto de orvalho empregado durante o recozimento contínuo do aço BH210. ....	96
FIGURA 5.20: Proporção entre as fases $\zeta$ , $\delta$ e $\Gamma$ presentes nos revestimentos GA obtidos após recozimento do aço BH210 sob os pontos de orvalho avaliados. ....	98
FIGURA 5.21: Curvas de dissolução eletroquímica obtidas para os revestimentos GA em aço BH210 recozido sob os pontos de orvalho avaliados.....	99

FIGURA 5.22: Morfologia e composição química superficial dos revestimentos GA obtidos após recozimento contínuo do aço BH210 sob os pontos de orvalho avaliados. ....	100
FIGURA 5.23: Percentual de área com falhas nos revestimentos GA obtidos após recozimento do aço BH210 sob os pontos de orvalho avaliados. ....	103
FIGURA 5.24: Aspectos das seções transversais dos revestimentos GA obtidos após recozimento do aço BH210 sob os pontos de orvalho avaliados. ....	104
FIGURA 5.25: Caracterização via MEV/EDS dos defeitos mais representativos apresentados pelos revestimentos obtidos após recozimento do aço BH210 sob os pontos de orvalho de -60°C, -45°C, -15°C e 0°C. ....	106
FIGURA 5.26: Perda de massa após embutimento com punção de cabeça chata ( <i>hat channel</i> ) apresentada pelos revestimentos GA obtidos após recozimento do aço BH210 sob os pontos de orvalho avaliados. ....	108
FIGURA 5.27: Microestrutura do aço DP800 recozido e galvanizado (a) aumento de 500 X via microscopia ótica; (b) aumento de 5.000 X via MEV. ....	110
FIGURA 5.28: Morfologia e microanálise superficial do aço DP800 na condição de laminado a frio (antes do recozimento contínuo). ....	111
FIGURA 5.29: <i>Surveys</i> obtidos via XPS para o aço DP800 recozido sob os diferentes pontos de orvalho avaliados. ....	112
FIGURA 5.30: Espectros específicos para o nível Mn2p obtidos para o aço DP800 recozido sob os vários pontos de orvalho avaliados. ....	114
FIGURA 5.31: Concentração (% peso) de Mn presente na superfície do aço DP800 recozido sob os pontos de orvalho avaliados. ....	115
FIGURA 5.32: Deconvolução dos picos no nível Mn2p apresentados pelo aço DP800. ....	116

FIGURA 5.33: Proporção entre as concentrações de Mn superficial formando óxidos simples ou mistos no aço DP800 recozido sob diferentes pontos de orvalho. ....	118
FIGURA 5.34: Perfis de concentração de Mn em profundidade obtidos via GDOES para o aço DP800 recozido nos pontos de orvalho avaliados. ....	119
FIGURA 5.35: Perfis de concentração de P em profundidade obtidos via GDOES para o aço DP800 recozido nos pontos de orvalho avaliados. ....	121
FIGURA 5.36: Perfis de concentração de Al em profundidade obtidos via GDOES para o aço DP800 recozido nos pontos de orvalho avaliados. ....	122
FIGURA 5.37: Perfis de concentração de Mo em profundidade obtidos via GDOES para o aço DP800 recozido nos pontos de orvalho avaliados. ....	123
FIGURA 5.38: Morfologia e microanálise superficial do aço DP800 recozido sob o ponto de orvalho de -60°C, obtidas via FEG-MEV/EDS. ....	124
FIGURA 5.39: Morfologia e microanálise superficial do aço DP800 recozido sob o ponto de orvalho de -45°C, obtidas via FEG-MEV/EDS. ....	125
FIGURA 5.40: Morfologia e microanálise superficial do aço DP800 recozido sob o ponto de orvalho de -30°C, obtidas via FEG-MEV/EDS. ....	126
FIGURA 5.41: Morfologia e microanálise superficial do aço DP800 recozido sob o ponto de orvalho de -15°C, obtidas via FEG-MEV/EDS. ....	128
FIGURA 5.42: Morfologia e microanálise superficial do aço DP800 recozido sob o ponto de orvalho de 0°C, obtidas via FEG-MEV/EDS. ....	129
FIGURA 5.43: Concentrações de Mn (x 0,1), Si, Al, P, B, Ti e Nb identificadas via XPS na superfície do aço DP800 recozido sob os pontos de orvalho avaliados. ....	131
FIGURA 5.44: Fotos de aspecto dos corpos de prova de aço DP800 galvanizados a quente no HDPS após recozimento contínuo sob os pontos de orvalho avaliados. ....	132

FIGURA 5.45: Variação da concentração de Al no revestimento GA em função do ponto de orvalho empregado durante o recozimento contínuo do aço DP800. ....	134
FIGURA 5.46: Variação da concentração de Fe no revestimento GA em função do ponto de orvalho empregado durante o recozimento contínuo do aço DP800. ....	134
FIGURA 5.47: Proporção entre as fases $\zeta$ , $\delta$ e $\Gamma$ presentes nos revestimentos GA obtidos após recozimento do aço DP800 sob os pontos de orvalho avaliados.....	136
FIGURA 5.48: Morfologia e composição química superficial dos revestimentos GA obtidos após recozimento contínuo do aço DP800 sob os pontos de orvalho avaliados.....	137
FIGURA 5.49: Percentual de área com falhas nos revestimentos GA obtidos após recozimento do aço DP800 sob os pontos de orvalho avaliados. ....	139
FIGURA 5.50: Aspectos das seções transversais dos revestimentos GA obtidos após recozimento do aço DP800 sob os pontos de orvalho avaliados. ....	140
FIGURA 5.51: Caracterização via MEV/EDS dos defeitos mais representativos apresentados pelos revestimentos obtidos após recozimento do aço DP800 sob os pontos de orvalho de $-60^{\circ}\text{C}$ , $-15^{\circ}\text{C}$ e $0^{\circ}\text{C}$ . ....	142
FIGURA 5.52: Perda de massa após embutimento com punção de cabeça chata ( <i>hat channel</i> ) apresentada pelos revestimentos GA obtidos após recozimento do aço DP800 sob os pontos de orvalho avaliados.....	143

## LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1: Características e propriedades intermetálicas do sistema Fe-Zn.....	9
TABELA 3.2: Pressão parcial de equilíbrio de oxigênio calculada em 820°C para vários pontos de orvalho de uma atmosfera formada por 5% H <sub>2</sub> e 95% N <sub>2</sub> .....	18
TABELA 3.3: Pressão parcial de equilíbrio de oxigênio calculada para ocorrência de oxidação de diversos elementos na temperatura de 820°C.....	20
TABELA 3.4: Composição química (10 <sup>-3</sup> % peso) dos aços investigados por Parezanović e Spiegel.....	42
TABELA 3.5: Composição química dos aços avaliados por Parezanović e Spiegel.....	43
TABELA 3.6: Distribuição de C, Si e Mn entre as fases ferrita ( $\alpha$ ) e austenita ( $\gamma$ ) de acordo com a temperatura.....	47
TABELA 3.7: Faixas de potencial das fases Fe-Zn vs. eletrodo saturado de calomelano a uma densidade de corrente constante de 100 A/m <sup>2</sup> .....	62
TABELA 5.1: Composição química (% em massa) do aço BH210.....	72
TABELA 5.2: Concentrações (% peso) na superfície do aço BH210 recozido em diversos pontos de orvalho, obtidas por análise quantitativa via XPS.....	75
TABELA 5.3: Picos identificados nos espectros de XPS para o Si, P, Al, B, Ti e Nb na superfície do aço BH210 recozido sob os pontos de orvalho avaliados.....	82
TABELA 5.4: Espessura e composição química de camada dos revestimentos GA obtidos no aço BH210 após recozimento sob os pontos de orvalho avaliados.....	95
TABELA 5.5: Composição química (% em massa) do aço DP800.....	109
TABELA 5.6: Concentrações (% peso) na superfície do aço DP800 recozido em diversos pontos de orvalho, obtidas por análise quantitativa via XPS.....	113

TABELA 5.7: Picos identificados nos espectros de XPS para o Si, P, Al, B, Ti e Nb na superfície do aço DP800 recozido sob os pontos de orvalho avaliados..... 120

TABELA 5.8: Espessura e composição química de camada dos revestimentos GA obtidos no aço DP800 após recozimento sob os pontos de orvalho avaliados. .... 133



## LISTA DE SÍMBOLOS

A – Área superficial

A – Solvente da liga AB

$a_A$  - Atividade do elemento A segregado

$a_X^i$  - Atividade do elemento X inicialmente na liga

$a_{Me_xO_y}$  – Atividade do óxido metálico

$a_{Me}$  – Atividade do metal

AB – Liga formada por um soluto diluído B e um solvente A

AFM – Microscopia de força atômica

AHSS - *Advanced High Strength Steel*

AT – Alongamento total (base de medida = 25 mm)

B – Solute da liga AB

BE - Energia de ligação do orbital atômico de origem do elétron

BH - *Bake-Hardening*

BH210 – Aço ultrabaixo carbono com características de *bake hardenability*, da classe de limite de escoamento de 210 MPa

BSE – *Backscattered electrons*

$C_O$  - Concentração de oxigênio na liga

$C_B$  – Concentração de soluto B na liga

CCC – Cúbico de corpo centrado

CFC – Cúbico de face centrada

CGL - *Continuous Galvanizing Line*

CMN - Carbono-manganês

CP - *Complex Phase*

CPS – Contagem por segundo

d - Distância entre os planos de átomos

$D_B$  - Difusividade de soluto B na liga

$D_O$  - Difusividade de oxigênio na liga

$D_O^0$  e  $D_B^0$  - Fatores pré exponenciais independentes da temperatura

DP - *Dual Phase*

DP800 - Aço *dual phase*, da classe de limite de resistência de 800MPa

DRX - Difração de raios X

$D_X$  - Coeficiente de difusão do elemento X na liga original

EDS - Espectrômetro de raios X por dispersão de energia

$E_k$  - Energia cinética dos fotoelétrons emitidos

f - Fração em volume de austenita na liga na temperatura intercrítica

FCC - Cúbico de face centrada

FEG-MEV - Microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão por efeito de campo

FEG-MEV/EDS - Microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão por efeito de campo com espectrômetro de raios X por dispersão de energia acoplado

$f_i$  - Fração superficial ocupada pelo composto i

g - Fração em volume de óxido

$g^*$  - Fração em volume de óxido crítica

GA - Aço galvanizado a quente com tratamento térmico da camada de zinco

GDOES - Espectroscopia de emissão óptica de descarga luminescente

GI - Aço galvanizado a quente sem tratamento térmico da camada de zinco

$h\nu$  - Energia do fóton

HDPS - Simulador do Processo de Galvanização a Quente

HN - Mistura dos gases hidrogênio e nitrogênio

HSLA - *High Strength Low Alloy*

HSS - *High Strength Steel*

ICDD - *International Center for Diffraction Data*

ICP-AES - Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente

IF – *interstitial free*

IF-Ti – Aço IF ao titânio

IF-TiNb – Aço IF ao titânio/nióbio

IS - Isotrópico

K - Constante de equilíbrio

K - Constante

$K_s$  - Produto de solubilidade

$k_l$  - Constante linear

$k_p$  - Constante parabólica

MART - Aços Martensíticos

Me – Metal

MEV – Microscópio eletrônico de varredura

n - Ordem de difração

$N_B^{(0)}$  - Concentração inicial de soluto B

$N_o^{(S)}$  - Solubilidade de oxigênio no solvente A

$p_{H_2}$  - Pressão parcial de hidrogênio

$p_{H_2O}$  - Pressão parcial de água

$p_{O_2}$  - Pressão parcial de oxigênio

$p_{sat}H_2O$  - Pressão de vapor saturado de água

PO - Ponto de orvalho

$Q_B$  - Energia de ativação para difusão de soluto B

$Q_o$  - Energia de ativação para difusão de oxigênio

r - Razão das áreas da superfície heterogênea e da superfície plana

R - Constante universal dos gases

SCE – Eletrodo de calomelano

SE – *Secondary electrons*

t - Tempo

T – Temperatura

TEM - Microscópio eletrônico de transmissão

TRIP - *Transformation Induced Plasticity*

ULSAB - *Ultra Light Steel Auto Body*

ULSAB-AVC - *Advanced Vehicle Concepts*

V - Volume molar da liga

$V_m$  - Volume molar de solvente metálico ou liga

$V_{ox}$  - Volume molar de óxido

$V_{XO_n}$  - Volume molar do óxido  $XO_n$

$x_A$  - Concentração em massa do elemento segregável A

XPS - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

WDS - Espectrômetro de raios X por dispersão em comprimento de onda

$\alpha$  - Ferrita

$\alpha$  – Fase alfa

$\gamma$  - Austenita

$\gamma'$  - Energia de superfície

$\gamma_{LG}$  – Tensão de superfície entre líquido/gás

$\gamma_{SG}$  – Tensão de superfície entre sólido/gás

$\gamma_{SL}$  - Tensão de superfície entre sólido/líquido

$\Gamma$ - Fase gama

$\Gamma_1$ - Fase gama 1

$\Gamma_A$  - Concentração superficial do elemento A segregado

$\Gamma_A^{\text{sat}}$  - Concentração superficial de saturação do elemento A segregado

$\delta$  – Fase delta

$\Delta G$  – Variação de energia livre de Gibbs

$\Delta H$  – Variação de entalpia

$\Delta H_A^\circ$  - Entalpia padrão de segregação

$\Delta m$  - Mudança de massa na área superficial A

$\Delta G_R$  - Energia livre de Gibbs de formação

$\Delta G_R^0$  - Energia livre de Gibbs de formação padrão

$\Delta S$  - Variação de entropia

$\Delta S_A^\circ$  - Entropia padrão de segregação

$\zeta$  - Profundidade de penetração da zona de oxidação interna

$\zeta$  – Fase zeta

$\eta$  – Fase eta

$\theta$  - Nível de cobertura superficial com elementos segregados

$\theta$  – Ângulo de contato

$\theta$  - Ângulo entre o feixe incidente e determinados planos do cristal

$\theta_{\text{eff}}$  - Ângulo de contato efetivo ou médio na superfície heterogênea

$\theta_i$  - Ângulo de contato entre o composto i e o líquido

$\mu$  – Potencial químico

$\nu$  - Parâmetro estequiométrico de um óxido

$\Phi_s$  - Função trabalho do espectrômetro

## RESUMO

A condição superficial do aço após o recozimento contínuo da tira é de extrema importância para a qualidade dos revestimentos obtidos na galvanização a quente. A presença de óxidos ou de elementos segregados na superfície do material recozido pode afetar as reações na interface revestimento/substrato e a molhabilidade do Zn na superfície do aço, provocando diversos defeitos no produto final. Dessa forma, emprega-se uma atmosfera protetora nos fornos de recozimento contínuo visando à redução de óxidos de Fe presentes na superfície do aço. Apesar desta atmosfera protetora, é possível a ocorrência de oxidação seletiva e de precipitação de partículas de segunda fase na superfície do aço durante o recozimento contínuo, sendo o ponto de orvalho desta atmosfera um dos fatores mais relevantes a serem considerados no sentido de atenuar essa ocorrência. Assim, este estudo se propôs a avaliar o efeito do ponto de orvalho da atmosfera protetora do recozimento contínuo sobre a qualidade do revestimento *galvannealed* (GA), aplicado em escala de laboratório em dois tipos de aço: (i) ultra baixo carbono com características de *bake hardenability*, da classe de limite de escoamento de 210MPa, denominado BH210; e (ii) *dual phase*, da classe de limite de resistência de 800MPa, denominado DP800. A simulação do processo de recozimento destes aços sob atmosfera protetora com diferentes pontos de orvalho, assim como da etapa de galvanização a quente foram realizados em um Simulador do Processo de Galvanização a Quente (HDPS). Para avaliação da oxidação seletiva na superfície dos aços recozidos empregou-se espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão por efeito de campo com espectrômetro de raios X por dispersão de energia acoplado (FEG-MEV/EDS) e espectroscopia de emissão óptica de descarga luminescente (GDOES). A qualidade dos revestimentos GA obtidos foi avaliada principalmente por MEV/EDS, difração de raios X (DRX), espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP/AES) e teste de aderência. Os resultados obtidos permitiram concluir que o ponto de orvalho da atmosfera protetora dos fornos de recozimento contínuo é determinante para a quantidade, distribuição e tipo de óxidos formados na superfície dos aços avaliados. No aço BH210 o emprego do ponto de orvalho de -30°C proporcionou a melhor qualidade para o revestimento GA, enquanto que para o aço DP800 atmosferas protetoras com pontos de orvalho entre -30°C a -60°C forneceram revestimentos com menor quantidade de falhas e melhor aderência.

**Palavras chave:** recozimento contínuo, ponto de orvalho, oxidação seletiva, galvanização a quente, revestimento *galvannealed*, zinco.

## ABSTRACT

The strip steel surface condition after continuous annealing of strip is extremely important to the quality of the coatings obtained in the hot dip galvanizing. The presence of oxides or segregated elements on the surface of the annealed material can affect the reactions at the coating/substrate interface and the zinc wettability on the steel surface, leading to various defects in the final product. Thus a protective atmosphere is used in the continuous annealing furnaces in order to reduce the iron oxides present on the steel surface. Despite the protective atmosphere it is possible the occurrence of selective oxidation and precipitation of second phase particles on the steel surface during continuous annealing, being the dew point of atmosphere is one of the main factors to be considered to reduce this occurrence. Therefore, this study aimed to evaluate the effect of the dew point of the annealing atmosphere on the quality of galvanized coating (GA) applied to two types of steel: (i) ultra low carbon steel with bake hardenability characteristics, yield strength of 210MPa, called BH210; and (ii) dual phase steel, yield strength of 800MPa, called DP800. The continuous annealing simulation of these steels under protective atmosphere with different dew points, as well as hot dip galvanizing, were performed in a hot dip process simulator (HDPS). The selective oxidation on the surface of annealed steel was evaluated by X ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy with field emission gun and energy-dispersive X-ray spectroscopy coupled (FEG-SEM/EDS) and glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES). The coatings were characterized using SEM/EDS, X ray diffraction (XRD), inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP/AES) and adhesion test. The results showed that the dew point of the protective atmosphere of continuous annealing furnaces has a decisive influence on the amount, distribution and type of oxides formed on the surface of evaluated steels. For BH210 steel, the employment of the dew point of  $-30^{\circ}\text{C}$  during annealing provided coatings with the best quality, while for the DP800 steel protective atmospheres with dew points between  $-30^{\circ}\text{C}$  and  $-60^{\circ}\text{C}$  provided coatings with less failures and better adhesion.

**Key words:** continuous annealing, dew point, selective oxidation, hot dip galvanizing, galvanized coating, zinc.

## 1. INTRODUÇÃO

Os aços galvanizados a quente têm sido extensivamente utilizados na indústria automobilística devido à sua excelente resistência à corrosão, além de uma boa soldabilidade, conformabilidade e capacidade de ancoramento da camada de tinta. Essas características são apresentadas particularmente pelos aços com revestimento *galvannealed* (GA), produzidos em linhas que acoplam a etapa de tratamento térmico à galvanização a quente, constituído por uma mistura de diferentes ligas de Fe-Zn.

A condição superficial do aço após o recozimento da tira é de extrema importância para a qualidade do revestimento obtido na galvanização a quente. A presença de óxidos, de elementos segregados, de resíduos oleosos e/ou de partículas exógenas ao processo pode afetar as reações na interface revestimento/substrato e a molhabilidade do Zn na superfície do aço, provocando diversos defeitos no produto final.

Durante o recozimento contínuo uma atmosfera protetora ligeiramente redutora é empregada dentro dos fornos de recozimento da CGL (*Continuous Galvanizing Line*), visando evitar a oxidação do material, assim como reduzir possíveis óxidos de Fe presentes na superfície do aço. Contudo, é possível a ocorrência de oxidação seletiva de elementos como o Al, B, Si, Mn, Ti, Nb, P e Mo, além do Fe, e de precipitação de partículas de segunda fase como, por exemplo, o BN, durante o tratamento térmico de recozimento da tira laminada. Especialmente em aços de alta resistência mecânica, que possuem teores mais elevados de elementos de liga, aumenta-se a susceptibilidade à ocorrência de oxidação seletiva desses elementos na superfície da tira, sendo o teor de umidade presente na atmosfera protetora dos fornos de recozimento um dos fatores mais relevantes a serem considerados no sentido de atenuar essa ocorrência. O ponto de orvalho (PO) é utilizado para medir o conteúdo de umidade no ar, uma vez que esse parâmetro indica a temperatura na qual o ar está saturado com umidade ou, em geral, a temperatura na qual o vapor de água do ar começa a condensar. Em uma linha contínua de galvanização a quente o efeito da oxidação seletiva durante a etapa de recozimento se reflete na formação de defeitos como falta de revestimento e regiões com revestimento deficiente, gerando problemas significativos de qualidade, perdas de produtividade e, conseqüentemente, de faturamento.



Neste contexto, este estudo avaliou, através de ensaios em escala piloto, o efeito do ponto de orvalho da atmosfera protetora na qualidade dos revestimentos GA aplicados em aços BH210 e DP800, identificando a relação entre a presença de óxidos e precipitados na superfície dos substratos metálicos após o recozimento com as características dos revestimentos obtidos. Especificamente, o aço DP800 foi selecionado para esta avaliação por apresentar elevados teores de elementos de liga e particularidades de processamento no que se refere à formação de defeitos superficiais. O aço BH210 também foi selecionado em função de suas características de processamento, devido às consideráveis concentrações de P e B em sua composição química.

A simulação do processo de recozimento destes aços sob atmosfera protetora com diferentes pontos de orvalho, assim como da etapa de galvanização foram realizados em um Simulador do Processo de Galvanização a Quente (HDPS). Para a caracterização dos óxidos e precipitados nos aços recozidos foram utilizadas as seguintes técnicas: XPS, FEG-MEV/EDS e GDOES. A caracterização dos revestimentos GA obtidos foi realizada por meio de análises de composição química via ICP-AES, de morfologia e de composição química elementar via MEV/EDS, de fases Fe-Zn presentes via dissolução anódica e de proporção de fases Fe-Zn presentes via DRX. A avaliação de aderência das camadas de revestimento foi realizada via teste de embutimento com punção de cabeça chata (*hat channel*) em máquina Erichsen.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi determinar o efeito do ponto de orvalho da atmosfera protetora dos fornos da CGL sobre a formação de óxidos e precipitados durante a etapa de recozimento do aço, de maneira a estabelecer parâmetros que maximizem a qualidade de revestimentos GA. O presente estudo visou, também, os seguintes objetivos específicos:

- Identificar e quantificar elementos oxidados ou segregados na superfície de aços BH210 e DP800 após recozimento contínuo sob diferentes pontos de orvalho, utilizando técnicas específicas para caracterização de superfícies.
- Correlacionar a presença de elementos oxidados ou segregados na superfície de aços BH210 e DP800 com uma possível deterioração de qualidade dos revestimentos GA formados sobre estes aços.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Processo de Galvanização por Imersão a Quente

O processo de galvanização por imersão a quente é utilizado para produzir revestimentos sobre substratos de aço, com o objetivo de aumentar a resistência à corrosão. Dentre esses revestimentos destacam-se o *galvanized* (GI), que possui uma estrutura composta por uma solução de Zn com limitada solubilidade de Fe, e o *galvannealed* (GA), por possuir uma estrutura composta por fases Fe-Zn.

O processo básico para a produção desses revestimentos consiste na imersão de tiras de aço em um pote com uma solução de Zn líquido (contendo Al e Fe), após terem passado pelas seções de limpeza e de recozimento. Durante a imersão ocorrem reações físico-químicas (que variam em função da composição química da solução de Zn no pote), gerando revestimentos de Zn praticamente puro (GI), ou que, sendo termicamente tratados na sequência, resultam em uma mistura de fases Fe-Zn (GA).

A figura 3.1 mostra, esquematicamente, uma linha industrial contínua, constituída pelas seções de: (i) entrada; (ii) fornos de recozimento; (iii) revestimento de Zn; (iv) tratamento térmico da camada galvanizada (forno de indução); e (v) saída (resfriamento, laminador de encruamento, pós-tratamentos e acabamento).

Por ser um processo contínuo a seção de entrada constitui-se, normalmente, por duas desbobinadeiras, uma máquina de solda a ponto com sobreposição, um sistema de acúmulo de material, tesouras laterais para aparar de bordas, medidores de espessura e de planicidade, e um sistema de limpeza. Embora todas essas etapas e processos tenham sua importância relativa, vale destacar a da limpeza, que tem por objetivo remover quaisquer tipos de resíduos (óleos, graxas, finos de Fe e óxidos) sobre a superfície da bobina laminada a frio, de maneira a não comprometer a aderência do revestimento. Para isso possui, além dos sistemas alcalino e eletrolítico, um conjunto de rolos escovas, que possibilitam a remoção até de camadas subsuperficiais.

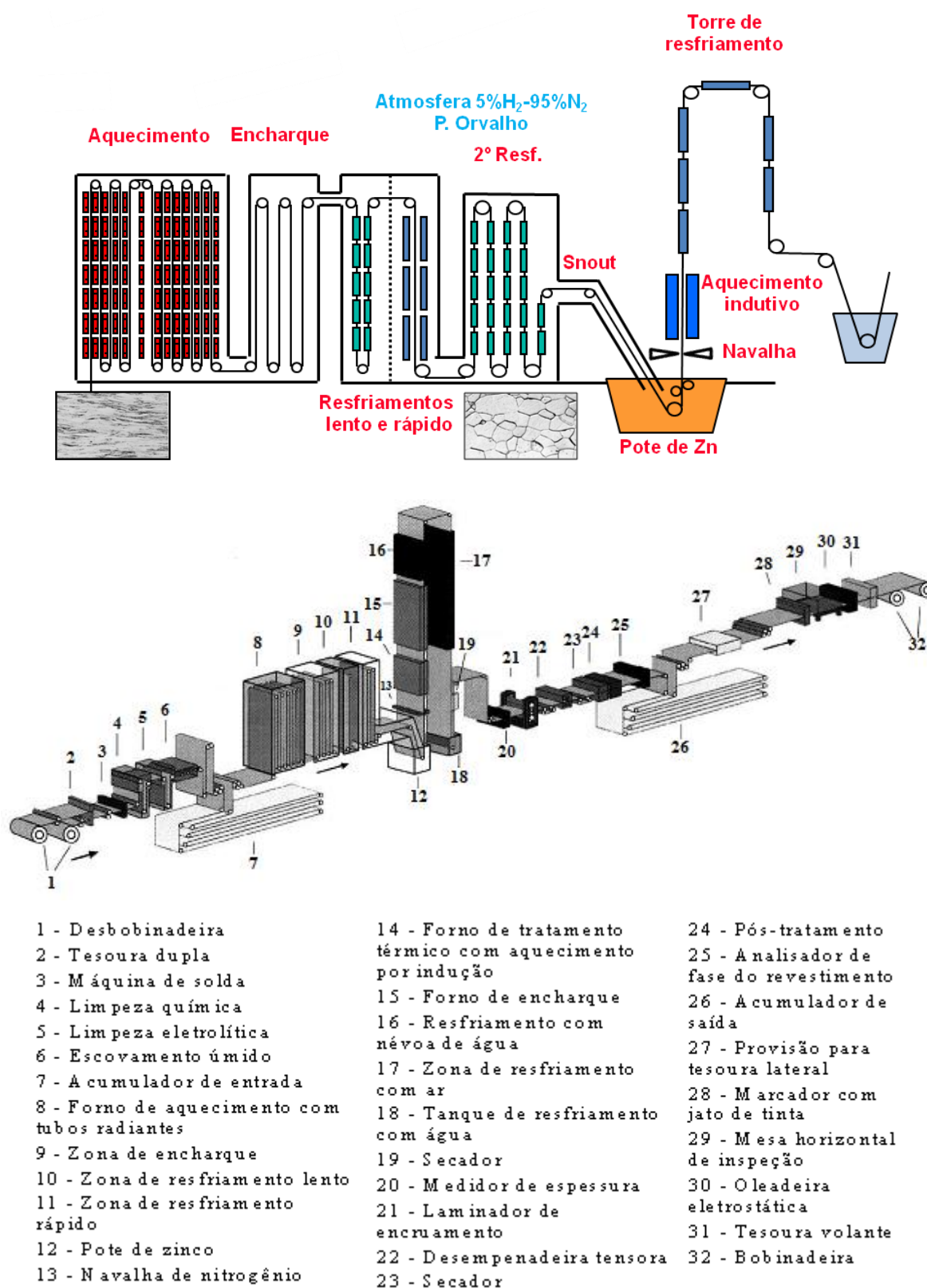


FIGURA 3.1: Fluxograma esquemático de uma linha de Galvanização a Quente (BARBOSA, 2010).

Os fornos de recozimento são, de maneira geral, similares aos de uma linha de recozimento contínuo de produtos não revestidos. As principais diferenças estão na zona de resfriamento, onde a tira é resfriada até aproximadamente 450°C (para entrar no pote de Zn), e no maior rigor com o controle das atmosferas dos fornos (tanto da composição química quanto da umidade), de maneira a se evitar a ocorrência de oxidação seletiva. Uma vez presentes sobre a superfície da tira, os óxidos podem afetar a formação dos revestimentos GI e GA, comprometendo a qualidade dos revestimentos. Em maior proporção podem reduzir a molhabilidade do Zn sobre o aço, prejudicando a aderência da camada galvanizada.

A tira sai do recozimento e entra no pote de Zn sem contato com o ar atmosférico. O tempo de imersão varia com a velocidade da linha, mas é muito pequeno, normalmente inferior a 3s. Além do tempo de imersão, as principais variáveis de controle de processo nessa etapa são: a composição e a temperatura da solução de Zn no pote, e a temperatura da tira na entrada do pote. Outro parâmetro igualmente importante de ser controlado é a vibração da tira dentro do pote, embora, por estar associada a problemas de forma do material ou de desajustes nos equipamentos, possui um caráter transitório.

Imediatamente após a saída do pote, a tira passa por uma “navalha” de nitrogênio pressurizado, onde se dimensiona a espessura/peso da camada de Zn, através de ajustes da vazão e da pressão do gás, e da abertura, do ângulo e da distância da navalha em relação à tira.

Exclusivamente para a produção do revestimento GA a tira é submetida a um tratamento térmico, que possibilita a conversão do revestimento de Zn puro em uma liga Fe-Zn, contendo entre 10% e 12% de Fe na camada. O tratamento térmico é muito rápido e consiste na passagem da bobina por um forno de indução, posicionado acima da “navalha” de nitrogênio, seguido de resfriamentos, que ocorrem gradativamente desde a saída do forno através das unidades de encharque, de resfriamento com névoa de água, e de resfriamento com jatos de ar. Portanto, embora algumas reações para formação do revestimento GA se iniciem no pote de Zn, a maior parte delas ocorrem na etapa de resfriamento, simplesmente por um fator cinético.

A figura 3.2 mostra, esquematicamente, um ciclo de tratamento de *galvannealing*. Vale destacar que os limites de processamento (temperatura e tempo) são determinados, basicamente, pela qualidade do aço e pela produtividade do processo (velocidade da linha). Por exemplo, aços mais reativos são processados com temperaturas mais baixas e velocidades de linha mais elevadas. Por outro lado, menores reatividades do substrato produzem um necessário aumento da temperatura e redução da velocidade da linha (BARBOSA, 2010).

Conforme anteriormente comentado, o ciclo é dividido em 4 etapas. Na primeira, de aquecimento, o revestimento alcança temperaturas próximas a 560°C. Na seguinte, de encharque, onde se inicia o resfriamento, o objetivo é promover a nucleação e crescimento dos compostos intermetálicos Fe-Zn de maneira mais homogênea e uniforme possível. Essa formação se deve à dissolução de Fe do substrato e, portanto, deve ser controlada dentro de faixas bastante estreitas. Na etapa de névoa de água, posterior à de encharque, o objetivo é retardar o processo de crescimento das fases, de maneira a controlar o crescimento exagerado das fases mais ricas em Fe, que acima de determinada dimensão, podem produzir riscos à qualidade do revestimento, tornando-o susceptível à deslocamentos. A última fase, de resfriamento com jato de ar, visa preparar o material para as etapas subsequentes do processo, como a de encruamento do substrato. Presume-se que nessa fase não ocorram transformações significativas no revestimento, de forma a alterar sua qualidade final.

A seção de saída é constituída, basicamente, pelo laminador de encruamento (para impressão de rugosidade e eliminação do patamar de escoamento definido, quando necessário), desempenadeira tensora (para correção de planicidade em materiais críticos), aparador de bordas, sistema de medição de forma, e pelas estações de pós-tratamentos, inspeção e oleamento além, obviamente, das bobinadeiras.

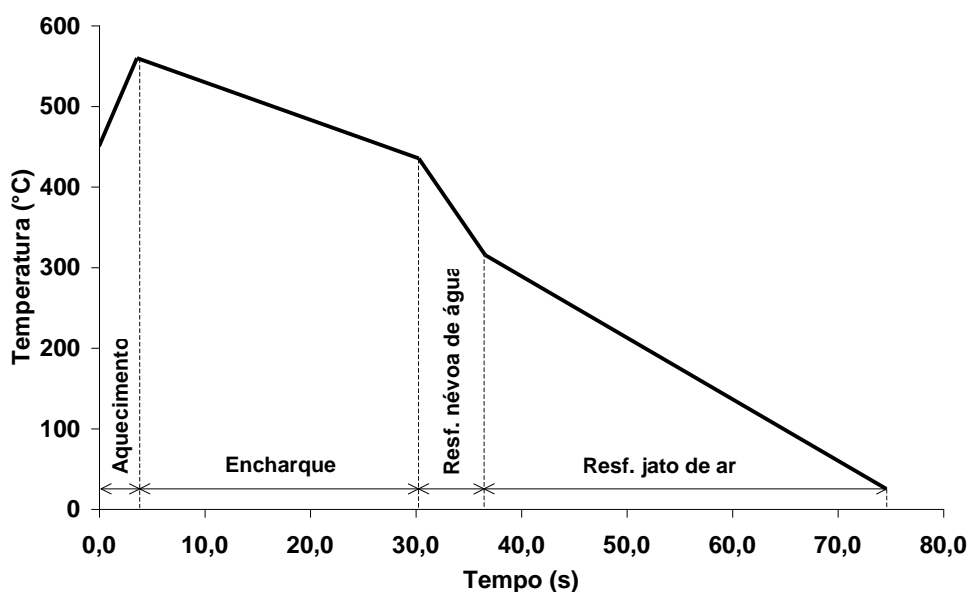


FIGURA 3.2: Modelo esquemático de um ciclo de tratamento térmico de *galvannealing* (BARBOSA, 2010).

### 3.2. O Revestimento GA

O revestimento GA é formado por ligas Fe-Zn, que são produzidas durante um rápido processo de recozimento do revestimento, logo após a passagem da tira pelo pote de Zn. Esse tratamento térmico do revestimento é realizado no forno de *galvannealing* (*Induction Heating*) que, normalmente, opera em temperaturas entre 520°C e 580°C. A formação desses compostos intermetálicos ocorre devido a um processo de interdifusão de Fe e Zn, resultando em um revestimento contendo um grande número de fases diferentes (tabela 5.1), com entalpias de formação próximas (GUTTMANN, 1994; KATO *et al.*, 1993), de modo que as precipitações podem ser muito rápidas e se desenvolverem de maneira instável, com uma frente de transformação não plana e multifásica. A partir da superfície do revestimento as fases presentes na camada são  $\zeta$  (zeta),  $\delta$  (delta) e  $\Gamma$  (gama) (HERTVELDT *et al.*, 2000).

TABELA 3.1: Características e propriedades intermetálicas do sistema Fe-Zn (GUTTMANN, 1994; KATO *et al.*, 1993).

Fases	Sistema cristalino	Nº de átomos da malha	Teor de Fe (%) a 450°C	Fórmula química	$\Delta H$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Dureza (HV)
$\eta$ (eta)	Hexagonal	2	<0,03	Zn	-	-	37
$\zeta$ (zeta)	Monoclínico	28	5-6	FeZn <sub>13</sub>	-11,7	-2,8	270
$\delta$ (delta)	Hexagonal	551	7-12	FeZn <sub>7</sub>	-11,5	-3,5	450 – 470
$\Gamma_1$ (gama1)	CFC	408	17-19	FeZn <sub>4</sub>	-11,7	-4,1	510 – 550
$\Gamma$ (gama)	CCC	52	23-28	Fe <sub>3</sub> Zn <sub>10</sub>	-10,9	-4,2	450
$\alpha$ (alfa)	CCC	2	95	Fe	-	-	150

A figura 3.3 mostra um exemplo de distribuição das fases intermetálicas Fe-Zn na camada de revestimento GA (TMMOB, 2010).

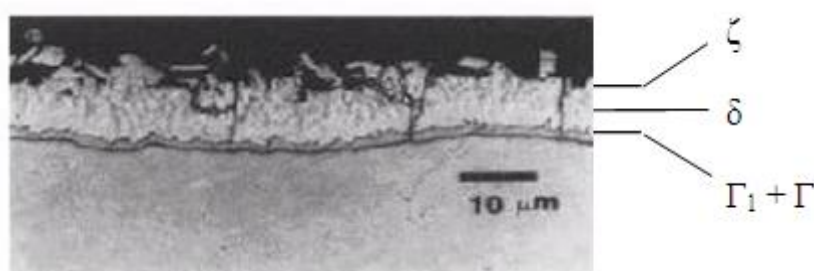


FIGURA 3.3: Fases intermetálicas Fe-Zn no revestimento GA (TMMOB, 2010).

Para a obtenção industrial do revestimento GA uma pequena quantidade de Al é adicionada ao pote de Zn ( $\approx 0,10\%$ ), com o objetivo de controlar a formação das fases intermetálicas Fe-Zn. O Al tem por finalidade inibir o desenvolvimento dos compostos intermetálicos Fe-Zn por reagir rapidamente com o Fe, formando na superfície do aço uma fina camada de ligas Fe-Al que podem conter Zn, conhecida como camada inibidora. Para a formação das ligas Fe-Zn durante o tratamento térmico do revestimento é necessário o rompimento dessa camada inibidora, de forma a permitir a interdifusão de Fe e Zn (HERTVELDT *et al.*, 2000). Logo, o controle da formação da camada inibidora durante a passagem da tira pelo pote de Zn e a sua ruptura durante o tratamento térmico no forno de *galvannealing* são imprescindíveis para a formação de uma camada de revestimento de qualidade.



A dissolução de Fe do aço no banho de Zn, independentemente da presença do Al, exerce um importante papel no desenvolvimento da camada inibidora e, por consequência, nas fases intermetálicas presentes no revestimento final. Nas últimas duas décadas, muitos estudos abordaram a dissolução de Fe no banho de Zn fundido baseando-se em análises termodinâmica, cinética e experimental (MISHRA e DUTTA, 2007). De acordo com Tang (1998), a dissolução de Fe ocorre em três etapas distintas: migração dos átomos de Fe da superfície da tira para o Zn líquido, a consequente separação dos átomos de Zn e, finalmente, a mistura entre os átomos de Fe e Zn. Por outro lado, Bélisle *et al.* (1991) propuseram que a temperatura do banho e a concentração de Al devem ser rigorosamente controladas para evitar a formação excessiva de compostos intermetálicos, conhecidos como *dross*, uma vez que essas variáveis controlam a solubilidade do Fe no banho. Observações semelhantes foram feitas por McDermid *et al.* (2002 e 2004). O'Dell *et al.* (2004) propuseram que a dissolução do Fe no banho de Zn ocorre em dois estágios – antes e após a formação da camada inibidora. Eles também deduziram uma equação para determinar a concentração de Fe no banho, e analisaram os efeitos de vários parâmetros de processo na dissolução do Fe. Esses estudos abordaram a dissolução do Fe, sua atividade transiente na interface revestimento/substrato, a formação de compostos intermetálicos e os efeitos de alguns parâmetros de processo. No entanto, o efeito da composição química do aço foi pouco abordado.

Os elementos de liga presentes no aço podem afetar a difusividade do Fe e, conseqüentemente, a energia de ativação e cinética das reações Fe-Zn. A figura 3.4 mostra uma análise comparativa da quantidade de Fe dissolvida a partir do substrato após 20 minutos de imersão do aço em banho de Zn fundido na temperatura de 470°C, assim como a distribuição das diferentes fases Fe-Zn presentes no revestimento, para quatro qualidades de aço com diferentes composições químicas. A análise das fases intermetálicas foi realizada via MEV/EDS (MISHRA e DUTTA, 2007).

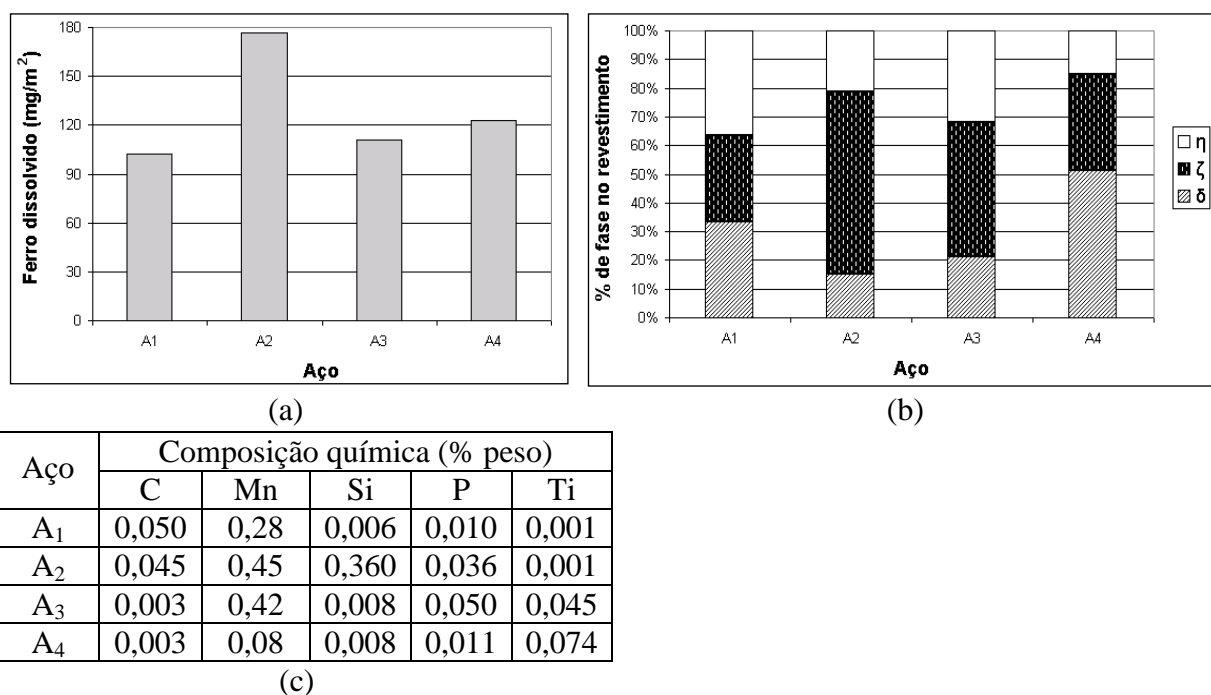


FIGURA 3.4: Distribuição de fases Fe-Zn para diferentes qualidades de aço (MISHRA e DUTTA, 2007).

De acordo com a figura 3.4 (a), a quantidade de Fe dissolvida no banho de Zn por unidade de área (mg/m<sup>2</sup>) é maior para o material A<sub>2</sub>, seguida pelo aço A<sub>4</sub>, A<sub>3</sub> e A<sub>1</sub>. A menor dissolução de Fe apresentada pelo aço A<sub>1</sub> (aço C-Mn) indica sua baixa reatividade sobre o Zn fundido. A principal razão para essa baixa reatividade deve-se à segregação de carbono nos contornos de grãos da ferrita, o que prejudica a difusividade do Fe, uma vez que os contornos de grãos não estão livres para a difusão do Fe. Por outro lado, o aço A<sub>2</sub> apresenta a maior dissolução de Fe no banho de Zn fundido devido à sua elevada concentração em Si (0,36%), que aumenta consideravelmente a reatividade do material e, conseqüentemente, a solubilização do Fe no banho de Zn, em função da ocorrência do efeito Sandelin, comum em aços com elevados teores de Si. O Si influencia a reação entre Zn e Fe, favorecendo a formação de domínios multifásicos envolvendo o líquido e o crescimento linear do revestimento em relação ao tempo de imersão no banho (LEPRÊTRE e MATAIGNE, 1998). O aço IF refosforado (A<sub>3</sub>) também apresentou baixa dissolução de Fe no banho de Zn fundido. Em aços ultrabaixo carbono o P segrega nos contornos de grãos da ferrita (como no caso do C no aço A<sub>1</sub>) e bloqueia o caminho para a difusão de Fe, prejudicando a sua dissolução. Por outro lado, a elevada dissolução de Fe apresentada pelo aço A<sub>4</sub> (IF-Ti) deve-se à presença de contornos de grãos livres, que não oferecem impedimento para a sua difusão (HISAMATSU, 1989; ALLEGRA *et al.*, 1983).

O excesso de Ti em aços IF ao titânio é calculado de acordo com a equação 3.1 (MISHRA e DUTTA, 2007).

$$Ti_{\text{Excesso}} = Ti_{\text{Total}} - 3,99C - 1,49S - 3,42N - 1,55 P \quad (3.1)$$

Para o aço A<sub>4</sub> a quantidade de Ti em excesso é positiva, indicando uma forte precipitação que produz contornos de grãos livres para difusão (MISHRA e DUTTA, 2007).

A estimativa da distribuição de fases Fe-Zn, mostrada na figura 3.4 (b), indica que os aços A<sub>1</sub> e A<sub>3</sub> apresentaram as maiores proporções de Zn ( $\eta$ ) na camada de revestimento, assim como as menores dissoluções de Fe. Por outro lado, o aço A<sub>2</sub> apresentou a mais elevada concentração de Fe no revestimento, favorecendo a formação da fase  $\zeta$ . Embora, nas condições experimentais testadas, a dissolução de Fe não tenha sido máxima para o aço A<sub>4</sub>, esse material apresentou a maior proporção da fase  $\delta$ . Isto pode ser resultado da cinética favorável da reação Fe-Zn durante a solidificação da camada de revestimento, devido à elevada presença de contornos de grãos livres, que oferecem pouca resistência à difusão do Fe (MISHRA e DUTTA, 2007). Nesta condição do aço A<sub>4</sub> talvez a dissolução de Fe seja mais intensa no início da formação do revestimento, com elevada intensidade de explosão de *outbursts*, favorecendo a formação de fase  $\delta$ . No caso do aço A<sub>2</sub> a formação da fase  $\zeta$  pode ter sido favorecida em relação à fase  $\delta$  em função de uma dissolução de Fe constante, capaz de alcançar regiões superiores da camada de revestimento.

O diagrama de equilíbrio Fe-Zn permite identificar as diversas reações que podem ocorrer para a formação de diferentes fases. Para a galvanização a quente a região de interesse do diagrama encontra-se em concentrações de Zn acima de 70%. Uma ampliação do diagrama para essa região é mostrada na figura 3.5, explicitando as fases intermetálicas Fe-Zn formadas no revestimento GA (GELLINGS *et al.*, 1980).

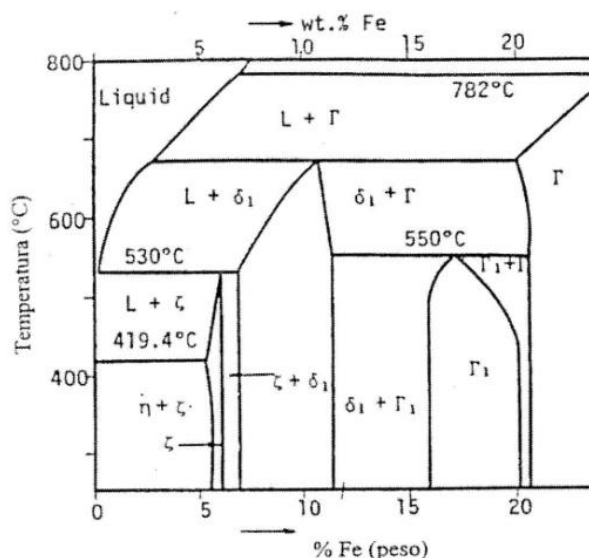


FIGURA 3.5: Detalhe do diagrama de equilíbrio Fe-Zn na região acima de 70% de Zn (GELLINGS *et al.*, 1980).

De acordo com o diagrama acima é possível observar que a fase  $\zeta$  não se forma em temperaturas acima de 530°C. Por outro lado, a fase  $\Gamma_1$  é bastante estável em temperaturas abaixo de 550°C. Para concentrações da ordem de 12% de Fe, as fases  $\delta$  e  $\Gamma$  predominam para um grande domínio de temperatura. A fase  $\eta$ , formada praticamente por Zn puro, desaparece completamente para teores de Fe no revestimento acima de 5% (NAKAMORI e SHIBUYA, 1988).

A máxima dissolução de Fe e, conseqüentemente, o crescimento de fases intermetálicas, ocorre entre as temperaturas de 490°C e 530°C, sendo a dissolução controlada pelas reações de superfície, que são proporcionais ao tempo da reação. Na faixa de temperatura que vai desde o ponto de fusão do Zn (420°C) até 720°C, excetuando-se a faixa mencionada anteriormente, também ocorre a dissolução de Fe e o crescimento das fases intermetálicas sendo, no entanto, a velocidade de dissolução controlada pela difusão (através dos intermetálicos anteriormente formados) e, dessa forma, proporcional a raiz quadrada do tempo de reação (HORSTMANN, 1978; KOGA *et al.*, 1979). Por outro lado, Barbosa (2010) verificou que após o início da formação da fase  $\Gamma$  a incorporação de ferro ao revestimento continua elevada, o que comprova que a formação dessa fase próxima ao substrato, embora absorva ferro, não provoca um atraso na sua difusão para o restante do revestimento.

Diversos são os defeitos superficiais na tira que podem afetar a qualidade dos revestimentos galvanizados, tais como riscos mecânicos, pó de Fe, sujidades (ciscos ou poeiras), manchas, oleamento excessivo, diferença de rugosidade e formação de óxidos. Desses, destaca-se a oxidação, cuja origem varia desde a ineficiência do processo de decapagem e os elevados tempos de estocagem entre a laminação a frio e a linha de galvanização (associados às condições atmosféricas no período), até o próprio processamento na CGL (BARBOSA, 2006).

A oxidação seletiva de elementos constituintes do aço ocorre durante o processamento na CGL, especificamente durante a etapa de recozimento. Ele é realizado na presença de uma atmosfera protetora constituída de hidrogênio e nitrogênio (HN). Todavia, a presença de traços de oxigênio, proveniente do vapor d'água ou de contaminações da atmosfera externa, favorece o fenômeno da oxidação seletiva, que interfere substancialmente na condição superficial da tira e na qualidade do revestimento galvanizado. Dessa forma, o ponto de orvalho (PO) da atmosfera protetora de HN, empregada durante o recozimento do aço interfere substancialmente na ocorrência da oxidação seletiva. Além disso, a composição química do substrato, ou seja, a presença de elementos de liga oxidáveis, também favorece a ocorrência da oxidação seletiva durante o tratamento térmico do aço.

### **3.3. Fundamentos da Oxidação e Segregação**

#### **3.3.1. Aspectos termodinâmicos**

De acordo com Gibbs, a estabilidade de uma fase constituinte de um sistema multifásico existe em uma limitada região em relação à composição, temperatura e pressão. Em processos nos quais ocorre oxidação em altas temperaturas, geralmente, a temperatura e a pressão são constantes, sendo a energia livre de Gibbs (G) a força motriz para a reação de oxidação (equação 3.2).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.2)$$

Onde:  $\Delta G$  = variação de energia livre de Gibbs (J/mol);

$\Delta H$  = variação de entalpia (J/mol);

T = temperatura absoluta em K;

$\Delta S$  = variação de entropia (J/K.mol).

A oxidação de um metal pelo oxigênio molecular é dada pela equação 3.3.



A constante de equilíbrio para esta reação pode ser calculada pela equação 3.4.

$$K = \frac{a_{\text{Me}_x\text{O}_y}}{a_{\text{Me}}^x \cdot (p_{\text{O}_2})^{\frac{y}{2}}} \quad (3.4)$$

Onde:  $K$  = constante de equilíbrio à temperatura constante;

$a_{\text{Me}_x\text{O}_y}$  = atividade do óxido metálico;

$a_{\text{Me}}$  = atividade do metal;

$p_{\text{O}_2}$  = pressão parcial de oxigênio.

Para uma reação química a energia livre de Gibbs de formação pode ser calculada pela equação 3.5.

$$\Delta G_R = \Delta G_R^0 + RT \ln K \quad (3.5)$$

Onde:  $\Delta G_R$  = energia livre de Gibbs de formação (J/mol);

$\Delta G_R^0$  = energia livre de Gibbs de formação padrão (J/mol) na temperatura de 273 K e 1 bar de pressão;

$R$  = constante universal dos gases em unidades apropriadas;

$T$  = temperatura absoluta em graus Kelvin;

$K$  = constante de equilíbrio à temperatura constante.

O valor da energia livre de Gibbs de formação fornece informações sobre a direção da reação. Quando a reação está em equilíbrio o valor de  $\Delta G_R$  é zero, quando  $\Delta G_R < 0$  a reação ocorre na direção dos produtos e, finalmente, quando  $\Delta G_R > 0$  a reação irá ocorrer na direção oposta. Portanto, em equilíbrio, quando  $\Delta G_R = 0$ :

$$\Delta G_R^0 = -RT \ln K \quad (3.6)$$

Considerando como unitárias as atividades das fases sólidas e substituindo a equação 3.4 na equação 3.6 tem-se que:

$$\Delta G_R^0 = RT \cdot \ln(p_{O_2})^{\frac{y}{2}} \quad (3.7)$$

A variação da energia livre de Gibbs de formação padrão (no gráfico  $\Delta G^0$ ) para diversos óxidos em função da temperatura é dada pelo diagrama de Ellingham, conforme figura 3.6.

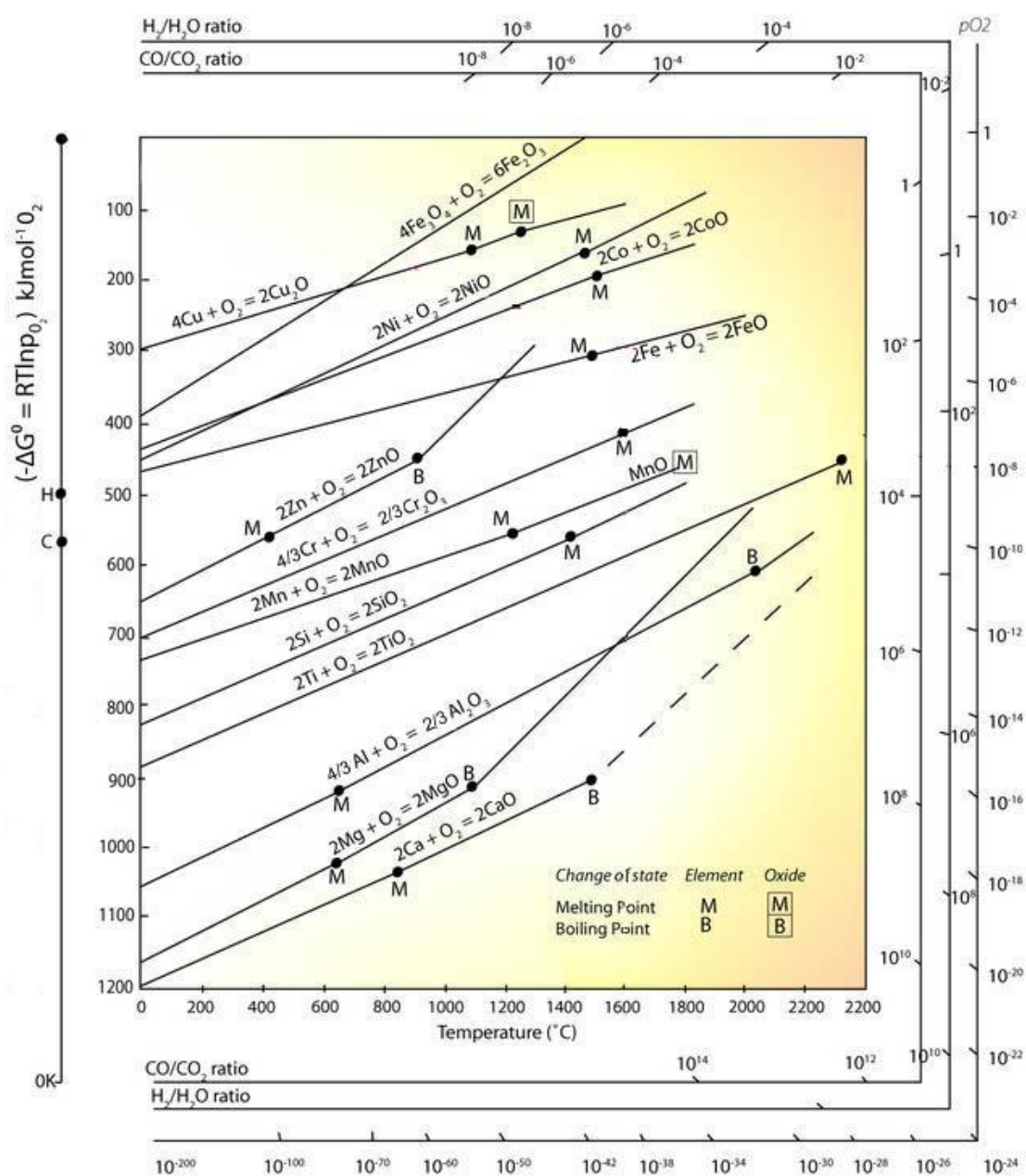


FIGURA 3.6: Variação da energia livre de Gibbs de formação de diversos óxidos em função da temperatura (ELLINGHAM, 1944).

A pressão parcial de equilíbrio de oxigênio para a formação de um óxido  $Me_xO_y$  pode ser obtida diretamente a partir do diagrama de Ellingham traçando-se uma linha reta desde a origem “•” (marcada na linha vertical à esquerda) à temperatura de interesse na abscissa do gráfico. A leitura é feita na escala à direita ( $p_{O_2}$ ) a partir da interseção da linha traçada e a linha da energia livre de Gibbs do elemento químico oxidado que se deseja avaliar. Da mesma forma, os valores das relações  $H_2/H_2O$  e  $CO/CO_2$  podem ser calculados traçando-se uma linha a partir das origens “H” e “C” (PAREZANOVIĆ, 2005).

A energia livre de Gibbs de formação padrão também pode ser calculada pela diferença entre a soma das energias livre padrão dos produtos e a soma das energias livre padrão dos reagentes (PAREZANOVIĆ, 2005):

$$\Delta G_R^0 = \sum_i \nu_i \Delta G_{\text{prod},i}^0 - \sum_i \nu_i \Delta G_{\text{reag},i}^0 \quad (3.8)$$

Onde:  $\nu_i$  = coeficientes estequiométricos.

Swaminathan (2007) calculou a pressão parcial de oxigênio para as reações de oxidação dos elementos específicos. O agente oxidante primordial durante o recozimento provém da dissociação da água presente na atmosfera do forno. Como a atmosfera protetora tipicamente empregada em fornos de recozimento é formada pelos gases  $H_2$  e  $N_2$  (HN), a adsorção de oxigênio da atmosfera devido à dissociação de  $H_2O$  pode ser escrita conforme equação 3.9.



A constante de equilíbrio para a dissociação de água é dada por:

$$K_1 = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{0,5}} \quad (3.10)$$

Onde:  $p_{H_2O}$  = pressão parcial de vapor d'água;

$p_{H_2}$  = pressão parcial de hidrogênio;

$p_{O_2}$  = pressão parcial de oxigênio.



A pressão parcial de vapor d'água em um gás é geralmente descrita pelo ponto de orvalho (PO), que é a temperatura na qual a primeira gota de água líquida ou o primeiro núcleo de gelo se forma quando a atmosfera é resfriada em condições de pressão parcial de vapor de água constante. De posse do teor de água pode-se determinar o teor de oxigênio da atmosfera em qualquer temperatura através do equilíbrio químico entre o vapor de água, o oxigênio gasoso e o hidrogênio (equação 3.8) (SWAMINATHAN, 2007). Huin *et al.* (2005) ajustaram as seguintes equações utilizando dados experimentais para o cálculo da pressão de vapor saturado de água ( $p_{\text{sat}}\text{H}_2\text{O}$ ) em um ponto de orvalho específico:

$$\log(p_{\text{sat}}\text{H}_2\text{O}) = \begin{cases} \frac{9,8\text{PO}}{(273,15+\text{PO})} - 2,22 & \text{se } \text{PO} \leq 0^\circ\text{C} \\ \frac{7,58\text{PO}}{(240+\text{PO})} - 2,22 & \text{se } \text{PO} > 0^\circ\text{C} \end{cases} \quad (3.11)$$

De posse da  $p_{\text{sat}}\text{H}_2\text{O}$  a pressão parcial de oxigênio ( $p_{\text{O}_2}$ ) na atmosfera do forno de recozimento pode ser obtida de acordo com a equação 3.12 (SWAMINATHAN, 2007).

$$\frac{1}{2} \log(p_{\text{O}_2}) = 3,00 - \left( \frac{13088}{T} \right) + \log\left( \frac{p_{\text{sat}}\text{H}_2\text{O}}{p_{\text{H}_2}} \right) \quad (3.12)$$

Uma vez que o padrão industrial de atmosfera protetora de fornos de recozimento é formada por 5%  $\text{H}_2$  e 95%  $\text{N}_2$  na pressão de 1bar, a pressão parcial de hidrogênio será  $p_{\text{H}_2} = 0,05\text{bar}$ . Dessa forma a pressão parcial de oxigênio pode ser calculada para vários pontos de orvalho. Na tabela 3.2 são mostrados estes valores para uma atmosfera a  $820^\circ\text{C}$  (SWAMINATHAN, 2007).

TABELA 3.2: Pressão parcial de equilíbrio de oxigênio calculada em  $820^\circ\text{C}$  para vários pontos de orvalho de uma atmosfera formada por 5%  $\text{H}_2$  e 95%  $\text{N}_2$  (SWAMINATHAN, 2007).

PO ( $^\circ\text{C}$ )	Pressão parcial de equilíbrio de oxigênio na temperatura de $820^\circ\text{C}$ (bar)
-79	$1,43 \times 10^{-28}$
-59	$5,87 \times 10^{-26}$
-39	$8,39 \times 10^{-24}$
-29	$9,05 \times 10^{-23}$
0	$1,89 \times 10^{-20}$

Na figura 3.7 está plotado um gráfico de  $\log(p_{O_2})$  em função da temperatura para as reações de oxidação de Si, Mn, Cr e Fe.

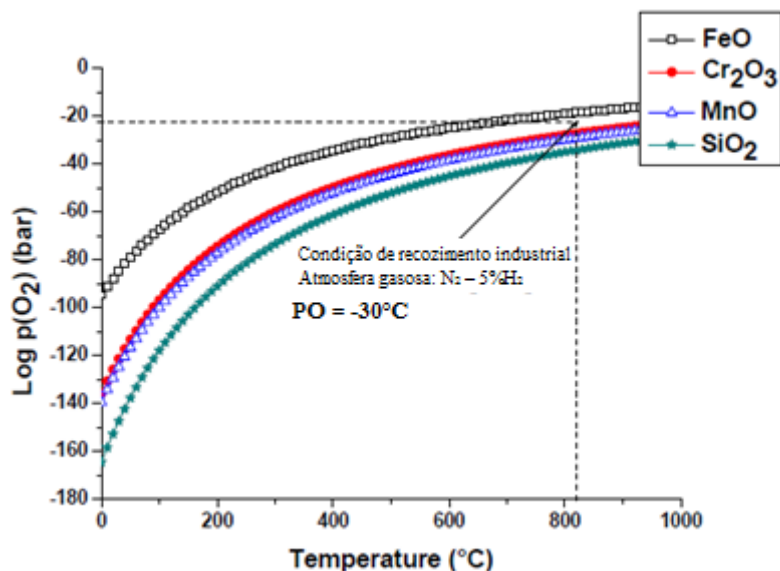


FIGURA 3.7: Variação da pressão parcial de oxigênio calculada com a temperatura para as reações de oxidação do Si, Mn, Cr e Fe (SWAMINATHAN, 2007).

As linhas tracejadas na figura 3.7 correspondem ao  $\log(p_{O_2})$  para um ponto de orvalho de aproximadamente  $-30^\circ\text{C}$ , atmosfera de 5% H<sub>2</sub> + 95% N<sub>2</sub> e temperatura de  $820^\circ\text{C}$ , ou seja, uma condição de recozimento industrial. Neste caso a pressão parcial de oxigênio calculada é alta o suficiente para oxidar o Si, o Mn e o Cr, mas não o Fe. Pelo contrário, os óxidos de Fe são reduzidos nesta condição de recozimento.

Swaminathan (2007) calculou as pressões parciais de equilíbrio de oxigênio ( $p_{O_2}$ ) necessárias para ocorrer oxidação de diversos elementos na temperatura de  $820^\circ\text{C}$ , conforme mostrado na tabela 3.3.

TABELA 3.3: Pressão parcial de equilíbrio de oxigênio calculada para ocorrência de oxidação de diversos elementos na temperatura de 820°C (SWAMINATHAN, 2007).

Reações de oxidação	Pressão parcial de equilíbrio de oxigênio para na temperatura de 820°C (bar)
$4/3\text{Al} + \text{O}_2 = 2/3\text{Al}_2\text{O}_3$	$4,46 \times 10^{-43}$
$\text{Ti} + \text{O}_2 = \text{TiO}_2$	$2,25 \times 10^{-36}$
$\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$	$7,75 \times 10^{-35}$
$4/3\text{B} + \text{O}_2 = 2/3\text{B}_2\text{O}_3$	$4,09 \times 10^{-32}$
$2\text{Mn} + \text{O}_2 = 2\text{MnO}$	$7,23 \times 10^{-30}$
$4/3\text{V} + \text{O}_2 = 2/3\text{V}_2\text{O}_3$	$1,24 \times 10^{-30}$
$4/3\text{Cr} + \text{O}_2 = 2/3\text{Cr}_2\text{O}_3$	$7,03 \times 10^{-28}$
$2\text{Fe} + \text{O}_2 = 2\text{FeO}$	$3,69 \times 10^{-19}$
$4/5\text{P} + \text{O}_2 = 2/5\text{P}_2\text{O}_5$	$2,34 \times 10^{-19}$

Comparando-se os dados das tabelas 3.2 e 3.3 nota-se que, para condições de PO entre 0°C e -79°C, termodinamicamente ocorrerá redução de óxidos de ferro dentro do forno de recozimento. Por outro lado, os cálculos mostram que, pela termodinâmica, é praticamente impossível atingir condições de tratamento térmico nas quais a oxidação dos elementos Al, Mn, Si, etc. seriam evitadas.

### 3.3.2. Aspectos cinéticos

Os cálculos termodinâmicos permitem prever os possíveis óxidos a serem formados durante o recozimento pelo cálculo da pressão parcial de equilíbrio de oxigênio, enquanto que a energia livre de Gibbs de formação pode determinar a estabilidade desses óxidos. No entanto, devido às elevadas velocidades de aquecimento empregadas nos ciclos de recozimento industriais, fatores cinéticos possuem relevância considerável para determinar o mecanismo de crescimento de óxidos no aço. A cinética da oxidação pode ser dividida nas seguintes etapas:

- Transporte de gás através da camada limite da superfície da amostra;
- Reação na superfície;
- Nucleação e crescimento do óxido;
- Crescimento da camada de óxido controlado pela difusão no estado sólido.

Os processos que controlam as duas primeiras etapas são o transporte de agente oxidante e a reação de superfície sobre um metal ou uma película fina de óxido, respectivamente. Estes processos são independentes da espessura da camada de óxido e para eles se aplica uma relação linear dada pela equação 3.13 (PAREZANOVIĆ, 2005).

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right) = k_l \cdot t \quad (3.13)$$

Onde:  $\Delta m$  = mudança de massa na área superficial A;

t = tempo;

A = área superficial;

$k_l$  = constante linear.

Quando a superfície metálica torna-se saturada em oxigênio, uma pequena quantidade de oxigênio adicional será necessária para nuclear o óxido, conforme esquematizado na figura 3.8.

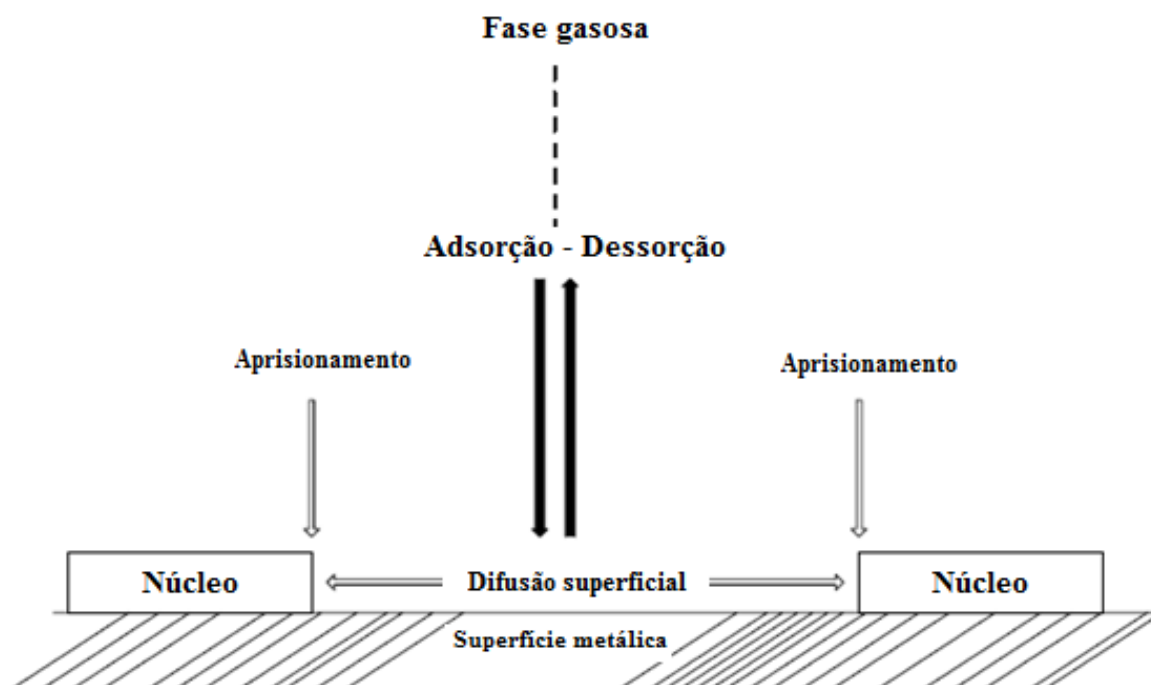


FIGURA 3.8: Modelo esquemático para nucleação e crescimento de óxido na superfície metálica (PAREZANOVIĆ, 2005).

Posteriormente, um filme de óxido é formado e a cinética da oxidação é controlada pela difusão nesta camada baseada em um comportamento parabólico (equação 3.14). O óxido cresce lateralmente até que a superfície seja recoberta com uma fina película, conforme esquematizado na figura 3.8 (PAREZANOVIĆ, 2005).

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = k_p \cdot t \quad (3.14)$$

Onde:  $k_p$  = constante parabólica.

Wagner (1933) desenvolveu um trabalho teórico que descreve o crescimento parabólico da camada de óxido. Nesta teoria as seguintes considerações foram feitas:

- O óxido formado é denso, não poroso e bem aderido à superfície do metal;
- O oxigênio tem solubilidade limitada somente no metal;
- Não existem efeitos de carga espacial nas interfaces metal/óxido ou gás/óxido que possam limitar a condução elétrica no local;
- Em todos os pontos o equilíbrio termodinâmico local é estabelecido.

O pressuposto básico desta teoria é de que a difusão de cátions e/ou ânions na rede está associada com o transporte de elétrons através do óxido e é fator determinante para a ocorrência da oxidação global. Parezanović (2005) propôs dois processos de migração iônica, conforme esquematizado na figura 3.9.

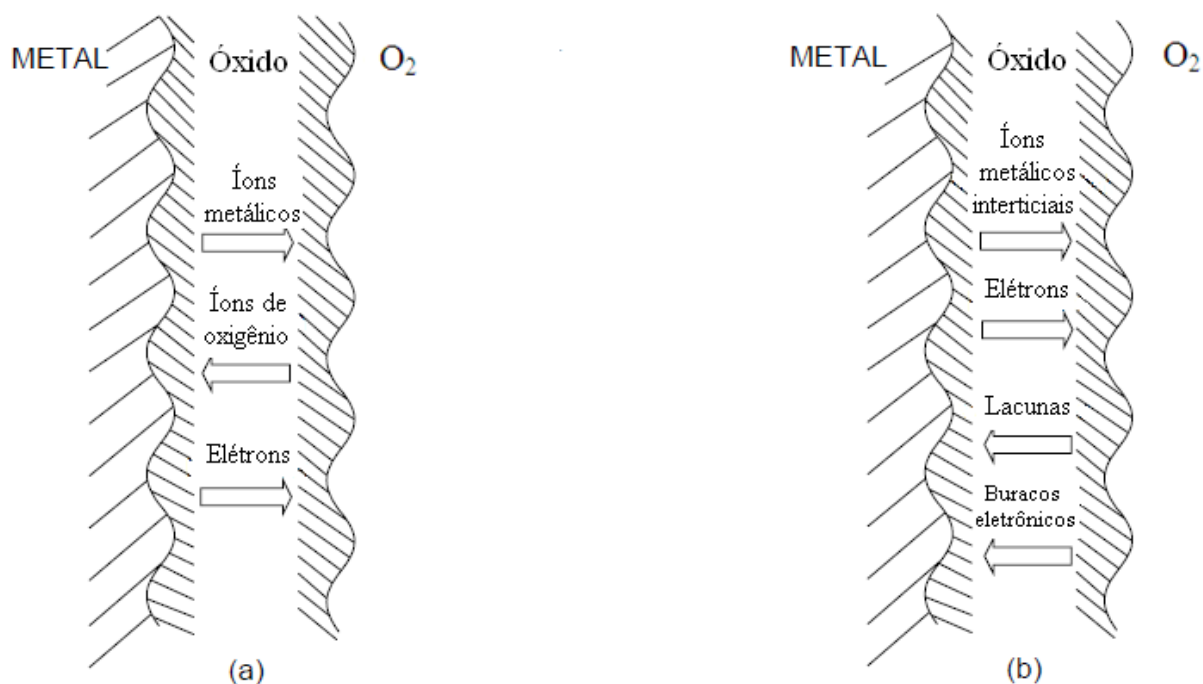


FIGURA 3.9: (a) Migração iônica através da rede de difusão de uma camada densa e monofásica de óxido. O transporte de íons é determinante na velocidade de reação; (b) Migração iônica por difusão em rede através de defeitos como lacunas, íons intersticiais e buracos eletrônicos (PAREZANOVIĆ, 2005).

A difusão de cátions e ânions é responsável pelo crescimento do óxido e é determinante para a velocidade de reação, dependendo da mobilidade dos íons que migram no sistema. A força motriz para a difusão de íons é definida pelo gradiente de potencial químico, oriundo da diferença entre as pressões parciais de oxigênio presente no óxido e na atmosfera ambiente em contato com superfície exterior do óxido. Considerando este mecanismo o crescimento do óxido varia parabolicamente com o tempo (WAGNER, 1933).

Segundo Parezanović (2005), para o crescimento de vários óxidos simultaneamente, é imprescindível a difusão em contornos de grãos, discordâncias e pela porosidade do óxido, uma vez que estas são vias de difusão rápida. Estima-se que a energia de ativação para a difusão nos contornos de grãos seja cerca de metade do valor da energia de ativação para a difusão em grãos.

### 3.3.3. Oxidação seletiva interna e externa

A oxidação seletiva é um fenômeno geralmente conhecido como a oxidação preferencial de elementos em uma liga, objetivando alcançar a alta estabilidade termodinâmica de seus

óxidos como, por exemplo,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ . A oxidação interna é um caso especial de oxidação seletiva que ocorre quando o oxigênio se difunde em uma liga, tornando possível a precipitação de óxidos na subsuperfície do material. A oxidação interna de um metal B pode ser representada pela seguinte reação (PAREZANOVIĆ, 2005):



As condições necessárias para a oxidação seletiva interna ocorrer são:

- 1)  $\Delta G_R^0$  de formação por mol de  $\text{O}_2$  para o óxido metálico  $\text{BO}_\nu$  deve ser mais negativo do que  $\Delta G^0$  de formação de óxido do metal base;
- 2)  $\Delta G_R^0$  da reação 3.15 deve ser negativo. Além da atividade de oxigênio dissolvido, são necessárias solubilidade e difusividade suficientes de oxigênio no metal base;
- 3) A concentração de soluto na liga deve ser menor do que a requerida para a transição de oxidação interna para externa;
- 4) A dissolução de oxigênio na liga não pode ser impedida por uma camada superficial.

A profundidade de penetração da zona de oxidação interna  $\zeta$  (em uma liga AB, onde B é um soluto diluído, que forma um óxido muito estável) foi definida por Wagner (1959) de acordo com a equação 3.16.

$$\zeta = \left( \frac{2N_o^{(S)}D_o}{\nu N_B^{(o)}} t \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.16)$$

Onde:  $N_o^{(S)}$  = solubilidade de oxigênio em A (fração atômica);

$\nu$  = parâmetro estequiométrico do óxido;

$D_o$  = difusividade de oxigênio em A;

$N_B^{(o)}$  = concentração inicial de soluto;

$t$  = tempo.

A equação 3.16 fornece uma relação inversa entre a espessura da zona de oxidação interna e a raiz quadrada da concentração de soluto. A consequência disto é que se a solubilidade de oxigênio na superfície e a difusividade de oxigênio forem independentes da

concentração de soluto (o que é muito provável para soluções diluídas), o tipo de soluto não deve desempenhar um papel relevante, ou seja, uma determinada quantidade de qualquer soluto produzirá a mesma espessura da zona de oxidação interna (DOUGLASS, 1995). A validade desta relação foi confirmada por Stott *et al.* (1984), que investigaram várias ligas de níquel diluídas (Ni-Al, Ni-Cr, Ni, Mn, Ni-Mo, Ni-V e Ni-W). Eles encontraram a mesma espessura da zona interna de oxidação para uma determinada concentração de soluto, com exceção da liga de Ni-Al, na qual a zona foi mais espessa. Os autores atribuíram este comportamento diferenciado devido à formação de precipitados de  $Al_2O_3$  em formato de bastão e em posição perpendicular à superfície da liga.

Para o óxido  $BO_v$ , cuja formação está representada na equação 3.15, pode-se escrever:



Onde  $z+$  e  $z-$  são as cargas positiva e negativa do cátion e ânion, respectivamente. Para o equilíbrio na equação 3.17, na qual a atividade do óxido metálico pode ser considerada unitária, o produto de solubilidade é dado por:

$$K_s = [a(B^{z+})] \cdot [a(O^{z-})]^v = \exp \frac{-\Delta G^0}{RT} \quad (3.18)$$

A atividade do metal solubilizado na matriz de ferro corresponde à concentração do metal em um sistema binário Fe-M. Considerando este sistema como uma solução diluída ideal a atividade pode ser aproximadamente igual à concentração de íons (em fração molar).

$$K_s = [c(B^{z+})] \cdot [c(O^{z-})]^v \quad (3.19)$$

Em ligas reais a situação é um pouco mais complicada, pois elas estão longe de ser um sistema ideal binário e a presença de outros elementos de liga influencia a atividade de cada metal. Os produtos de solubilidade para alguns óxidos, na temperatura de  $810^\circ\text{C}$  e em um ponto de orvalho  $-45^\circ\text{C}$ , foram calculados por Drillet *et al.* (2001):  $K_s(\text{MnO}) = 8,9 \times 10^{-8}$ ,  $K_s(\text{Al}_2\text{O}_3) = 5,64 \times 10^{-8}$ ,  $K_s(\text{SiO}_2) = 4,75 \times 10^{-17}$  e  $K_s(\text{Mn}_2\text{SiO}_4) = 1,9 \times 10^{-33}$ . No mesmo trabalho, através da investigação da oxidação seletiva em um aço IF-TiNb, recozido no ponto de orvalho de  $-45^\circ\text{C}$  e temperatura de encharque de  $810^\circ\text{C}$ , verificou-se que não



houve formação de MnO na superfície do material. Apesar de esperada, de acordo com a relação Mn/Si (superior a 4), a concentração de Mn livre na liga não foi alta o suficiente para a concentração de oxigênio presente na superfície para ser alcançado o produto de solubilidade do MnO, ou seja,  $O_{\text{superfície}} \times Mn_{\text{livre}} < K_s (\text{MnO})$ .

Na figura 3.10(a) está esquematizada a oxidação seletiva interna do metal B em uma liga AB. O oxigênio se difunde através da superfície para o interior da liga, reagindo com o metal B e precipitando o óxido  $B_xO_y$ . Esta precipitação ocorre quando o produto de solubilidade é excedido de acordo com as seguintes condições (PAREZANOVIĆ, 2005):

$$C_O D_O \gg C_B D_B \quad (3.20)$$

Onde  $C_O$  e  $C_B$  são as concentrações de oxigênio e de soluto B na liga ( $\text{mol.m}^{-3}$ ), respectivamente.  $D_O$  e  $D_B$  são as difusividades de oxigênio e de soluto B ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ), respectivamente. Ou seja, o produto da concentração e da solubilidade de oxigênio deve ser maior do que este mesmo produto para o soluto B.

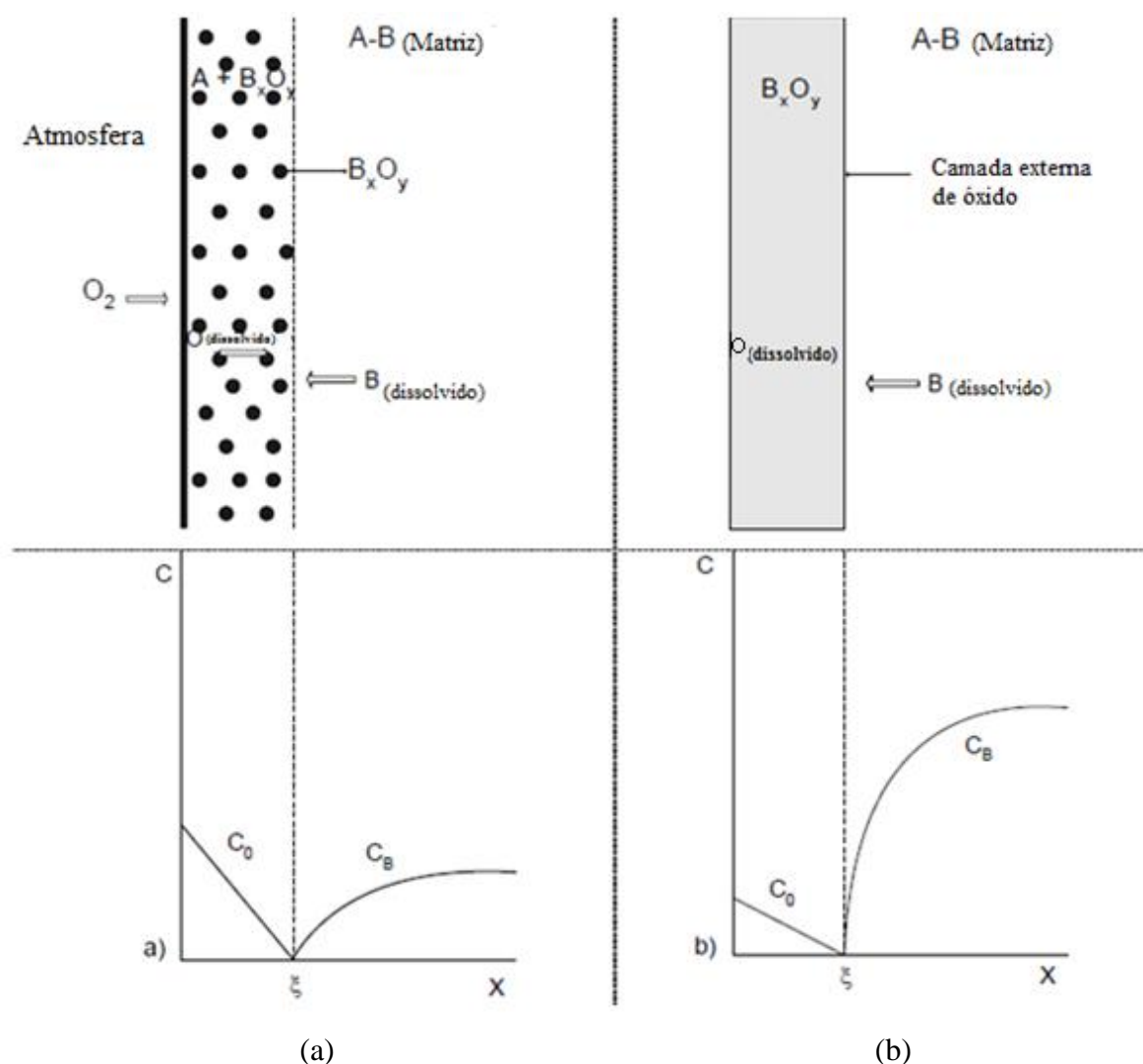


FIGURA 3.10: (a) Oxidação interna: precipitação de  $B_xO_y$  na liga, próximo à superfície; (b) Oxidação externa: precipitação de  $B_xO_y$  na superfície da liga (PAREZANOVIĆ, 2005).

A figura 3.10(b) representa a formação de oxidação seletiva externa do soluto B. Se a concentração de B é alta o suficiente para a sua difusão ocorrer contrária à difusão de oxigênio para o interior da liga, ocorrerá o enriquecimento de óxidos  $B_xO_y$  logo abaixo da superfície. Isso diminui a difusão de oxigênio para o interior da liga, levando à formação de uma camada externa de óxidos. A oxidação seletiva externa ocorrerá quando (PAREZANOVIĆ, 2005):

$$C_0D_O \ll C_BD_B \quad (3.21)$$

Esta condição pode ser representada como:  $D_O N_O^{(S)} \ll D_B N_B^{(0)}$ , que significa que a permeação de oxigênio é muito menor do que a de soluto B. Wagner (1959) chegou a conclusão de que quando a fração em volume de óxido,  $g = f(V_{ox}/V_m)$ , onde  $V_m$  é o volume molar de solvente metálico ou liga e  $V_{ox}$  é o volume molar de óxido, atinge um valor crítico  $g^*$ , ocorrerá a transição de oxidação interna para a formação de óxidos externos. De acordo com este critério para que a oxidação externa ocorra é necessário que:

$$N_B^{(0)} > \left[ \frac{\pi \cdot g^*}{2v} N_O^{(S)} \frac{D_O \cdot V_m}{D_B \cdot V_{ox}} \right] \quad (3.22)$$

onde  $D_O$  é o coeficiente de difusão de oxigênio no ferro, dado por:

$$D_O = D_O^0 \exp\left(\frac{-Q_O}{RT}\right) \quad (3.23)$$

e  $D_B$  é o coeficiente de difusão de B no ferro, dado por:

$$D_B = D_B^0 \exp\left(\frac{-Q_B}{RT}\right) \quad (3.24)$$

Onde:  $Q_O$  e  $Q_B$  = energias de ativação para difusão de oxigênio e soluto B, respectivamente ( $J \cdot mol^{-1}$ );

$R$  = constante universal dos gases ( $8,3144 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ );

$T$  = temperatura (K);

$D_O^0$  e  $D_B^0$  = fatores pre-exponenciais independentes da temperatura.

Wagner (1959) também demonstrou que se a concentração de soluto B,  $N_B^{(0)}$ , em uma liga excede o valor crítico, as condições de supersaturação para a oxidação interna não são satisfeitas. Isso pode ser explicado supondo-se o equilíbrio químico na liga/interface do óxido: se  $N_B^{(0)}$  aumenta,  $N_O^{(S)}$  na interface diminuirá até quando  $N_B^{(0)}$  exceder o valor crítico, de tal forma que o produto de solubilidade na liga em regiões distantes da superfície não será atingido.

Em ligas binárias, nas quais a oxidação ocorre para ambos os elementos, pode ser formada uma camada externa de óxido  $A_v O_w$  e, abaixo dela, muito próximo da superfície do metal, forma-se uma zona de oxidação interna  $B_x O_y$ , conforme mostrado na figura 3.11(a). Isso

acontece quando a concentração do elemento de liga B,  $N_B^{(0)}$ , e/ou o seu coeficiente de difusão na liga,  $D_B$ , são baixos. Se a concentração de B ou o seu coeficiente de difusão na liga é mais elevado, o acúmulo de  $B_xO_y$  ocorre abaixo da camada externa de óxido  $A_vO_w$ , inibindo a difusão de oxigênio e dificultando ainda mais a ocorrência de oxidação interna. Isto leva a uma redução da formação externa de  $A_vO_w$ , uma vez que a difusão para a superfície de A, a partir da liga, é impedida, conforme mostrado na figura 3.11(b).

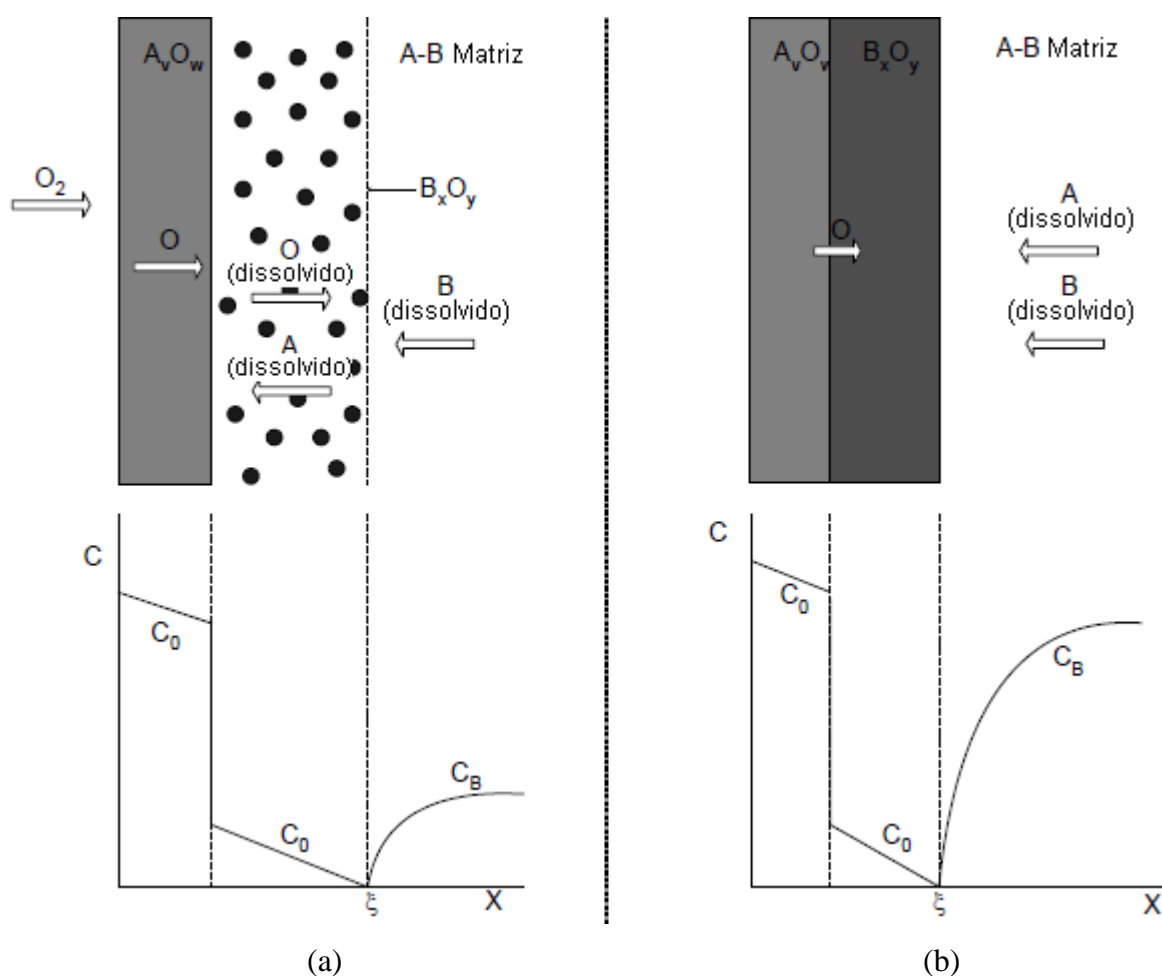


FIGURA 3.11: (a) Oxidação externa de  $A_vO_w$  com  $B_xO_y$  oxidado internamente; (b) Primeira oxidação externa de A e então o crescimento de  $A_vO_w$  através de  $B_xO_y$  internamente oxidado (PAREZANOVIĆ, 2005).

Geralmente, os fatores que aumentam o fluxo de soluto B para o exterior do material, como a presença de mais contornos de grãos e a diminuição do fluxo interno de oxigênio (menor pressão parcial de oxigênio,  $p_{O_2}$ ), tornam possível a transição de oxidação interna para externa em baixas concentrações de soluto. A presença de um terceiro elemento que

apresente afinidade intermediária (entre a do metal base e a do soluto) com o oxigênio pode diminuir a concentração crítica de soluto para a formação de óxidos externos. Este fato pode ser entendido da seguinte forma: o elemento adicionado oxida, diminuindo o fluxo interno de oxigênio e permitindo a difusão de soluto para a superfície da liga antes de ser oxidado internamente (PAREZANOVIĆ, 2005).

Mataigne *et al.* (1992) investigaram a oxidação seletiva em ligas binárias de Fe-Si utilizando o modelo de Wagner e observaram oxidações interna e externa em uma liga Fe-3%Si. Baseados na literatura os autores plotaram os critérios de Wagner (figura 3.12), mostrando o limite de transição entre oxidação interna e externa durante tratamento térmico em atmosfera de H<sub>2</sub> (5%) - N<sub>2</sub> (95%) e temperatura de 850°C.

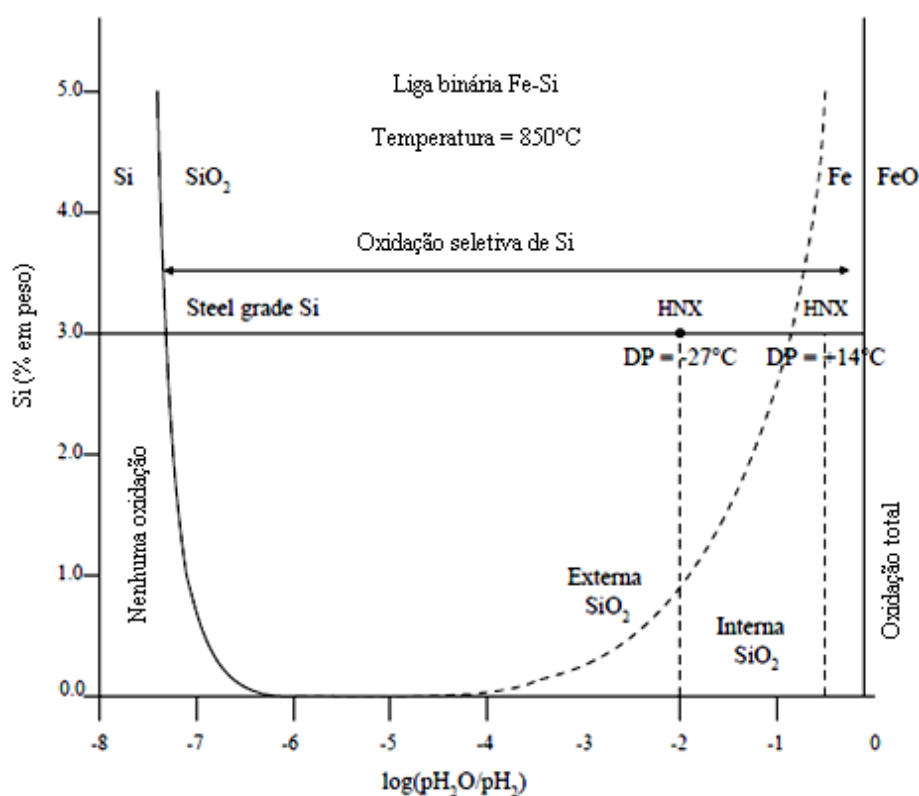


FIGURA 3.12: Domínios de oxidação para ligas binárias de Fe-Si na temperatura de 850°C e atmosfera protetora de H<sub>2</sub> (5%) - N<sub>2</sub> (95%) (MATAIGNE *et al.*, 1992).

De acordo com a figura 3.12, em ponto de orvalho baixo (-27°C) ocorre a oxidação seletiva externa e um filme de sílica com, aproximadamente, 7 nm de espessura se forma na superfície da liga após 1 hora de recozimento. Com o aumento do conteúdo de H<sub>2</sub>O na

atmosfera protetora (PO=14°C), Maigne *et al.* (1992) esperavam a oxidação totalmente interna do Si, mas os resultados mostrados na figura 3.12 mostram a formação de uma zona de oxidação interna de 20µm de espessura e coberta por algumas regiões com oxidação externa. Embora não esperadas de acordo com a equação 3.22, análises indicaram que estas porções de oxidação externa tratam-se de sílica com espessura de até 7nm.

Shastri *et al.* (2007) afirmaram que no caso de aços de alta resistência torna-se complicada a estimativa do fluxo externo de átomos de soluto e o fluxo interno de oxigênio, devido ao fato de que nas temperaturas de recozimento intercrítico empregadas a composição do aço consiste em duas fases, austenita e ferrita, nas quais as difusividades do oxigênio e do soluto são substancialmente diferentes. Dessa forma, a teoria de Wagner foi modificada levando em consideração ambas as fases presentes no aço, conforme mostrado na equação 3.25.

$$\{f(\sum a_X^i [nD_X V_{XO_n}]^{1/2})_\gamma + (1-f)(\sum a_X^i [nD_X V_{XO_n}]^{1/2})_\alpha\} = [g^* \pi V N_O^S D_O / 2]^{1/2} \quad (3.25)$$

Onde: f = fração em volume de austenita na liga na temperatura intercrítica;

$a_X^i$  = atividade do elemento X inicialmente na liga;

$D_X$  = coeficiente de difusão do elemento X na liga original;

$V_{XO_n}$  = volume molar do óxido  $XO_n$ ;

$g^*$  = fração em volume crítica de óxidos precipitados que bloqueia a difusão de oxigênio para o interior da liga (estimada em 0,3);

V = volume molar da liga;

$N_O^S$  = concentração de oxigênio adsorvido na superfície da liga;

$D_O$  = coeficiente de difusão do oxigênio no Fe;

### 3.3.4. Segregação

Em temperaturas elevadas os elementos químicos de baixo número atômico dissolvidos no aço tendem a segregar para a superfície, contornos de grãos e interfaces do material. A distribuição de equilíbrio destes elementos é estabelecida em temperaturas altas o suficiente para ocorrer difusão:  $A_{(dissolvido)} \leftrightarrow A_{(segregado)}$ .

De acordo com Grabke *et al.* (1995) as forças motrizes para a segregação no equilíbrio são:

- Ligações livres na superfície do metal são saturadas pela interação com os átomos A segregados;
- Quando a superfície do metal é coberta com uma camada de átomos A, ela passa a apresentar energia de superfície menor do que a inicial;
- A segregação de átomos A, inicialmente em solução sólida, conduz a uma liberação de energia elástica, especialmente no caso de átomos intersticiais, assim como de átomos substitucionais maiores do que os átomos de ferro;
- A maioria dos átomos não metálicos se torna ionizada com a segregação. Dessa forma, no estado segregado os átomos estão mais carregados negativamente e maiores do que quando em solução sólida.

A diminuição de energia de superfície causada pela segregação, considerando-se a condição de equilíbrio, pode ser expressa pela lei de Gibbs:

$$\frac{d\gamma'}{d\ln a_A} = -RT\Gamma_A \quad (3.26)$$

Onde:  $a_A$  = atividade do elemento A segregado;

$\Gamma_A$  = concentração superficial do elemento A segregado ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ );

$\gamma'$  = energia de superfície ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

De acordo com a equação 3.26, no caso de segregação, quando  $\Gamma_A > 0$ , a energia de superfície diminui com o aumento da atividade das espécies a segregar. Para elevados valores de atividade,  $a_A$ , a concentração superficial deste elemento se satura ( $\Gamma_A^{\text{sat}}$ ), levando a uma decréscimo linear de  $\gamma'$  com o  $\ln(a)$ , conforme apresentado na figura 3.13.

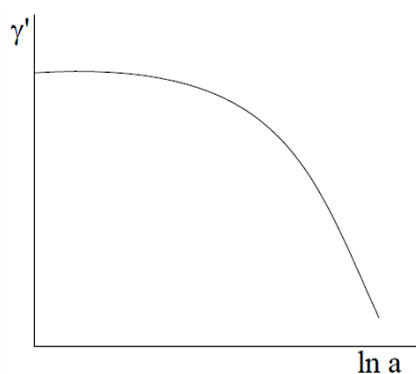


FIGURA 3.13: Diagrama esquemático da equação de Gibbs mostrando a dependência da energia de superfície com o  $\ln(a)$  (PAREZANOVIĆ, 2005).

Parezanović (2005) definiu  $\theta$  como o nível de cobertura superficial com elementos segregados, expresso pela equação 3.27:

$$\theta = \frac{\Gamma_A}{\Gamma_A^{\text{sat}}} \quad (3.27)$$

Além disso, Parezanović (2005) aplicou a isoterma de Langmuir para descrever a segregação em um número limitado de locais com energia livre de Gibbs constante  $\Delta G_A$ , cujo valor é independente da cobertura. Dessa forma, o nível de cobertura para uma espécie segregável pode ser dado pela equação 3.28.

$$\theta = \frac{K \cdot x_A}{1 + K \cdot x_A} \quad (3.28)$$

Onde:  $x_A$  = concentração em massa do elemento segregável A;

$K$  = constante.

A relação entre a constante  $K$  e a energia livre de Gibbs padrão de segregação,  $\Delta G_A^\circ$ , é descrita por:

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G_A^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S_A^\circ}{R}\right) \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_A^\circ}{RT}\right) \quad (3.29)$$

Onde:  $\Delta H_A^\circ$  = entalpia padrão de segregação;

$\Delta S_A^\circ$  = entropia padrão de segregação.

Pela combinação das equações 3.28 e 3.29, a equação de Langmuir-McLean pode ser obtida para a segregação:

$$\ln \frac{\theta}{1-\theta} = \frac{-\Delta H_A^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_A^\circ}{R} + \ln x_A \quad (3.30)$$

A equação 3.30 é utilizada para obter a entalpia e a entropia de segregação do elemento A a partir da medição de  $\theta$ , para uma concentração constante  $x_A$  da espécie segregada, dependendo da temperatura, conforme apresentado esquematicamente na figura 3.14.



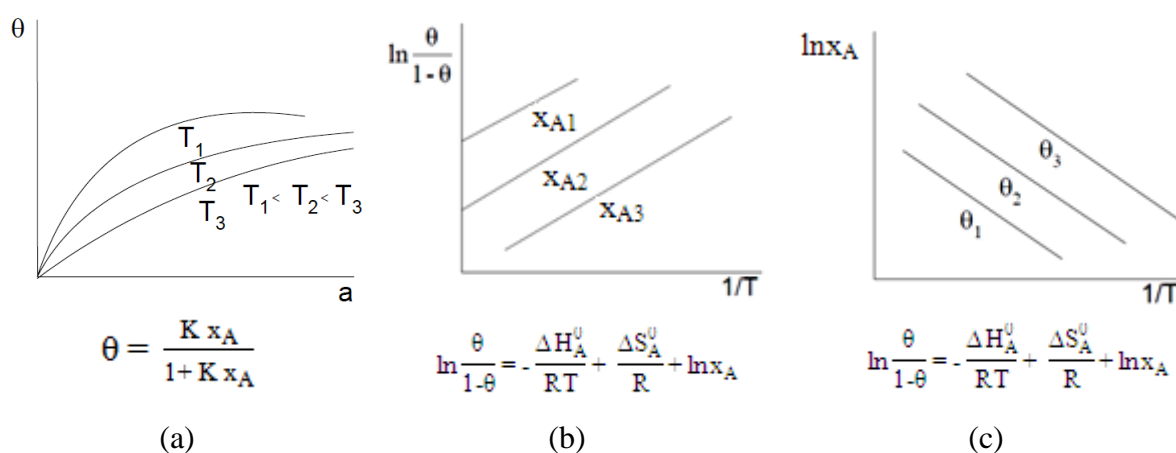


FIGURA 3.14: Diagrama esquemático da equação de Langmuir-McLean: (a) dependência de  $\theta$  com a concentração de uma espécie segregável; (b) avaliação termodinâmica para atividades constantes; (c) avaliação termodinâmica para níveis de cobertura constantes (PAREZANOVIĆ, 2005).

A partir do diagrama apresentado na figura 3.14(a) pode-se concluir que com o aumento da atividade (concentração) das espécies segregáveis, e com a diminuição da temperatura, a concentração superficial (nível de cobertura) aumenta. A entalpia de segregação pode ser obtida a partir da inclinação das retas das figuras 3.14(b) e (c).

A segregação é um fenômeno exotérmico, o que explica o fato de que a segregação superficial é favorecida pela redução da temperatura, desde que esta esteja na faixa onde a difusão no estado sólido é suficientemente rápida. Em sistemas mais complexos existe a possibilidade de segregação de duas ou mais espécies, tendendo a ocupar os mesmos locais. Este fenômeno pode ser observado, por exemplo, entre carbono e fósforo, e nitrogênio e enxofre, que concorrem pelos mesmos locais. As equações 3.31 e 3.32 descrevem a segregação simultânea de dois elementos químicos A e B (PAREZANOVIĆ, 2005).

$$\frac{\theta_A}{1-\theta_A-\theta_B} = x_A \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_A}{RT}\right) \quad (3.31)$$

$$\frac{\theta_B}{1-\theta_A-\theta_B} = x_B \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_B}{RT}\right) \quad (3.32)$$

Não somente a segregação simultânea de não-metais, mas também de não-metais e elementos metálicos pode ocorrer. Um processo de co-segregação e formação de compostos superficiais bidimensionais ocorre se existir forte interação química entre esses elementos.

O processo de co-segregação também pode ser descrito pela equação de Langmuir-McLean, com a introdução de uma energia de interação adicional e assumindo que não há competição de locais, conforme mostrado nas equações 3.33 e 3.34 (PAREZANOVIĆ, 2005).

$$\frac{\theta_A}{1-\theta_A-\theta_B} = x_A \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_A - \alpha\theta_B}{RT}\right) \quad (3.33)$$

$$\frac{\theta_B}{1-\theta_A-\theta_B} = x_B \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_B - \alpha\theta_A}{RT}\right) \quad (3.34)$$

Onde  $\alpha$  é um termo de energia de interação entre A e B.

Segundo Parezanović (2005) a co-segregação é a formação de compostos bidimensionais na superfície da liga, estabilizados por epitaxia, com base em várias propriedades termodinâmicas, tais como temperatura e concentração em massa. Com o aumento da concentração, compostos tridimensionais como carbonetos, nitretos, etc., tornam-se estáveis e a precipitação é esperada. Um bom exemplo é o nitreto de boro (BN), que pode ser facilmente nucleado no plano da face (111) da austenita.

Segundo Blakely e Shelton (1975), se os átomos adsorvidos em um metal a partir da fase gasosa possuírem a mesma atividade termodinâmica, a condição de adsorção também poderá ser descrita pela equação 3.34. Grabke (1980) representou a adsorção de carbono, nitrogênio e enxofre no plano (100) do  $Fe_\alpha$  conforme esquema mostrado na figura 3.15. Os átomos de carbono, assim como os de nitrogênio, são provavelmente adsorvidos em sítios intersticiais da superfície, cada um deles encaixados entre quatro átomos de ferro. A adsorção do enxofre ocorre da mesma forma, com a ressalva de que estes átomos (ou íons) são muito grandes para serem inseridos entre os átomos de ferro. Dessa forma, os átomos de enxofre normalmente ocupam os sítios dos átomos de Fe na rede cristalina, retardando em grande parte a adsorção de nitrogênio e carbono.

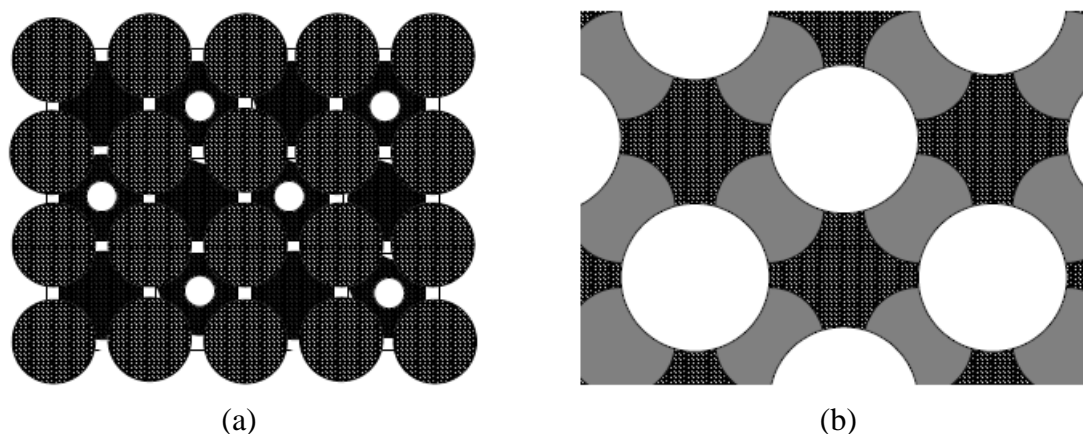


FIGURA 3.15: Modelo atômico de adsorção de átomos (círculos brancos) no plano (100) do Fe: (a) carbono ou nitrogênio (b) enxofre (GRABKE, 1980).

Grabke *et al.* (1975) afirmaram existir uma forte dependência entre a segregação superficial e a orientação dos planos cristalográficos. Em baixas temperaturas e altas concentrações de carbono estes autores observaram a presença de uma monocamada de carbono no plano (100) do Fe, enquanto que nos planos (110) e (111) a segregação também foi identificada, porém sem uma estrutura ordenada como no primeiro caso. Em outro trabalho Grabke *et al.* (1977) observaram a segregação de enxofre em todas as orientações dos cristais de Fe, (100), (110) e (111), mas somente no plano (100) a segregação superficial de enxofre apresentou-se de forma ordenada.

### 3.4. Oxidação Seletiva em Aços e sua Influência na Molhabilidade pelo Zinco Líquido

#### 3.4.1. Aços de alta resistência

Há mais de 150 anos o aço vem sendo utilizado como matéria-prima em diversos ramos da indústria e construção civil. A concepção de novas ligas está sempre associada às exigências e aos contínuos desafios do mercado de aço. Quando se combina um bom projeto de liga com um processamento termomecânico adequado, conseguem-se inúmeras combinações de propriedades, tais como: alta resistência associada à ductilidade, tenacidade e conformabilidade. A coexistência de tais características mecânicas só se torna possível em decorrência da presença de diferentes constituintes microestruturais.

A questão do desenvolvimento de novas ligas para uso da indústria automotiva é tão latente que nos últimos 20 anos vários projetos estão em andamento, envolvendo a comunidade científica e grandes fabricantes de aço no mundo. O grande objetivo desse setor tem sido oferecer materiais cada vez mais inovadores, bem como métodos de produção e técnicas de montagem mais adaptadas às suas necessidades, com enfoque na obtenção de um nível cada vez mais alto de segurança e de redução do peso do veículo.

Destaque pode ser dado ao projeto intitulado *Ultra Light Steel Auto Body* (ULSAB), sob a liderança da *Porsche Engineering*, que contou com a parceria de 35 companhias siderúrgicas de 18 países. Essa grande iniciativa motivou a ampliação do uso dos aços de alta resistência (*High Strength Steel* - HSS) nas estruturas dos automóveis, destacando-se entre esses os aços *Bake-Hardenable* (BH) e os aços de alta resistência e baixa liga (*High Strength Low Alloy* - HSLA). Esse projeto finalizado em 1998 foi avaliado satisfatoriamente em relação aos objetivos almejados principalmente no que se refere à segurança e redução de peso do automóvel.

Na continuação do projeto ULSAB, o novo programa ULSAB-AVC (*Advanced Vehicle Concepts*) propôs a aplicação de novos tipos de aços HSLA, os chamados aços de última geração de alta resistência (*Advanced High Strength Steel* - AHSS), dentre os quais se classificam os aços *Dual Phase* (DP), Aços de Plasticidade Induzida por Deformação (*Transformation Induced Plasticity* - TRIP), *Complex Phase* (CP), e os aços Martensíticos (MART). Os AHSS são aços multifásicos que podem conter na microestrutura ferrita, martensita, bainita, e/ou austenita retida, em função dos elementos de liga e do processamento utilizado. Na figura 3.16 são mostradas as diversas classes de aços, de acordo com o percentual de alongamento do material em função do limite de escoamento.

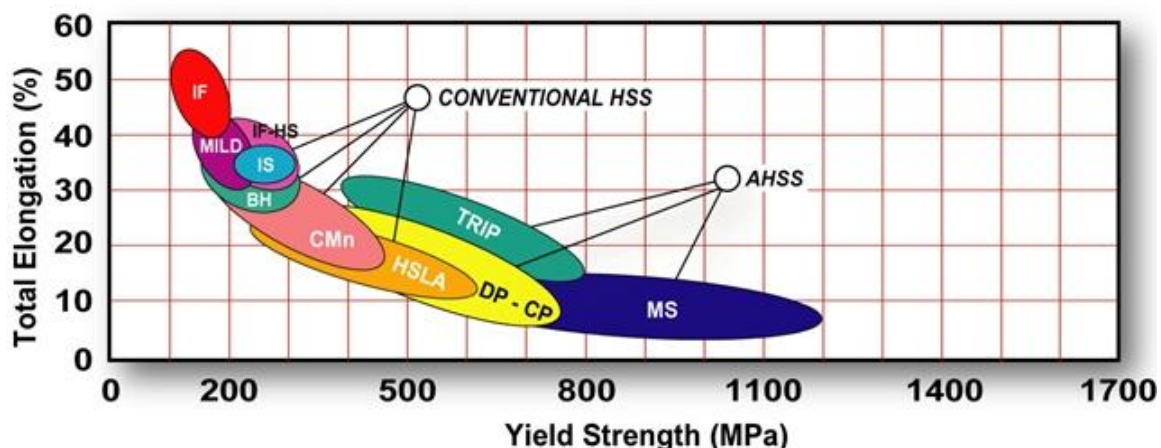


FIGURA 3.16: Relação entre ductilidade e resistência de várias categorias de aços amplamente utilizados na estrutura dos automóveis (WORLD AUTO STEEL, 2011).

A conformabilidade, medida pelo alongamento total e pelo limite de escoamento, de aços convencionais (*mild*) e IF (*intersticial free*) é maior do que a dos aços HSS convencionais, CMN (carbono-mangânês), BH (*bake hardenable*), IS (isotrópico), de alta resistência IF ou HSLA. A melhor conformabilidade é demonstrada pelos aços AHSS multifásicos como o DP, TRIP e CP. As microestruturas de aços multifásicos foram desenvolvidas para maximizar a conformabilidade de aços convencionais, sendo esta a principal diferença entre os aços HSS convencionais e os AHSS. Os AHSS são aços multifásicos que contém martensita, bainita e/ou austenita retida em quantidades que garantem uma elevada resistência e boa conformabilidade.

Além de apresentar as propriedades mecânicas citadas anteriormente, os aços destinados à indústria automobilística devem possuir também boa soldabilidade, aderência à pintura e resistência à corrosão. A presença de elementos de liga na composição química dos aços de alta resistência aumenta a susceptibilidade à ocorrência de oxidação seletiva/precipitação desses elementos na superfície da tira.

### 3.4.2. Condição superficial de aços após a etapa de recozimento na CGL

A condição superficial do substrato metálico após o recozimento na CGL é fator preponderante para a qualidade do revestimento galvanizado a quente. A presença de elementos segregados ou oxidados seletivamente na superfície do aço impacta negativamente na molhabilidade do zinco durante a galvanização a quente. Estes

fenômenos superficiais dependem de vários fatores como as características do ciclo de recozimento (temperatura, composição do gás de proteção, ponto de orvalho e tempo de permanência) e a natureza química dos elementos químicos envolvidos (coeficiente de difusão e afinidade pelo oxigênio).

Diversos autores identificaram que a oxidação externa de elementos de liga diminui a galvanabilidade do aço, uma vez que a molhabilidade desses óxidos pelo zinco é muito baixa (PAREZANOVIĆ e SPIEGEL (2005); BLECK *et al.* (2004); BODE *et al.* (2004)). Buscando compreender a transição entre a ocorrência de oxidação interna e externa Wagner (1959) propôs uma teoria que diferenciase as condições necessárias para a ocorrência destes dois tipos de oxidação. De acordo com esta teoria, a transição de oxidação externa para interna pode ser alcançada pela escolha apropriada do ponto de orvalho da atmosfera do forno de recozimento.

Olefjord *et al.* (1980) mostraram que o teor de água no gás teria que ser suficientemente baixo para evitar a oxidação de elementos reativos, como Mn, Si, Al, V, Ti, etc., mas ressaltaram que o emprego de pontos de orvalho externamente baixos é impossível em linhas de galvanização. Os mesmos autores encontraram ilhas de MnO, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na superfície de aço laminado a frio encharcado a 850°C, com ponto de orvalho de -30°C e atmosfera de HN com 15% de H<sub>2</sub>. O ferro foi encontrado apenas no estado metálico.

Guttman *et al.* (1980) investigaram a natureza e a distribuição de óxidos formados em aço IF-Ti recozido em 820°C, ponto de orvalho de -40°C e atmosfera protetora de HN com 5% de H<sub>2</sub>. Observações de réplicas via microscopia eletrônica de transmissão (TEM) revelaram a presença de óxidos com tamanho entre 0,03 a 0,3 µm, tanto nos contornos de grãos (principalmente MnSiO<sub>3</sub>), quanto no interior do grão (MnO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e óxidos ricos em Cr). Nos contornos de grãos foram observados espinélios ricos em Cr, acomodados abaixo de óxidos mistos MnSiO<sub>3</sub>.

Ollivier-Leduc *et al.* (2007) estudaram a oxidação seletiva em aço IF-Ti sob diferentes condições de recozimento: (i) encharque longo com ponto de orvalho de -54°C, com o intuito de promover a oxidação externa; (ii) encharque curto com ponto de orvalho de -40°C. Para ambos os experimentos Si, Al e Mn formaram óxidos na superfície do aço.

Após o recozimento com encharque longo a superfície do aço apresentou-se coberta com partículas contendo vários tipos de óxidos ( $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  e  $\text{TiAl}_2\text{O}_5$ ) com diferentes orientações. Por outro lado, o aço IF-Ti recozido com encharque curto apresentou óxidos superficiais muito pequenos ( $\text{MnO}$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Giorgi *et al.* (2007) avaliaram a condição superficial de dois aços IF-Ti com diferentes concentrações de elementos de liga, após recozimento com temperatura de encharque de  $800^\circ\text{C}$ , atmosfera protetora de  $\text{H}_2$  com 5% de  $\text{H}_2$  e ponto de orvalho de  $-40^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ . As análises identificaram evidências claras de oxidação externa nas duas amostras, cujas superfícies apresentaram-se cobertas com pequenos óxidos globulares. A fração de superfície coberta por óxidos foi maior no aço com mais alta liga (21%), enquanto que para o aço contendo níveis mais baixos de elementos de liga foi de apenas 14%. A altura média máxima dos óxidos (estimada por AFM) foi cerca de duas vezes maior no caso do aço de mais alta liga (24 nm, enquanto que para o IF-Ti com mais baixa liga foi de 10nm). Considerando os perfis de concentração em profundidade obtidos por GDOES, os autores afirmaram que o enriquecimento superficial com elementos de liga depende fortemente da composição química do aço. Dessa forma, tanto a concentração máxima como a profundidade alcançada foram maiores para o aço de mais alta liga. Observou-se também que a natureza química dos óxidos depende da composição do aço:  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{SiO}_2$  (principalmente na forma de quartzo) e, ocasionalmente,  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  para o aço de mais baixa liga;  $\text{MnO}$  e, em menor frequência,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{SiO}_2$  (na forma de cristobalita) para o aço de mais alta liga.

Ollivier-Leduc *et al.* (2010) avaliaram a nucleação e o crescimento de óxidos em um aço IF-Ti recozido em atmosfera de nitrogênio e hidrogênio (5% volume) e ponto de orvalho de  $-40^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ , a  $800^\circ\text{C}$ . Foi observado que com o aumento da temperatura os elementos de liga Mn, Si, Al e B se difundem para a superfície para serem oxidados, formando os óxidos  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  (ou  $\text{MnSiO}_3$ ) e/ou  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{B}_2\text{O}_3$ . A nucleação de óxidos ocorre, principalmente, entre  $650^\circ\text{C}$  e  $750^\circ\text{C}$  em sítios preferenciais, como contornos de grãos e subcontornos da ferrita formados durante o processo de recristalização. A partir de  $750^\circ\text{C}$  a densidade superficial de óxidos diminui, enquanto se observa o aumento do tamanho dos óxidos, que parece estar associado com a coalescência de várias partículas e,

possivelmente, baseado na maturação de Ostwald, pela qual as pequenas partículas dissolvem e reprecipitam na superfície de cristais maiores.

A influência do ponto de orvalho da atmosfera gasosa do recozimento na formação de óxidos e nitretos em aços IF-TiNb foi investigada por Hertveldt *et al.* (2000). Os resultados desse estudo mostraram que para o ponto de orvalho de  $-30^{\circ}\text{C}$  prevalece oxidação superficial do Mn, e os óxidos formados exercem um efeito negativo na molhabilidade do material. Os autores não detectaram a presença de P na superfície do material, uma vez que este elemento permaneceu nos contornos de grãos da ferrita, diminuindo a cinética da reação de galvanização, pois os contornos de grãos não ficam livres para a difusão do Zn. Para pontos de orvalho mais elevados ( $+10^{\circ}\text{C}$ ), a oxidação interna prevaleceu, embora uma pequena quantidade de óxidos superficiais tenha sido observada na superfície do aço, melhorando consideravelmente a molhabilidade pelo Zn líquido. Foram observados precipitados de Mn-P-O logo abaixo da superfície do aço, removendo o P elementar dos contornos de grãos da ferrita próximos à superfície. Dessa forma, os contornos de grãos tornam-se livres para a difusão do Zn, favorecendo a cinética da galvanização.

Drillet *et al.* (2001) verificaram que amostras de aços IF-TiNb após recozimento à  $810^{\circ}\text{C}$ , sob diversos pontos de orvalho e atmosfera protetora de 15%  $\text{H}_2$  - 85%  $\text{N}_2$ , apresentaram formação diferenciada de ilhas de óxidos com diferentes composições químicas, dependendo do ponto de orvalho empregado na atmosfera protetora. Para o ponto de orvalho de  $-45^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi encontrado nos contornos de grãos e  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  havia sido formado na superfície dos aços. A oxidação de Cr para a formação de óxidos mistos de (Mn,Cr) ocorreu no ponto de orvalho de  $-15^{\circ}\text{C}$ . Em pontos de orvalho mais elevados ( $0^{\circ}\text{C}$ ) iniciou-se a oxidação de P formando  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ .

Parezanović e Spiegel (2005) investigaram o efeito do boro na ocorrência de oxidação seletiva e segregação superficial em aços de alta resistência durante o recozimento contínuo. Foram avaliados dois aços sem adição de boro, denominados PH020 e PH040, e um aço IF-TiNb com adição de boro, cujas composições químicas estão mostradas na tabela 3.4.



TABELA 3.4: Composição química (10<sup>-3</sup>% peso) dos aços investigados por Parezanović e Spiegel (PAREZANOVIĆ e SPIEGEL, 2005).

Aço	C	Si	Mn	P	S	Cr	Sn	Nb	V	Al	Ti	B	N
PH020	3,9	7	192	11,9	6,3	10	0,9	28	0,4	20,9	20	-	-
PH040	60	12	386	14,2	14,3	7,7	1	0	0	31,8	0,8	-	-
IF-TiNb	3,2	17	750	77	12	25	3	25	4	41	27	1,3	2,7

A oxidação seletiva de Al, Si, Mn, P e S após o tratamento térmico foi observada nos diferentes pontos de orvalho (-60°C, -30°C e 0°C) avaliados por Parezanović e Spiegel (2005). No caso dos aços PH020 e PH040, a ausência de B resultou na formação de grande quantidade de óxidos mistos de (Mn,Si) e (Mn,Cr), principalmente no ponto de orvalho de -30°C, no qual a oxidação externa desses elementos foi máxima. A adsorção química de N no ponto de orvalho de -60°C foi evidenciada pela detecção de AlN e TiN, levando-se em consideração que a concentração de N nestes aços é muito baixa. A oxidação seletiva de P ocorreu apenas no ponto de orvalho mais elevado (0°C), sendo que os óxidos mistos de (Mn,P) formados foram identificados, preferencialmente, nos contornos de grãos. O comportamento da oxidação seletiva no aço IF-TiNb foi bastante contrastante aos dos aços PH020 e PH040, principalmente devido à presença de B. Para este aço foi observada a segregação de B e formação de BN e B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no ponto de orvalho de -60°C, óxidos mistos de (Mn,B) a -30°C e B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 0°C. A oxidação externa de B foi mais intensa para o ponto de orvalho de -30°C. Devido à oxidação de B, o potencial de oxigênio na superfície do aço IF-TiNb decresceu, criando condições favoráveis à formação de CrB simultaneamente à de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Uma vez que a cinética de crescimento de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é mais rápida, a formação deste óxido sobressaiu-se à do CrB.

Em trabalho anterior Parezanović e Spiegel (2003) também avaliaram a influência do ponto de orvalho da atmosfera protetora na oxidação seletiva em um aço dual phase (DP500), comparativamente a três tipos de aços IF (IF-Ti, IF-TiNb 1 e IF-TiNb 2), cujas composições químicas estão mostradas na tabela 3.5. Os aços foram recozidos em atmosfera protetora de 5% H<sub>2</sub> – 95% N<sub>2</sub> variando-se o ponto de orvalho em -60°C, -30°C e 0°C, durante 60 s após atingir a temperatura de 820°C.

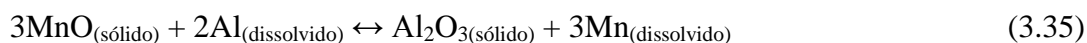
TABELA 3.5: Composição química dos aços avaliados por Parezanović e Spiegel (PAREZANOVIĆ e SPIEGEL, 2003).

Aço	10 <sup>-3</sup> (% peso)										
	C	N	Mn	Si	Al	B	Cr	P	S	Nb	Ti
DP500	70	5,9	1400	100	34	3,2	450	14	-	-	25
IF-Ti	2,8	3,3	85	6	44	0,1	16	6	6	-	73
IF-TiNb 1	2,6	5	370	12	7	15	3	36	1,1	21	24
IF-TiNb 2	3,9	Traços	192	7	21	Traços	10	12	6,3	28	20

Neste estudo, para todos os aços avaliados, Parezanović e Spiegel (2003) verificaram oxidação externa de Al e Mn no ponto de orvalho de -60°C, de Mn, Si e Cr a -30°C e de P a 0°C. Os autores verificaram também oxidação interna de Al no ponto de orvalho de -30°C e 0°C, e de Si e Cr a 0°C. O N<sub>2</sub> presente com abundância na atmosfera do recozimento reagiu com B para formar BN. Esta reação ocorreu especialmente no aço DP500, devido à sua estrutura austenítica / ferrítica, uma vez que o BN hexagonal cresce epitaxialmente no plano (111) da matriz FCC. Para o ponto de orvalho de -60°C estes autores identificaram pequena quantidade de Mn oxidado externamente na superfície dos aços. Com o aumento do ponto de orvalho para -30°C, a pressão de O<sub>2</sub> mais elevada levou à oxidação interna de Al, assim como à máxima oxidação externa de Mn, Si e Cr. Parezanović e Spiegel (2003) verificaram ainda que a formação simultânea de MnSiO<sub>3</sub> e MnO foi possível, dependendo da razão Mn/Si (% peso), enquanto que o Cr foi mais comumente encontrado como Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No caso do aço IF-TiNb 2, ainda no ponto de orvalho de -30°C, os autores encontraram óxidos mistos de (Mn,B) ao longo de toda a superfície do material. Nos contornos de grãos deste aço, abaixo destes óxidos mistos de (Mn,B), foram identificados óxidos de Al e Si. A oxidação externa de P foi dominante no ponto de orvalho de 0°C, formando principalmente Mn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ou fosfatos de ferro e manganês. Neste ponto de orvalho mais elevado os elementos Mn, Si e Cr foram praticamente indetectáveis na superfície dos aços, uma vez que a sua oxidação ocorreu internamente (PAREZANOVIĆ e SPIEGEL, 2003).

O efeito do potencial de oxigênio da atmosfera protetora do recozimento na galvanabilidade de um aço *dual phase* com 2% Mn e 0,3% Mo (em massa) foi avaliado por Khondker *et al.* (2007). Os autores verificaram que o Mn se segrega na superfície do aço, formando quantidades significativas de óxidos em todas as condições de ponto de orvalho da atmosfera protetora avaliadas. Foi observado ainda que a transição de oxidação externa

para interna ocorre quando o potencial de oxidação da atmosfera protetora aumenta de uma relação  $p\text{H}_2\text{O}/p\text{H}_2 = 0,00844$  (mistura de gases com 5%  $\text{H}_2$  e 95%  $\text{N}_2$ ; ponto de orvalho de  $-30^\circ\text{C}$ ) para 0,03451 (mistura de gases com 20%  $\text{H}_2$  e 80%  $\text{N}_2$ ; ponto de orvalho de  $5^\circ\text{C}$ ). Apesar da presença de óxidos de manganês na superfície do aço, Khonder *et al.* (2007) observaram que as amostras recozidas em todas as atmosferas apresentaram boa aderência do revestimento galvanizado, com formação de camada inibidora satisfatória. Os autores atribuíram esta boa aderência à ocorrência de redução aluminotérmica de óxido de Mn pelo Al presente no banho de zinco (equação 3.35), melhorando a molhabilidade da superfície metálica pelo Zn.



Relacionando-se o filme de MnO e a quantidade de Al no banho de Zn, Khondker *et al.* (2007) afirmaram que a quantidade de Al é suficiente para reagir com o filme de MnO. De acordo com o trabalho de Dubois e Goodwin (1998), sabe-se que o consumo de Al dissolvido na reação acima é baixo, indicando que a massa de Al excede em muito a massa de MnO. Além disso, Kaye *et al.* (2005) propuseram um modelo termodinâmico para prever a energia livre de Gibbs da reação entre o banho de Zn (Al, Fe) e o filme de MnO na temperatura de  $460^\circ\text{C}$ . Os resultados deste trabalho indicaram ser termodinamicamente favorável a reação do Al presente no pote de zinco para reduzir o filme MnO na superfície do substrato, produzindo  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e Mn dissolvidos no Zn líquido.

Investigações sobre a oxidação seletiva de aços TRIP durante tratamento térmico de recristalização foram realizadas por alguns pesquisadores (MINTZ, 2001; BORDIGNON e CRAHAY, 2001; DRILLET *et al.*, 2004; BELLHOUSE *et al.*, 2007). Os aços TRIP convencionais com aproximadamente 1,5% Mn e 1,5% Si (em massa), possuem excelentes características de estampabilidade e resistência mecânica. Elevadas concentrações de Mn (entre 2% a 5%) aumentam a estabilidade da austenita mas, por outro lado, dificultam o processo de galvanização a quente destes aços (MINTZ, 2001). Bordignon e Crahay (2001) investigaram a oxidação superficial de aços TRIP, *dual phase* e baixo carbono, recozidos em atmosfera de 20%  $\text{H}_2$  e 80%  $\text{N}_2$ , ponto de orvalho de  $-30^\circ\text{C}$  e na temperatura de  $820^\circ\text{C}$  por 30 s. Os resultados deste estudo indicaram presença de camada bastante homogênea de

óxidos no aço TRIP, em contraste com óxidos nodulares formados na superfície dos aços *dual phase* e baixo carbono.

Recentemente, o Si vem sendo total ou parcialmente substituído pelo Al em projetos de liga de aços TRIP. Dessa forma, Bellhouse *et al.* (2007) avaliaram a molhabilidade de um aço TRIP com 1,5% Al (em massa), após recozimento sob diferentes condições da atmosfera protetora do forno. Os resultados mostram uma tendência de oxidação interna de Al, principalmente no ponto de orvalho de  $-30^{\circ}\text{C}$  e atmosfera protetora com 5%  $\text{H}_2$  e 95%  $\text{N}_2$ . Este material apresentou boa molhabilidade pelo Zn, mas a utilização de atmosfera protetora mais rica em  $\text{H}_2$  (20%  $\text{H}_2$  e 80%  $\text{N}_2$ ) e ponto de orvalho de  $-53^{\circ}\text{C}$  contribui ainda mais para a melhoria da molhabilidade do aço TRIP. Nesta segunda condição houve diminuição da espessura do filme de óxido e mudança na distribuição destes óxidos ao longo da superfície do material. Além disso, Bellhouse *et al.* (2007) identificaram maior área livre de óxidos e aumento da reatividade entre o Al dissolvido no banho de Zn e o filme de óxido, conferindo maior molhabilidade da superfície durante a galvanização.

Huin *et al.* (2005) propuseram uma extensão do modelo de Wagner para a oxidação interna não isotérmica de aços, levando em consideração um número arbitrário de elementos e óxidos, além de uma possível formação de óxidos mistos. De acordo com os resultados obtidos, os autores previram que apenas os óxidos  $2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  poderiam ser formados durante o recozimento de um aço CMnSi TRIP. Eles relataram que estes dois óxidos devem estar presentes em uma camada de  $0,8\mu\text{m}$  abaixo da superfície, com perfis de profundidade análogos para o Si e Mn.

O modelo proposto por Huin *et al.* (2005) até então havia sido o único a descrever a oxidação seletiva de ligas de Fe multicomponentes, porém sem descrever, detalhadamente, a formação e morfologia dos óxidos. Este modelo não levava em conta a possibilidade de formação de uma película de óxido na superfície e a descarbonetação da subsuperfície do aço quando este fosse recozido em atmosfera com pontos de orvalho elevados. Além disso, não conseguia prever a formação de duas zonas distintas de oxidação interna contendo diferentes óxidos, observadas no trabalho de Gong *et al.* (2009). Estes últimos autores verificaram que em uma primeira zona são formados óxidos cristalinos ( $\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$  e  $2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ ), enquanto que em uma segunda zona, mais profunda, foi observada uma rede

amorfa de partículas isoladas de  $\text{SiO}_2$ . Dessa forma, Gong *et al.* (2009) propuseram uma explicação qualitativa para o mecanismo de oxidação seletiva interna em um aço CMnSi TRIP (0,11% C; 1,53% Mn; 1,46% Si (em massa)), durante recozimento intercrítico em atmosfera de 10%  $\text{H}_2$  + 90%  $\text{N}_2$  e ponto de orvalho de  $+3^\circ\text{C}$ , conforme figura 3.17.

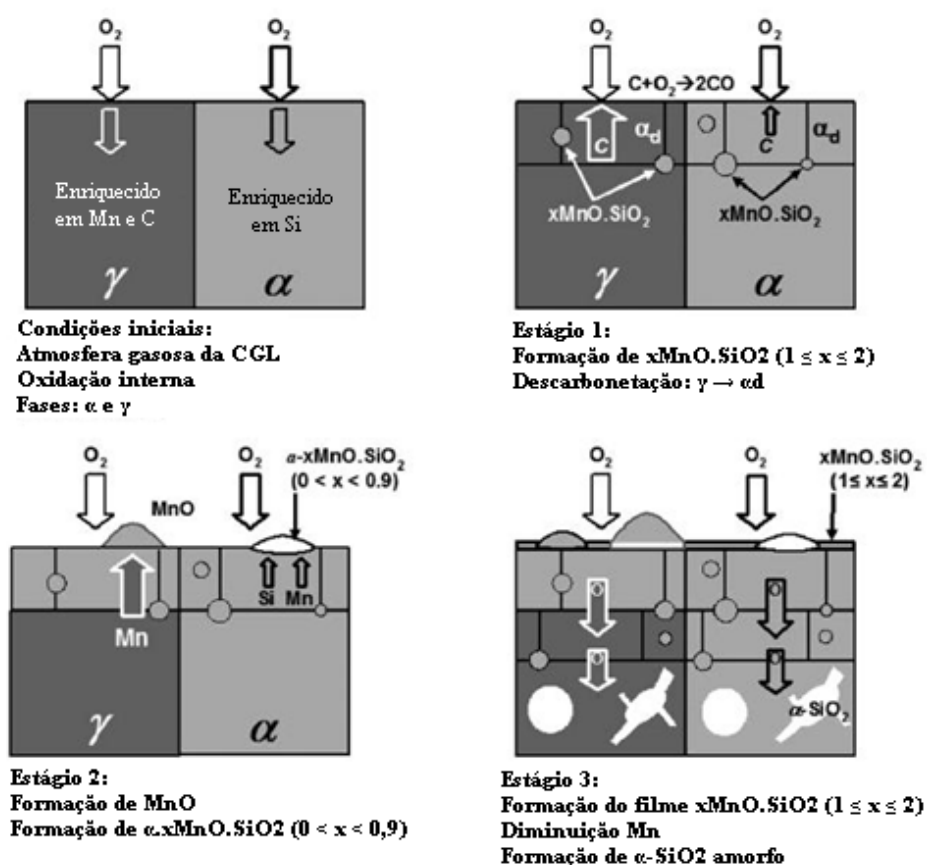


FIGURA 3.17: Modelo qualitativo esquemático do processo de oxidação interna durante recozimento de aço CMnSi TRIP (GONG *et al.*, 2009).

Na temperatura de recozimento intercrítico, a microestrutura é constituída de 50% (em volume) de austenita. Esta fase contém a maior parte do C, que originalmente estava formando cementita no material laminado a frio. Durante o recozimento intercrítico, Mn e Si encontram-se separados na austenita e na ferrita, respectivamente. A concentração resultante de C, Mn e Si na ferrita e austenita está listada na tabela 3.6 (GONG *et al.*, 2009).

TABELA 3.6: Distribuição de C, Si e Mn entre as fases ferrita ( $\alpha$ ) e austenita ( $\gamma$ ) de acordo com a temperatura (GONG *et al.* 2009).

Temperatura	Carbono (% peso)		Silício (% peso)		Manganês (% peso)	
	A	$\gamma$	A	$\gamma$	$\alpha$	$\gamma$
700°C	0,008*	-	1,482	-	1,308	-
870°C	0,008	0,161	1,672	1,351	1,123	1,738
930°C	-	0,109	-	1,460	-	1,530

\*A cementita deve ser considerada na temperatura de 700°C.

Logo no início do recozimento intercrítico com ponto de orvalho de +3°C, a difusão de oxigênio para a subsuperfície é mais rápida do que a difusão de Mn e Si em direção à superfície do aço. Gong *et al.* propuseram que a oxidação seletiva de Mn e Si, em seguida, prossegue de acordo com os três estágios descritos a seguir (GONG *et al.*, 2009):

- Estágio 1: Mn e Si são oxidados na subsuperfície do aço para formar  $x\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$  ( $1 \leq x \leq 2$ ), uma vez que estes óxidos mistos de Si e Mn possuem energia de formação muito inferior à dos óxidos simples (MnO ou  $\text{SiO}_2$ ). Esta fase também foi prevista pelo modelo de Huin *et al.* (2005). É bastante provável que a presença destas pequenas partículas de óxidos mistos impeça o crescimento dos grãos durante o recozimento.
- Estágio 2: Nesta fase torna-se nítida a presença de oxidação externa de Mn, formando MnO, e de Si, formando  $\alpha\text{-SiO}_2$  na subsuperfície. Isto sugere que a oxidação seletiva superficial de Mn e a oxidação seletiva de Si na subsuperfície também possa ocorrer em condições nas quais não exista disponibilidade de Si ou Mn para formar o composto oxidado mais estável. A formação externa dos óxidos MnO pode ser explicada pela decarbonetação de algumas regiões da superfície do aço, que faz com que a austenita, inicialmente presente na superfície, se transforme gradualmente em ferrita novamente. Durante essa transformação, o Mn, que inicialmente enriquecia a austenita intercrítica, se segrega para a superfície, onde é oxidado para formar MnO.
- Estágio 3: A formação do óxido  $x\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ , com  $x > 1$ , na etapa 1 resulta em uma diminuição local da relação Mn/Si. Além disso, existe diferença entre a difusividade de Mn e Si: enquanto a difusividade de Mn é semelhante à de Si na ferrita, na austenita a difusividade de Si é bastante superior à de Mn. Dessa forma, após as etapas 1 e 2, a difusão de átomos de oxigênio é suficiente apenas para oxidar Si na zona empobrecida em Mn, formada abaixo dos óxidos  $x\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ , levando à formação de uma segunda zona de

oxidação em regiões mais internas, constituída apenas por SiO<sub>2</sub> amorfa. A difusão dos átomos de oxigênio preferencialmente em contornos de grãos pode ser a razão para a formação de uma rede de SiO<sub>2</sub>, que parece desenvolver-se preferencialmente ao longo das fronteiras entre os grãos.

Na figura 3.18 é mostrado um esquema geral da oxidação interna observada por Gong *et al.* (2009) no aço CMnSi TRIP.

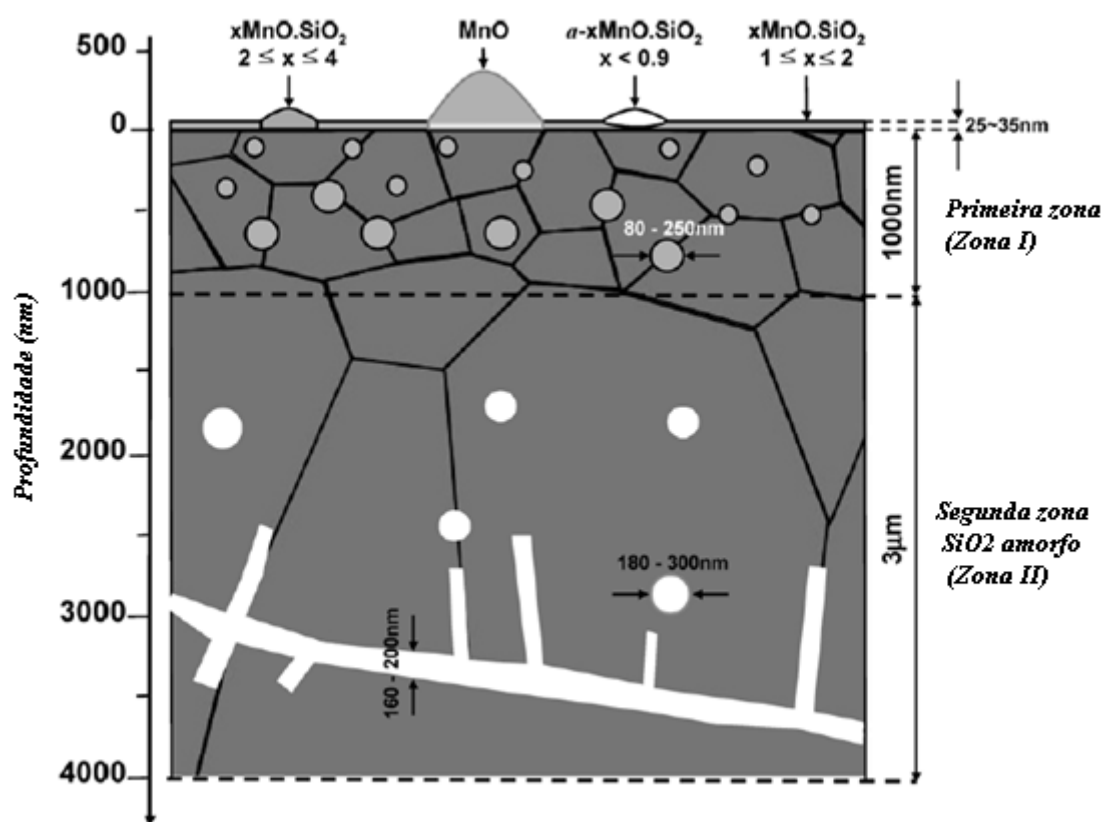


FIGURA 3.18: Explicação do mecanismo de oxidação interna em aço CMnSi TRIP (GONG *et al.*, 2009).

Na superfície do material são observadas grandes formações cristalinas de óxido MnO, pequenas partículas cristalinas de  $x\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$  ( $2 \leq x < 4$ ) e partículas amorfas de  $\alpha\text{-}x\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$  ( $x < 0,9$ ). Observa-se um filme cristalino extremamente fino formado por  $x\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$  ( $1 \leq x \leq 2$ ) presente na superfície não coberta por partículas. Na subsuperfície existem duas zonas de oxidação: a zona I, formada por pequenas partículas de óxido cristalino  $x\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$  ( $1 \leq x \leq 2$ ); e a zona II, formada por uma rede de partículas de SiO<sub>2</sub> amorfo (GONG *et al.*, 2009).

A pré oxidação do aço por contato com uma atmosfera oxidante, por exemplo, o ar, antes do recozimento é uma opção promissora para promover a modificação da superfície de tiras de aço. Durante o processo de pré oxidação, ocorre principalmente formação de óxidos de Fe na interface gás/aço, uma vez que os óxidos formados a partir dos elementos de liga do aço não são esperados nesta condição. Posteriormente, os óxidos de ferro podem ser reduzidos durante o ciclo de recozimento a Fe metálico, garantindo boa molhabilidade do material pelo zinco fundido.

A influência do tratamento de pré oxidação sobre a segregação externa de B em aço IF-Ti foi investigada em estudo realizado pela *European Coal and Steel Community* (2005), no qual foi observada elevada segregação externa de B após o recozimento da amostra não pré oxidada. Para a amostra recozida após a pré oxidação o enriquecimento de B na superfície do material não foi detectado, indicando que este pré tratamento pode favorecer a galvanabilidade do aço IF-Ti.

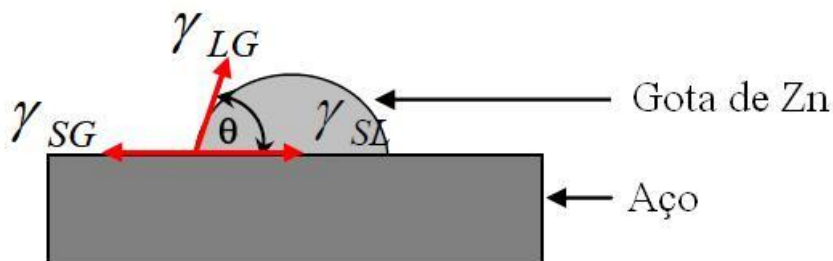
### **3.4.3. Molhabilidade pelo zinco líquido**

A formação do revestimento GA é fortemente afetada pela baixa molhabilidade dos óxidos que são formados na superfície do aço durante o recozimento. Investigações mostraram que existe uma tendência de aumento do ângulo de contato entre o zinco fundido e a superfície do aço com o aumento da concentração de O<sub>2</sub> no gás de proteção (DRILLET *et al.*, 2001; BORDIGNON e CRAHAY, 2001). Ebrill *et al.* (2001) detectaram um ângulo de contato < 90° entre uma gota de Zn fundido e a superfície não oxidada de aços baixo carbono. Por outro lado, para uma região oxidada do material, observou-se um ângulo de contato >> 90°, confirmando que a molhabilidade é prejudicada em regiões oxidadas do material, uma vez que quanto maior o ângulo de contato, menor a molhabilidade do Zn no aço.

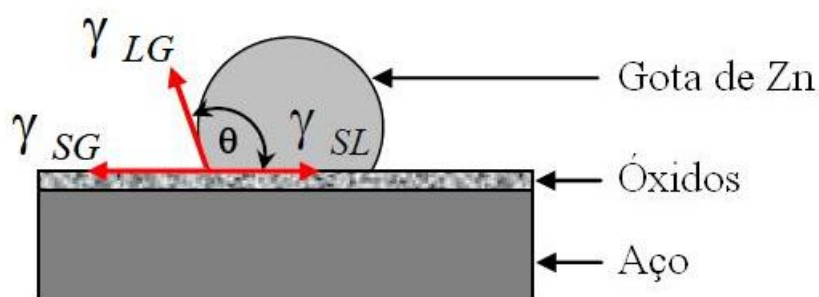
A medição do ângulo de contato ( $\theta$ ) é um método promissor para determinar a molhabilidade do Zn líquido em aços, em escala de laboratório, a fim de prevê-la durante o processo de galvanização industrial. O método da gota séssil (*sessile drop*) é o mais empregado para medir a molhabilidade de um sólido por um líquido. O ângulo entre a linha de base da gota e a sua tangente no momento limite da queda pode ser medido utilizando-se equipamentos específicos, normalmente denominados goniômetros. Basicamente, o ângulo



de contato é definido como o ângulo entre a tensão de superfície entre líquido/gás ( $\gamma_{LG}$ ) e a tensão de superfície entre líquido/sólido ( $\gamma_{SL}$ ), conforme mostrado na figura 3.19.



(a) Molhabilidade satisfatória ( $\theta < 90^\circ$ )



(b) Molhabilidade insatisfatória ( $\theta > 90^\circ$ )

FIGURA 3.19: Modelo esquemático de medição do ângulo de contato, sendo  $\gamma_{SG}$ ,  $\gamma_{LG}$  e  $\gamma_{SL}$  as tensões de superfície entre sólido/gás, líquido/gás e sólido/líquido, respectivamente.

A equação de Young-Dupré relaciona o ângulo de contato com as energias de interface de acordo com a equação 3.36 (ADAMSON, 1982).

$$\cos\theta = \left( \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \right) \quad (3.36)$$

Onde:  $\gamma_{SG}$  = tensão de superfície entre sólido/gás;

$\gamma_{LG}$  = tensão de superfície entre líquido/gás;

$\gamma_{SL}$  = tensão de superfície entre sólido/líquido.

A equação de Young-Dupré, basicamente, descreve o equilíbrio de forças na interface entre as fases e prevê o ângulo de contato, em termos da energia das três interfaces do sistema para uma superfície sólida, homogênea e ideal. Na prática, a molhabilidade é mais relevante

para superfícies heterogêneas, sendo que a tensão de superfície decorre, principalmente, de aspectos químicos das diferentes interfaces. Para descrever essa condição, Wenzel propôs o termo ângulo de contato efetivo para um substrato rugoso (não plano) e quimicamente homogêneo, calculado em função do ângulo de contato sobre uma superfície plana (WENZEL, 1949), conforme equação 3.37.

$$\cos\theta_{\text{eff}} = r \cos\theta \quad (3.37)$$

Onde:  $\theta_{\text{eff}}$  = ângulo de contato efetivo ou médio na superfície heterogênea;  
 $r$  = razão das áreas da superfície heterogênea e da superfície plana.

Da mesma forma, para superfícies planas e quimicamente heterogêneas, a equação de Cassie pode ser utilizada para a determinação do ângulo de contato efetivo, uma vez que ela define o ângulo de contato global entre o líquido e a superfície sólida, em função do ângulo de contato individual e a fração superficial ocupada pelos diversos compostos presentes na superfície do material, conforme equação 3.38 (CASSIE, 1948).

$$\cos\theta_{\text{eff}} = \sum_i f_i \cdot \cos\theta_i \quad (3.38)$$

Onde:  $\theta_{\text{eff}}$  = ângulo de contato global;  
 $f_i$  = fração superficial ocupada pelo composto  $i$ ;  
 $\theta_i$  = ângulo de contato entre o composto  $i$  e o líquido.

A equação de Cassie foi validada para o sistema formado pelo Zn líquido e o aço por Spiegel e Parezanović (2005), ao constatarem que em um aço *dual phase* recozido com PO = -60°C, apesar de a área superficial oxidada ser inferior à apresentada por um aço IF recozido na mesma condição, o ângulo de contato global entre a superfície e o Zn fundido foi superior. Esta molhabilidade insatisfatória apresentada pelo aço *dual phase* foi explicada pela presença de BN na superfície do material.

Parezanović (2005) avaliou a molhabilidade de aços *dual phase* (DP500) e IF-TiNb pelo zinco líquido utilizando equipamento denominado *spin coater*, capaz de gotear o Zn fundido, por meio de uma seringa, na superfície do substrato recozido. Foi observado um ângulo de contato entre a gota de Zn e a superfície do aço, que pode ser calculado pela

equação de Young-Dupré (equação 3.37). Primeiramente, os aços foram recozidos na temperatura de 800°C e pontos de orvalho de -60°C, -30°C ou 0°C, durante 60 s. Todos os testes de molhabilidade foram realizados em atmosfera de 5% H<sub>2</sub> + 95% N<sub>2</sub>, temperatura de 460°C e ponto de orvalho de -70°C, durante 3s. O banho de zinco empregado continha 0,2% Al (em peso) e estava saturado com Fe. Os resultados obtidos nesta avaliação estão mostrados nas figuras 3.20 e 3.21.

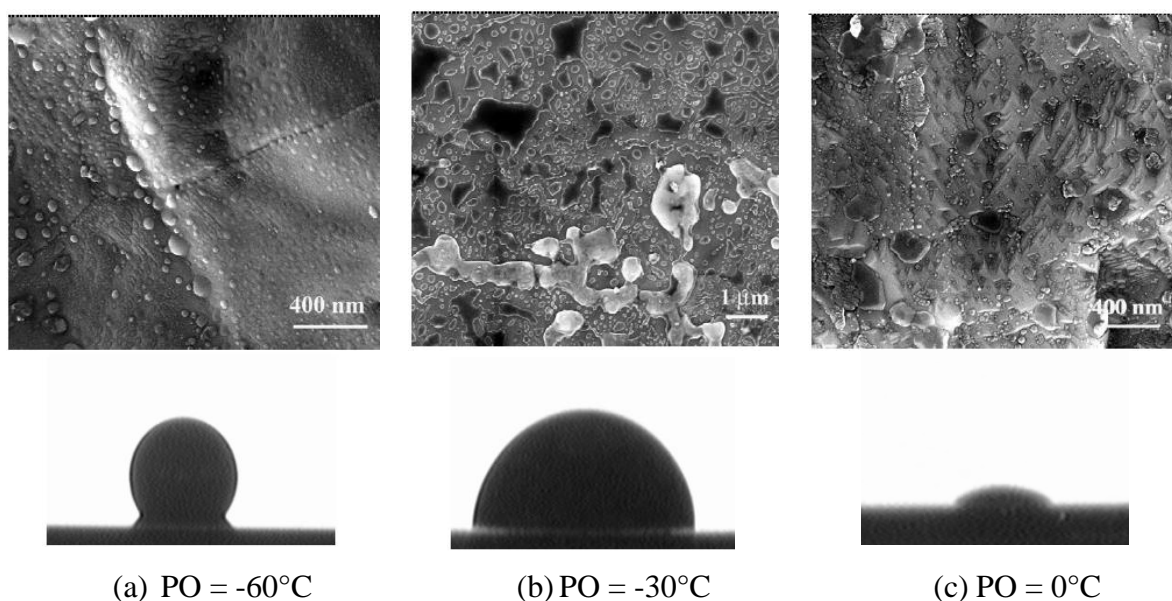


FIGURA 3.20: Morfologia superficial e aspecto da gota de zinco após 3s na superfície do aço DP500, recozido a 800°C/60s nos pontos de orvalho de (a) -60°C, (b) -30°C e (c) 0°C (PAREZANOVIĆ, 2005).

De acordo com a figura 3.20(a), praticamente não houve molhabilidade pelo zinco do aço DP500 recozido no ponto de orvalho de -60°C. Esta condição pode ser justificada pela intensa formação de BN na superfície do aço, cujas partículas podem ser visualizadas na micrografia da mesma figura 3.20(a). Para o ponto de orvalho de -30°C houve pequeno aumento da molhabilidade do aço DP500 pelo zinco. Neste caso, de acordo com caracterização superficial do material após o recozimento, observou-se a presença de óxidos de Mn, Si e Cr. Por outro lado, para o material recozido no ponto de orvalho de 0°C, a molhabilidade do aço DP500 pelo zinco foi maximizada, conforme mostrado na figura 3.20(c). Nesta condição houve formação de fosfatos de (Fe,Mn) e pequena quantidade de óxidos de Si e Cr (PAREZANOVIĆ, 2005).

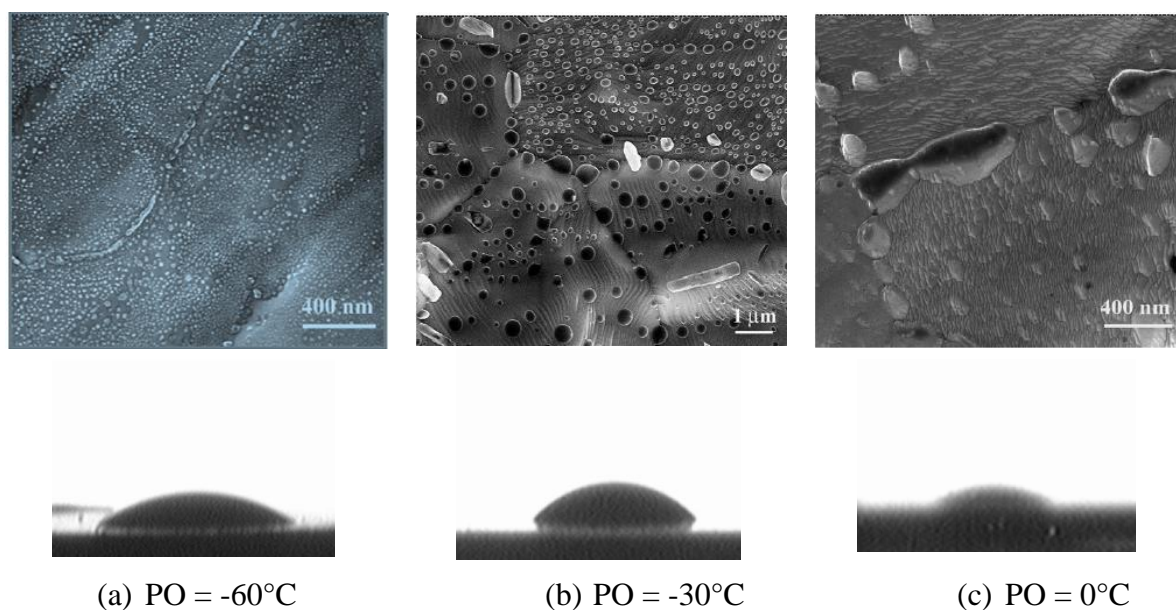


FIGURA 3.21: Morfologia superficial e aspecto da gota de zinco após 3s na superfície do aço IF-TiNb, recozido a 800°C/60s nos pontos de orvalho de (a) -60°C, (b) -30°C e (c) 0°C (PAREZANOVIĆ, 2005).

A molhabilidade do aço IF-TiNb pelo zinco foi excelente após recozimento nos pontos de orvalho de -60°C e 0°C, conforme mostrado nas figuras 3.21(a) e 3.21(c). Observou-se a presença de óxidos de Al e Mn na amostra recozida no PO = -60°C, enquanto que naquela processada com ponto de orvalho mais elevado houve formação de fosfatos de (Mn,Fe). Por outro lado, o aço IF-TiNb recozido no ponto de orvalho de -30°C apresentou menor molhabilidade, conforme mostrado na figura 3.21(b). Neste caso houve formação de óxidos mistos de (Mn,B) e MnO na superfície do material (PAREZANOVIĆ, 2005).

### 3.5. Técnicas para Caracterização de Superfícies e Revestimentos Metálicos

#### 3.5.1. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A XPS, também conhecida como espectroscopia eletrônica para análise química (ESCA), é uma técnica amplamente utilizada para análise de superfícies, devido à sua elevada sensibilidade para análise química.

As análises de superfície por XPS são realizadas pela irradiação da amostra com raios X monoenergéticos e posterior análise da energia dos fotoelétrons detectados. Os fótons incidentes (ou seja, raios X) interagem com os átomos superficiais, causando a emissão de

elétrons por efeito fotoelétrico. Embora a profundidade de penetração dos fótons seja da ordem de micrômetros, os elétrons emitidos são originários das primeiras camadas atômicas, uma vez que o caminho livre médio de elétrons em materiais sólidos é muito pequeno. A energia cinética ( $E_k$ ) dos fotoelétrons emitidos é dada pela equação 3.39 (SWAMINATHAN, 2007).

$$E_k = h\nu - BE - \Phi_s \quad (3.39)$$

Onde:  $h\nu$  = energia do fóton;

$BE$  = energia de ligação do orbital atômico de origem do elétron;

$\Phi_s$  = função trabalho do espectrômetro.

A energia de ligação é a diferença energética entre os estados inicial e final de um elétron. Como cada elemento químico possui um único conjunto de energias de ligação, a XPS pode determinar a concentração superficial de todos os elementos químicos presentes na amostra. As variações nas energias elementares de ligação (deslocamento químico) podem ser utilizadas para identificar o estado químico dos elementos presentes. Esquemáticamente, o processo de emissão de fotoelétrons está mostrado na figura 3.22. Os elétrons emitidos são detectados por um espectrômetro de elétrons de acordo com a sua energia cinética (PAREZANOVIĆ, 2005).

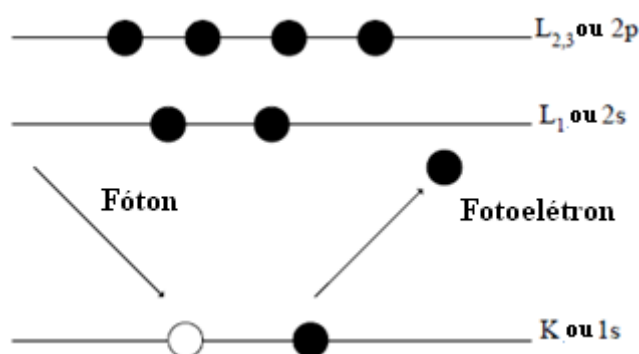


FIGURA 3.22: Processo de emissão de fotoelétrons em XPS (PAREZANOVIĆ, 2005).

Como principais vantagens da XPS destacam-se: 1) elevado rigor na análise quantitativa, especialmente se forem utilizados fatores de sensibilidade característicos do material em estudo; 2) a análise do deslocamento químico e sua quantificação constituem uma das

principais vantagens da técnica. Os deslocamentos químicos são normalmente mensuráveis, embora seja em geral necessário recorrer a algoritmos de simulação que permitem a separação de uma ionização nos diferentes picos que a constituem e 3) limite de detecção de 0,1% (BOUÇAS *et al.*, 2007).

### **3.5.2. Microscopia eletrônica de varredura / Espectrometria por dispersão de energia de raios X (MEV/EDS)**

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um *spot* menor que 4nm. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletados por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo (DEDAVID *et al.*, 2007).

A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados (DEDAVID *et al.*, 2007).

Os parâmetros que mais influenciam a resolução da imagem em um MEV são: i) tensão de aceleração dos elétrons; ii) corrente da sonda: quanto maior a corrente, maior é o diâmetro do feixe; iii) a distância de trabalho, que é a distância entre a amostra e a lente objetiva. Quanto menor a distância de trabalho, melhor será a resolução. Por outro lado, quanto maior a distância de trabalho tanto maior será a profundidade de campo obtida. Mesmo que

o diâmetro do feixe seja de somente alguns nanômetros, o feixe se espalha dentro da amostra sofrendo choques. Portanto, o sinal que se utiliza pode vir de uma zona mais estendida que o diâmetro da sonda. A resolução que se pode obter com o MEV depende do tamanho da zona de onde vem o sinal utilizado para formar a imagem. A resolução será determinada pelo diâmetro sobre o qual vai sair o sinal que será utilizado para formar a imagem, e não será possível observar detalhes de tamanho inferior a este diâmetro (DEDAVID *et al.*, 2007).

A vantagem do MEV com canhão de emissão de elétrons por efeito de campo (FEG-MEV) em comparação com um MEV clássico é o uso de um cátodo com emissão de campo tipo Schottky, que consiste em uma haste de tungstênio com extremidade bastante fina. Quando o cátodo é mantido com potencial negativo em relação ao ânodo, o campo elétrico na sua extremidade torna-se muito elevado, capaz de reduzir a barreira de potencial para emissão dos elétrons que passam a ser emitidos a partir do cátodo sem perda de energia térmica (PAREZANOVIĆ, 2005).

A microanálise eletrônica consiste em medir os raios X característicos emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. As linhas de raios X característicos são específicas do número atômico da amostra e o seu comprimento de onda ou sua energia podem ser utilizados para identificar o elemento que está emitindo a radiação. O feixe de elétrons é suficientemente energético para ionizar camadas profundas dos átomos e produzir também a emissão de raios X, além da emissão de outras partículas como os elétrons retroespalhados utilizados na formação da imagem. A resolução espacial da análise depende da energia dos raios X detectados e da natureza do material. Dois tipos de detectores que captam raios X característicos podem ser utilizados: por dispersão de energia (EDS) ou por dispersão em comprimento de onda (WDS) (DEDAVID *et al.*, 2007).

### **3.5.3. Espectroscopia de emissão óptica em descargas luminescentes (GDOES)**

O espectrômetro de GDOES consiste de uma fonte de *glow discharge* e um ou mais espectrômetros óticos. A GDOES utiliza uma descarga elétrica em atmosfera de argônio à baixa pressão. É necessário o emprego de gás argônio de grau ultra-puro (99,9993%) para o processo de *sputtering*. Os íons Ar (gerados pelo campo elétrico da fonte) carregados positivamente são acelerados (em um vácuo) através da superfície catódica da amostra

(potencial negativo). Esses íons bombardeiam a amostra continuamente e provocam a ejeção de átomos na direção do ânodo. Esses átomos são excitados ou ionizados principalmente por colisão com os elétrons, emitindo energia na forma de luz característica. A luz emitida pela amostra passa por tubos fotomultiplicadores que quantificam a intensidade das linhas (comprimentos de onda) espectrais. Cada elemento na amostra tem o seu espectro característico e o seu comprimento de onda específico, o que permite a sua identificação (BOUÇAS *et al.*, 2007).

Em termos gerais, o espectrômetro de GDOES é empregado na investigação do perfil de composição química através da análise de perfil de profundidade. Essa análise é conduzida por incrementos ao longo da espessura do material, varrendo de poucos nanômetros da superfície até cerca de 100µm do material. O espectro gerado representa as concentrações dos elementos pertinentes ao perfil de profundidade. Essa técnica tem diversas aplicações e é extremamente útil na análise de revestimentos e tratamentos de superfície (BOUÇAS *et al.*, 2007).

As principais vantagens da GDOES são: 1) as elevadas taxas de *sputtering* que variam entre 10nm/s e 100nm/s, função da elevada densidade de corrente empregada; 2) a alta sensibilidade de análise com um limite de detecção de 1ppm a 10ppm; 3) a análise de materiais não condutores, além dos condutores, quando empregadas descargas de alta frequência; 4) a linearidade da curva de calibração devido às baixas concentrações dos elementos na descarga, o que minimiza os efeitos da matriz; 5) a análise de hidrogênio e 6) a possibilidade da análise simultânea de cerca de 60 elementos. Dois pontos negativos em GDOES são a resolução lateral baixa e a resolução de profundidade (BOUÇAS *et al.*, 2007).

#### **3.5.4. Difração de raios X (DRX)**

A DRX representa o fenômeno de interação entre o feixe de raios X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente. A técnica consiste na incidência de radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. Em um material onde os átomos estejam arranjados periodicamente no espaço, característica de estruturas cristalinas, o fenômeno da difração



de raios X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg, conforme equação 3.40 (CULLITY, 1978).

Admitindo que um feixe monocromático de determinado comprimento de onda ( $\lambda$ ) incida sobre um cristal a um ângulo  $\theta$ , chamado de ângulo de Bragg, tem-se:

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta \quad (3.40)$$

Onde:  $\theta$  = ângulo entre o feixe incidente e determinados planos do cristal;

$d$  = distância entre os planos de átomos;

$n$  = ordem de difração, conforme representado na figura 3.23.

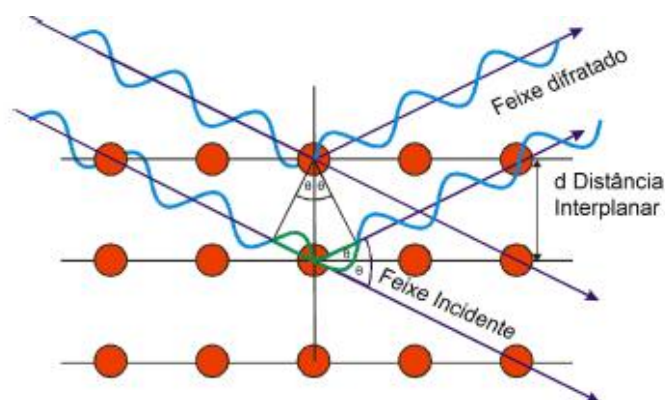


FIGURA 3.23: Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios X (Lei de Bragg) (GOBBO, 2009).

O instrumento tradicional de medida é o difratômetro com análises pelo método do pó ou com câmaras de monocristais acopladas, estas últimas atualmente com uso restrito a situações específicas para determinação de parâmetros cristalográficos. No difratômetro tradicional a captação do feixe difratado é feita por meio de um detector, segundo arranjo geométrico entre a fonte de raios X e a amostra, conhecido como geometria parafocal de Bragg-Brentano, esquematizada na figura 3.24, que possibilita a obtenção do ângulo  $2\theta$  (JENKINS, 1989).

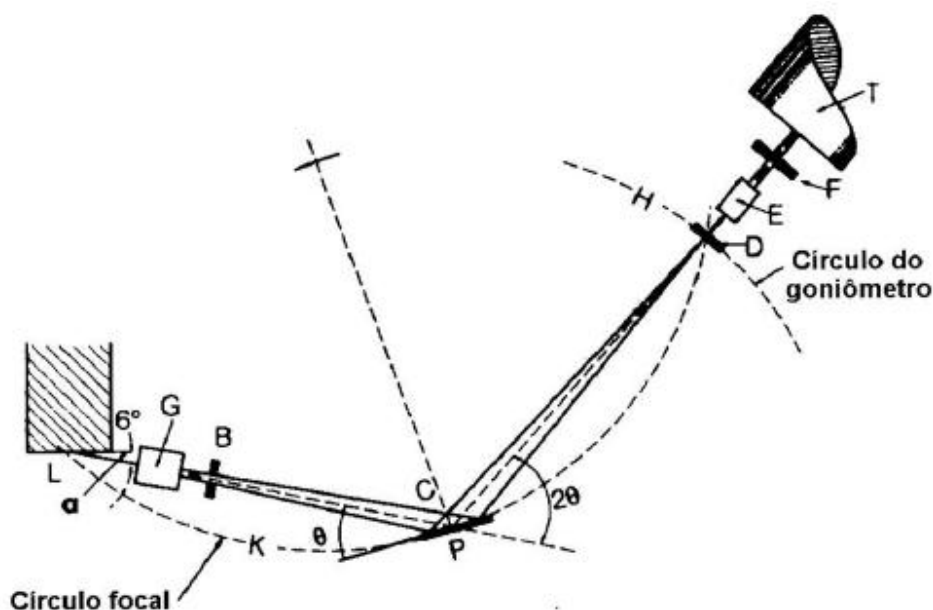


FIGURA 3.24: Geometria parafocal Bragg-Brentano (JENKINS, 1989).

A geometria parafocal origina dois círculos: o focal, indicado pela linha pontilhada K na figura 3.24, e o do goniômetro, indicado pela linha pontilhada H. A fonte L, a amostra P e o detector D, estão contidos no círculo focal, que tem raio variável, sendo que a amostra fica situada no centro do círculo do goniômetro, de raio fixo, em um suporte que pode ter um sistema giratório horizontal com diferentes velocidades. A fonte emite os raios X, devidamente condicionados por vários elementos aplicados para eliminar fenômenos interferentes na fonte, seja incidente, seja difratada (fendas, filtros, etc.) (JENKINS, 1989).

O feixe difratado, transformado pelo detector em forma de contagem de pontos, é normalmente expresso através de picos que se destacam do *background* (linha de base), registrados em um espectro de intensidade *versus* o ângulo  $2\theta$  (ou d), constituindo o padrão difratométrico ou difratograma (JENKINS, 1989).

As intensidades obtidas em ângulos  $2\theta$ , representadas através dos picos nos difratogramas, correspondem à difração do feixe incidente, por um determinado conjunto de planos do cristal, que possuem mesma distância interplanar, cada qual com índices de Miller hkl. O difratograma representa uma coleção de perfis de reflexão (difrações) individuais (ou picos difratados), cada qual com sua altura, área integrada, posição angular, largura e caudas que decaem gradualmente à medida que se distanciam da posição de altura máxima do pico. A intensidade integrada é proporcional à intensidade de Bragg,  $I_{hkl}$  (JENKINS, 1989).

As informações obtidas de cada pico são a intensidade, a posição angular ( $2\theta$ ) ou distância interplanar ( $d$ ) e o perfil. Cada composto cristalino apresenta padrão difratométrico característico, permitindo sua identificação através das posições angulares e intensidades relativas dos picos difratados (JENKINS, 1989).

A identificação das substâncias cristalinas é feita através da comparação do difratograma com padrões difratométricos de fases individuais disponibilizados pelo ICDD (*International Center for Diffraction Data*), sendo possível também calcular os parâmetros de célula unitária, avaliar o grau de cristalinidade, bem como quantificar fases presentes. A quantificação de fases a partir da DRX se apoia nas intensidades dos picos do difratograma, as quais, além de guardarem uma relação característica da estrutura cristalina de cada fase componente, refletem a proporção das fases na amostra (GOBBO, 2009).

### **3.5.5. Dissolução anódica**

A dissolução anódica por métodos eletroquímicos é empregada na caracterização das fases Fe-Zn, fornecendo informação qualitativa e quantitativa dessas. A técnica se baseia na diferença de potencial eletroquímico entre as fases Fe-Zn, levando à dissolução preferencial daquelas mais ricas em Zn. Os diferentes potenciais de dissolução aparecem na forma de patamares ou mudanças de inclinação nas curvas de potencial vs. tempo. Entretanto, cabe ressaltar que esse potencial é afetado por vários fatores como: (i) o conteúdo característico de Fe e Zn, respectivamente (potencial químico  $\mu_{\text{Zn}} \neq \mu_{\text{Fe}}$ ), (ii) a estrutura do cristal e (iii) a polarização, ou seja, diferença entre o potencial de corrosão e o potencial medido a uma corrente constante. A influência desses fatores interfere na definição dos potenciais relativos às várias fases Fe-Zn e dificultam a determinação dessas (BOUÇAS *et al.*, 2007).

As curvas de dissolução anódica não são uniformes e estabilizadas em platôs porque o revestimento galvanizado a quente não é formado por camadas homogêneas e estratificadas de fases puras de Fe-Zn. Os revestimentos são mais complexos, e formados por camadas de fases que se misturam (BOUÇAS *et al.*, 2007).

Contudo, deve-se deixar claro que durante as dissoluções anódicas, apenas o Zn das fases intermetálicas se dissolve e oxida. O Fe não participa desse processo, exceto por ser deixado para trás na amostra como uma estrutura empobrecida e um resíduo não muito

aderente à amostra. O Fe se acumula na superfície da amostra e modifica localmente a atividade do Zn. O seu efeito é afetado pela porosidade das fases intermetálicas, heterogeneidade química e pela interpenetração física das fases. Sob essas condições a dissolução anódica se processa de forma irregular, ocorrendo descarga de hidrogênio (BOUÇAS *et al.*, 2007).

Um diagrama típico de dissolução anódica de um revestimento GA é apresentado na figura 3.25. A dissolução foi realizada em solução de  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (100g) e NaCl (200g) diluídos em 1L de água, com aplicação de densidade de corrente constante de  $100\text{A/m}^2$ . Teoricamente, a cada queda de potencial uma nova fase é localmente exposta (ANGERMAYER *et al.*, 1993). Nota-se, também, o patamar acusando a deposição de um resíduo preto, amorfo, formado por Fe e  $\text{ZnSO}_4$ , sendo 50% de Fe, 47% de Zn e 3% Al. Trata-se do Fe deixado para trás na amostra em função da dissolução seletiva do Zn.

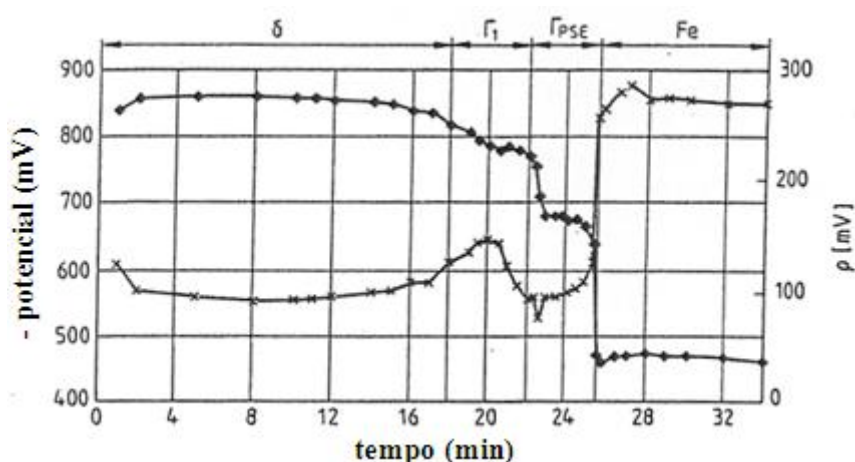


FIGURA 3.25: Diagrama potencial x tempo de dissolução anódica (potenciais medidos contra o eletrodo saturado de calomelano) (ANGERMAYER *et al.*, 1993).

As faixas de potenciais relacionadas às fases Fe-Zn são apresentadas na tabela 3.7. Observa-se que não é possível distinguir as fases  $\zeta$  e  $\delta$  através dos potenciais, enquanto as fases Zn,  $\zeta/\delta$  e  $\Gamma/\Gamma_1$  podem ser distinguidas. Considera-se ainda que a fase pseudogama ( $\Gamma_{PSE}$ ), presente na curva de dissolução (figura 3.25) seja formada no processo de dissolução por reações ainda desconhecidas (KOESVELD *et al.*, 1995; ANGERMAYER *et al.*, 1993).

TABELA 3.7: Faixas de potencial das fases Fe-Zn vs. eletrodo saturado de calomelano a uma densidade de corrente constante de  $100 \text{ A/m}^2$  (ANGERMAYER *et al.*, 1993).

Fase		Zn	$\zeta$	$\delta$	$\Gamma_1/\Gamma$	$\Gamma_{\text{PSE}}$	Fe
Faixa de potencial ( $\mu\text{m}$ )	de	-950	-830	-835	-775	-665	-425
	a	-960	-850	-858	-780	-690	-468

## 4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Nesse item são discutidos aspectos relativos aos materiais que foram utilizados e aos ensaios que foram realizados, tanto no que se refere à obtenção das amostras, quanto às caracterizações das superfícies não revestidas e dos revestimentos metálicos obtidos visando se determinar o efeito do ponto de orvalho da atmosfera protetora dos fornos da CGL na qualidade do revestimento GA. Basicamente, a metodologia experimental compreendeu três etapas principais: a de simulação do processo de recozimento dos aços, a de caracterização da condição superficial desses aços após o processo de recozimento (anterior ao revestimento) quanto à presença de oxidação seletiva e elementos segregados e, finalmente, a de avaliação da qualidade dos revestimentos GA ao final do processo de recobrimento.

### 4.1. Materiais Utilizados

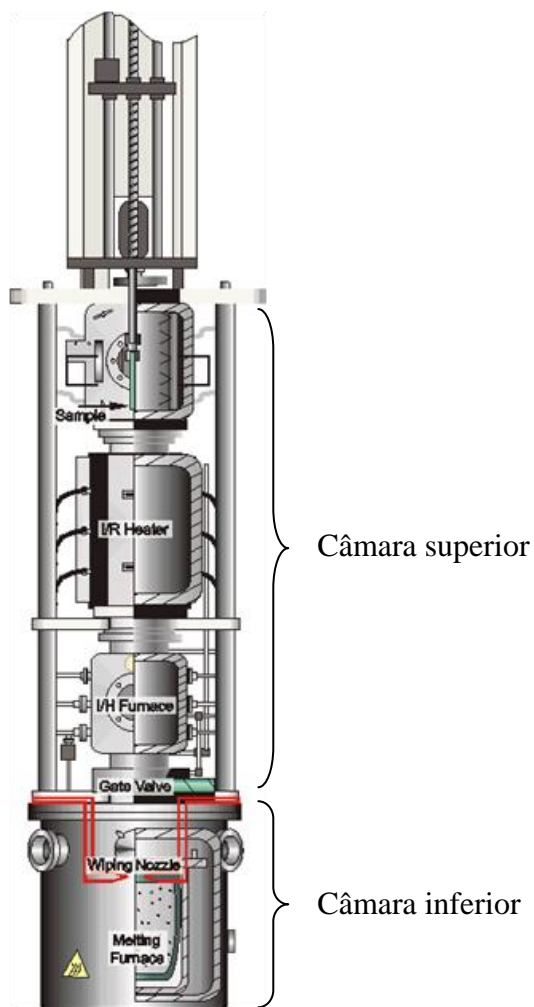
Para a realização dos trabalhos experimentais foram amostrados, em escala industrial, dois tipos de aço: um de concepção ultrabaixo carbono com características de *bake hardenability*, da classe de limite de escoamento de 210MPa, denominado BH210 na forma de chapa laminada a frio de 0,7mm de espessura, denominado BH210; e um aço *dual phase*, na forma de chapa laminada a frio de 1,5mm de espessura, da classe de limite de resistência de 800MPa, denominado DP800.

### 4.2. Ensaios Realizados

O recozimento dos aços assim como a galvanização piloto para obtenção do revestimento GA, foi realizado em um Simulador do Processo de Galvanização a Quente (HDPS), do fabricante Iwatani e modelo EU AV, mostrado esquematicamente na figura 4.1. Basicamente, este equipamento possui duas câmaras, superior e inferior, separadas por um sistema de válvula gaveta com bomba de vácuo. Na câmara superior ficam os compartimentos de carregamento e de resfriamento dos corpos de prova, e os sistemas de aquecimento por radiação infravermelha e por indução.



(a)



(b)

FIGURA 4.1: Simulador de Galvanização a Quente Iwatani, modelo EU AV.  
 (a) Vista geral. (b) Detalhe das câmaras superior e inferior.

O processo de galvanização das amostras ocorre na câmara inferior. É nessa câmara que estão o pote com zinco líquido, um sistema automático de remoção de *dross* na região de imersão da amostra, e a navalha de nitrogênio. A estação de preparação do banho de Zn inclui cadinho de grafite de 30kg, resistência elétrica Kanthal (a temperatura alcança até 850°C, com um controle de  $\pm 2^\circ\text{C}$ ), e jaqueta refrigerada a água. O controle da composição química do banho é feito através de adições controladas de zinco e alumínio. A amostra é imersa no pote até uma profundidade máxima 170mm, direcionada por rolos guias, posicionados acima do pote. Na mesma estrutura desses rolos está a faca de nitrogênio, que tem por objetivo ajustar a espessura/massa da camada galvanizada (15 a 200g/m<sup>2</sup> em cada face). Os ajustes são realizados através de controles da distância à amostra (ajustável entre 5 e 25mm), da vazão e temperatura do N<sub>2</sub> (até 500L/min, aquecido até 400°C), do ângulo da navalha em relação a tira ( $\pm 10^\circ$ ) e da abertura do bico (0 a 2mm).

A separação entre as câmaras superior e inferior é feita por um sistema de válvula gaveta. Essa válvula permite que as atmosferas dessas duas câmaras sejam controladas independentemente (composição e vazão dos gases, ponto de orvalho, etc.) para o recozimento e a galvanização. A atmosfera da câmara superior pode ser controlada com relação a sua composição (desde 100% N<sub>2</sub> até 100% H<sub>2</sub>), e ponto de orvalho ( $-60^\circ\text{C}$  a  $+30^\circ\text{C}$ ). Na câmara inferior também é possível controlar o ponto de orvalho entre  $-60^\circ\text{C}$  a  $+30^\circ\text{C}$ . O ponto de orvalho em ambas as câmaras é calculado a partir de calibração interna do HDPS, inserida quando da sua instalação. Periodicamente, utilizando-se medidores de ponto de orvalho, os valores calculados por meio da calibração do equipamento são checados para garantia dos pontos de orvalho empregados nas câmaras.

As simulações iniciam-se com a colocação do corpo de prova, devidamente limpo e desengraxado, no compartimento de carregamento de amostras. Nessa câmara, o corpo de prova, cujas dimensões são 220mm de comprimento, 120mm de largura e espessuras que variam entre 0,3mm e 3,2mm, é fixado por um de seus lados a uma haste com sistema de movimentação, que possibilita um perfeito controle de oscilação da amostra (tanto da frequência quanto da amplitude), e uma elevada velocidade de transferência pelas diferentes partes do equipamento (velocidade de 0,1m/s a 1,5m/s). A esse corpo de prova é soldado um termopar tipo K/PT100/1000. O esquema de soldagem do termopar, e o de fixação do corpo de prova à haste, é mostrado na figura 4.2.



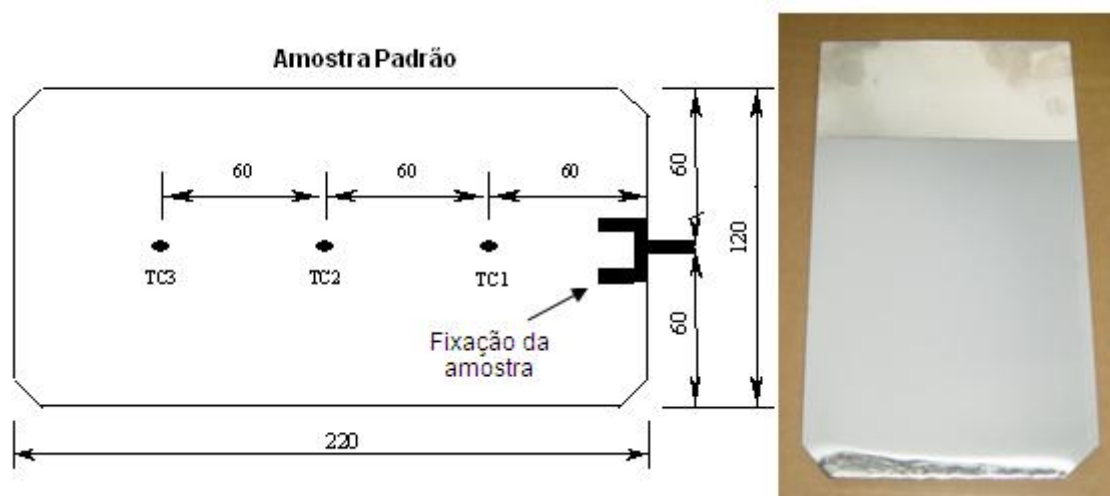


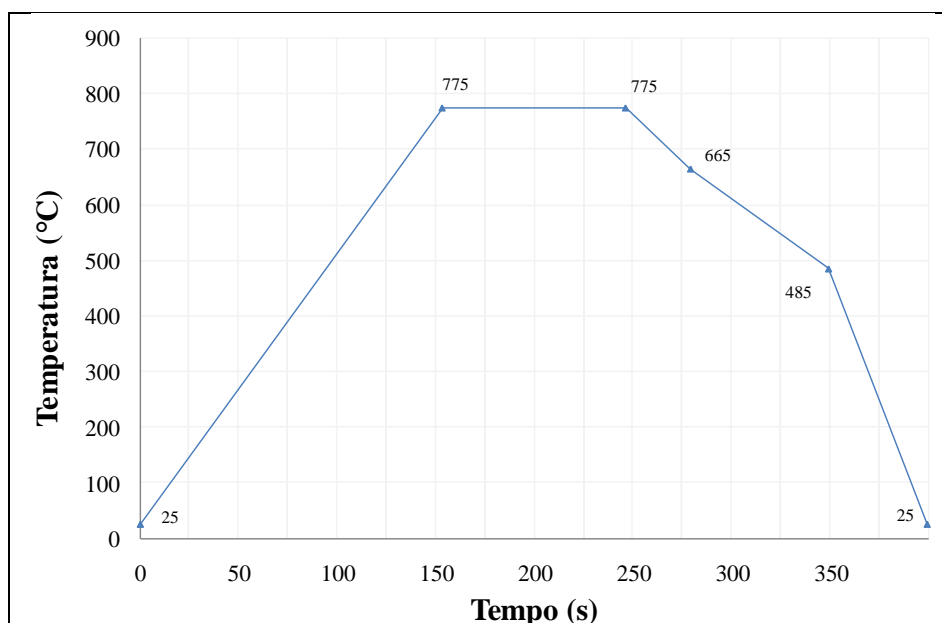
FIGURA 4.2: Desenho esquemático do corpo de prova utilizado no equipamento HDPS, com detalhes do local de soldagem dos termopares.

O sistema de resfriamento, localizado no mesmo compartimento de carregamento de amostras, é projetado com duas placas paralelas, entre as quais o corpo de prova fica posicionado, e com furos que produzem uma satisfatória homogeneidade térmica. O resfriamento é controlado através da frequência e amplitude de oscilação do corpo de prova entre as placas (na direção vertical), e pela vazão, pressão e tipo de gás utilizado ( $N_2$ , Ar ou He). Em todo o resfriamento não se utiliza água para esse resfriamento da amostra, e são obtidas taxas de resfriamento de até  $120^\circ\text{C/s}$ , dependendo do gás utilizado.

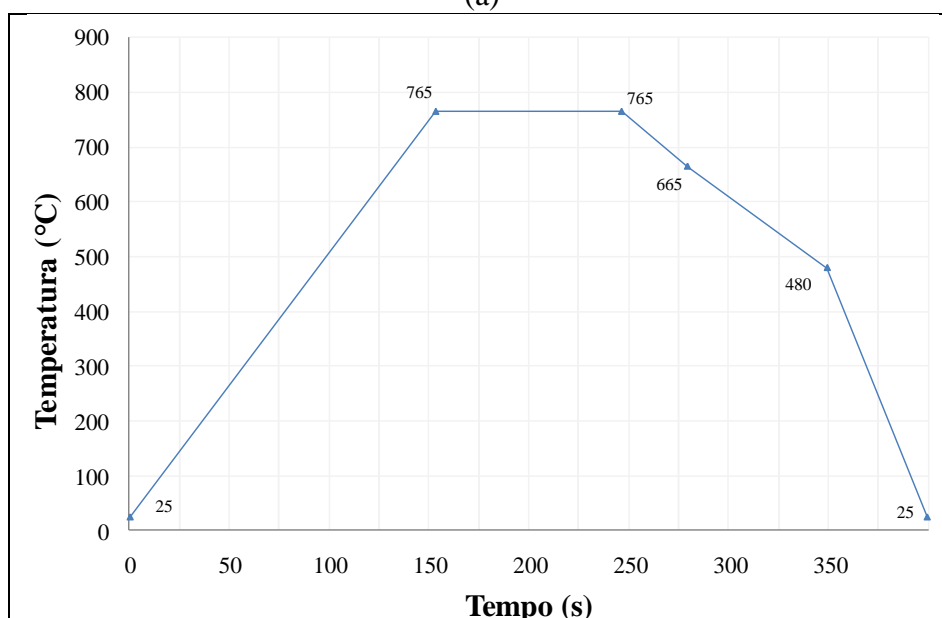
O forno de aquecimento infravermelho fica posicionado abaixo do sistema de resfriamento, e possui 3 zonas, totalizando 54kW de potência. A taxa máxima de aquecimento é de  $35^\circ\text{C/s}$ . Durante o encharque é possível alcançar temperaturas de até  $1125^\circ\text{C}$  (por 60s) e a diferença de temperatura na área útil do corpo de prova é de  $\pm 2^\circ\text{C/s}$ .

O aquecimento indutivo é utilizado apenas quando se processa revestimentos GA. Esse sistema, que utiliza um indutor térmico STATITRON, 50kW, 50–200kHz (ajustável), permite a obtenção de taxas de aquecimento de até  $180^\circ\text{C/s}$ , alcançando temperaturas de até  $760^\circ\text{C}$ . A variação de temperatura no encharque desse tratamento é de  $\pm 5^\circ\text{C}$ , dentro da área útil no corpo de prova (90mm x 90mm).

Durante a etapa de recozimento dos aços, o ponto de orvalho da atmosfera protetora de HN (5% H<sub>2</sub>; 95% N<sub>2</sub>) foi de -60°C, -45°C, -30°C, -15°C e 0°C. Os parâmetros das etapas de aquecimento, encharque e resfriamento do tratamento térmico nos aços BH210 e DP800 foram baseados em ciclos de recozimento empregados na CGL, conforme mostrado na figura 4.3.



(a)



(b)

FIGURA 4.3: Ciclos de recozimento aplicados nos aços (a) BH210 e (b) DP800.

Os aços recozidos foram caracterizados superficialmente para identificação e quantificação de óxidos e elementos segregados formados durante o tratamento térmico, assim como a sua distribuição nas regiões de superfície e subsuperfície. Ressalta-se que, visando preservação de condição superficial, as amostras recozidas foram mantidas imersas em álcool isopropílico durante o intervalo entre o tratamento térmico e as análises de superfície (KHONDKER *et al.*, 2007). As técnicas utilizadas para essa caracterização foram:

- Análise quantitativa e da constituição química de óxidos e elementos segregados via XPS, utilizando o VG ESCALAB 220IXL do Laboratório de Física de Superfícies do Departamento de Física da UFMG, empregando fonte monocromática de raios-X de Al K $\alpha$  (1.486,6eV). Para limpeza superficial das amostras fez-se *sputtering* com 2keV/1 $\mu$ A durante 30 minutos. A área superficial analisada foi de 100mm<sup>2</sup>, com alcance em profundidade média de 15 camadas atômicas (1,5nm). Os espectros de fundo (*background*) foram subtraídos com a função de Shirley e a deconvolução dos picos com função do tipo Gaussiana-Lorentziana. O cálculo da concentração dos elementos químicos de interesse na superfície das amostras baseou-se na área espectral apresentada pelos respectivos picos;

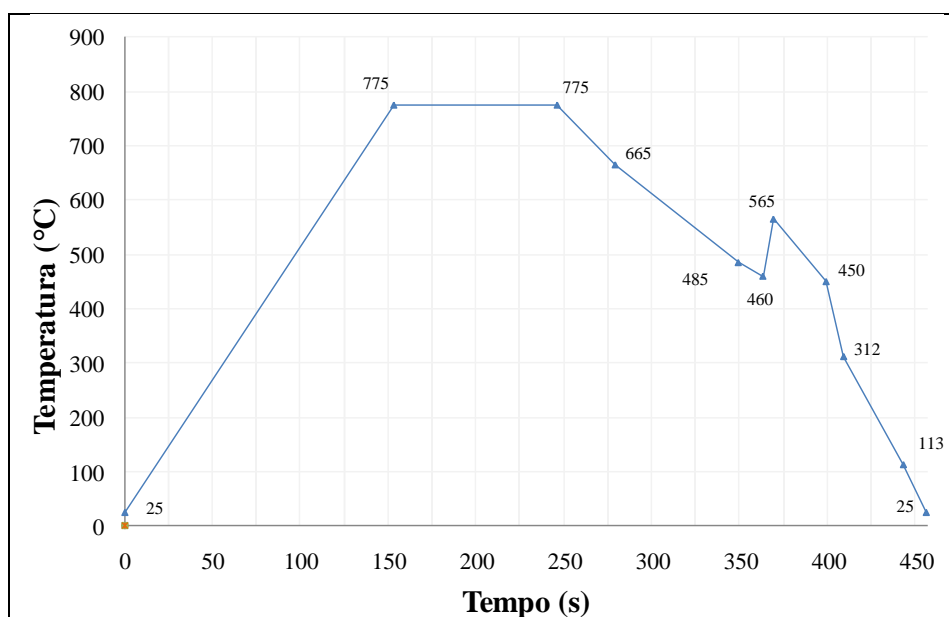
- Análises morfológica e química de óxidos e elementos segregados na superfície dos aços via FEG-MEV/EDS, utilizando o Gemini Ultra 55 Plus (FEG-MEV) com o XMax80 (EDS) acoplado, do Centro de Tecnologia Usiminas. Foram obtidas imagens de elétrons secundários (SE) com detector *InLens* e de elétrons retroespalhados (BSE);

- Análise de perfil de concentração dos elementos oxidáveis e/ou segregáveis ao longo da superfície e subsuperfície dos aços recozidos, via GDOES, utilizando o espectrômetro GDS-850A do Centro de Tecnologia Usiminas;

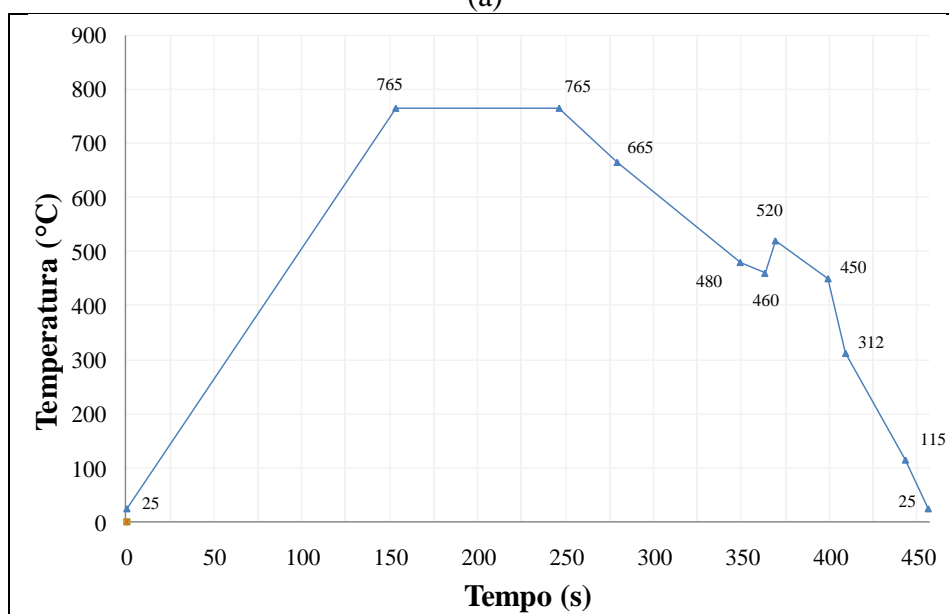
Na 2ª etapa, para avaliar o efeito destes óxidos e elementos segregados na superfície dos aços na qualidade do revestimento GA foram realizadas simulações do processo de galvanização a quente, também no HDPS, que consistiram na produção de corpos de prova revestidos. Na etapa de galvanização piloto foram empregados parâmetros do pote de zinco normalmente utilizados na linha industrial, tais como, 0,10% de alumínio, temperatura de 460°C e tempo de imersão do corpo de prova de 3s. A espessura de camada de

revestimento visada foi de  $10 \pm 1 \mu\text{m}$  para ambos os aços, uma vez que este valor é tipicamente empregado em produtos comercializados pela Usiminas.

Os ciclos completos de recozimento + pote + *galvannealing* empregados nos aços BH210 e DP800 estão mostrados na figura 4.4, os quais se baseiam em ciclos empregados industrialmente para estes materiais.



(a)



(b)

FIGURA 4.4: Ciclos completos de recozimento + pote + *galvannealing* aplicados nos aços (a) BH210 e (b) DP800.

O efeito da presença de óxidos e elementos segregados na superfície dos aços BH210 e DP800 na qualidade dos revestimentos GA, obtidos nas diversas condições de ponto de orvalho da atmosfera protetora do forno de recozimento, foi avaliado por meio das seguintes análises:

- Determinação da composição química dos revestimentos GA: os revestimentos foram solubilizados em solução de ácido clorídrico P.A. (HCl 1:1) + 3,5g/L de hexametilenotetramina ( $C_6H_{12}N_4$ ). Os teores de Zn, Fe e Al foram avaliados via ICP-AES (espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente) no espectrômetro de plasma Spectroflame Modula, do Centro de Tecnologia Usiminas;
- Análise morfológica e química de superfície e seção transversal dos revestimentos via MEV/EDS, utilizando o EVO50 (MEV) com o X-MAX 50 (EDS) acoplado, do Centro de Tecnologia Usiminas;
- Determinação da proporção de fases Fe-Zn presentes via DRX, utilizando o D8 Advance do Centro de Tecnologia Usiminas;
- Determinação de fases Fe-Zn presentes via dissolução anódica dos revestimentos em solução de 100g/L de  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  + 200g/L de NaCl, utilizando densidade de corrente anódica de  $5mA/cm^2$ , temperatura ambiente e eletrodos de calomelano (SCE) e platina. As dissoluções anódicas foram realizadas no equipamento Electrochemical Interface 1286, do Centro de Tecnologia Usiminas;
- Determinação do percentual de área com falhas nos revestimentos utilizando o microscópio ótico com analisador de imagens acoplado AXIO Cam MRC Imager.M1m do Centro de Tecnologia Usiminas;
- Avaliação do desprendimento da camada de revestimento GA pela determinação de perda de massa após embutimento com punção de cabeça chata (*hat channel*) em máquina Erichsen do Centro de Tecnologia Usiminas.

Para caracterização dos substratos metálicos, após galvanização a quente piloto (recozimento + imersão no pote + tratamento térmico de *galvannealing*), foram realizadas as seguintes análises:

- Determinação da composição química dos aços BH210 e DP800 após remoção da camada de revestimento com solução de ácido clorídrico P.A. (HCl 1:1) + 3,5g/L de hexametenotetramina ( $C_6H_{12}N_4$ ): Al<sub>total</sub> via ICP-AES utilizando o espectrômetro de plasma Spectroflame Modula; teor de N via analisador de nitrogênio LECO TC-436; teor de C via analisador de carbono LECO CS-444LS; e Mn, Si, P, Ti, Nb e B via FRX (espectrometria de fluorescência de raios X) utilizando o espectrômetro de fluorescência de raios X SRS3000. Estes equipamentos pertencem ao Centro de Tecnologia Usiminas;

- Análise da microestrutura utilizando o microscópio ótico AXIO Imager.A1m e o FEG-MEV Gemini Ultra 55 Plus, ambos do Centro de Tecnologia Usiminas. A preparação metalográfica das amostras foi realizada em embutimento de resina Baquelite, lixamento com lixas d'água circulares de granulometria 100, 150, 220, 320, 400, 600, 800, 1000, e 1200 mesh, nesta ordem e, finalmente, polimento com pasta de diamante de 2 a 6 $\mu$ m e 0,5 a 2 $\mu$ m. Como dispersante da pasta de diamante foi usado álcool etílico. O ataque químico para revelação de microestrutura do aço BH210 foi com solução (1:1) de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5%), enquanto que para o aço DP800 foi com solução Nital (4%);

- Medição do tamanho de grão ASTM dos aços BH210 e DP800, utilizando o microscópio ótico AXIO Imager.A1m do Centro de Tecnologia Usiminas, de acordo com a norma ASTM E112-96 (2004);

- Determinação da fração volumétrica de fases do aço DP800 utilizando o microscópio ótico com analisador de imagens AXIO Imager.M1m do Centro de Tecnologia Usiminas, de acordo com a norma ASTM E1245-03 (2008);

- Determinação do limite de escoamento (LE), limite de resistência (LR) e alongamento total (AT) dos aços BH210 e DP800 via ensaios de tração utilizando a máquina de tração Instron 5882 do Centro de Tecnologia Usiminas. Os corpos de prova foram estampados com o comprimento na direção transversal à direção de laminação, com geometria e dimensões *sub size*, conforme a norma ASTM A370/97 (2009).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos itens 5.1 e 5.2 são mostrados os resultados de caracterização dos aços BH210 e DP800, respectivamente, após simulação de recozimento contínuo, assim como após o processo completo de galvanização a quente, sob os diferentes pontos de orvalho avaliados.

### 5.1. Aço BH210

#### 5.1.1. Composição química do aço

Na tabela 5.1 está mostrada a composição química obtida para o aço BH210.

TABELA 5.1: Composição química (% peso) do aço BH210.

C	Mn	Si	P	Al	Ti	Nb	B	N
0,0018	0,58	0,007	0,045	0,053	0,002	0,006	0,0012	0,0025

#### 5.1.2. Caracterização metalográfica e propriedades mecânicas do aço

O aço BH210 apresentou, após a galvanização a quente, tamanho de grão ASTM igual a 9,5. A microestrutura apresentada pelo aço BH210, completamente ferrítica, está mostrada na figura 5.1. O tamanho de grão, medido conforme a norma citada no item 4.2, foi de  $11,0 \pm 0,4\mu\text{m}$ .

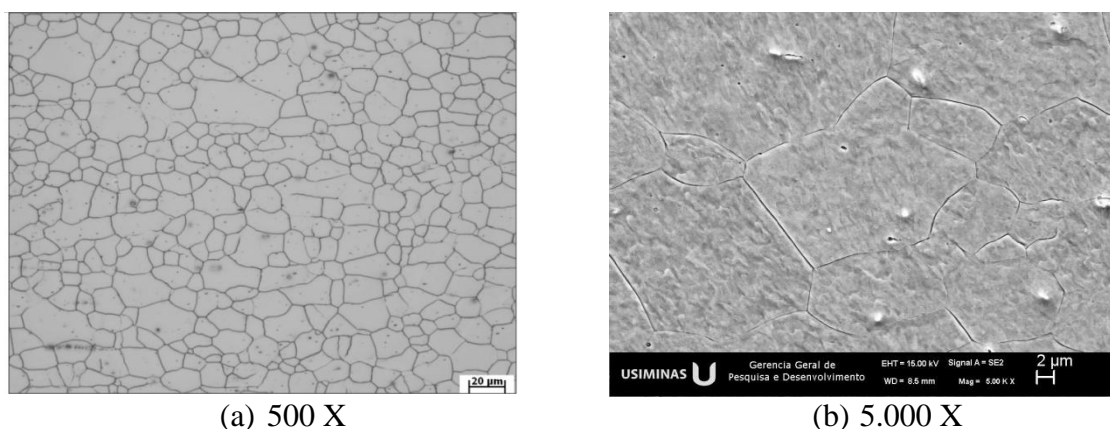


FIGURA 5.1: Microestrutura do aço BH210 recozido e galvanizado (a) aumento de 500 X via microscopia óptica; (b) aumento de 5.000 X via MEV.

De acordo com os resultados obtidos em ensaios de tração, o aço BH210 apresentou  $LE = 255 \pm 10\text{MPa}$ ,  $LR = 344 \pm 7\text{MPa}$  e  $AT = 42 \pm 2\%$ . Ressalta-se que estes valores

atendem às faixas de controle estabelecidas industrialmente para este aço, o que indica que o ciclo de recozimento praticado em escala piloto no HDPS foi similar ao praticado industrialmente para o BH210.

### 5.1.3. Caracterização superficial antes do recozimento contínuo

A morfologia superficial do aço BH210 na condição de laminado a frio, após decapagem e limpezas mecânica, química e eletrolítica em escala de laboratório, assim como a microanálise da superfície estão mostradas na figura 5.2.

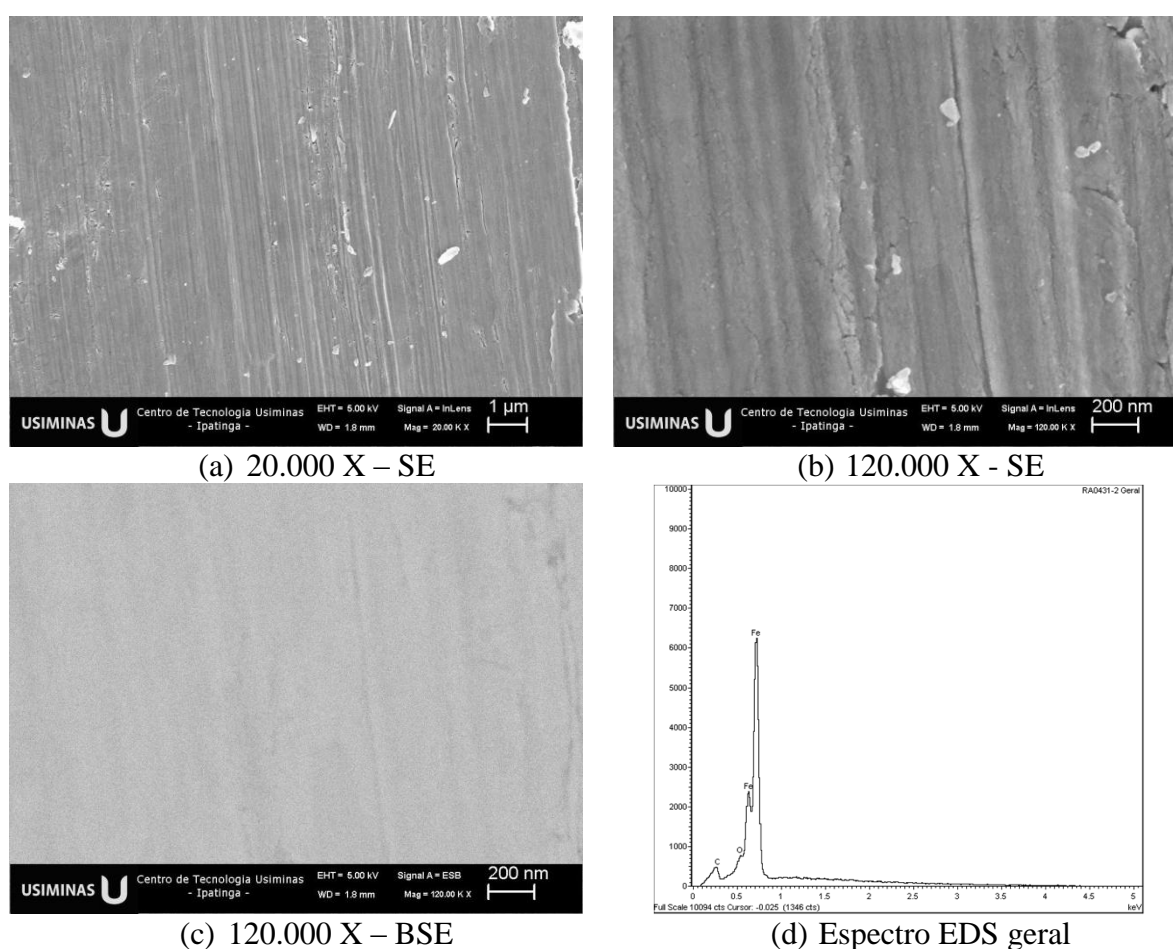


FIGURA 5.2: Morfologia e microanálise superficial do aço BH210 na condição de laminado a frio (antes do recozimento contínuo).

De acordo com as micrografias e espectro de EDS, mostrados na figura 5.2, é possível verificar a inexistência de óxidos na superfície do aço BH210 antes do recozimento contínuo.



#### 5.1.4. Caracterização superficial após simulação de recozimento contínuo

Na figura 5.3 são apresentados os *surveys* obtidos via XPS para o aço BH210 recozido sob os diferentes pontos de orvalho, explicitando os picos de interesse neste estudo.

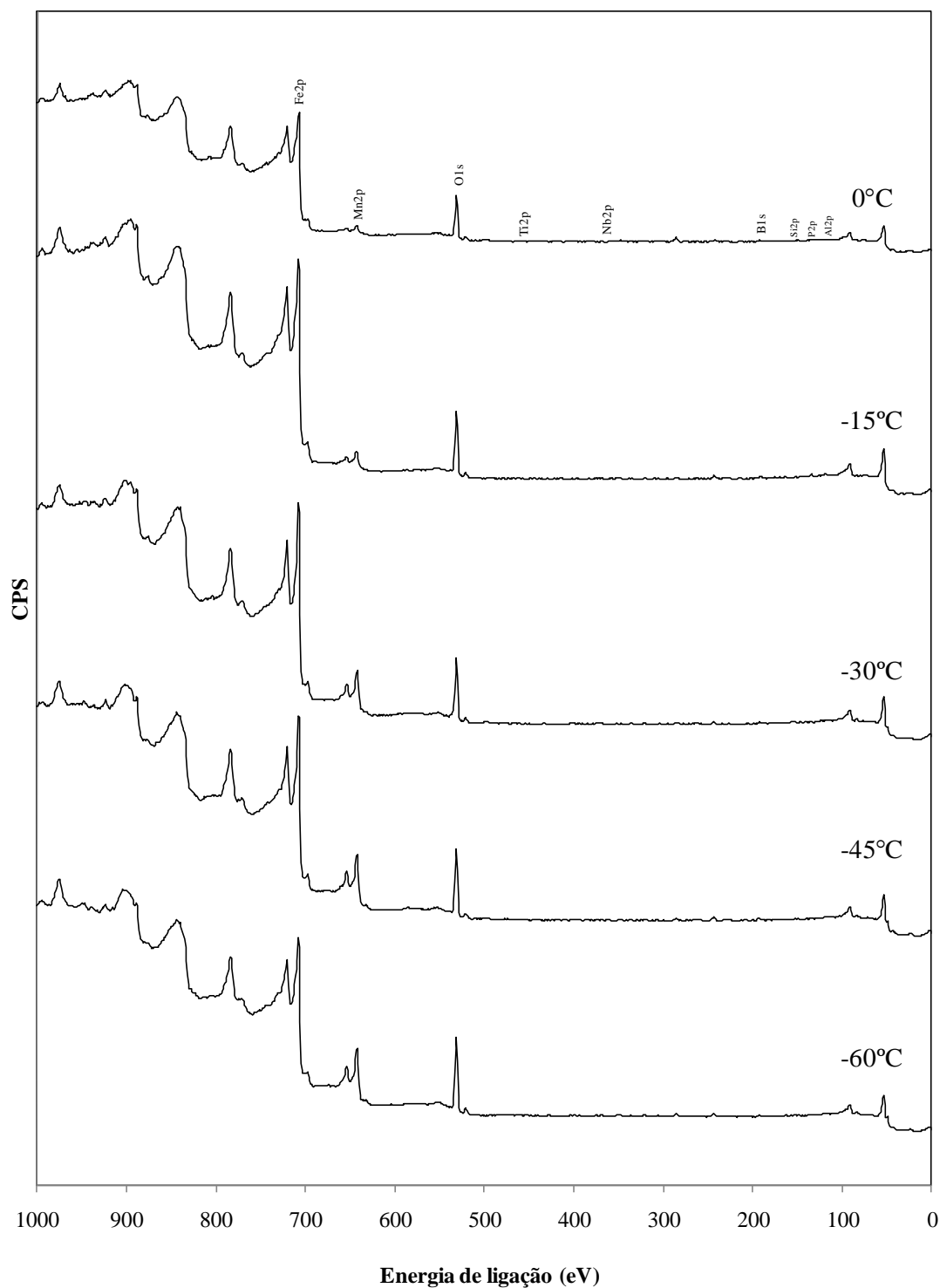


FIGURA 5.3: *Surveys* obtidos via XPS para o aço BH210 recozido sob os diferentes pontos de orvalho avaliados.

Na tabela 5.2 estão mostrados os resultados de análise quantitativa via XPS dos elementos químicos de interesse nas amostras de aço BH210 recozidas sob os pontos de orvalho de  $-60^{\circ}\text{C}$ ,  $-45^{\circ}\text{C}$ ,  $-30^{\circ}\text{C}$ ,  $-15^{\circ}\text{C}$  e  $0^{\circ}\text{C}$ .

TABELA 5.2: Concentrações (% peso) na superfície do aço BH210 recozido em diversos pontos de orvalho, obtidas por análise quantitativa via XPS.

PO	Fe	Mn	Si	Al	P	Ti	Nb	B
$-60^{\circ}\text{C}$	62,9	27,7	1,7	2,7	0,0	0,7	0,9	3,5
$-45^{\circ}\text{C}$	71,1	25,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,1
$-30^{\circ}\text{C}$	77,5	21,1	0,0	0,0	0,0	0,0	1,4	0,0
$-15^{\circ}\text{C}$	80,9	9,1	0,0	0,0	5,7	0,6	1,2	2,5
$0^{\circ}\text{C}$	81,1	6,6	3,4	0,0	4,7	0,7	0,0	3,5
$\Delta$ (*)	$\pm 1\%$	$\pm 1\%$	$\pm 2\%$	$\pm 2\%$	$\pm 2\%$	$\pm 2\%$	$\pm 2\%$	$\pm 2\%$

(\*) Incerteza da técnica.

Conforme mostrado na figura 5.3 e tabela 5.2, dentre os elementos de liga de interesse neste estudo, o Mn foi o que se apresentou mais abundante na superfície do aço BH210, para todos os pontos de orvalho avaliados. Na figura 5.4 estão destacados os picos referentes ao nível Mn2p identificados via XPS na superfície do aço BH210, para todos os pontos de orvalho.

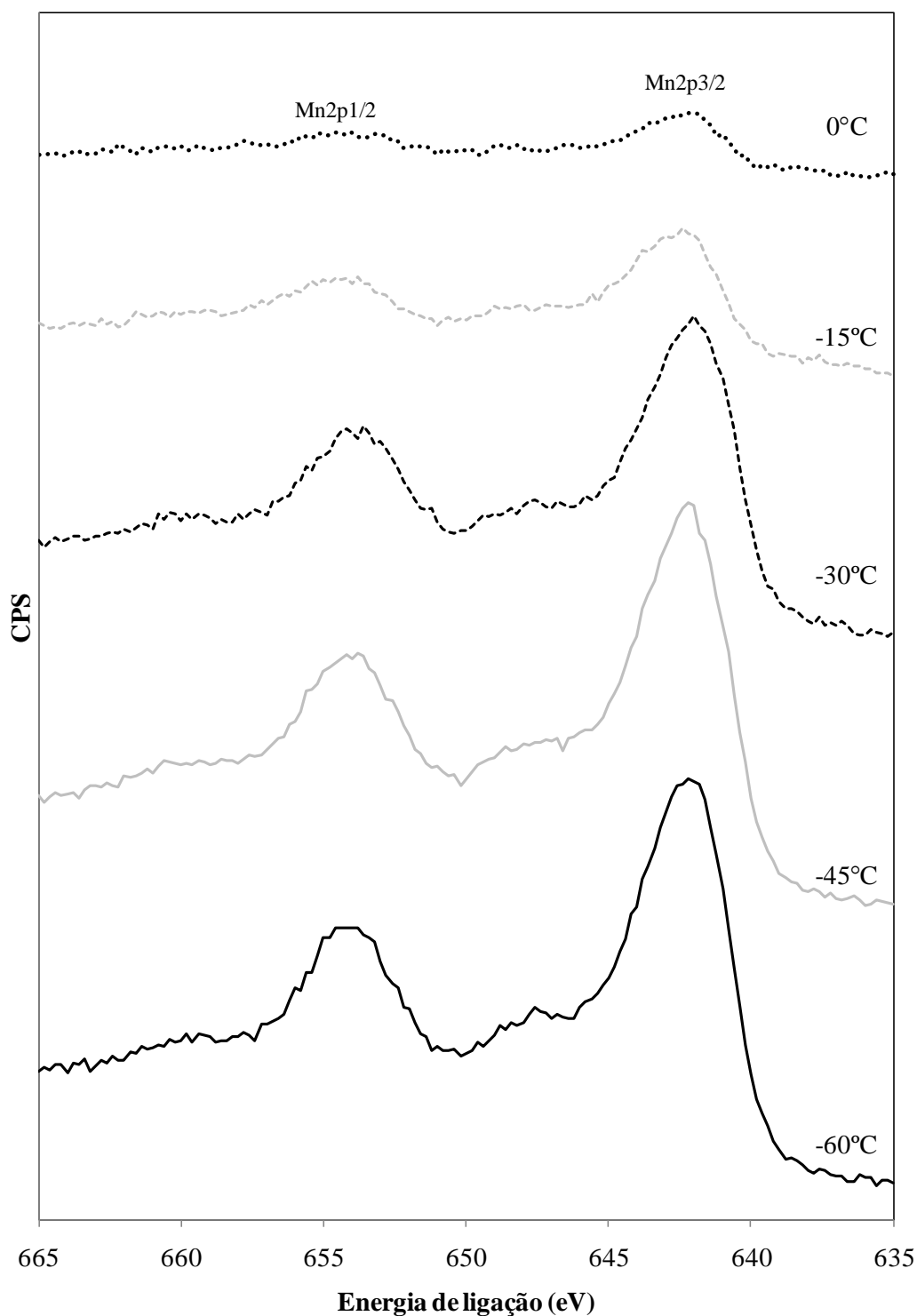


FIGURA 5.4: Espectros específicos para o nível Mn2p obtidos para o aço BH210 recozido sob os vários pontos de orvalho avaliados.

As concentrações de Mn superficial nas amostras de aço BH210 após recozimento contínuo sob diferentes pontos de orvalho, obtidas por análise quantitativa via XPS (tabela 5.2), estão graficamente esquematizadas na figura 5.5.

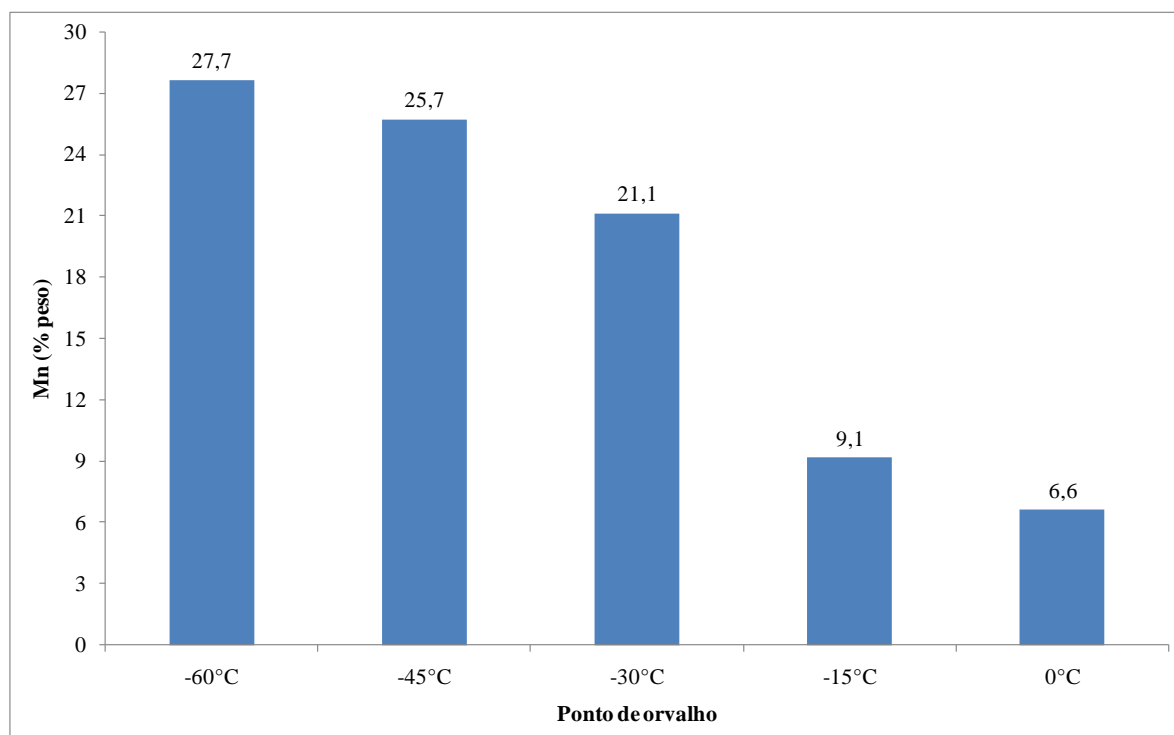


FIGURA 5.5: Concentração (% peso) de Mn presente na superfície do aço BH210 recozido sob os pontos de orvalho avaliados.

De acordo com os resultados das figuras 5.4 e 5.5, a difusão de Mn para a superfície do aço BH210 durante o recozimento contínuo é mais intensa na presença de atmosferas protetoras mais secas. Estes resultados estão de acordo com a teoria de Wagner para oxidação seletiva interna/externa (WAGNER, 1959), uma vez que em pontos de orvalho mais elevados a quantidade de oxigênio disponível na atmosfera protetora é maior, resultando em uma maior concentração deste elemento no interior do aço e possibilitando a oxidação interna do Mn. As deconvoluções dos picos relativos ao nível Mn2p para cada ponto de orvalho avaliado estão mostradas na figura 5.6.

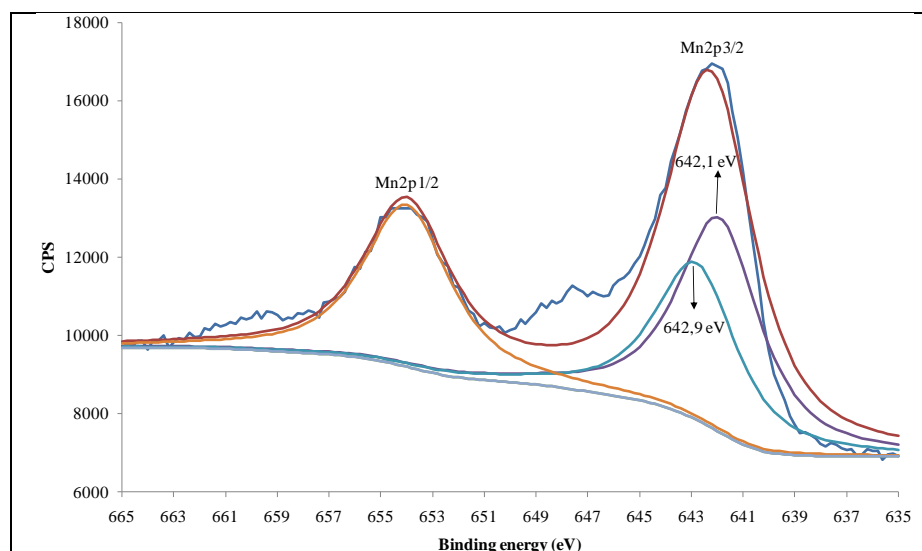
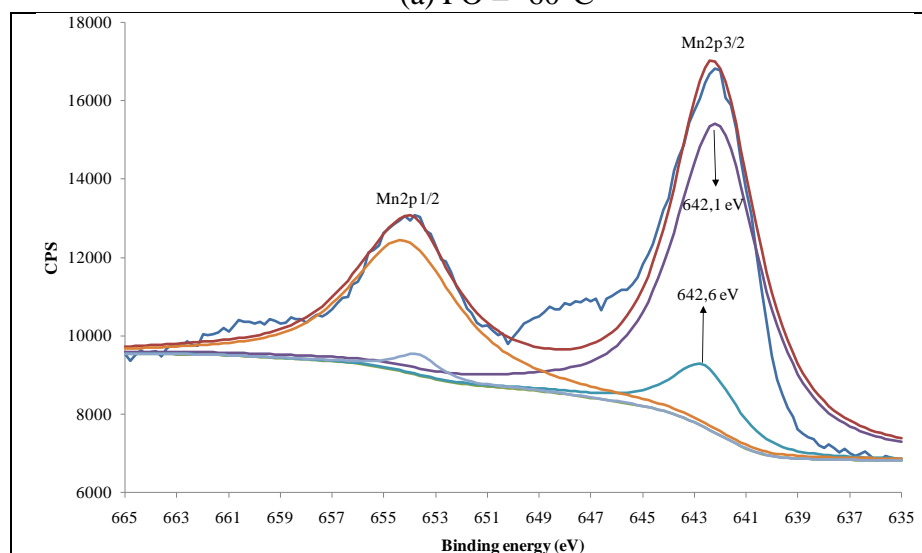
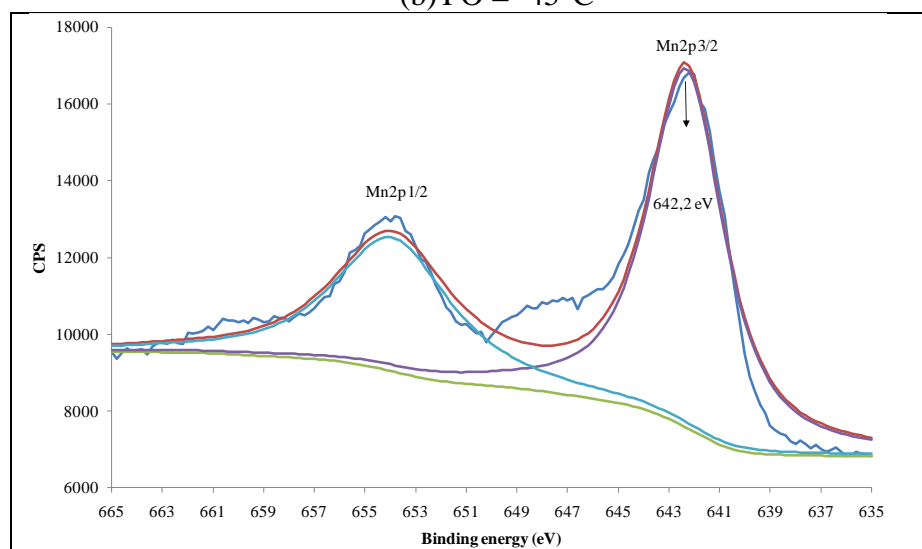
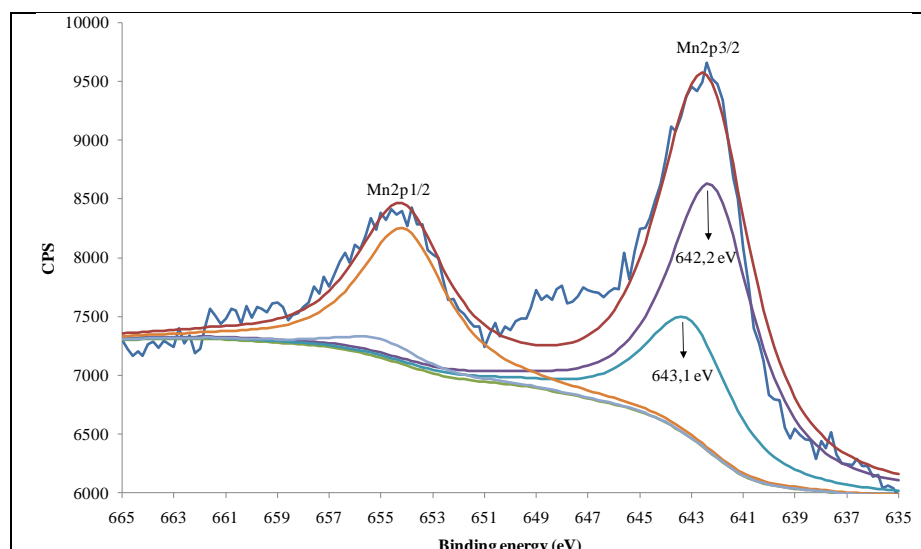
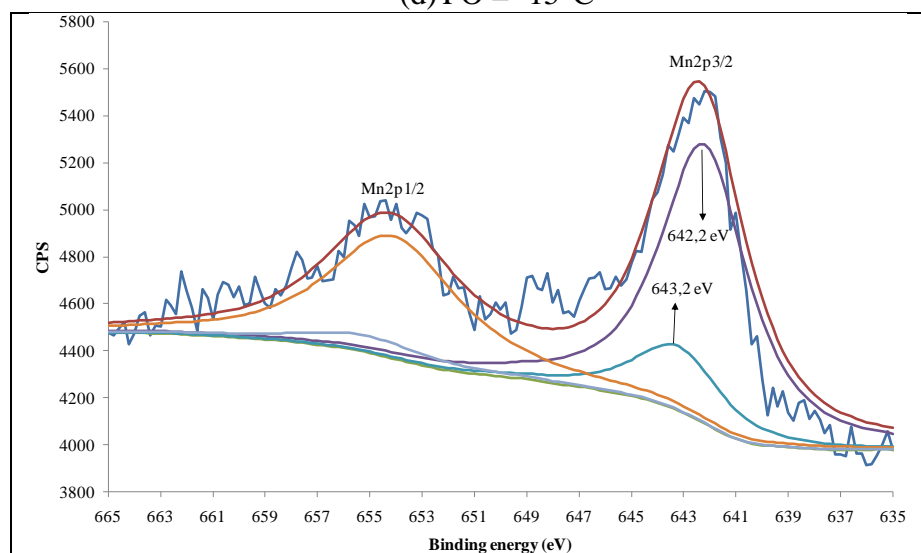
(a)  $PO = -60^{\circ}C$ (b)  $PO = -45^{\circ}C$ (c)  $PO = -30^{\circ}C$ 

FIGURA 5.6: Deconvolução dos picos no nível Mn2p apresentados pelo aço BH210.



(d) PO = -15°C



(e) PO = 0°C

FIGURA 5.6: Deconvolução dos picos no nível Mn2p apresentados pelo aço BH210.

De acordo com a literatura, a energia de ligação do pico Mn2p3/2 correspondente a óxidos simples de manganês (MnO/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) é de aproximadamente  $641,7 \pm 0,5\text{eV}$  (LAMBERIGTS e SERVAIS, 1999; MARTINEZ *et al.*, 2001; EYNDE *et al.*, 2003; PAREZANOVIĆ e SPIEGEL, 2005; CVIJOVIĆ *et al.*, 2006; BELHOUSE e MERTENS, 2007; SWAMINATHAN e SPIEGEL, 2007). Por outro lado, alguns autores afirmam que o pico Mn2p3/2 em energia de ligação ligeiramente superior ( $642,8 \pm 0,4\text{eV}$ ) corresponde ao Mn formando óxidos mistos com outros elementos de liga (PAREZANOVIĆ e SPIEGEL, 2005; BELHOUSE e MERTENS, 2007; SWAMINATHAN e SPIEGEL, 2007). Dessa forma, a partir das deconvoluções mostradas na figura 5.6 é possível verificar que, exceto

para o ponto de orvalho de  $-30^{\circ}\text{C}$ , o Mn encontra-se presente na superfície do aço BH210 sob a forma de óxidos simples ( $\text{MnO}/\text{Mn}_3\text{O}_4$ ), assim como formando óxidos mistos com outros elementos de liga. Com os dados obtidos e as referências consultadas não foi possível explicar a ausência de óxidos mistos para o ponto de orvalho de  $-30^{\circ}\text{C}$ . É importante ressaltar que, para todos os pontos de orvalho, não foi identificado Mn na forma metálica (energia de ligação =  $638,8\text{eV}$ ) na superfície do aço BH210. Na figura 5.7 está mostrada, para cada ponto de orvalho avaliado, a proporção entre a concentração de Mn na superfície do aço BH210 na forma de óxidos simples ou mistos, obtida a partir da deconvolução dos picos  $\text{Mn}2\text{p}_{3/2}$ .

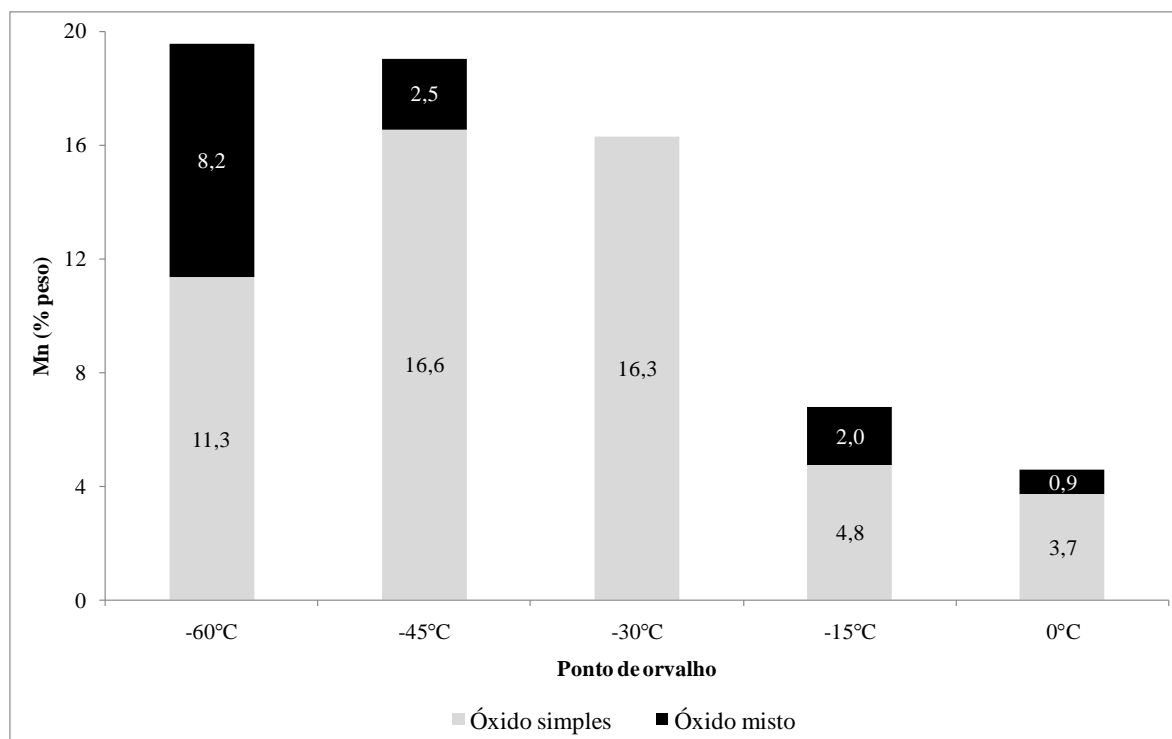


FIGURA 5.7: Proporção entre as concentrações de Mn superficial formando óxidos simples ou mistos no aço BH210 recozido sob diferentes pontos de orvalho.

Parezanović (2005) constatou que óxidos mistos formados com o Mn têm baixa molhabilidade pelo Zn, sendo extremamente prejudiciais à galvanização a quente. De acordo com os resultados da figura 5.7, para o aço BH210 recozido no ponto de orvalho de  $-60^{\circ}\text{C}$  tem-se a maior quantidade de Mn presente na forma de óxidos mistos em relação à quantidade de Mn formando óxidos simples, seguido do material recozido sob ponto de orvalho de  $-45^{\circ}\text{C}$ . Conforme já constatado anteriormente, para o ponto de orvalho de  $-30^{\circ}\text{C}$  não houve formação de óxidos mistos de Mn na superfície do aço BH210. Para atmosferas

mais úmidas, apesar do Mn se apresentar em menor concentração na superfície do aço BH210, também houve formação de óxidos mistos, principalmente no ponto de orvalho de  $-15^{\circ}\text{C}$ . As distribuições de Mn ao longo da espessura e a partir da superfície do aço BH210 recozido nos pontos de orvalho avaliados foram obtidas via GDOES e estão mostradas na figura 5.8.

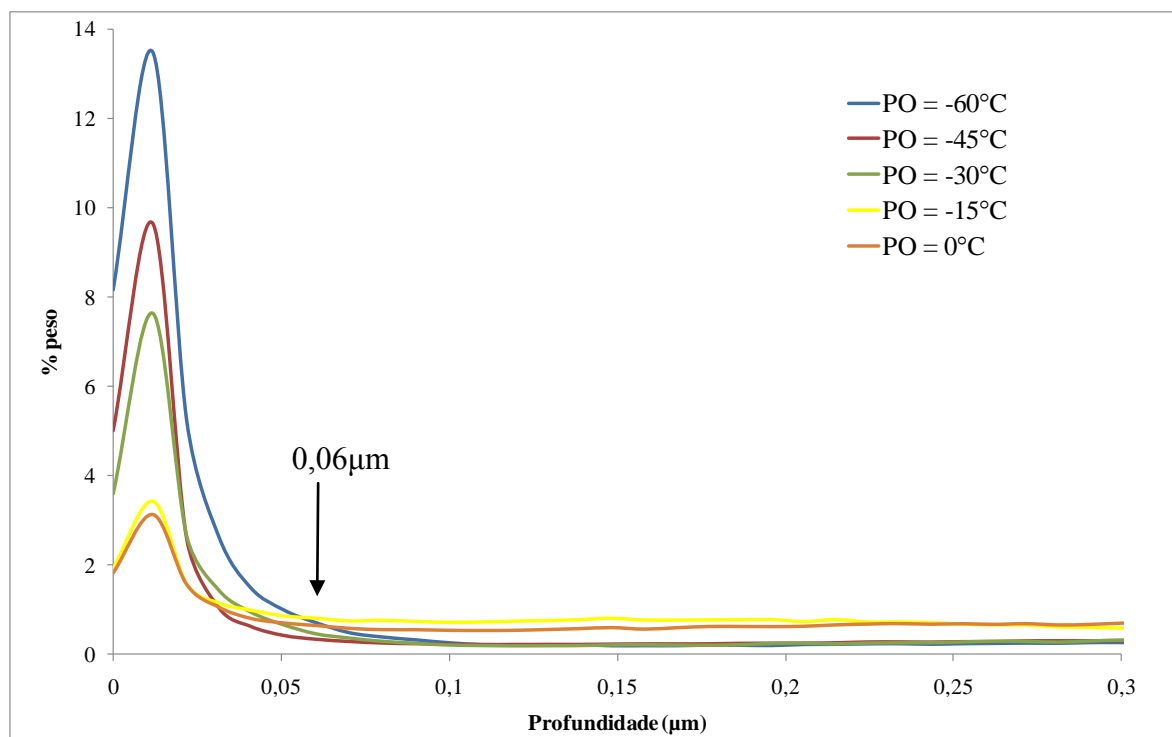


FIGURA 5.8: Perfis de concentração de Mn em profundidade obtidos via GDOES para o aço BH210 recozido nos pontos de orvalho avaliados.

Os perfis de concentração de Mn em profundidade da figura 5.8 mostram que, assim como nos resultados obtidos via XPS, quanto mais seca a atmosfera protetora, maior o enriquecimento superficial em Mn no aço BH210. Nos pontos de orvalho mais elevados ( $-15^{\circ}\text{C}$  e  $0^{\circ}\text{C}$ ), a difusão de Mn para a superfície do aço BH210 é bastante inferior, possibilitando a ocorrência de oxidação mais intensa deste elemento em regiões mais internas do aço (aproximadamente  $0,06\mu\text{m}$  a partir da superfície), conforme indicado na figura 5.8. Estes resultados também estão de acordo com a teoria proposta por Wagner (1959) para a oxidação seletiva interna/externa, uma vez que em pontos de orvalho mais elevados a quantidade de oxigênio disponível na atmosfera protetora é maior, resultando em uma maior concentração deste elemento no interior do aço e possibilitando a



oxidação interna do Mn. Tanto essas observações, quanto as obtidas via XPS e mostradas anteriormente, estão de acordo com Eynde *et al.* (2003), que constataram que a oxidação externa de Mn é desfavorecida em pontos de orvalho altos.

Em relação aos elementos de liga em menor concentração no aço BH210 (Si, P, Al, B, Ti e Nb), foram identificados os picos de XPS listados na tabela 5.3, com suas respectivas energias de ligação e concentrações (% peso) na superfície do aço BH210 recozido sob os pontos de orvalho avaliados.

TABELA 5.3: Picos identificados nos espectros de XPS para o Si, P, Al, B, Ti e Nb na superfície do aço BH210 recozido sob os pontos de orvalho avaliados.

Elemento de liga		Ponto de orvalho				
		-60°C	-45°C	-30°C	-15°C	0°C
Si (nível Si2p)	Energia de ligação	102,18eV	-	-	-	103,81eV
	% peso	1,7%	-	-	-	3,4%
	Indexação	Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> MnSiO <sub>3</sub>	-	-	-	SiO <sub>2</sub>
P (nível P2p)	Energia de ligação	-	-	-	134,21eV	134,06eV
	% peso	-	-	-	5,7%	4,7%
	Indexação	-	-	-	Mn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Mn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Al (nível Al2s)	Energia de ligação	119,01eV	-	-	-	-
	% peso	2,7%	-	-	-	-
	Indexação	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-
B (nível B1s)	Energia de ligação	192,47eV	193,12eV	-	191,31eV	192,37eV
	% peso	3,5%	3,1%	-	2,5%	3,5%
	Indexação	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido Mn-B	-	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ti (nível Ti2p)	Energia de ligação	458,12eV	-	-	458,21eV	458,92eV
	% peso	0,7%	-	-	0,6%	0,7%
	Indexação	TiO <sub>2</sub>	-	-	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
Nb (nível Nb3p)	Energia de ligação	365,21eV	-	365,12eV	365,03eV	-
	% peso	0,9%	-	1,4%	1,2%	-
	Indexação	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-

Os picos no nível Si2p foram identificados na superfície do aço BH210 recozido apenas nos pontos de orvalho de -60°C e 0°C, e com maior intensidade na atmosfera mais úmida. Eynde *et al.* (2003) também constataram maior oxidação de silício em pontos de orvalho

mais elevados. O pico no nível Si2p, com energia de ligação em 102,18eV, apresentado para o aço BH210 recozido com ponto de orvalho -60°C, pode ser associado aos óxidos mistos de Mn e Si ( $Mn_2SiO_4$  ou  $MnSiO_3$ ) (EYNDE *et al.*, 2003; SWAMINATHAN *et al.*, 2007). Por outro lado, o pico com energia de ligação em 103,81eV para o aço BH210 recozido sob ponto de orvalho de 0°C corresponde à presença de  $SiO_2$  (ONYRIUKA, 1993; EYNDE *et al.*, 2003; PAREZANOVIĆ e SPIEGEL, 2005; SWAMINATHAN e SPIEGEL, 2007). Ressalta-se que, assim como Parezanović (2005) constatou que óxidos mistos formados com o Mn têm baixa molhabilidade pelo Zn, Blumenau *et al.* (2011) verificaram que a molhabilidade do Zn também é altamente degradada pela presença de  $SiO_2$  na superfície do aço.

Pela caracterização superficial do aço BH210 via XPS, o P foi detectado somente após recozimento sob pontos de orvalho elevados (-15°C (134,21eV) e 0°C (134,06eV)) no nível P2p. De acordo com indexações propostas por Swaminathan *et al.* (2007) e Liu *et al.* (2011), estes picos correspondem ao óxido misto de Mn e P ( $Mn_3(PO_4)_2$ ). Guttman *et al.* (1995) verificaram que o enriquecimento de P na superfície de um aço endurecido por solução sólida substitucional (com P e Mn) aumenta significativamente quando o aço é recozido em atmosferas úmidas (a partir de -30°C de ponto de orvalho). As distribuições de P ao longo da espessura e a partir da superfície do aço BH210 recozido nos pontos de orvalho avaliados foram obtidas via GDOES e estão mostradas na figura 5.9.

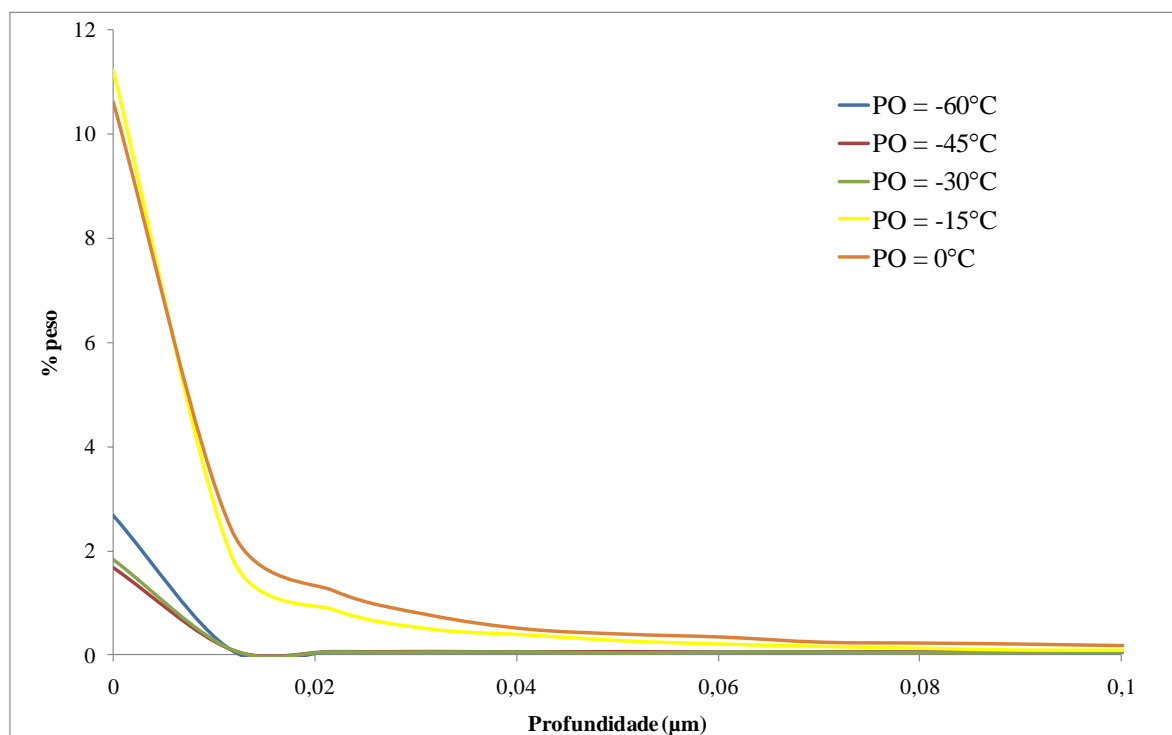
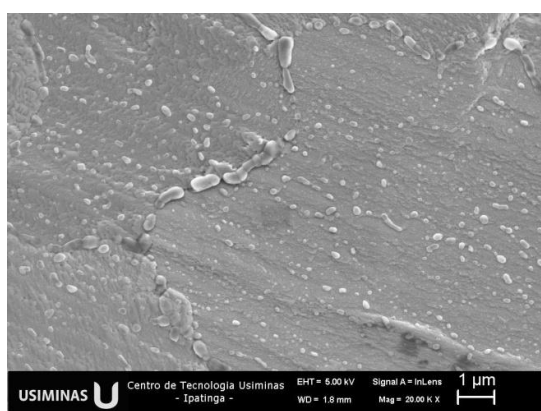
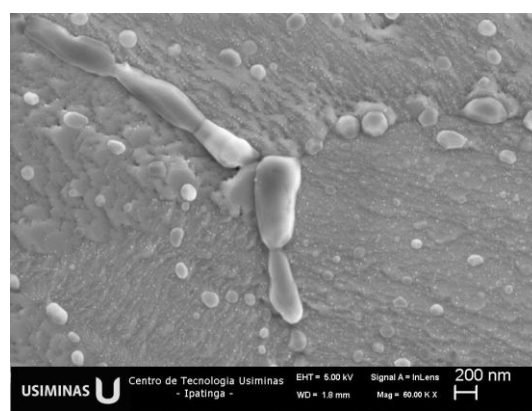


FIGURA 5.9: Perfis de concentração de P em profundidade obtidos via GDOES para o aço BH210 recozido nos pontos de orvalho avaliados.

Em conformidade com as análises via XPS, os resultados mostrados na figura 5.9 indicam que a concentração de P na superfície do aço BH210 é maior quando o material é recozido sob atmosferas com elevados pontos de orvalho ( $-15^{\circ}\text{C}$  e  $0^{\circ}\text{C}$ ). Em atmosferas protetoras mais secas a oxidação externa de P é bastante desfavorecida no aço BH210. Nas figuras 5.10 e 5.11 estão mostrados os resultados obtidos na caracterização superficial via FEG-MEV/EDS do aço BH210 recozido sob atmosferas de  $0^{\circ}\text{C}$  e  $-15^{\circ}\text{C}$ , respectivamente.

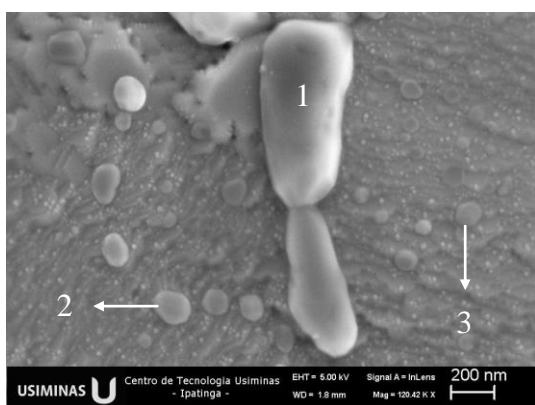


(a) 20.000 X – SE

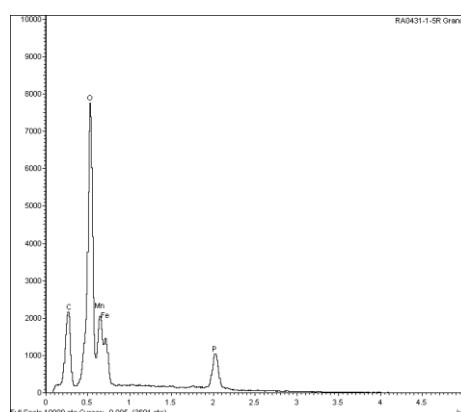


(b) 60.000 X – SE

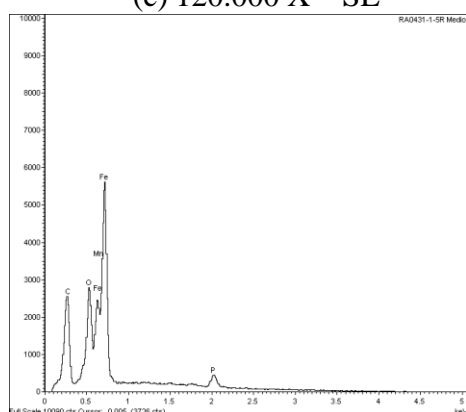
FIGURA 5.10: Morfologia e microanálise superficial do aço BH210 recozido sob o ponto de orvalho de  $0^{\circ}\text{C}$ , obtidas via FEG-MEV/EDS.



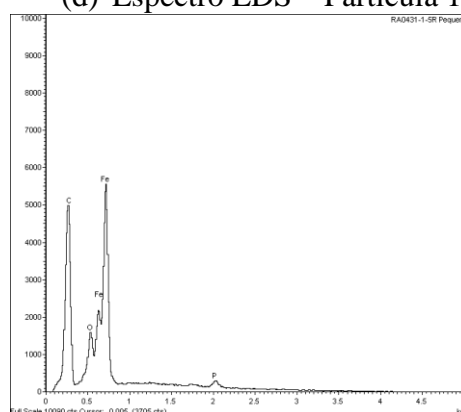
(c) 120.000 X – SE



(d) Espectro EDS – Partícula 1



(e) Espectro EDS – Partícula 2



(f) Espectro EDS – Partícula 3

FIGURA 5.10: Morfologia e microanálise superficial do aço BH210 recozido sob o ponto de orvalho de 0°C, obtidas via FEG-MEV/EDS.

De acordo com as micrografias da figura 5.10, os óxidos formados na superfície do aço BH210 após recozimento sob atmosfera protetora com ponto de orvalho de 0°C são globulares ou elipsóides. Observa-se elevada incidência de óxidos nos contornos de grãos e baixa densidade de óxidos no interior dos grãos. Os óxidos presentes nos contornos de grãos possuem maiores dimensões. As microanálises via EDS evidenciam a presença de óxidos formados por Mn e P, tanto nos contornos de grãos quanto no interior dos grãos.

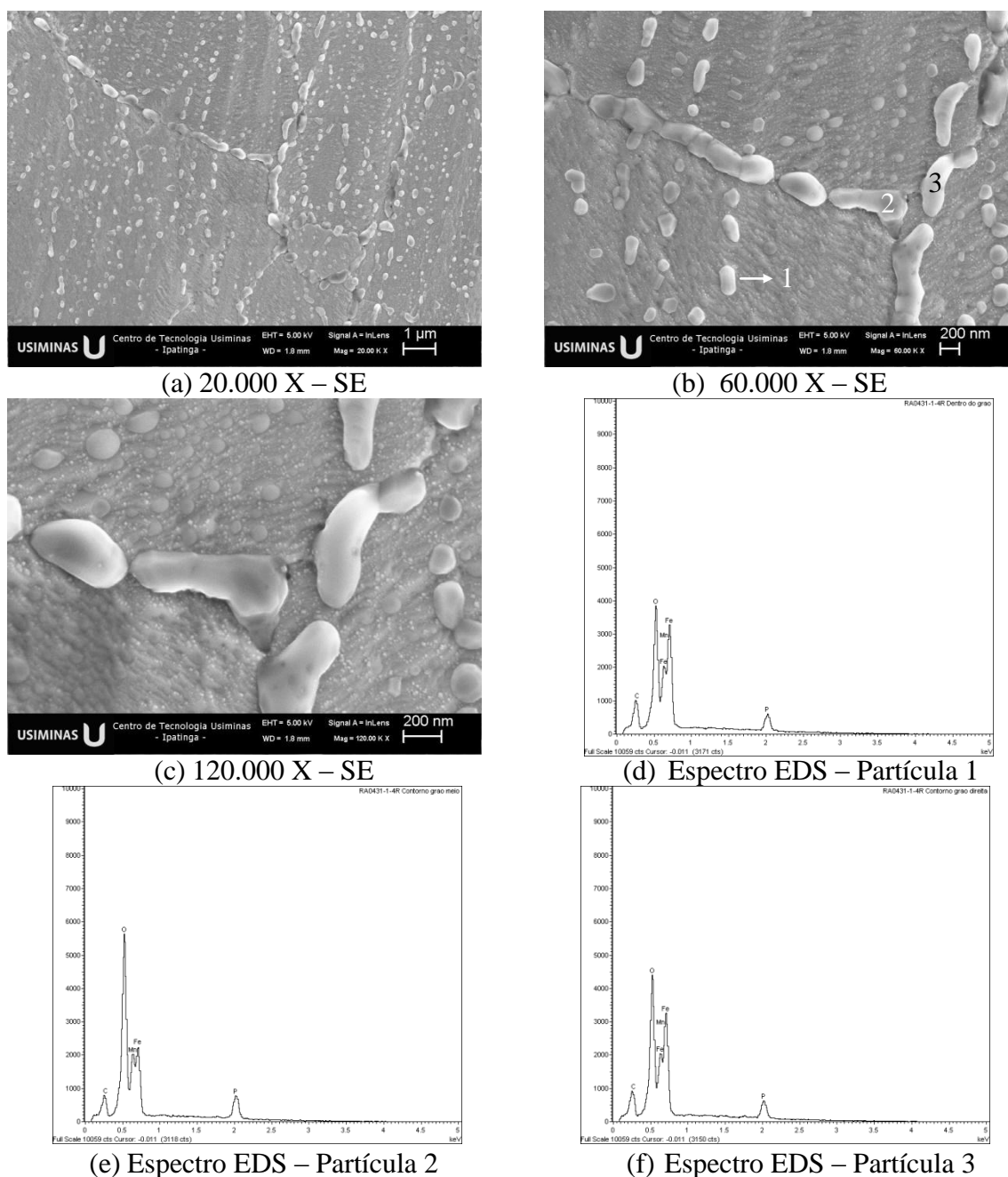


FIGURA 5.11: Morfologia e microanálise superficial do aço BH210 recozido sob o ponto de orvalho de  $-15^{\circ}\text{C}$ , obtidas via FEG-MEV/EDS.

As micrografias da figura 5.11 mostram que uma pequena redução do ponto de orvalho da atmosfera protetora (de  $0^{\circ}\text{C}$  para  $-15^{\circ}\text{C}$ ) altera sutilmente a distribuição e formato dos óxidos formados na superfície do aço BH210. Percebe-se apenas um pequeno aumento na densidade de óxidos formados no interior dos grãos e o preenchimento dos contornos de grãos com óxidos maiores torna-se menos intenso. Da mesma forma que para o material

recozido sob o ponto de orvalho de 0°C, as microanálises via EDS evidenciam a presença de óxidos formados por Mn e P, tanto nos contornos de grãos quanto no interior dos grãos.

De acordo com os resultados obtidos via XPS (tabela 5.3), o Al foi identificado na superfície do aço BH210 apenas após recozimento sob ponto de orvalho de -60°C, por meio de um pico no nível Al2s, com energia de ligação de 119,01eV, que pode ser indexado como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (STROHMEIER *et al.*, 1998). Para os demais pontos de orvalho avaliados, não foi identificada presença considerável de Al na superfície do aço BH210 avaliada por XPS. Nas análises via GDOES observou-se maior concentração de Al na superfície da amostra recozida em ponto de orvalho de -60°C, conforme mostrado na figura 5.12.

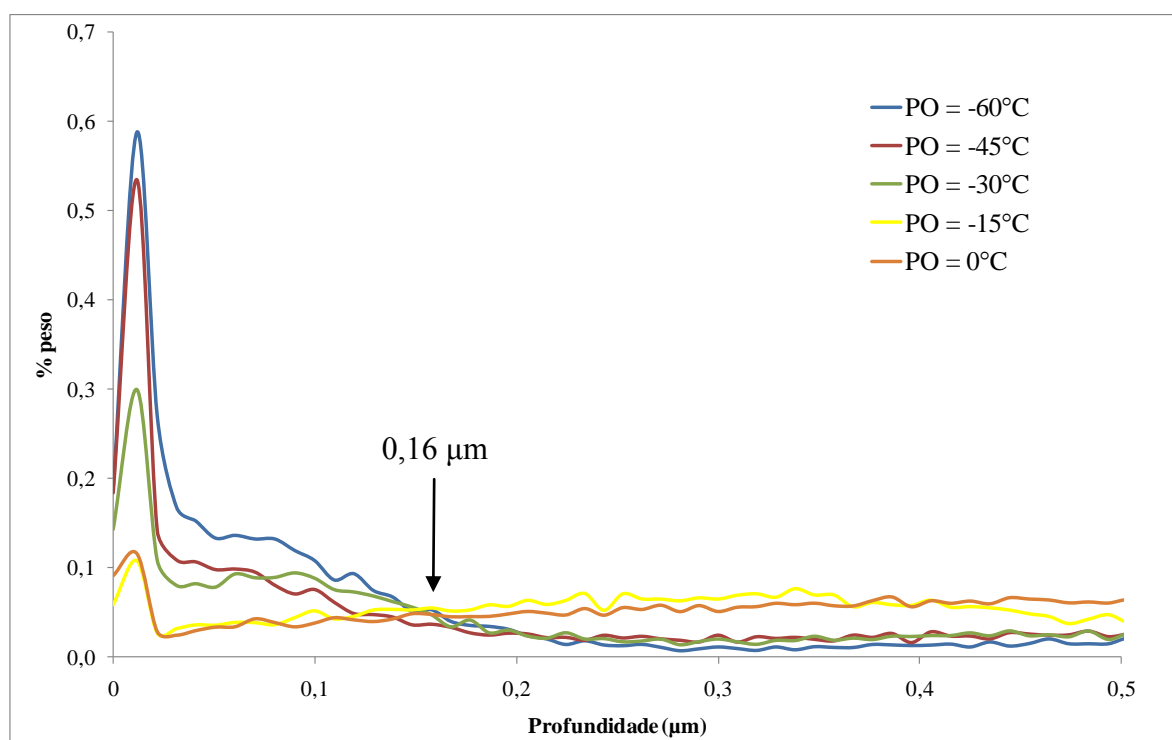


FIGURA 5.12: Perfis de concentração de Al em profundidade obtidos via GDOES para o aço BH210 recozido nos pontos de orvalho avaliados.

Em relação aos perfis de concentração de Al ao longo da espessura e a partir da superfície mostrados na figura 5.12, é interessante destacar que, em aproximadamente 0,16μm a partir da superfície, as concentrações de Al nas amostras de aço BH210 recozidas nos pontos de orvalho de -15°C e 0°C superam as demais medidas para os pontos de orvalho mais secos, indicando ocorrência de oxidação interna de Al durante o recozimento sob atmosferas mais úmidas. Estes resultados estão de acordo com a teoria proposta por Wagner (1959) para a

oxidação seletiva interna/externa, uma vez que em pontos de orvalho mais elevados a quantidade de oxigênio disponível na atmosfera protetora é maior, resultando em uma maior concentração deste elemento no interior do aço e possibilitando a oxidação interna de Al.

Nas figuras 5.13, 5.14 e 5.15 estão mostrados os resultados de caracterização superficial via FEG-MEV/EDS do aço BH210 recozido sob atmosferas de  $-30^{\circ}\text{C}$ ,  $-45^{\circ}\text{C}$  e  $-60^{\circ}\text{C}$ , respectivamente.

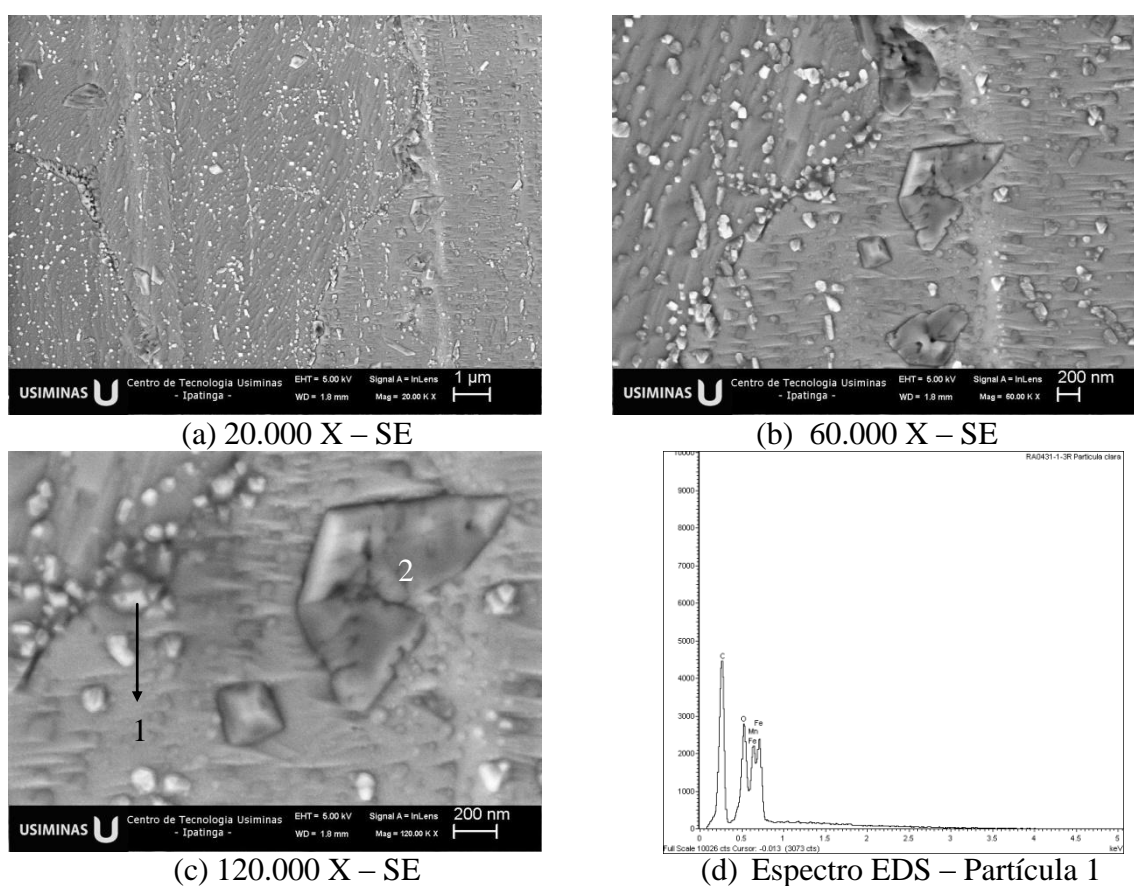
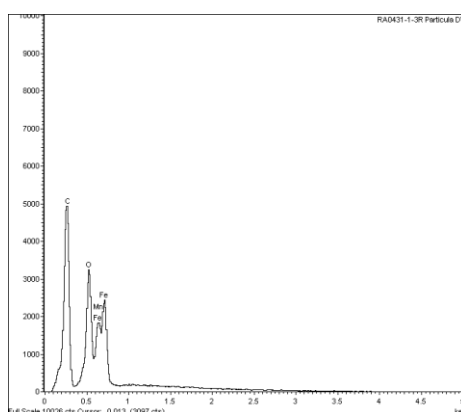


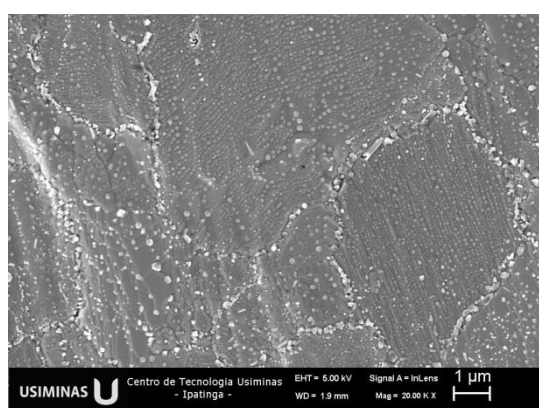
FIGURA 5.13: Morfologia e microanálise superficial do aço BH210 recozido sob o ponto de orvalho de  $-30^{\circ}\text{C}$ , obtidas via FEG-MEV/EDS.



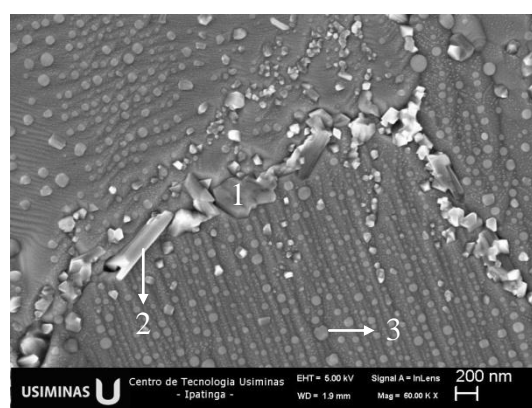
(e) Espectro EDS – Partícula 2

FIGURA 5.13: Morfologia e microanálise superficial do aço BH210 recozido sob o ponto de orvalho de  $-30^{\circ}\text{C}$ , obtidas via FEG-MEV/EDS.

De acordo com os resultados da figura 5.13, a morfologia e distribuição dos óxidos formados na superfície do aço BH210 recozido sob o ponto de orvalho de  $-30^{\circ}\text{C}$  se diferenciam significativamente das observadas para as atmosferas mais úmidas. Neste caso, os óxidos apresentam formatos poligonais e tamanhos diferenciados. São observadas poucas partículas globulares no interior dos grãos, cujos contornos estão preenchidos com óxidos de pequenas dimensões. Observa-se baixa densidade de óxidos no interior dos grãos. As microanálises via EDS indicam apenas a presença de óxidos de Mn dentre os elementos de liga de interesse, tanto nos contornos de grãos quanto no interior dos grãos, em conformidade com os resultados obtidos via XPS.



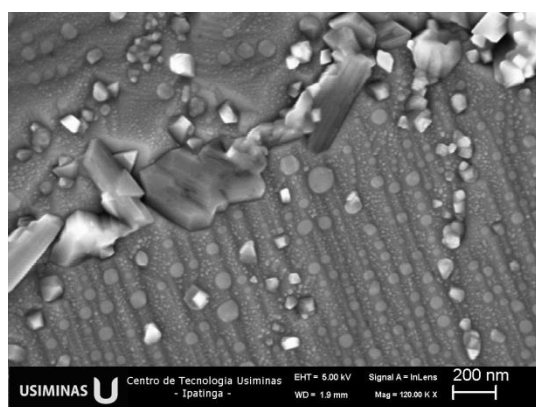
(a) 20.000 X – SE



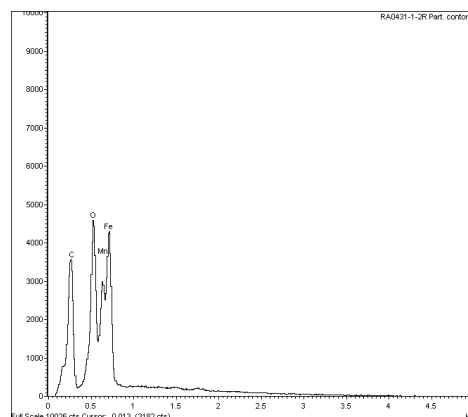
(b) 60.000 X – SE

FIGURA 5.14: Morfologia e microanálise superficial do aço BH210 recozido sob o ponto de orvalho de  $-45^{\circ}\text{C}$ , obtidas via FEG-MEV/EDS.

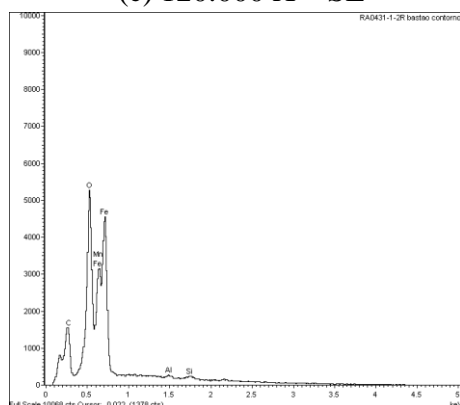




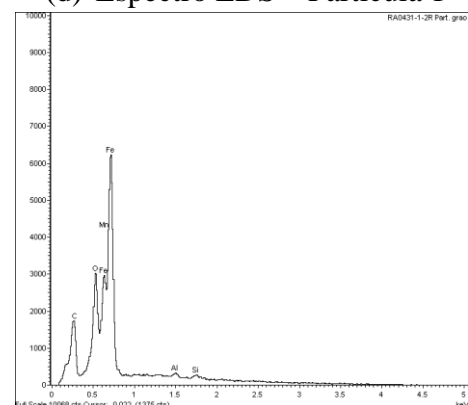
(c) 120.000 X – SE



(d) Espectro EDS – Partícula 1



(e) Espectro EDS – Partícula 2



(f) Espectro EDS – Partícula 3

FIGURA 5.14: Morfologia e microanálise superficial do aço BH210 recozido sob o ponto de orvalho de  $-45^{\circ}\text{C}$ , obtidas via FEG-MEV/EDS.

De acordo com a figura 5.14, a superfície do aço BH210 recozido sob o ponto de orvalho de  $-45^{\circ}\text{C}$  apresenta óxidos com formatos bastante diferenciados (globular, poligonal e em formato de bastão). Há predomínio de óxidos globulares no interior dos grãos, com elevada densidade. Os contornos de grãos encontram-se totalmente ocupados por óxidos poligonais, cujas microanálises sugerem se tratarem de óxidos de Mn (partícula 1) e óxidos contendo Mn, Si e Al (partícula 2 em formato de bastão). A microanálise em partícula globular localizada no interior do grão (partícula 3) indica a presença de óxidos de Mn, Al e Si.

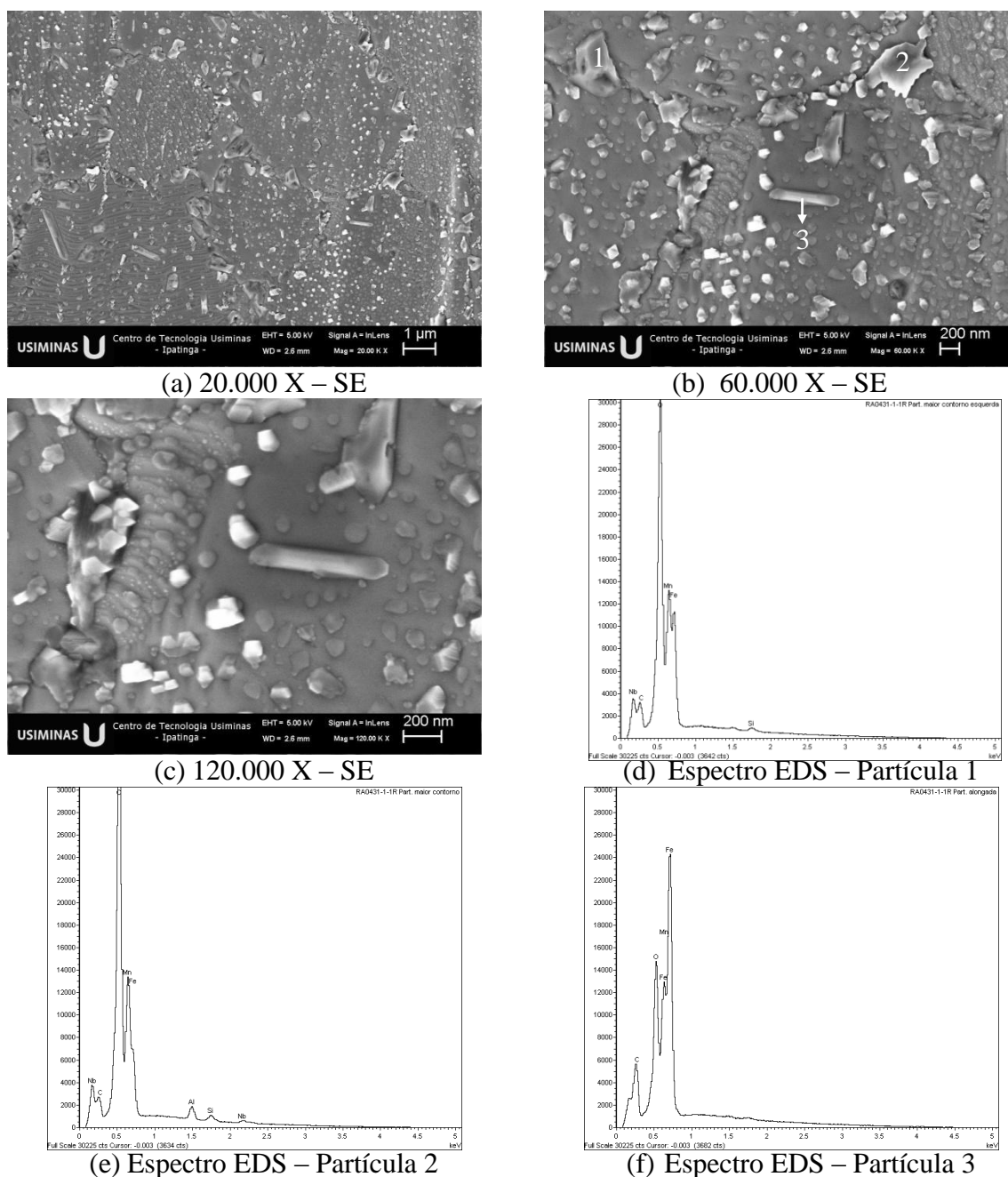


FIGURA 5.15: Morfologia e microanálise superficial do aço BH210 recozido sob o ponto de orvalho de  $-60^{\circ}\text{C}$ , obtidas via FEG-MEV/EDS.

Após recozimento sob o ponto de orvalho de  $-60^{\circ}\text{C}$ , a superfície do aço BH210 apresenta-se com óxidos de diversos formatos (poligonal, globular e em formato de bastão) e tamanhos. O interior dos grãos encontra-se ocupado com uma densidade média de óxidos de diferentes formatos. Os contornos de grãos apresentam-se parcialmente preenchidos também com óxidos de diversos formatos e tamanhos. As microanálises mostradas na figura 5.15 indicam a presença de óxidos formados por Al, Si, Nb e Mn nos contornos de

grãos, em conformidade com os resultados obtidos via XPS. No interior dos grãos foi possível identificar apenas Mn dentre os elementos de liga de interesse, presente em partículas em formato de bastão.

Ressalta-se que, para todos os pontos de orvalho avaliados, não foi possível identificar B na superfície das amostras de aço BH210 recozidas, uma vez que este elemento químico raramente pode ser analisado por EDS, devido ao seu baixo número atômico. Porém, de acordo com os resultados mostrados na tabela 5.3, nas análises via XPS, foram identificados picos relativos ao nível B1s na superfície das amostras de aço BH210 recozidas sob os pontos de orvalho de  $-60^{\circ}\text{C}$ ,  $-45^{\circ}\text{C}$ ,  $-15^{\circ}\text{C}$  e  $0^{\circ}\text{C}$ . Para os pontos de orvalho de  $-60^{\circ}\text{C}$  (192,47eV),  $-15^{\circ}\text{C}$  (191,31eV) e  $0^{\circ}\text{C}$  (192,37eV) os picos identificados no nível B1s podem ser indexados como  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Apenas o pico identificado na amostra de aço BH210 recozida sob o ponto de orvalho de  $-45^{\circ}\text{C}$ , que apresentou energia de ligação superior (193,12eV), sugere a presença de óxido misto de Mn e B (PAREZANOVIĆ e SPIEGEL, 2005). Quando empregado o ponto de orvalho de  $-30^{\circ}\text{C}$ , não foi identificado B na superfície do aço BH210, indicando oxidação interna deste elemento. Ressalta-se que não foi identificada a presença de BN na superfície de nenhuma das amostras de aço BH210 recozidas sob os pontos de orvalho avaliados.

Os picos identificados via XPS para o nível Ti2p nas amostras de aço BH210 recozidas nos pontos de orvalho de  $-60^{\circ}\text{C}$  (458,12eV),  $-15^{\circ}\text{C}$  (458,21eV) e  $0^{\circ}\text{C}$  (458,92eV), mostrados na tabela 5.3, apesar de terem apresentado baixa intensidade, sugerem a presença de  $\text{TiO}_2$  na superfície destas amostras (WAGNER *et al.*, 1979). Para os pontos de orvalho de  $-45^{\circ}\text{C}$  e  $-30^{\circ}\text{C}$  não foi possível identificar Ti na superfície do aço BH210.

Da mesma forma, os picos identificados via XPS para o nível Nb3p nas amostras de aço BH210 recozidas nos pontos de orvalho de  $-60^{\circ}\text{C}$  (365,21eV),  $-30^{\circ}\text{C}$  (365,12eV) e  $-15^{\circ}\text{C}$  (365,03eV), mostrados na tabela 5.3, apesar de terem apresentado baixa intensidade, sugerem a presença de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na superfície destas amostras (MCGUIRE *et al.*, 1973). Também não foi possível identificar Nb na superfície do aço BH210 recozido sob os pontos de orvalho de  $-45^{\circ}\text{C}$  e  $0^{\circ}\text{C}$ .

Na figura 5.16 estão esquematizadas graficamente as concentrações de Mn, Si, P, Al, B, Ti e Nb na superfície do aço BH210, obtidas via XPS, para todos os pontos de orvalho avaliados, assim como a soma dos percentuais de todos os elementos de liga de interesse analisados. Ressalta-se que, em função da ordem de grandeza das concentrações de Mn ser superior às dos demais elementos, seus valores foram multiplicados pelo fator 0,1, visando melhor visualização de todos os valores em escala única.

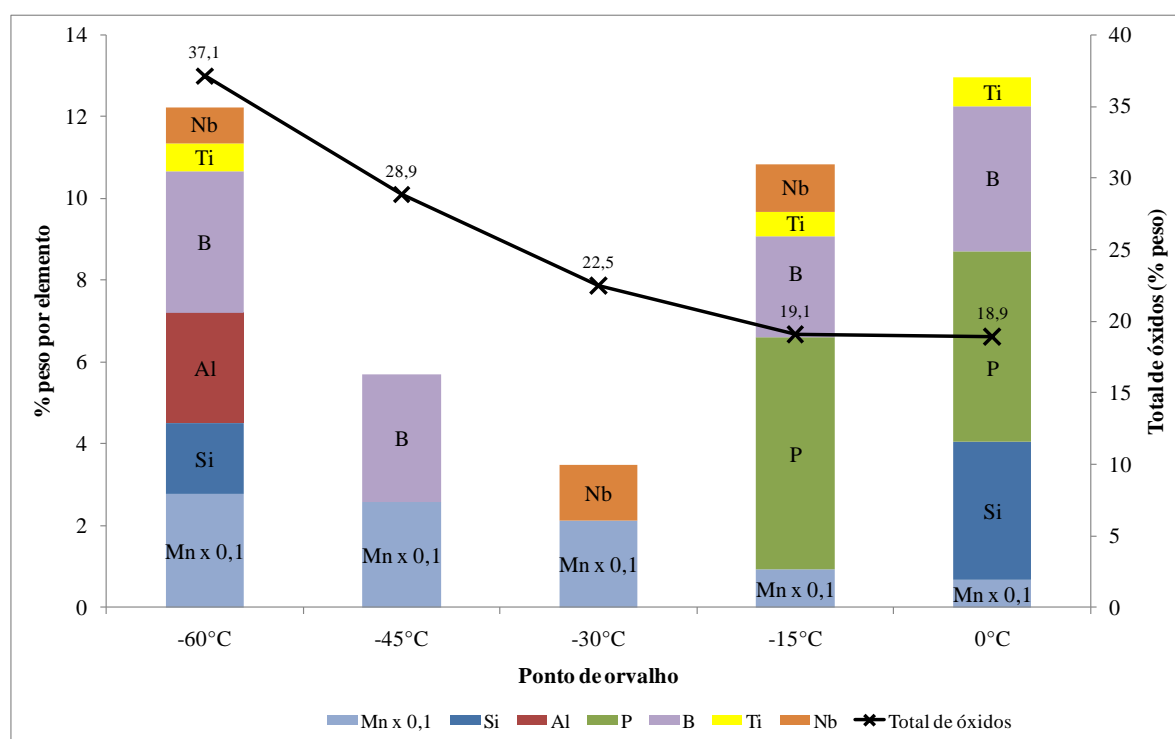


FIGURA 5.16: Concentrações de Mn (x 0,1), Si, Al, P, B, Ti e Nb identificadas via XPS na superfície do aço BH210 recozido sob os pontos de orvalho avaliados.

De acordo com os dados da figura 5.16, o ponto de orvalho da atmosfera protetora durante o recozimento contínuo é determinante para a quantidade e tipo de óxidos formados na superfície do aço BH210. No ponto de orvalho de -60°C formou-se a maior diversidade de óxidos dos elementos de liga de interesse (MnO ou Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ou MnSiO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e pequenas quantidades de TiO<sub>2</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), assim como o maior percentual total de óxidos (37,1%). Nos pontos de orvalho de -45°C e -30°C, apesar da quantidade considerável de óxidos formados (28,9% e 22,5%, respectivamente), são observados poucos tipos de óxidos na superfície do aço BH210. Em -45°C foram formados óxidos simples de Mn (MnO ou Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e óxido misto de Mn e B, enquanto que em -30°C, óxidos simples de Mn (MnO ou Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e pequena quantidade de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Por outro lado, em

atmosferas mais úmidas (pontos de orvalho de  $-15^{\circ}\text{C}$  e  $0^{\circ}\text{C}$ ), em função do menor teor de Mn que migrou para a superfície durante o recozimento, as quantidades de óxidos formadas pelos elementos de liga de interesse foram menores. No entanto, nestas condições de atmosfera protetora, formou-se grande diversidade de óxidos. No ponto de orvalho de  $0^{\circ}\text{C}$  foram formados MnO ou  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  e pequena quantidade de  $\text{TiO}_2$ . No aço BH210 recozido sob atmosfera protetora com ponto de orvalho de  $-15^{\circ}\text{C}$  verificou-se a presença de MnO ou  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  e pequenas quantidades de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

### 5.1.5. Caracterização dos revestimentos GA obtidos

Na figura 5.17 são mostradas fotos de aspecto de corpos de prova galvanizados a quente no HDPS após recozimento contínuo sob os pontos de orvalho avaliados, pelas quais se pode visualizar o melhor aspecto superficial apresentado pelo revestimento GA obtido após recozimento sob o ponto de orvalho de  $-30^{\circ}\text{C}$ .

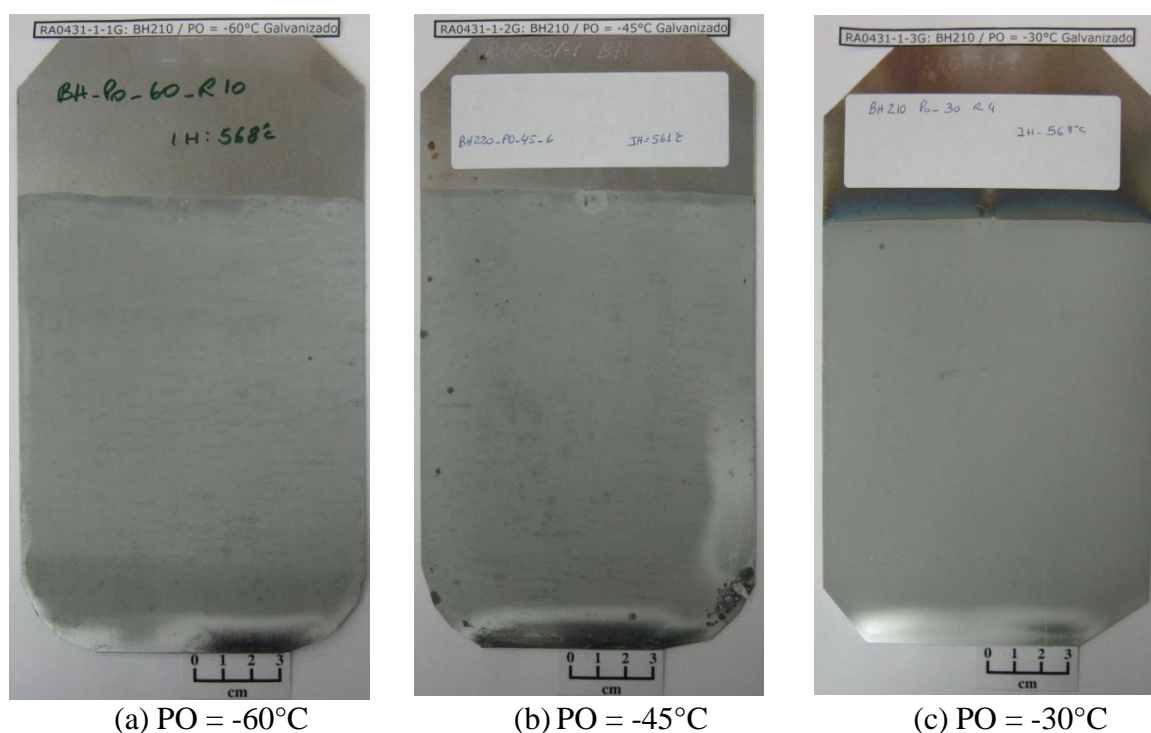
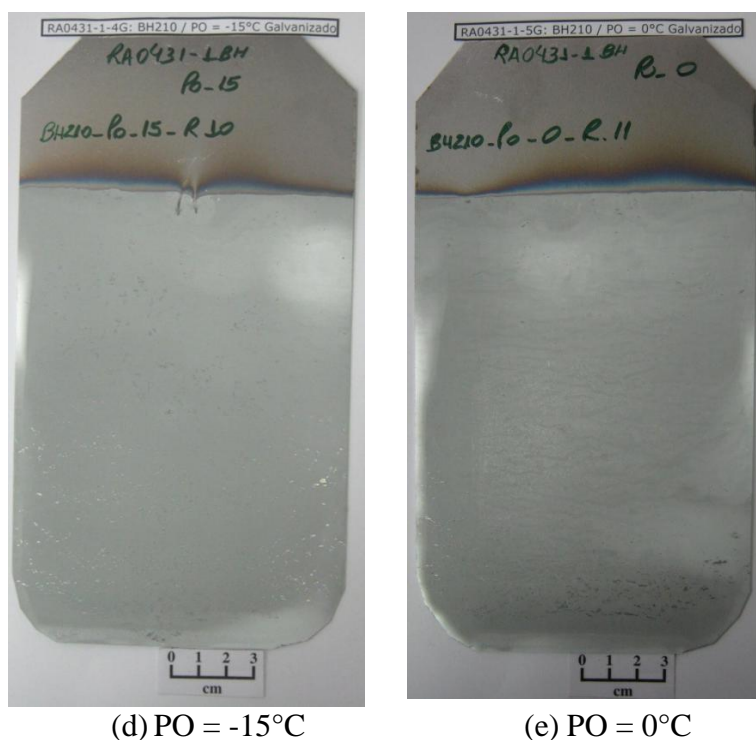


FIGURA 5.17: Fotos de aspecto dos corpos de prova de aço BH210 galvanizados a quente no HDPS após recozimento contínuo sob os pontos de orvalho avaliados.



(d) PO = -15°C

(e) PO = 0°C

FIGURA 5.17: Fotos de aspecto dos corpos de prova de aço BH210 galvanizados a quente no HDPS após recozimento contínuo sob os pontos de orvalho avaliados.

Os resultados de espessura e composição química de camada dos revestimentos GA obtidos no aço BH210 após recozimento sob os pontos de orvalho avaliados estão mostrados na tabela 5.4 e figuras 5.18 e 5.19.

TABELA 5.4: Espessura e composição química de camada dos revestimentos GA obtidos no aço BH210 após recozimento sob os pontos de orvalho avaliados.

Ponto de orvalho	Espessura (μm)	Composição química (% peso)				
		Zn (*)	Al		Fe	
			% peso	Δ (**)	% peso	Δ (**)
-60°C	10,77 ± 1,21	88,95	0,15	± 10%	10,9	± 4%
-45°C	9,90 ± 0,97	88,74	0,16	± 10%	11,1	± 4%
-30°C	10,98 ± 1,02	88,64	0,16	± 10%	11,2	± 4%
-15°	7,33 ± 1,05	87,02	0,18	± 10%	12,8	± 4%
0°C	10,47 ± 0,93	87,65	0,15	± 10%	12,2	± 4%

(\*) Obtido por balanço 100%; (\*\*) Incerteza da técnica.

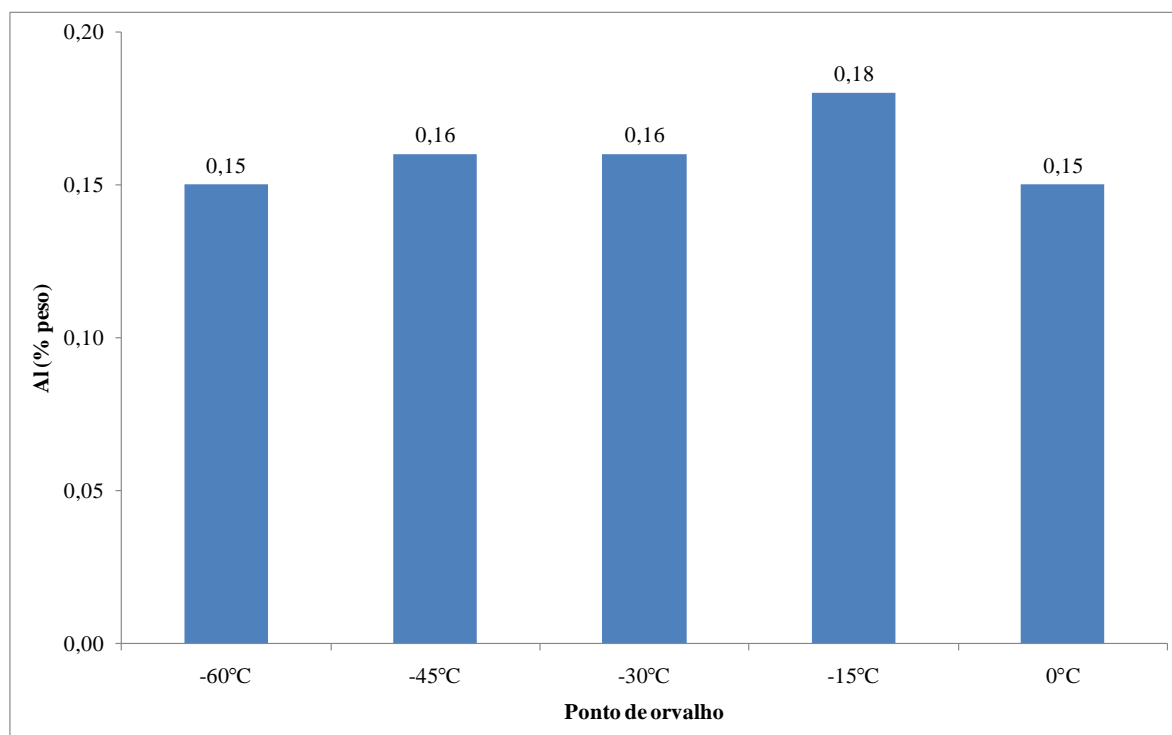


FIGURA 5.18: Variação da concentração de Al no revestimento GA em função do ponto de orvalho empregado durante o recozimento contínuo do aço BH210.

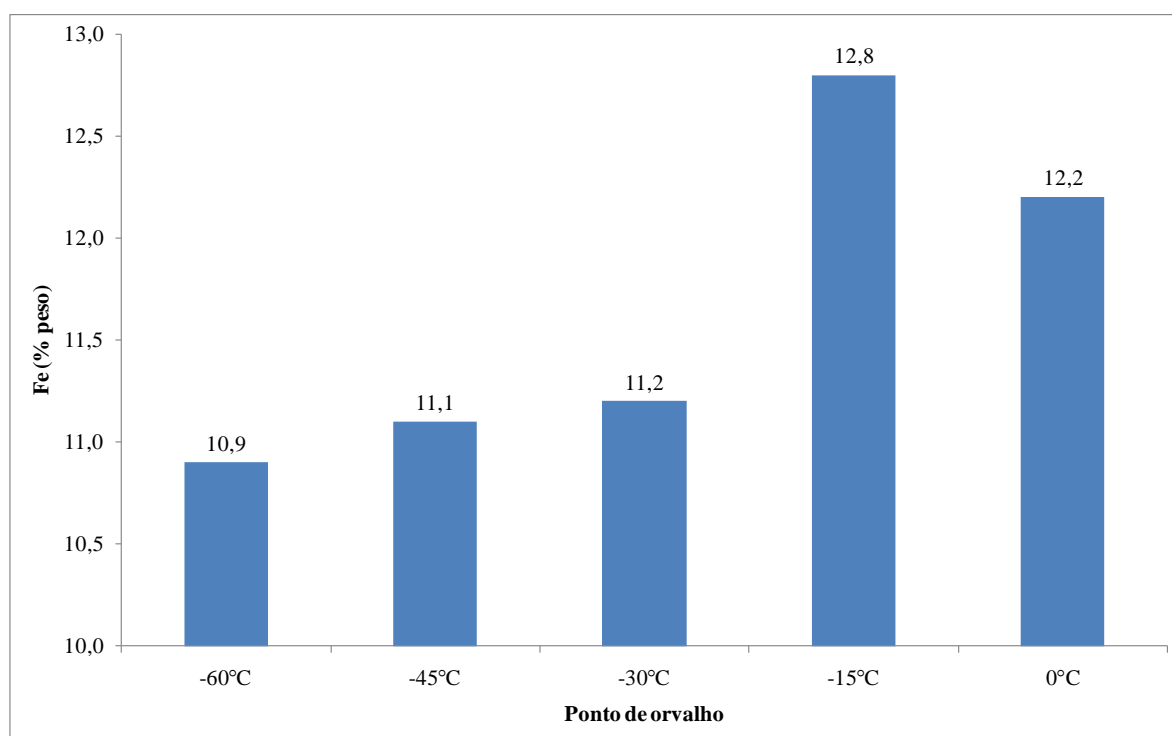


FIGURA 5.19: Variação da concentração de Fe no revestimento GA em função do ponto de orvalho empregado durante o recozimento contínuo do aço BH210.

Pelos dados de espessura dos revestimentos mostrados na tabela 5.4 e considerando que a espessura visada foi de  $10 \pm 1 \mu\text{m}$ , apenas o revestimento obtido após recozimento sob o ponto de orvalho  $-15^\circ\text{C}$  apresentou-se pouco espesso. Para este ponto de orvalho, durante o período de produção dos corpos de prova nesta condição no HDPS, o equipamento apresentou alguns descontroles operacionais que impediram um melhor acerto da espessura do revestimento. Para os demais revestimentos a espessura da camada de revestimento obtida atendeu à faixa visada.

De acordo com os resultados da figura 5.18, pode-se afirmar que a variação do teor de Al no revestimento GA com o ponto de orvalho empregado no recozimento contínuo foi irrelevante. Além disso, todos os revestimentos obtidos apresentaram teor de Al tipicamente apresentado em produtos GA industriais ( $< 0,21\%$  peso). Por outro lado, percebe-se que o ponto de orvalho empregado teve influência no teor de Fe apresentado pelos revestimentos obtidos. Pela figura 5.19, verifica-se que o teor de Fe varia em duas faixas de ponto de orvalho. De  $-60^\circ\text{C}$  a  $-30^\circ\text{C}$  o teor de Fe apresentado pelo revestimento GA foi inferior ao apresentado nos pontos de orvalho de  $-15^\circ\text{C}$  e  $0^\circ\text{C}$ . Este comportamento será analisado na discussão dos resultados de DRX e MEV a seguir.

Na figura 5.20 estão mostrados os resultados obtidos a partir de análises via DRX, indicando as proporções entre as fases  $\zeta$ ,  $\delta$  e  $\Gamma$  presentes nos revestimentos GA obtidos após recozimento do aço BH210 sob os pontos de orvalho avaliados.



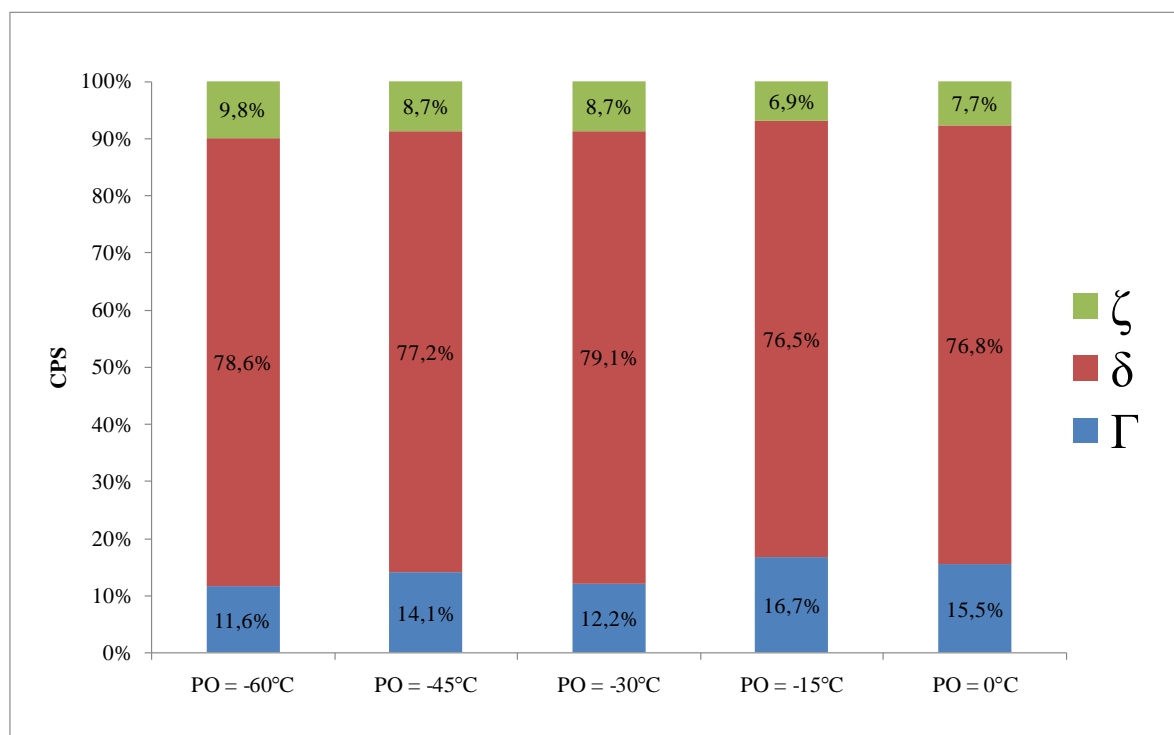


FIGURA 5.20: Proporção entre as fases  $\zeta$ ,  $\delta$  e  $\Gamma$  presentes nos revestimentos GA obtidos após recozimento do aço BH210 sob os pontos de orvalho avaliados.

De acordo com Kato *et al.* (1993) e Guttman (1994), a fase  $\zeta$  tem estrutura monoclinica e possui em torno de 5 a 6% de Fe em sua composição. A fase  $\delta$ , mais rica em Fe (7 a 12%), tem estrutura hexagonal. Finalmente, a fase  $\Gamma$ , de estrutura cúbica de corpo centrado, possui entre 23 a 28% de Fe. As proporções entre as fases intermetálicas Fe-Zn mostradas na figura 5.20 sugerem que o revestimento obtido após recozimento do aço BH210 sob o ponto de orvalho de -60°C possui a menor proporção de fase  $\Gamma$ , além de maior proporção de fase  $\zeta$ . Dessa forma, pode-se afirmar que este revestimento possui o menor teor de Fe dentre os obtidos, uma vez que apresentou a menor quantidade de uma fase rica em Fe ( $\Gamma$ ) e, em maior quantidade, uma fase com baixo teor de Fe ( $\zeta$ ). Com o aumento do ponto de orvalho, percebe-se uma diminuição da proporção de fase  $\zeta$  e um aumento da proporção de fase  $\Gamma$ , indicando um aumento do teor de Fe no revestimento à medida que a atmosfera protetora torna-se mais úmida. Estas constatações obtidas a partir dos resultados de DRX estão de acordo com aqueles obtidos para a composição química dos revestimentos GA (tabela 5.4 e figura 5.19).

Na figura 5.21 estão mostradas as curvas de dissolução eletroquímica obtidas para os revestimentos GA em aço BH210 recozido sob diferentes pontos de orvalho.

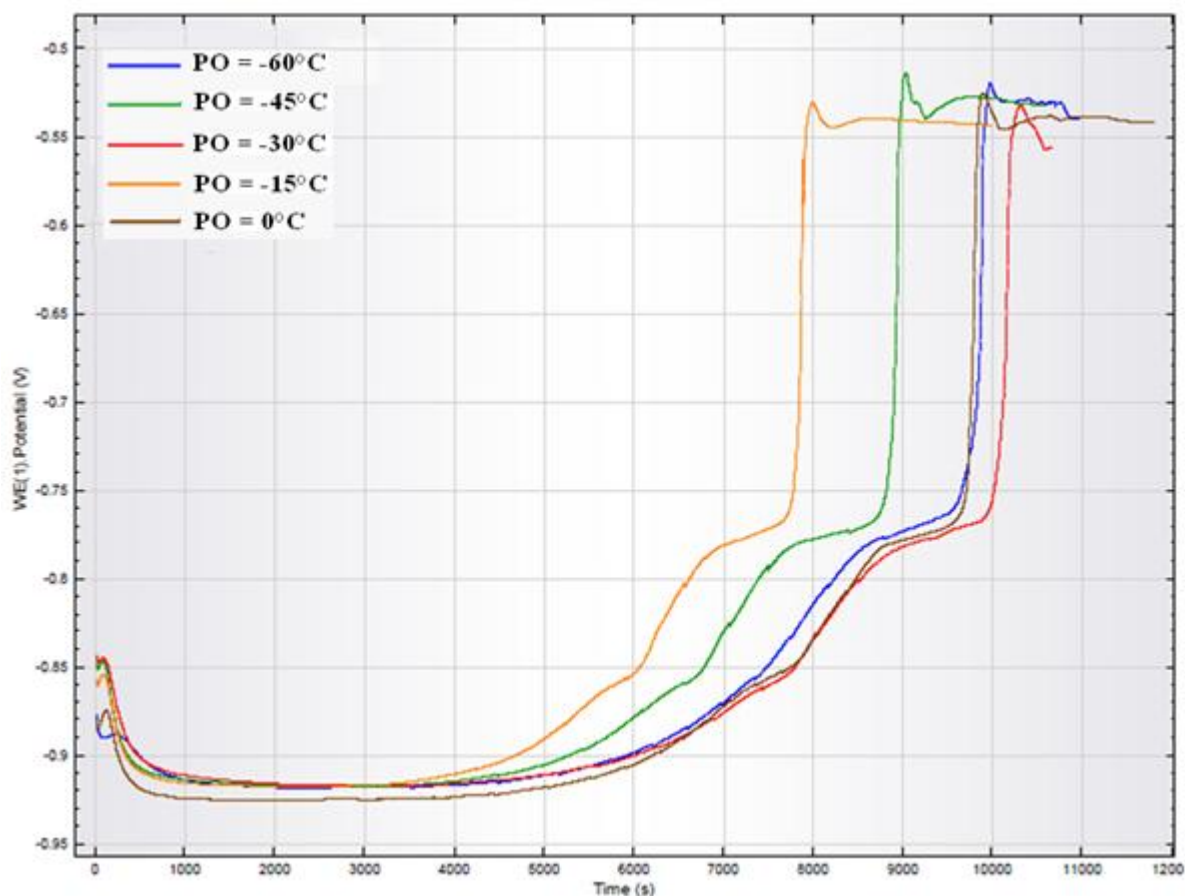
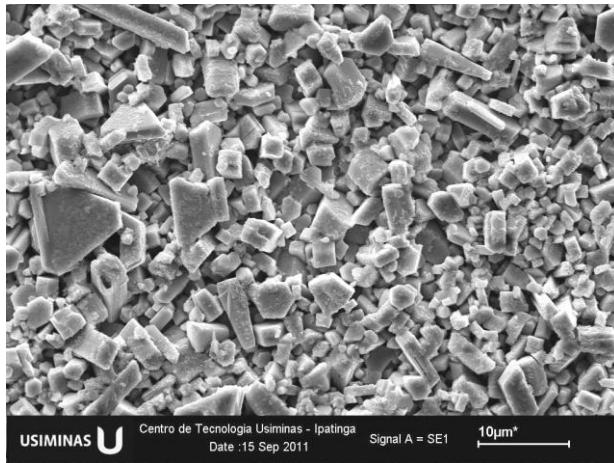


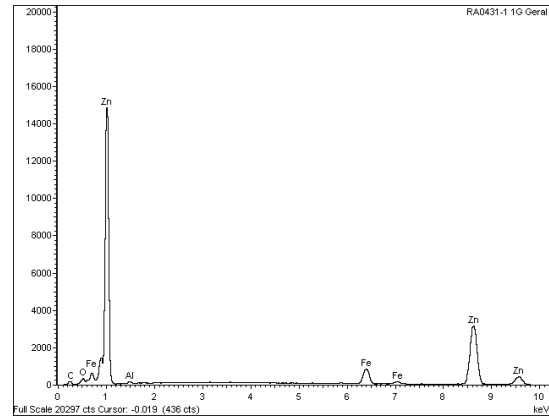
FIGURA 5.21: Curvas de dissolução eletroquímica obtidas para os revestimentos GA em aço BH210 recozido sob os pontos de orvalho avaliados.

Conforme mostrado na figura 5.21, a dissolução de todos os revestimentos GA aplicados no aço BH210 recozido nos diversos pontos de orvalho apresentou três patamares definidos, associados a três valores de potencial eletroquímico, excluindo o patamar referente ao ferro, que aparece após a dissolução completa do revestimento. O primeiro patamar apresentado no potencial de aproximadamente  $-0,9\text{V}$  se refere à dissolução de mistura das fases  $\zeta$  e  $\delta$ . O segundo patamar definido no potencial em torno de  $-0,82\text{V}$  indica a dissolução de uma região do revestimento rica em fase  $\delta$ . Finalmente, no patamar definido no potencial de  $-0,75\text{V}$ , ocorre a dissolução de revestimento rico em fase  $\Gamma$  (BESSEYRIAS *et al.*, 1997). Ressalta-se que o tempo necessário para dissolução eletroquímica completa foi coerente com a espessura de camada apresentada por todos os revestimentos, ou seja, o maior tempo de dissolução corresponde à maior espessura de camada de revestimento obtida.

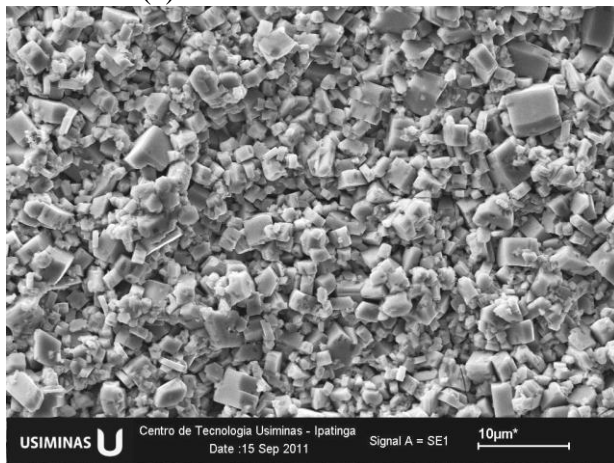
A morfologia e a composição química superficial obtidas via MEV/EDS para os revestimentos GA produzidos após recozimento contínuo do aço BH210 sob os pontos de orvalho avaliados estão mostradas na figura 5.22.



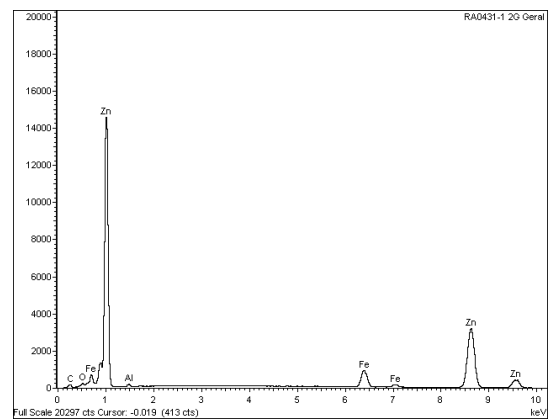
(a) PO = -60°C 5.000 X – SE



(b) PO = -60°C Espectro EDS geral

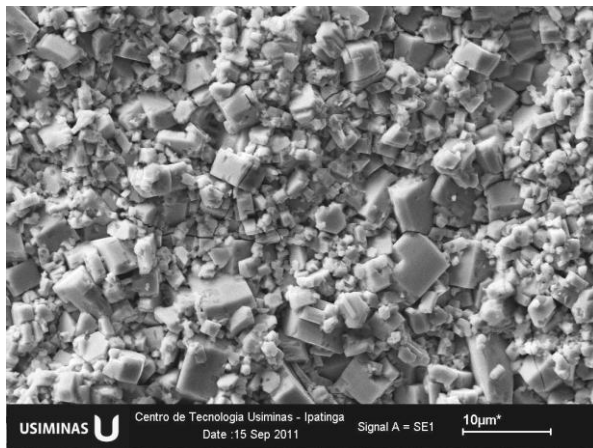


(c) PO = -45°C 5.000 X – SE

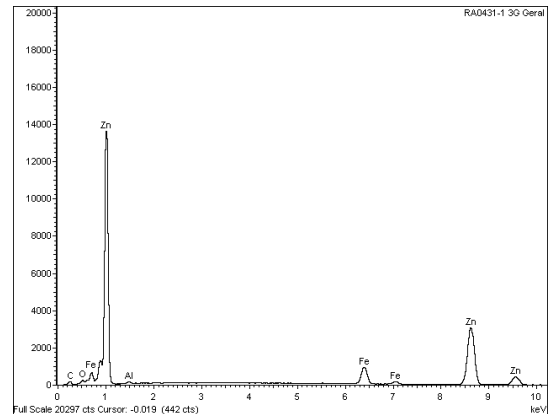


(d) PO = -45°C Espectro EDS geral

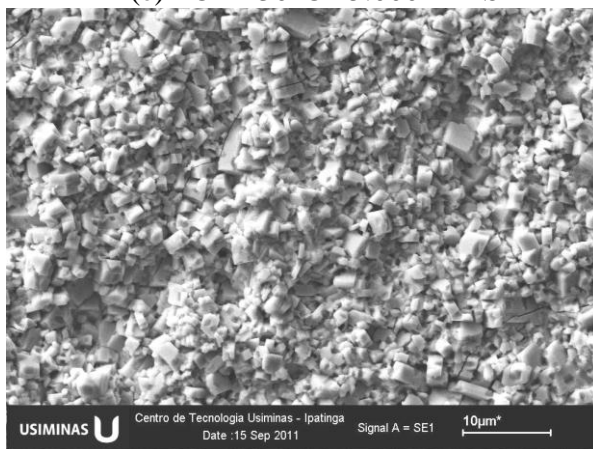
FIGURA 5.22: Morfologia e composição química superficial dos revestimentos GA obtidos após recozimento contínuo do aço BH210 sob os pontos de orvalho avaliados.



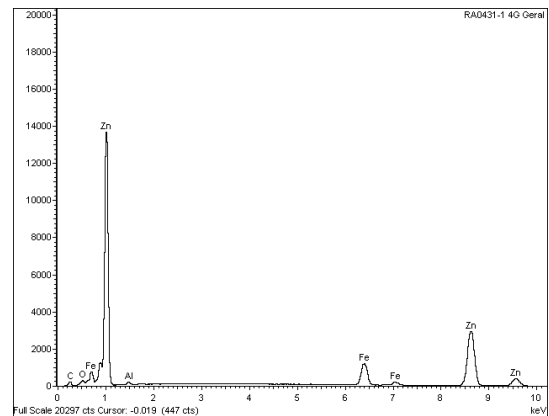
(e) PO = -30°C 5.000 X – SE



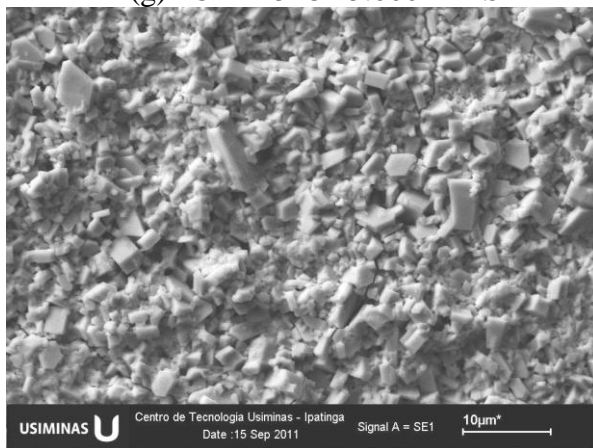
(f) PO = -30°C Espectro EDS geral



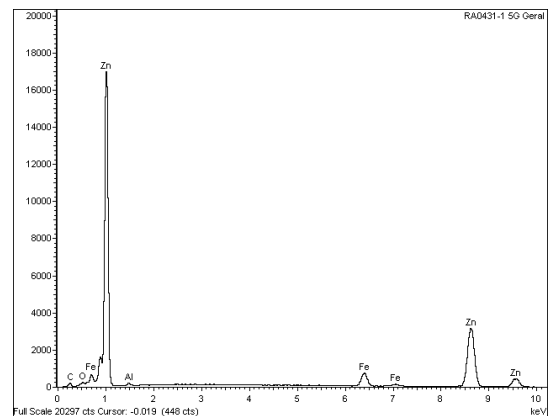
(g) PO = -15°C 5.000 X – SE



(h) PO = -15°C Espectro EDS geral



(i) PO = 0°C 5.000 X – SE



(j) PO = 0°C Espectro EDS geral

FIGURA 5.22: Morfologia e composição química superficial dos revestimentos GA obtidos após recozimento contínuo do aço BH210 sob os pontos de orvalho avaliados.

As micrografias da figura 5.22 permitem diferenciar os revestimentos GA obtidos para cada ponto de orvalho quanto à sua morfologia. Com o aumento do ponto de orvalho da atmosfera protetora é bastante nítido que o revestimento se torna mais homogêneo,

apresentando os cristais típicos das fases  $\zeta$  e  $\delta$  totalmente transformados. O revestimento obtido com ponto de orvalho de  $-60^{\circ}\text{C}$  (figura 5.22 (a)) apresenta a morfologia mais heterogênea dentre as avaliadas, com regiões em baixo relevo, típica de uma transformação de fases Fe-Zn mais desordenada durante o tratamento de *galvannealing*. Por outro lado, à medida que a atmosfera se torna mais úmida, a morfologia do revestimento se torna mais homogênea e refinada, indicando uma transformação de fases mais ordenada durante o tratamento térmico do revestimento. Esta maior homogeneidade do revestimento com o aumento do ponto de orvalho se justifica por uma maior reatividade da superfície do aço recozido sob atmosferas mais úmidas, em função de menor quantidade de elementos de liga oxidados superficialmente, conforme mostrado na figura 5.16. À medida que a atmosfera protetora do recozimento contínuo se torna mais seca, a maior quantidade de óxidos na superfície do aço BH210 limita a difusão de Fe para a formação das fases Fe-Zn, produzindo revestimentos de morfologia mais heterogênea.

Os resultados de determinação do percentual de área com falhas nos revestimentos utilizando microscopia ótica / análise de imagens estão mostrados na figura 5.23. Ressalta-se que nesta análise foram contabilizados apenas falhas nos revestimentos GA capazes de gerar contraste ao microscópio, de forma a serem diferenciadas pelo analisador de imagens. Dessa forma, defeitos com pequenas dimensões ou com pouca diferenciação de cor não tiveram sua área mensurada como falhas.

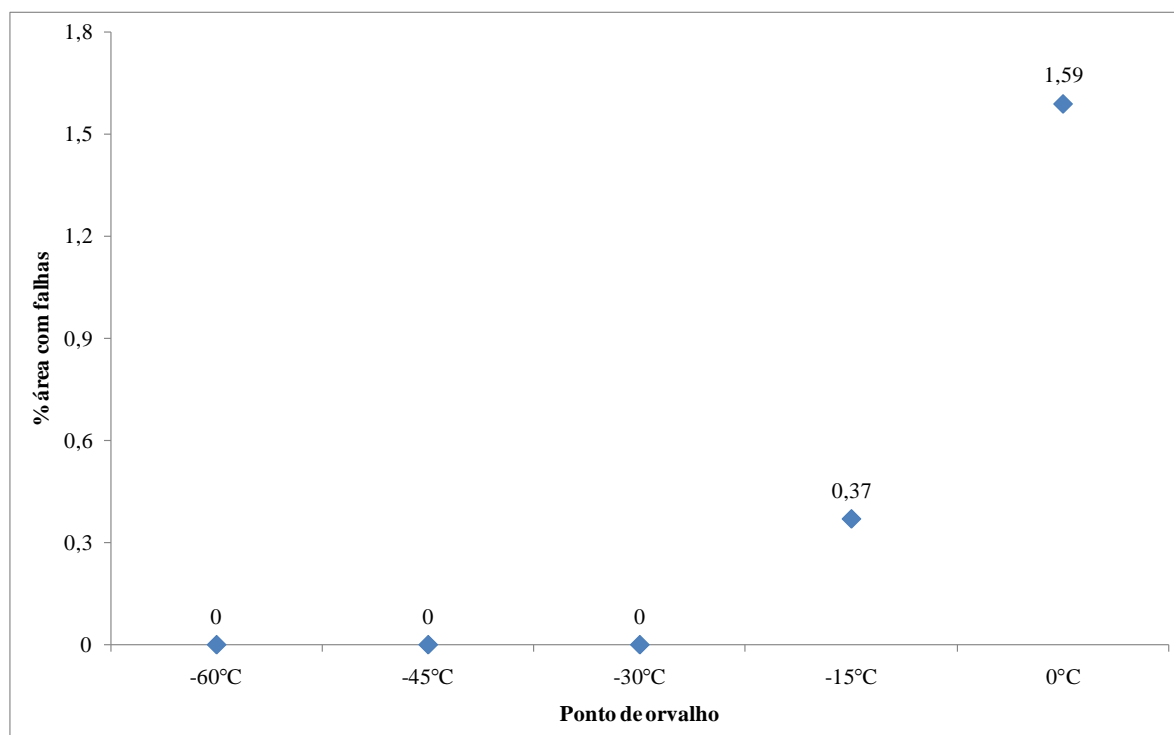


FIGURA 5.23: Percentual de área com falhas nos revestimentos GA obtidos após recozimento do aço BH210 sob os pontos de orvalho avaliados.

Os revestimentos GA aplicados no aço BH210 após recozimento sob atmosferas com pontos de orvalho de  $-60^{\circ}\text{C}$ ,  $-45^{\circ}\text{C}$  e  $-30^{\circ}\text{C}$  não apresentaram falhas identificáveis pelo analisador de imagens. Deve-se ressaltar que, de acordo com as fotos de aspecto das figuras 5.17 (a), (b) e (c), a olho nu estes revestimentos também apresentaram excelente aspecto superficial. Por outro lado, os revestimentos obtidos sob os pontos de orvalho de  $-15^{\circ}\text{C}$  e  $0^{\circ}\text{C}$  apresentaram 0,37% e 1,59% de falhas, respectivamente. Em complemento a esta análise de percentual de falhas, na figura 5.24 estão mostradas as seções transversais dos revestimentos, avaliadas por MEV especificamente em regiões com maior incidência de falhas.

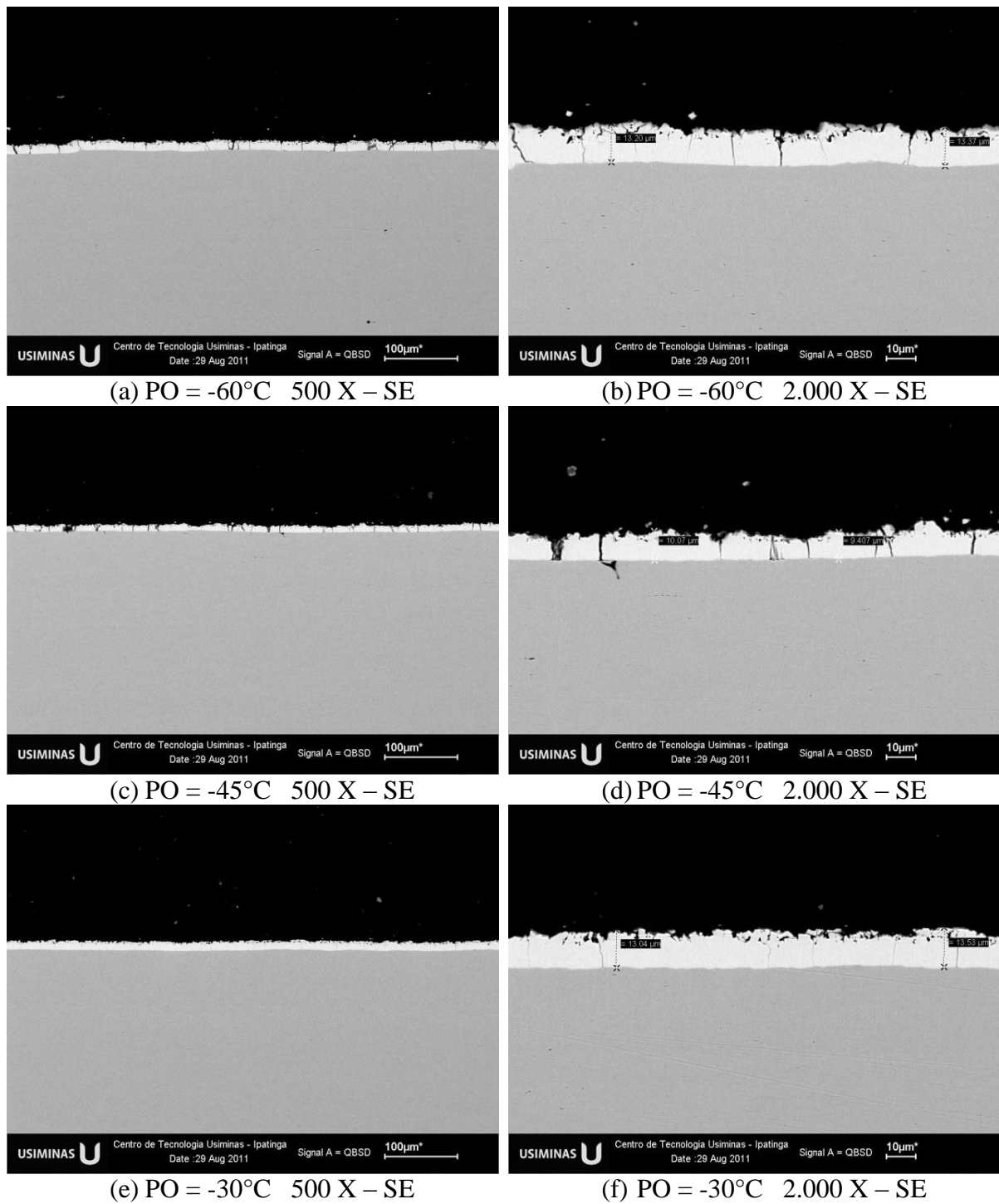


FIGURA 5.24: Aspectos das seções transversais dos revestimentos GA obtidos após recozimento do aço BH210 sob os pontos de orvalho avaliados.

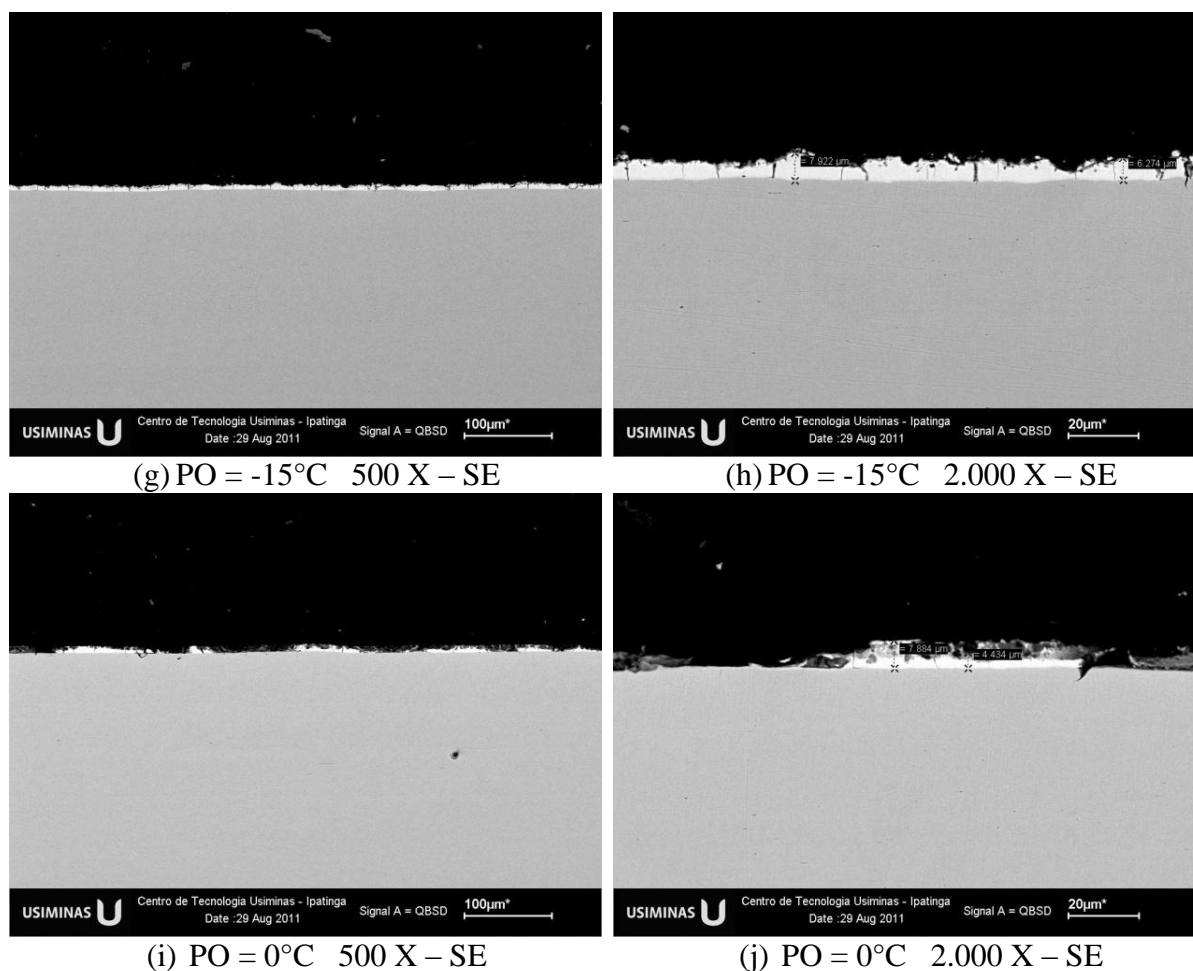


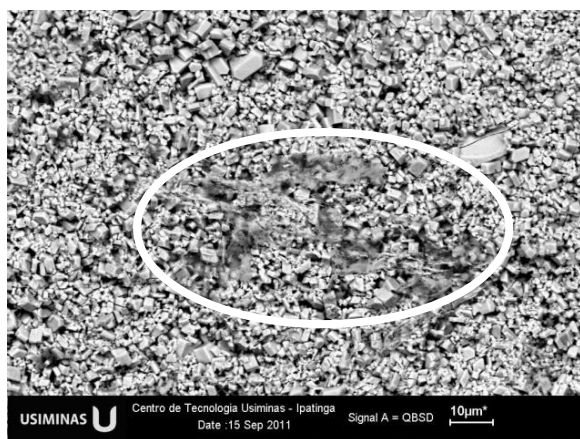
FIGURA 5.24: Aspectos das seções transversais dos revestimentos GA obtidos após recozimento do aço BH210 sob os pontos de orvalho avaliados.

Os aspectos das seções transversais mostrados na figura 5.24 confirmam maior deterioração apresentada pelos revestimentos GA aplicados no aço BH210 recozido sob ponto de orvalho de  $-15^{\circ}\text{C}$  e, principalmente, de  $0^{\circ}\text{C}$ . Observa-se que a seção transversal do revestimento obtido com  $\text{PO} = -30^{\circ}\text{C}$  (figuras 5.24 (e) e (f)) apresenta excelente aspecto, isenta de defeitos. Esta melhor qualidade deste revestimento pode ser justificada pela formação de apenas óxidos simples de Mn ( $\text{MnO}$  ou  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) e pequena quantidade de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na superfície do aço BH210 recozido nesta condição de ponto de orvalho, uma vez que a molhabilidade destes óxidos pelo Zn líquido é razoavelmente satisfatória (PAREZANOVIĆ, 2005). Por outro lado, apesar dos revestimentos GA obtidos com os pontos de orvalho de  $-60^{\circ}\text{C}$  e  $-45^{\circ}\text{C}$  não terem apresentado falhas superficiais mensuráveis (figura 5.23), pela análise das suas seções transversais (figuras 5.24 (a), (b), (c) e (d)), percebe-se ligeira deterioração destes revestimentos quando comparados com aquele obtido com o ponto de orvalho de  $-30^{\circ}\text{C}$ . Deve-se ressaltar que, nestas condições de atmosfera

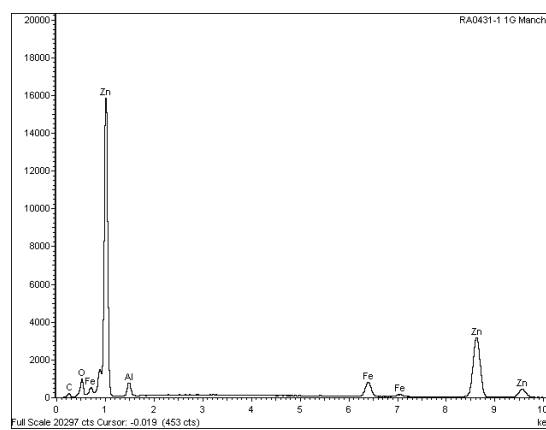


protetora mais seca, houve elevada ocorrência de oxidação externa de Mn (figura 5.7), além de formação considerável de óxidos mistos de Mn e outros elementos de liga, que possuem baixa molhabilidade pelo Zn líquido (PAREZANOVIĆ, 2005), principalmente para o ponto de orvalho de  $-60^{\circ}\text{C}$ . Para o PO =  $-15^{\circ}\text{C}$ , apesar de um menor nível de oxidação externa de Mn (figura 5.7), a oxidação seletiva de P formando o óxido misto  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ , além da formação de  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , comprometeram de certa forma a molhabilidade deste aço pelo Zn líquido, conforme figuras 5.23 e 5.24 (g) e (h). Finalmente, para o ponto de orvalho de  $0^{\circ}\text{C}$ , a formação do óxido misto  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$  e  $\text{SiO}_2$ , cujas molhabilidades pelo Zn líquido são bastante insatisfatórias (PAREZANOVIĆ, 2005; BLUMENAU *et al.*, 2011), influenciou negativamente na qualidade do revestimento GA obtido, conforme mostrado nas figuras 5.23 e 5.24 (i) e (j).

Na figura 5.25 estão caracterizados, via MEV/EDS, os defeitos mais representativos apresentados pelos revestimentos GA aplicados no aço BH210 após recozimento sob os pontos de orvalho de  $-60^{\circ}\text{C}$ ,  $-45^{\circ}\text{C}$ ,  $-15^{\circ}\text{C}$  e  $0^{\circ}\text{C}$ .

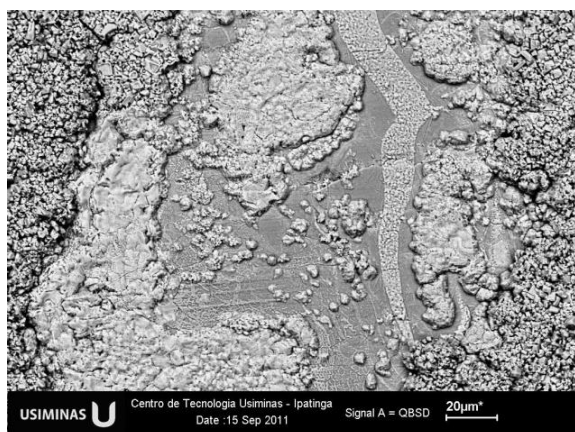


(a) PO =  $-60^{\circ}\text{C}$  2.500 X – BSE

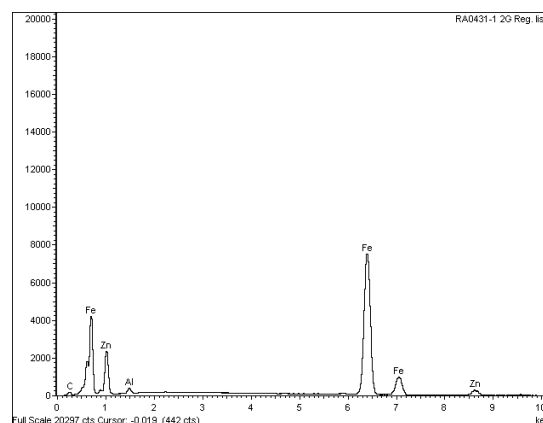


(b) PO =  $-60^{\circ}\text{C}$  EDS – Defeito

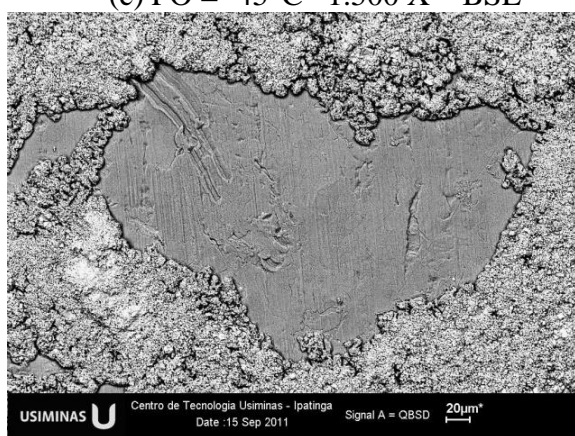
FIGURA 5.25: Caracterização via MEV/EDS dos defeitos mais representativos apresentados pelos revestimentos obtidos após recozimento do aço BH210 sob os pontos de orvalho de  $-60^{\circ}\text{C}$ ,  $-45^{\circ}\text{C}$ ,  $-15^{\circ}\text{C}$  e  $0^{\circ}\text{C}$ .



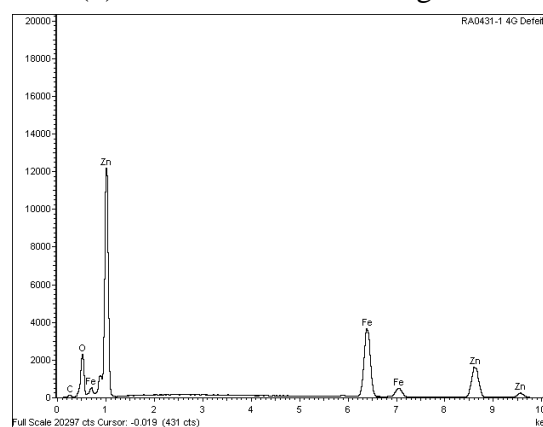
(c) PO = -45°C 1.500 X – BSE



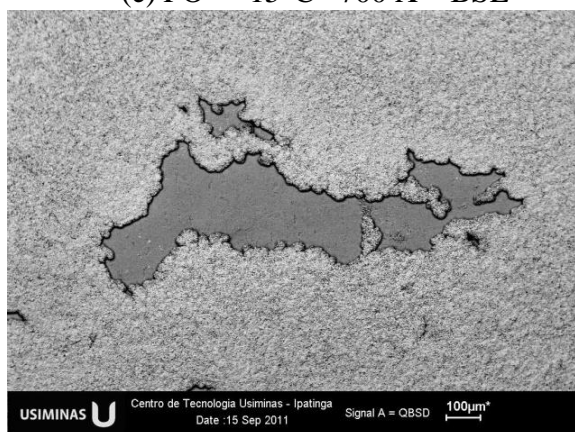
(d) PO = -45°C EDS – Região lisa



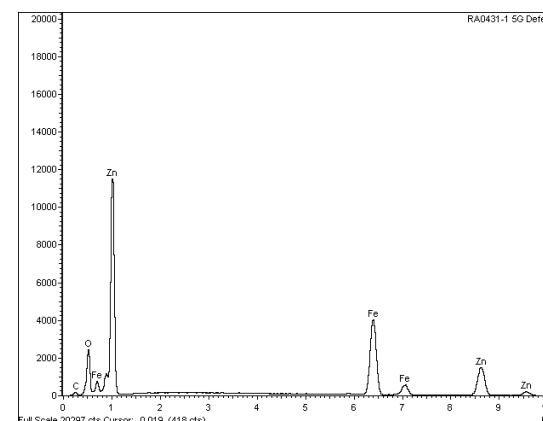
(e) PO = -15°C 700 X – BSE



(f) PO = -15°C EDS – Região lisa



(g) PO = 0°C 200 X – BSE



(h) PO = 0°C EDS – Região lisa

FIGURA 5.25: Caracterização via MEV/EDS dos defeitos mais representativos apresentados pelos revestimentos obtidos após recozimento do aço BH210 sob os pontos de orvalho de -60°C, -45°C, -15°C e 0°C.

O aspecto e a composição química do defeito apresentado pelo revestimento aplicado após recozimento do aço BH210 sob o ponto de orvalho de -60°C, mostrados nas figuras 5.25 (a) e (b), respectivamente, permite classificá-lo como amassamento da camada de Zn. Os demais defeitos caracterizados na figura 5.25 podem ser classificados como pontos

brilhantes, por apresentarem o aspecto de cratera, recoberta com uma fina camada de zinco, característico deste tipo de defeito (GUIMARÃES *et al.* 2009). Ressalta-se que a dimensão dos pontos brilhantes é bem maior do que extensão dos óxidos formados durante o recozimento contínuo do aço. Deve-se considerar, no entanto, que a oxidação seletiva é um dos fatores que influenciam a ocorrência destes defeitos, sendo que as condições operacionais do equipamento, a temperatura do tratamento térmico de *galvannealing*, entre outros fatores, também podem afetar a dimensão dos pontos brilhantes.

Os resultados de avaliação do desprendimento da camada de revestimento GA pela determinação de perda de massa após embutimento com punção de cabeça chata (*hat channel*) em máquina Erichsen estão mostrados na figura 5.26.

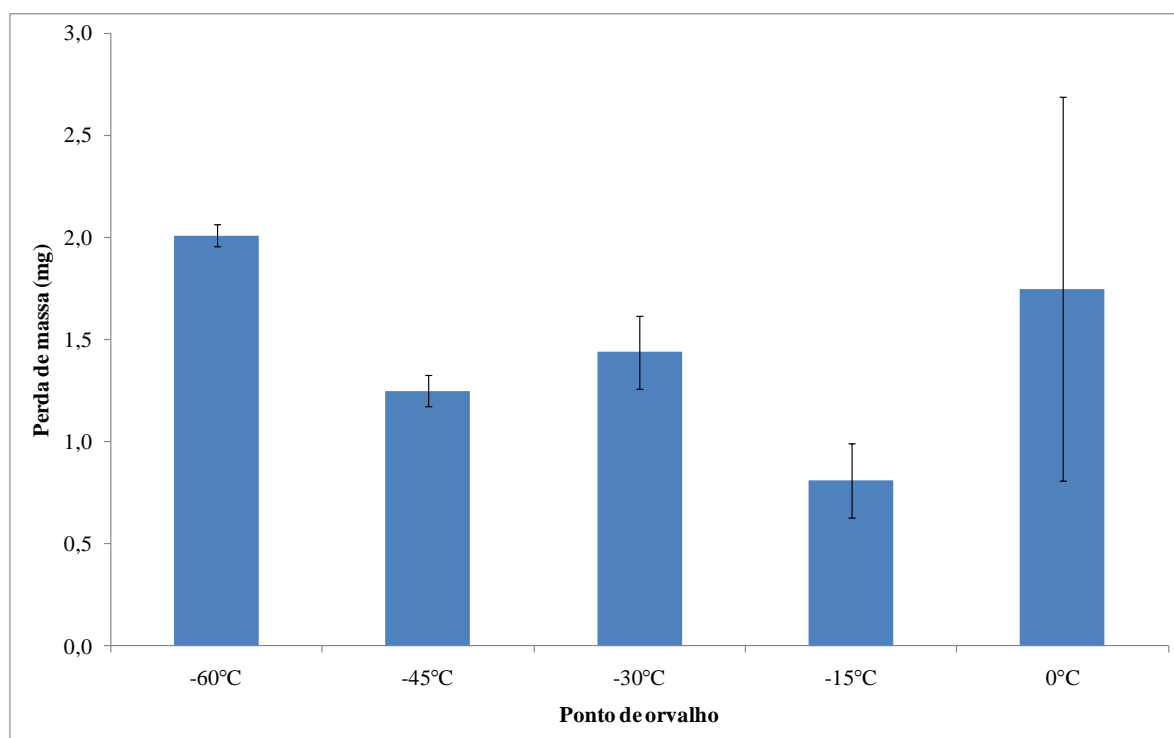


FIGURA 5.26: Perda de massa após embutimento com punção de cabeça chata (*hat channel*) apresentada pelos revestimentos GA obtidos após recozimento do aço BH210 sob os pontos de orvalho avaliados.

De acordo com os resultados mostrados na figura 5.26, os revestimentos GA aplicados no aço BH210 após recozimento contínuo sob atmosferas com pontos de orvalho intermediários (entre -45°C a -15°C) apresentaram melhor aderência ao substrato metálico. O emprego de atmosferas demasiadamente seca ou úmida (-60°C ou 0°C) comprometeu a capacidade do revestimento GA de se aderir ao aço BH210. A baixa aderência apresentada

pelo revestimento obtido no ponto de orvalho de  $-60^{\circ}\text{C}$  se justifica pelo fato de que, nesta condição de atmosfera, ocorreu o maior nível de oxidação externa de Mn, além de elevada formação de óxidos mistos, que possuem baixa molhabilidade pelo Zn líquido. Dessa forma, apesar de não ter apresentado falhas consideráveis em sua superfície, este revestimento apresentou baixa aderência durante conformação mecânica devido à deslocamentos provocados por uma molhabilidade insatisfatória do aço pelo Zn líquido. Por outro lado, para o ponto de orvalho de  $0^{\circ}\text{C}$ , apesar do baixo nível de ocorrência de oxidação externa de Mn, a aderência insatisfatória do revestimento GA se deve, principalmente, pela oxidação seletiva de P formando óxido misto de Mn e P ( $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ ) e pela formação de  $\text{SiO}_2$  na superfície do aço BH210, uma vez que estes óxidos possuem baixa molhabilidade pelo Zn líquido. Além disso, a elevada perda de massa apresentada por este revestimento durante conformação mecânica também pode ser justificada pela sua elevada proporção de fase  $\Gamma$ , que por ser bastante frágil, provoca a ocorrência de *powdering* (pulverização) do revestimento GA.

## 5.2. Aço DP800

### 5.2.1. Composição química do aço

Na tabela 5.5 está mostrada a composição química obtida para o aço DP800.

TABELA 5.5: Composição química (% peso) do aço DP800.

C	Mn	Si	P	Al	Ti	Nb	B	Mo	N
0,12	1,68	0,026	0,018	0,044	0,002	0,025	0,0002	0,18	0,0053

### 5.2.2. Caracterização metalográfica e propriedades mecânicas do aço

O aço DP800 apresentou, após as etapas de recozimento contínuo e galvanização a quente, microestrutura constituída de ferrita, martensita e bainita, com frações volumétricas iguais a 17,69%, 7,19% e 75,18%, respectivamente. Isto indica que 82,37% da microestrutura correspondem ao segundo constituinte (martensita+bainita), percentagem bastante elevada para este tipo de aço. Deve-se ressaltar que as amostras de aço DP800 empregadas neste trabalho foram provenientes do topo de uma bobina a quente cujo monitoramento na laminação a quente indicou temperatura de bobinamento abaixo do limite de controle.

Dessa forma, provavelmente, este superesfriamento do material ainda no campo austenítico durante a laminação a quente possibilitou uma fração de austenita superior à de equilíbrio e, conseqüentemente, sua posterior transformação em elevada fração de segundo constituinte. Diante disso, no início do recozimento intercrítico deste aço, a quantidade de segundo constituinte presente no material foi maior do que a esperada. Durante a etapa de encharque, assim como a ferrita, este segundo constituinte se transformaria em austenita, mas com uma composição química bastante fora do equilíbrio. Como o tempo e temperatura de encharque não são suficientes para promover um possível recuo desta austenita para ferrita, durante a etapa de resfriamento esta seria transformada em segundo constituinte, justificando o elevado percentual obtido. A microestrutura apresentada pelo aço DP800 está mostrada na figura 5.27. Este aço apresentou, após a galvanização a quente, tamanho de grão ASTM igual a 9,5. O tamanho de grão ferrítico, medido conforme a norma citada no item 4.2, foi de  $1,3 \pm 0,2\mu\text{m}$ .

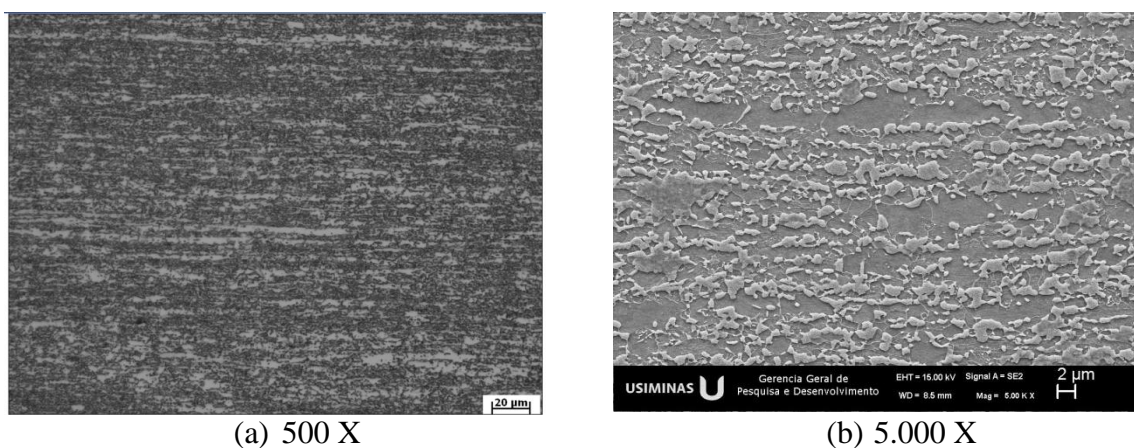


FIGURA 5.27: Microestrutura do aço DP800 recozido e galvanizado (a) aumento de 500 X via microscopia ótica; (b) aumento de 5.000 X via MEV.

De acordo com os resultados obtidos em ensaios de tração, o aço DP800 apresentou  $LE = 495 \pm 16\text{MPa}$ ,  $LR = 905 \pm 22\text{MPa}$  e  $AT = 14 \pm 2\%$ . Ressalta-se que estes valores atendem às faixas de controle estabelecidas industrialmente para este aço, o que indica que o ciclo de recozimento praticado em escala piloto no HDPS foi similar ao praticado industrialmente para o DP800.

### 5.2.3. Caracterização superficial antes do recozimento contínuo

A morfologia superficial do aço DP800 na condição de laminado a frio, após decapagem e limpezas mecânica, química e eletrolítica em escala de laboratório, assim como a microanálise da superfície estão mostradas na figura 5.28.

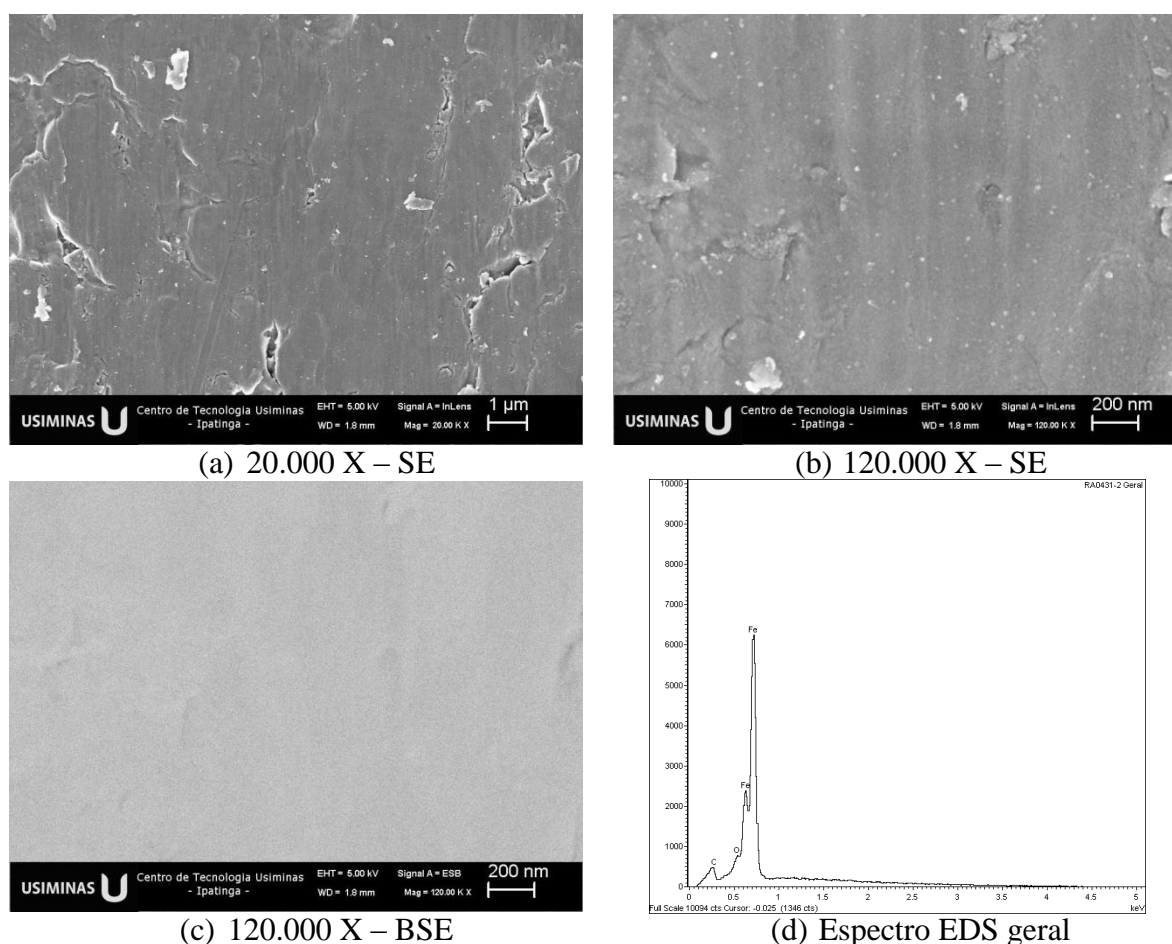


FIGURA 5.28: Morfologia e microanálise superficial do aço DP800 na condição de laminado a frio (antes do recozimento contínuo).

De acordo com as micrografias e espectro de EDS mostrados na figura 5.28 é possível verificar a inexistência de óxidos na superfície do aço DP800 antes do recozimento contínuo.

### 5.2.4. Caracterização superficial após simulação de recozimento contínuo

Na figura 5.29 são apresentados os *surveys* obtidos via XPS para o aço DP800 recozido sob os diferentes pontos de orvalho, explicitando os picos de interesse neste estudo.

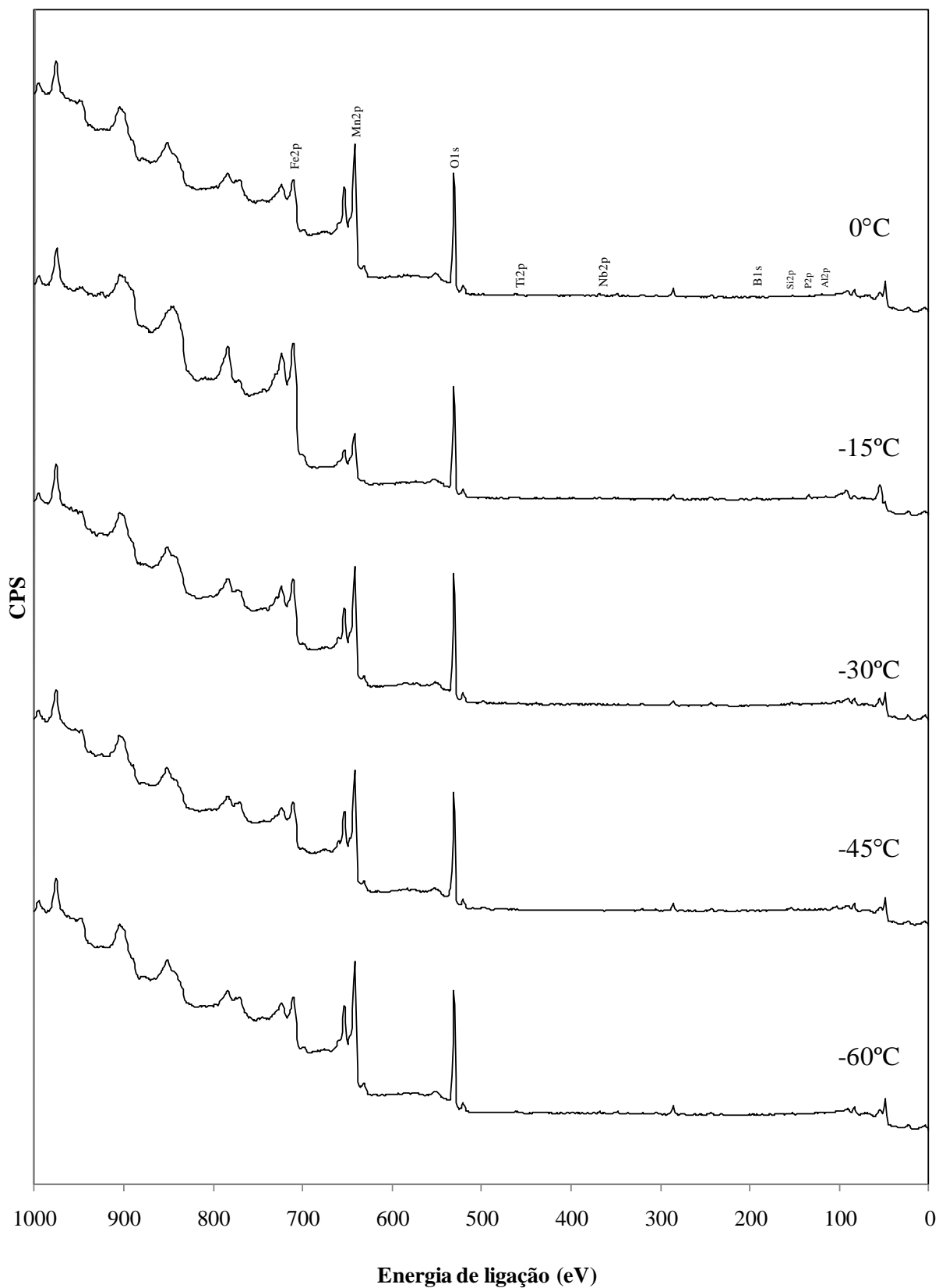


FIGURA 5.29: *Surveys* obtidos via XPS para o aço DP800 recozido sob os diferentes pontos de orvalho avaliados.

Na tabela 5.6 estão mostrados os resultados de análise quantitativa via XPS dos elementos químicos de interesse nas amostras de aço DP800 recozidas sob os pontos de orvalho de  $-60^{\circ}\text{C}$ ,  $-45^{\circ}\text{C}$ ,  $-30^{\circ}\text{C}$ ,  $-15^{\circ}\text{C}$  e  $0^{\circ}\text{C}$ .

TABELA 5.6: Concentrações (% peso) na superfície do aço DP800 recozido em diversos pontos de orvalho, obtidas por análise quantitativa via XPS.

PO	Fe	Mn	Si	Al	P	Ti	Nb	B	Mo
$-60^{\circ}\text{C}$	23,8	66,4	3,3	3,2	0,0	0,9	2,3	0,0	0,0
$-45^{\circ}\text{C}$	23,7	69,1	6,3	0,0	0,0	0,9	0,0	0,0	0,0
$-30^{\circ}\text{C}$	30,4	60,8	5,0	2,0	0,0	0,6	1,1	0,0	0,0
$-15^{\circ}\text{C}$	56,0	27,4	2,8	0,0	8,2	1,2	1,7	2,8	0,0
$0^{\circ}\text{C}$	60,8	26,9	5,1	0,0	3,7	0,0	0,0	3,4	0,0
$\Delta$ (*)	$\pm 1\%$	$\pm 1\%$	$\pm 2\%$	$\pm 2\%$	$\pm 2\%$	$\pm 2\%$	$\pm 2\%$	$\pm 2\%$	$\pm 2\%$

(\*) Incerteza da técnica.

Conforme mostrado na figura 5.29 e tabela 5.6, apesar do teor significativo de Mo no aço DP800 (0,18%), este elemento não foi identificado via XPS na superfície das amostras recozidas sob todos os pontos de orvalho avaliados. Além disso, dentre os elementos de liga de interesse neste estudo, o Mn foi o que se apresentou mais abundante na superfície do aço DP800, para todos os pontos de orvalho avaliados. Destacam-se os elevados percentuais de Mn presentes na superfície, em função de maior concentração deste elemento no aço DP800 em relação ao BH210. Na figura 5.30 estão destacados os picos referentes ao nível Mn2p identificados via XPS na superfície do aço DP800, para todos os pontos de orvalho.



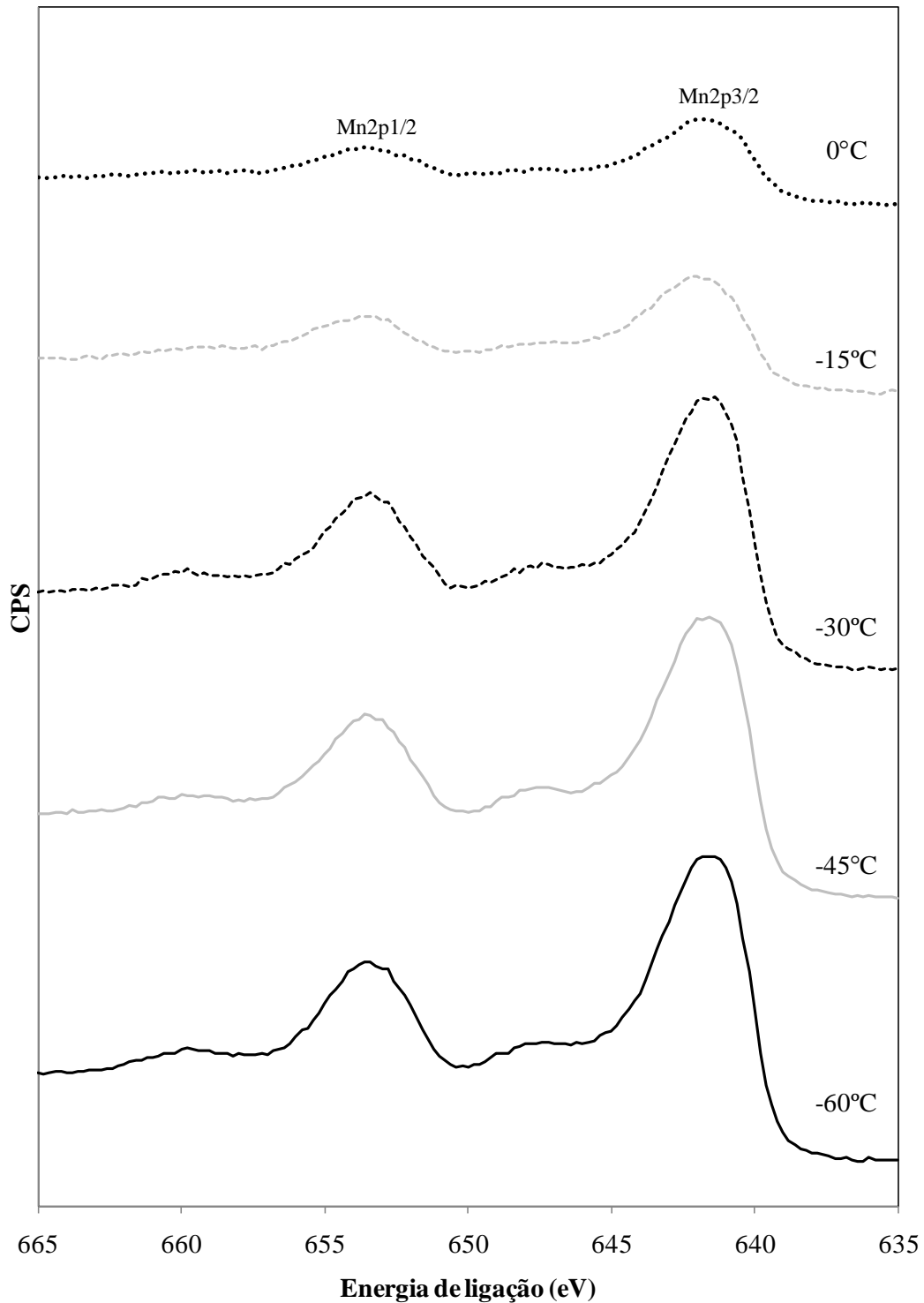


FIGURA 5.30: Espectros específicos para o nível Mn2p obtidos para o aço DP800 recozido sob os vários pontos de orvalho avaliados.

As concentrações de Mn superficial nas amostras de aço DP800 após recozimento contínuo sob diferentes pontos de orvalho, obtidas por análise quantitativa via XPS (tabela 5.6), estão graficamente esquematizadas na figura 5.31.

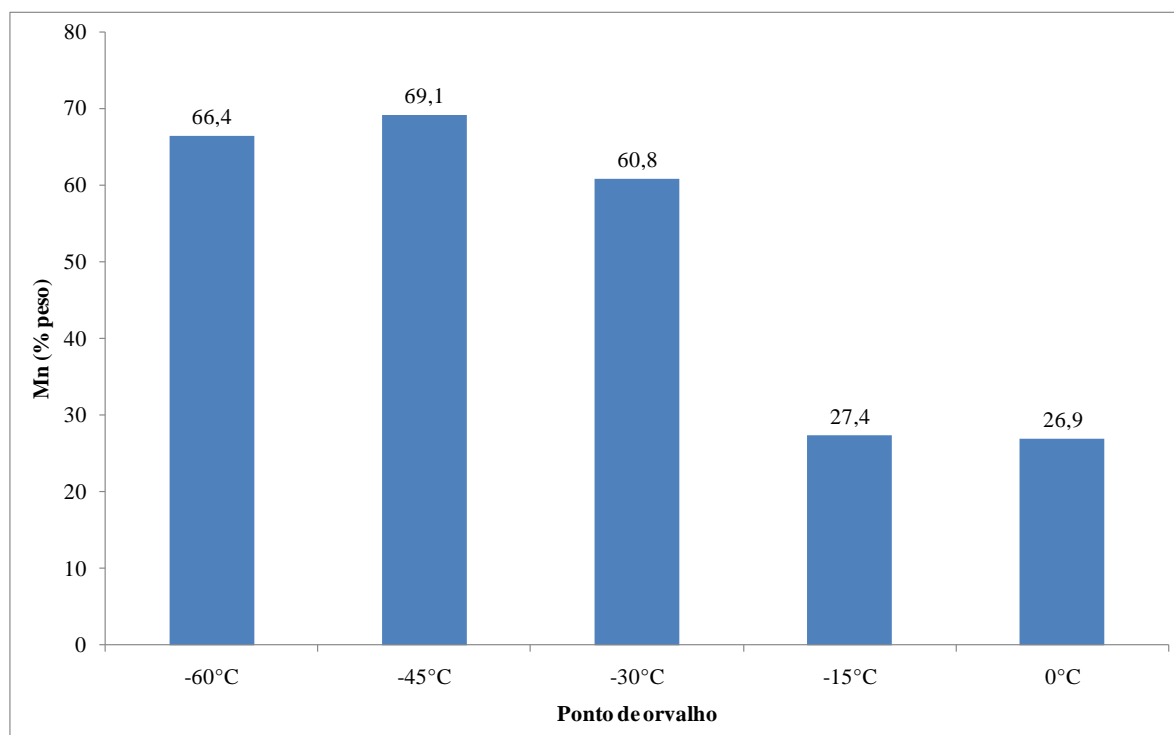


FIGURA 5.31: Concentração (% peso) de Mn presente na superfície do aço DP800 recozido sob os pontos de orvalho avaliados.

Assim como observado para o aço BH210, a concentração de Mn a partir da superfície do aço DP800 durante o recozimento contínuo é mais intensa na presença de atmosferas protetoras mais secas, conforme mostrado nas figuras 5.30 e 5.31. Estes resultados estão de acordo com a teoria de Wagner para oxidação seletiva interna/externa (WAGNER, 1959), uma vez que em pontos de orvalho mais elevados a quantidade de oxigênio disponível na atmosfera protetora é maior, resultando em uma maior concentração deste elemento para o interior do aço e possibilitando a oxidação interna do Mn. As deconvoluções dos picos relativos ao nível Mn2p para cada ponto de orvalho avaliado estão mostradas na figura 5.32.

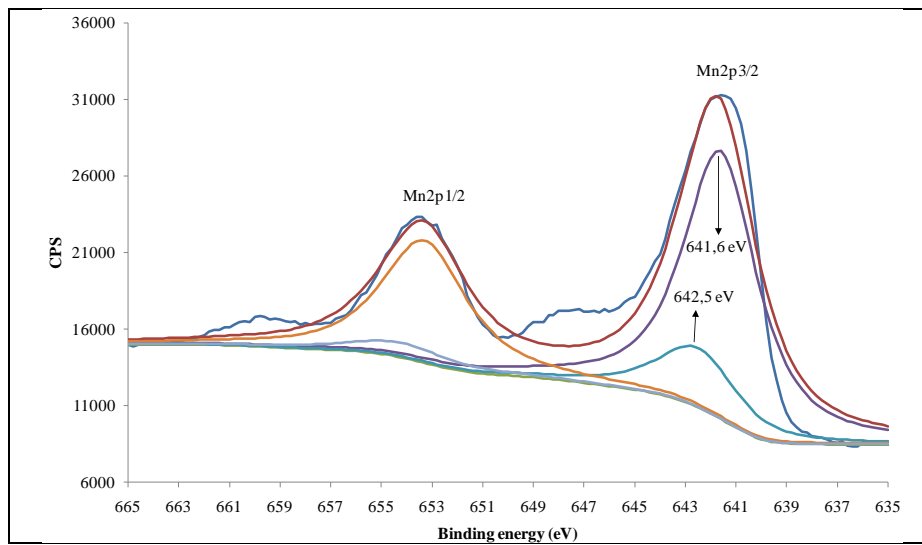
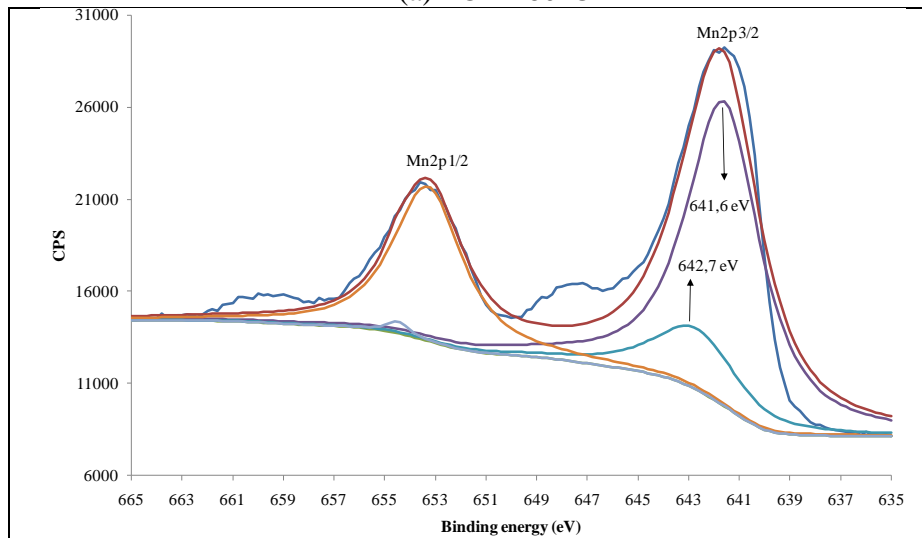
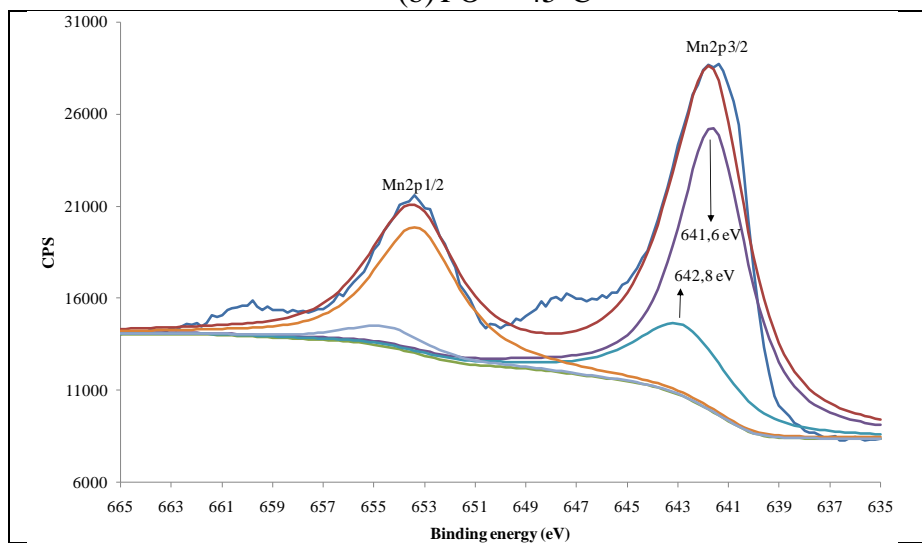
(a)  $PO = -60^\circ C$ (b)  $PO = -45^\circ C$ (c)  $PO = -30^\circ C$ 

FIGURA 5.32: Deconvolução dos picos no nível Mn2p apresentados pelo aço DP800.

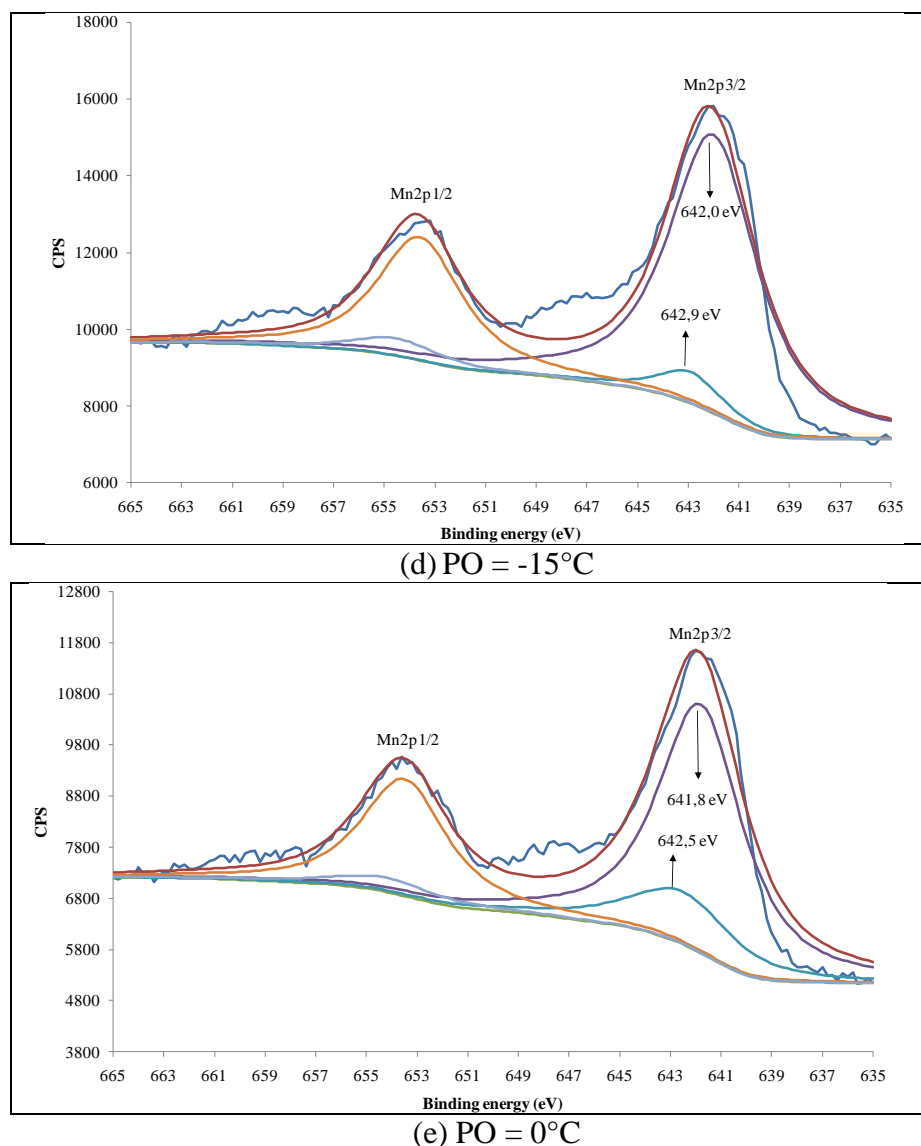


FIGURA 5.32: Deconvolução dos picos no nível Mn2p apresentados pelo aço DP800.

A partir das deconvoluções da figura 5.32, pode-se verificar que o Mn encontra-se presente na superfície do aço DP800 sob a forma de óxidos simples de Mn ( $\text{MnO}/\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) (LAMBERIGTS e SERVAIS, 1999; MARTINEZ *et al.*, 2001; EYNDE *et al.*, 2003; PAREZANOVIĆ e SPIEGEL, 2005; CVIJOVIĆ *et al.*, 2006; BELHOUSE e MERTENS, 2007; SWAMINATHAN e SPIEGEL, 2007), assim como formando óxidos mistos com outros elementos de liga (PAREZANOVIĆ e SPIEGEL, 2005; BELHOUSE e MERTENS, 2007; SWAMINATHAN e SPIEGEL, 2007). Assim como para o aço BH210, não foi identificado Mn metálico na superfície do aço DP800. Na figura 5.33 estão mostradas as proporções entre a concentração de Mn na superfície do aço DP800 na forma de óxidos simples ou mistos, obtida a partir das deconvoluções dos picos Mn2p3/2.

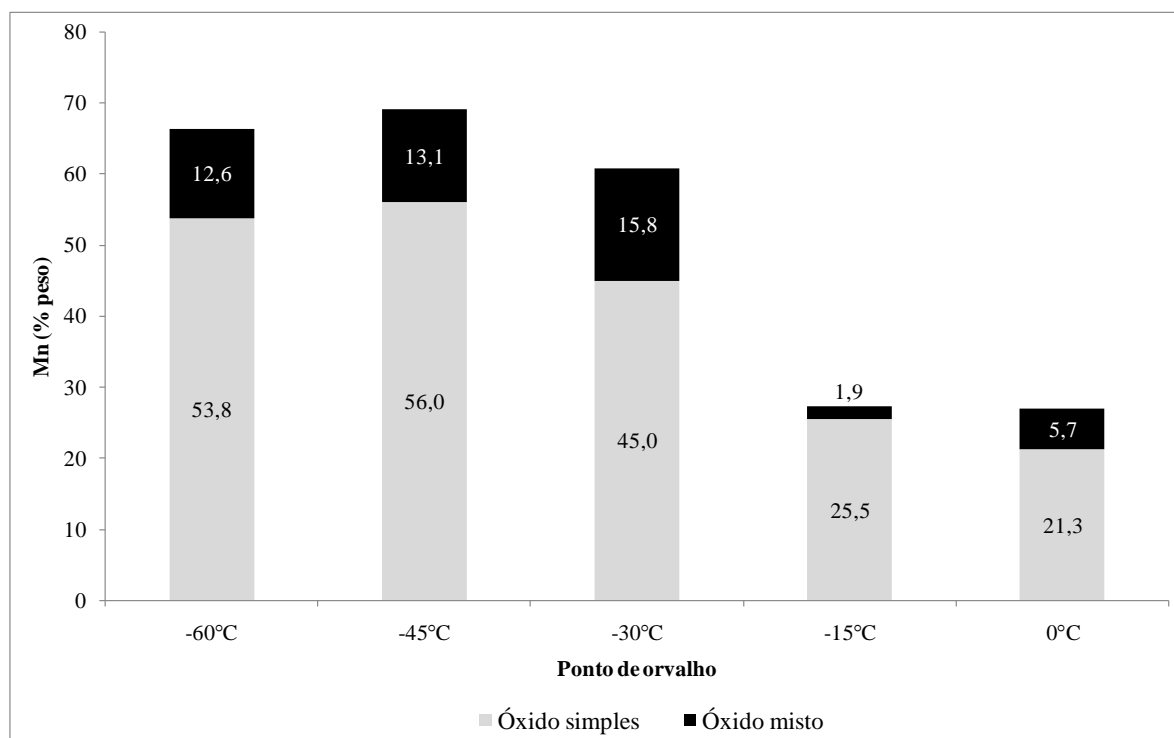


FIGURA 5.33: Proporção entre as concentrações de Mn superficial formando óxidos simples ou mistos no aço DP800 recozido sob diferentes pontos de orvalho.

Assim como observado para o aço BH210, de acordo com os resultados da figura 5.33, a formação de óxidos mistos de Mn com outros elementos de liga foi menos intensa para os pontos de orvalho mais úmidos, principalmente em  $-15^{\circ}\text{C}$ . Destaca-se, porém, a mais elevada presença destes óxidos mistos na superfície do aço DP800 recozido sob o ponto de orvalho de  $-30^{\circ}\text{C}$ , os quais não se formaram nesta condição para o aço BH210. Em pontos de orvalho ainda mais secos a incidência de óxidos mistos é elevada, mas em concentrações inferiores à apresentada para o ponto de orvalho de  $-30^{\circ}\text{C}$ .

As distribuições de Mn ao longo da espessura do aço DP800 recozido nos pontos de orvalho avaliados foram obtidas via GDOES e estão mostradas na figura 5.34.

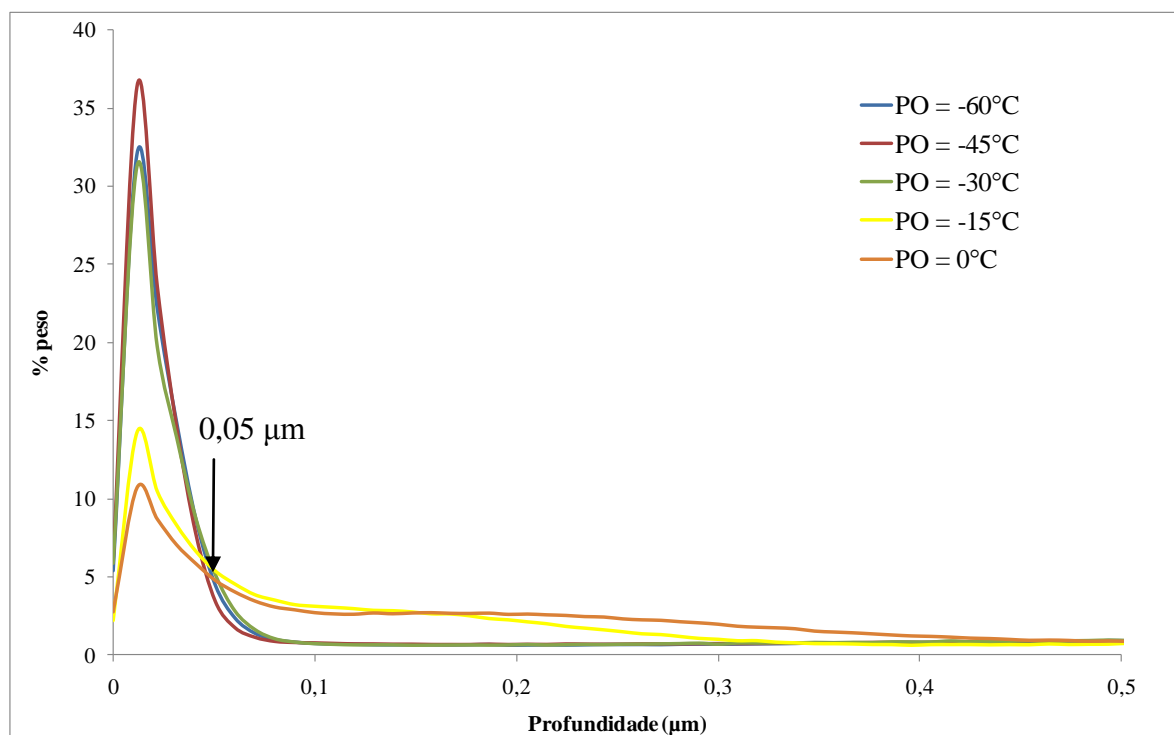


FIGURA 5.34: Perfis de concentração de Mn em profundidade obtidos via GDOES para o aço DP800 recozido nos pontos de orvalho avaliados.

Os perfis de concentração de Mn em função da espessura da chapa a partir da superfície no aço DP800, figura 5.34, mostram que, assim como nos resultados obtidos via XPS, quanto mais seca a atmosfera protetora, maior o enriquecimento superficial em Mn no aço DP800. Em pontos de orvalho mais altos ( $-15^{\circ}\text{C}$  e  $0^{\circ}\text{C}$ ), a quantidade de Mn que difunde para a superfície do material é menor, possibilitando a ocorrência de oxidação deste elemento em regiões mais internas do aço (aproximadamente  $0,05\mu\text{m}$  a partir da superfície), conforme indicado na figura 5.34. Estes resultados também estão de acordo com a teoria proposta por Wagner (1959) para a oxidação seletiva interna/externa, uma vez que em pontos de orvalho mais elevados a quantidade de oxigênio disponível na atmosfera protetora é maior, facilitando a difusão deste elemento para o interior do aço e possibilitando a sua oxidação interna. Tanto essas observações, quanto as obtidas via XPS e mostradas anteriormente, estão de acordo com Eynde *et al.* (2003), que constataram que a oxidação do Mn é desfavorecida em pontos de orvalho altos.

Em relação aos elementos de liga em menor concentração (Si, P, Al, B, Ti e Nb), foram identificados os picos de XPS listados na tabela 5.7, com suas respectivas energias de

ligação e concentrações (% peso) na superfície do aço DP800, recozido sob os pontos de orvalho avaliados.

TABELA 5.7: Picos identificados nos espectros de XPS para o Si, P, Al, B, Ti e Nb na superfície do aço DP800 recozido sob os pontos de orvalho avaliados.

Elemento de liga		Ponto de orvalho				
		-60°C	-45°C	-30°C	-15°C	0°C
Si (nível Si2p)	Energia de ligação	102,65 eV	102,26 eV	101,98 eV	102,02 eV	102,90 eV
	% peso	3,3%	6,3%	5,0%	2,8%	5,1%
	Indexação	Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> MnSiO <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> MnSiO <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> MnSiO <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> MnSiO <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> MnSiO <sub>3</sub>
P (nível P2p)	Energia de ligação	-	-	-	134,02 eV	134,52 eV
	% peso	-	-	-	8,2%	3,7%
	Indexação	-	-	-	Mn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Mn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Al (nível Al2s)	Energia de ligação	119,00 eV	-	119,01 eV	-	-
	% peso	3,2%	-	2,0%	-	-
	Indexação	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-
B (nível B1s)	Energia de ligação	-	-	-	191,58 eV	191,41 eV
	% peso	-	-	-	2,8%	3,4%
	Indexação	-	-	-	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ti (nível Ti2p)	Energia de ligação	460,02 eV	460,41 eV	459,05 eV	460,25 eV	-
	% peso	0,9%	0,9%	0,6%	1,2%	-
	Indexação	TiC	TiC	TiO <sub>2</sub>	TiC	-
Nb (nível Nb3p)	Energia de ligação	365,04 eV	-	365,14 eV	365,02 eV	-
	% peso	2,3%	-	1,1%	1,7%	-
	Indexação	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-

Para a superfície do aço DP800, picos no nível Si2p foram identificados em todas as amostras recozidas sob os pontos de orvalho avaliados. Estes picos apresentaram energia de ligação entre 102 a 103eV, podendo ser associados aos óxidos mistos de Mn e Si (Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ou MnSiO<sub>3</sub>) (EYNDE *et al.*, 2003; SWAMINATHAN *et al.*, 2007).

Na caracterização superficial do aço DP800 via XPS, o P foi detectado somente após recozimento sob pontos de orvalho elevados (-15°C (134,02eV) e 0°C (134,52eV)) no nível P2p. De acordo com indexações propostas por Swaminathan *et al.* (2007) e Liu

*et al.* (2011), estes picos correspondem ao óxido misto de Mn e P ( $Mn_3(PO_4)_2$ ). Estes resultados coincidem com os obtidos para o aço BH210 e estão de acordo com observado por Guttman *et al.* (1995). As distribuições de P ao longo da espessura e a partir da superfície do aço DP800 recozido nos pontos de orvalho avaliados foram obtidas via GDOES e estão mostradas na figura 5.35.

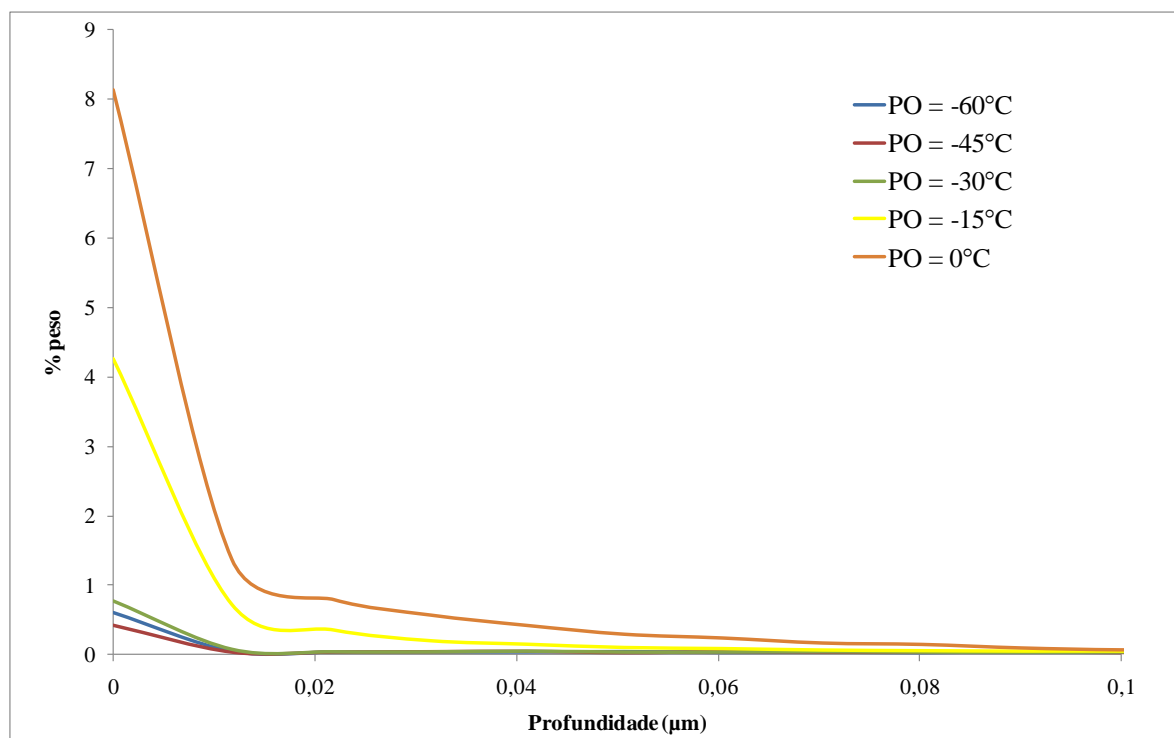


FIGURA 5.35: Perfis de concentração de P em profundidade obtidos via GDOES para o aço DP800 recozido nos pontos de orvalho avaliados.

Em conformidade com as análises via XPS, os resultados mostrados na figura 5.35 indicam que a concentração de P na superfície do aço DP800 é superior quando o material é recozido sob atmosferas com elevados pontos de orvalho ( $-15^{\circ}\text{C}$  e  $0^{\circ}\text{C}$ ). Em atmosferas protetoras mais secas, assim como observado para o aço BH210, a oxidação externa de P também é bastante desfavorecida no aço DP800.

De acordo com os resultados obtidos via XPS (tabela 5.7), o Al foi identificado na superfície do aço DP800 apenas após recozimento sob os pontos de orvalho de  $-60^{\circ}\text{C}$  e  $-30^{\circ}\text{C}$ , por meio de pico no nível  $Al2s$ , com energias de ligação de  $119,00\text{eV}$  e  $119,01\text{eV}$ , respectivamente. Estes picos correspondem ao  $Al_2O_3$ , conforme indexação proposta por Strohmeier *et al.* (1998). Ressalta-se que a concentração deste óxido foi mais intensa para



amostra recozida sob ponto de orvalho de  $-60^{\circ}\text{C}$ . Por outro lado, nas análises via GDOES observou-se maior concentração de Al na superfície das amostras recozidas sob os pontos de orvalho de  $-60^{\circ}\text{C}$  e  $-45^{\circ}\text{C}$ , conforme mostrado na figura 5.36.

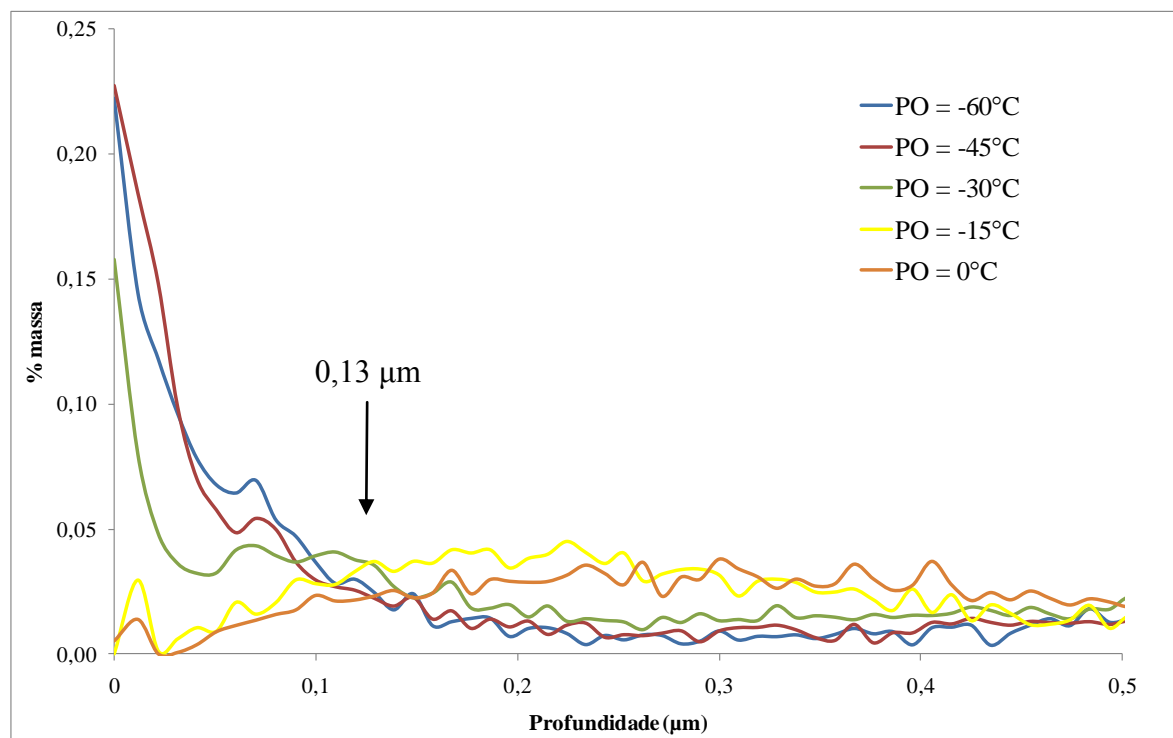


FIGURA 5.36: Perfis de concentração de Al em profundidade obtidos via GDOES para o aço DP800 recozido nos pontos de orvalho avaliados.

Em relação aos perfis de concentração de Al em profundidade mostrados na figura 5.36, é interessante destacar que, em aproximadamente  $0,13\mu\text{m}$  de profundidade, as concentrações de Al nas amostras de aço DP800 recozidas nos pontos de orvalho de  $-15^{\circ}\text{C}$  e  $0^{\circ}\text{C}$  superam às demais medidas para os pontos de orvalho mais secos, indicando ocorrência de oxidação interna de Al durante o recozimento do aço DP800 sob atmosferas mais úmidas.

De acordo com os resultados da tabela 5.7, o Ti somente não foi identificado na superfície do aço DP800 recozido sob o ponto de orvalho de  $0^{\circ}\text{C}$ . Os picos identificados para este elemento foram no nível Ti2p. Para os pontos de orvalho de  $-60^{\circ}\text{C}$  ( $460,02\text{eV}$ ),  $-45^{\circ}\text{C}$  ( $460,41\text{eV}$ ) e  $-15^{\circ}\text{C}$  ( $460,25\text{eV}$ ) estes picos apresentaram energias de ligação bastante próximas, que correspondem à presença de TiC (LEBORGNE *et al.*, 1992). Por outro lado, o pico apresentado pela amostra de aço DP800 recozida sob o ponto de orvalho de  $-30^{\circ}\text{C}$  possui energia de ligação inferior ( $459,05\text{eV}$ ), que sugere a presença de  $\text{TiO}_2$ .

(LOWENBERG *et al.*, 1995). Ressalta-se que todos os picos identificados no nível Ti2p apresentaram baixa intensidade.

Os picos identificados via XPS para o nível Nb3p nas amostras recozidas nos pontos de orvalho de  $-60^{\circ}\text{C}$  (365,07eV),  $-30^{\circ}\text{C}$  (365,14eV) e  $-15^{\circ}\text{C}$  (365,09eV), mostrados na tabela 5.7, apesar de terem apresentado baixa intensidade, sugerem a presença de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na superfície do aço DP800 (MCGUIRE *et al.*, 1973).

Pelos resultados de XPS (figura 5.29 e tabela 5.6), não foi possível identificar Mo na superfície do aço DP800 recozido sob todos os pontos de orvalho avaliados, apesar do seu teor significativo neste aço. Estes resultados podem ser justificados pelos perfis de concentração de Mo obtidos via GDOES (figura 5.37) que indicam que, após recozimento contínuo, a concentração deste elemento no aço DP800 aumenta, a partir da superfície, de um valor da ordem de 0,02%, atingindo um valor constante de aproximadamente 0,14%, a partir de  $0,15\mu\text{m}$ , ou seja, a sua oxidação é interna para todos os pontos de orvalho avaliados.

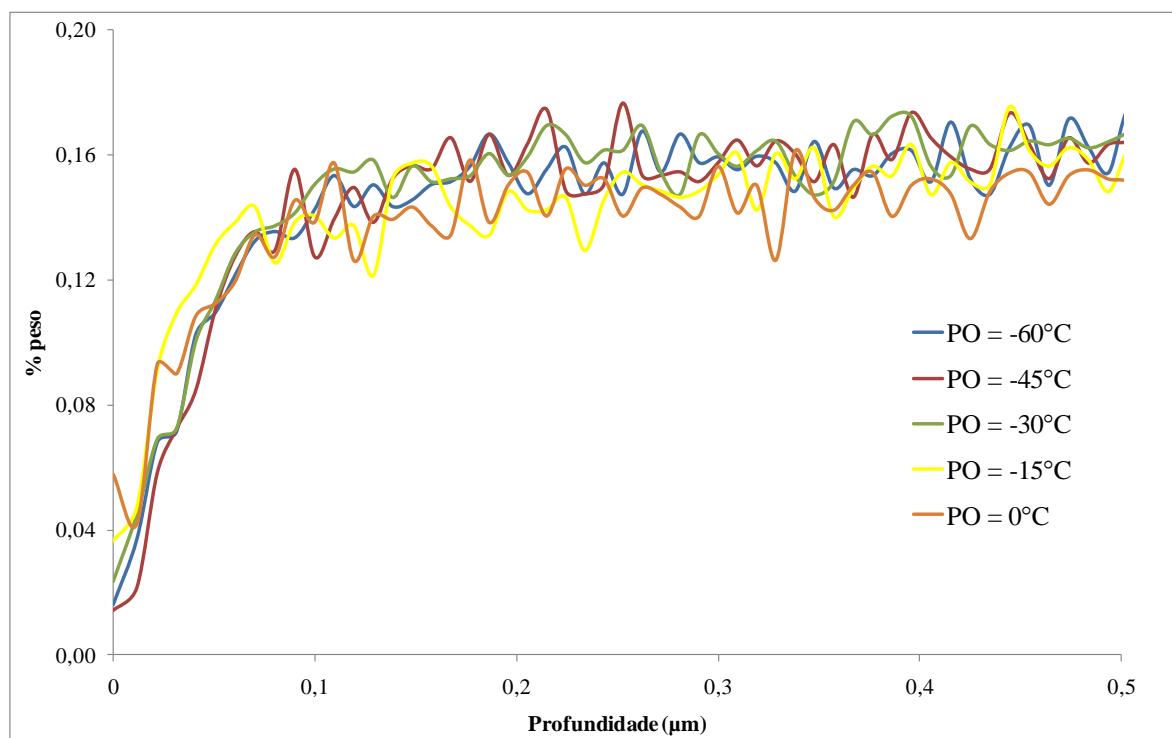
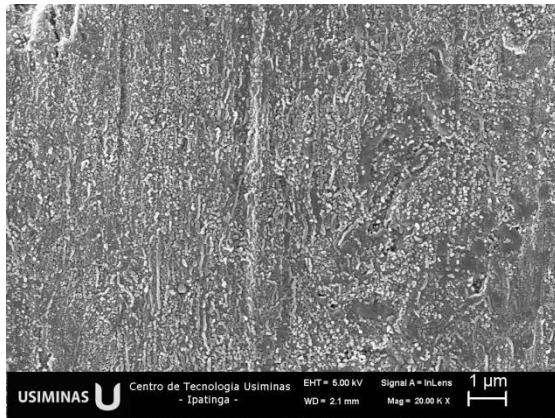
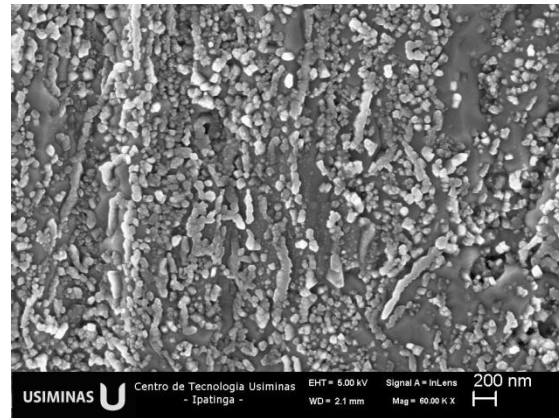


FIGURA 5.37: Perfis de concentração de Mo em profundidade obtidos via GDOES para o aço DP800 recozido nos pontos de orvalho avaliados.

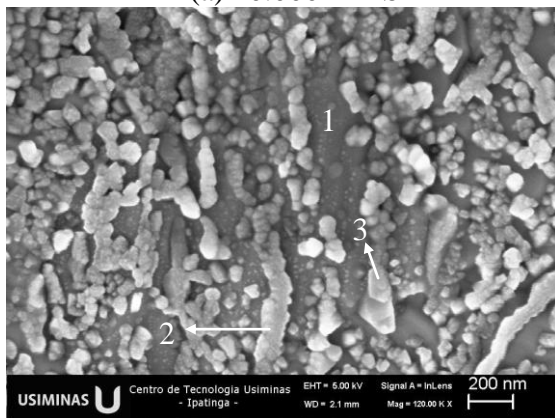
Nas figuras 5.38, 5.39, 5.40, 5.41 e 5.42 estão mostrados os resultados obtidos na caracterização superficial via FEG-MEV/EDS do aço DP800 recozido sob atmosferas com pontos de orvalho de  $-60^{\circ}\text{C}$ ,  $-45^{\circ}\text{C}$ ,  $-30^{\circ}\text{C}$ ,  $-15^{\circ}\text{C}$  e  $0^{\circ}\text{C}$ , respectivamente.



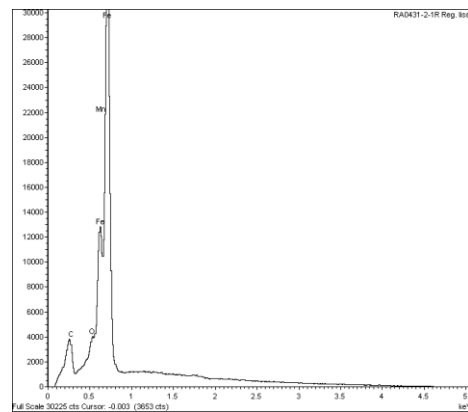
(a) 20.000 X – SE



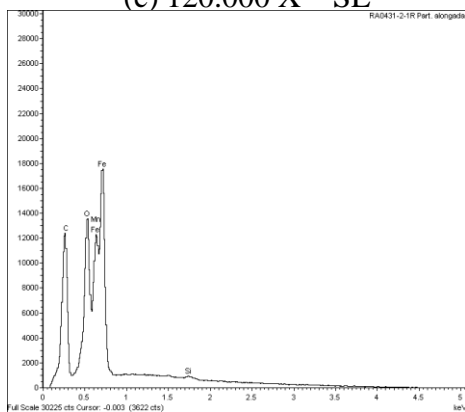
(b) 60.000 X - SE



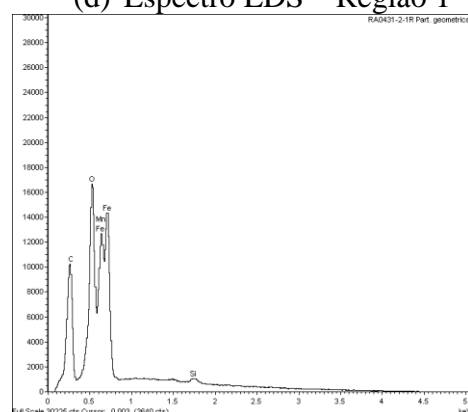
(c) 120.000 X – SE



(d) Espectro EDS – Região 1



(e) Espectro EDS – Partícula 2



(f) Espectro EDS – Partícula 3

FIGURA 5.38: Morfologia e microanálise superficial do aço DP800 recozido sob o ponto de orvalho de  $-60^{\circ}\text{C}$ , obtidas via FEG-MEV/EDS.

Pelas micrografias da figura 5.38 é possível visualizar partículas alongadas formadas por sobreposição de várias partículas menores. Percebe-se também a presença de partículas poligonais. As regiões lisas e de tonalidade escura correspondem ao substrato pouco oxidado, conforme indicado pelo espectro de EDS da figura 5.38 (d). Nestas regiões é possível notar a presença de pequenas partículas globulares. Não é possível distinguir formação de óxidos preferencialmente nos contornos de grãos do aço DP800. É bastante nítido, porém, que a distribuição das partículas alongadas é alinhada com o segundo constituinte mostrado nas figuras 5.27 (a) e (b). As microanálises via EDS evidenciam que estas partículas alongadas (figura 5.38 (e)), assim como as poligonais (figura 5.38 (f)), são ricas em Mn, Si e O, indicando se tratarem de óxidos mistos de Mn e Si.

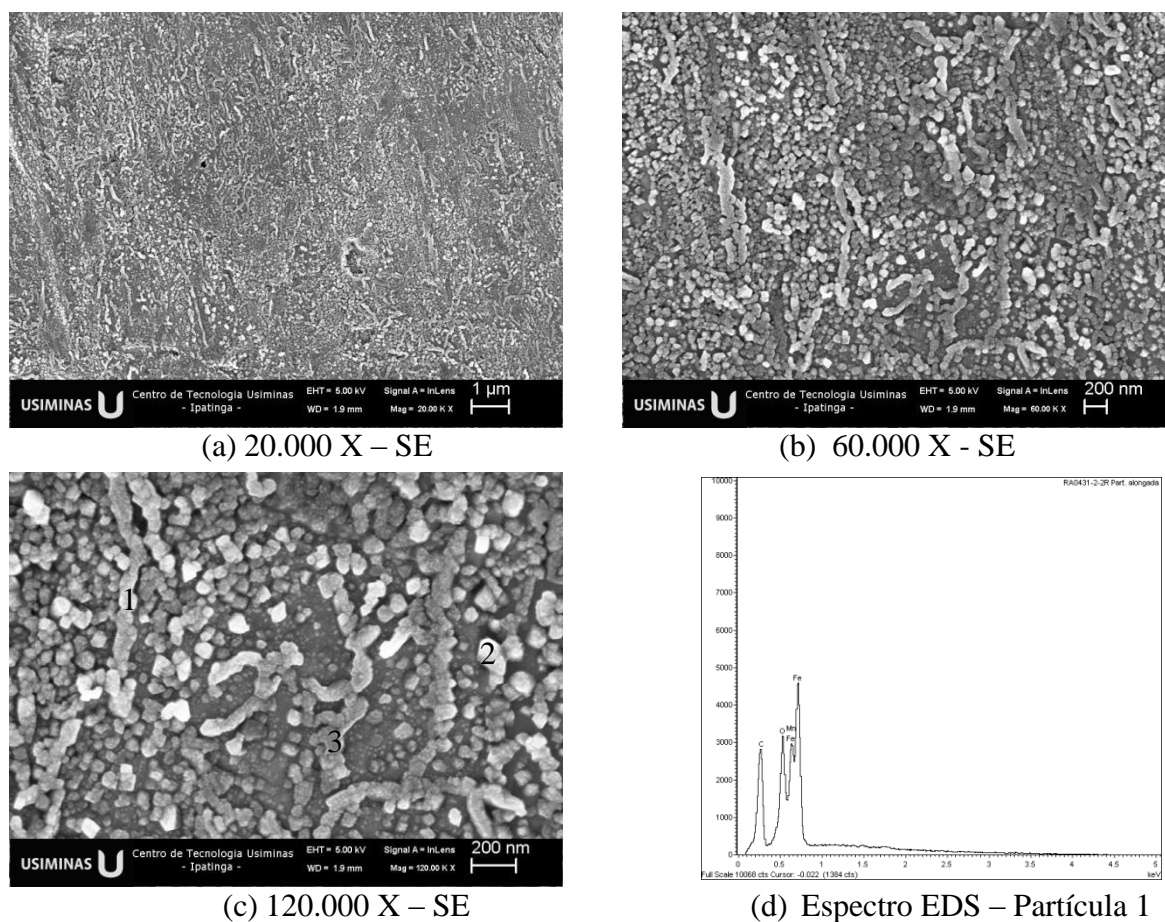
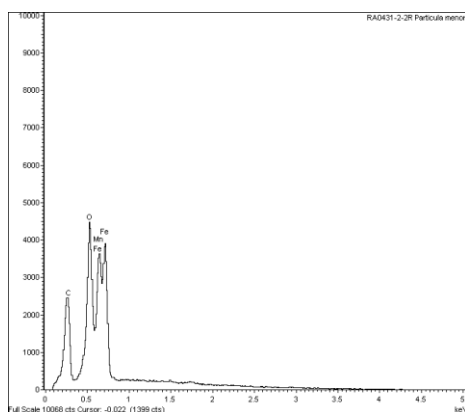
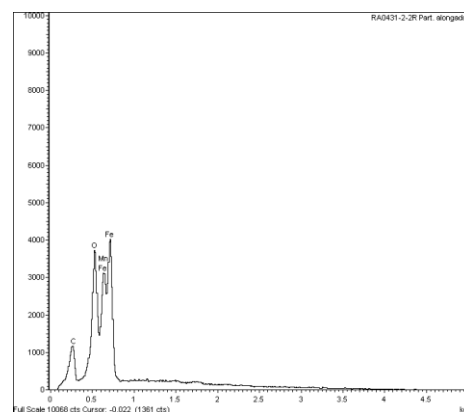


FIGURA 5.39: Morfologia e microanálise superficial do aço DP800 recozido sob o ponto de orvalho de  $-45^{\circ}\text{C}$ , obtidas via FEG-MEV/EDS.



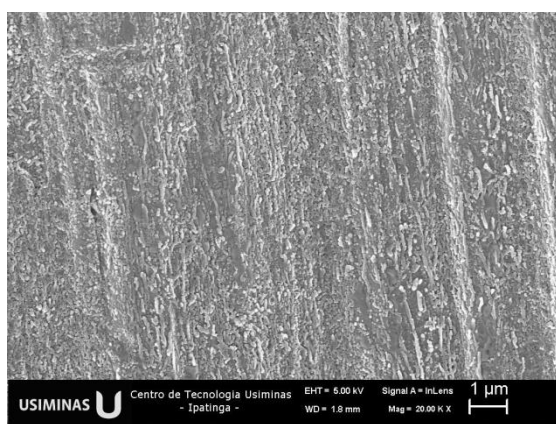
(e) Espectro EDS – Partícula 2



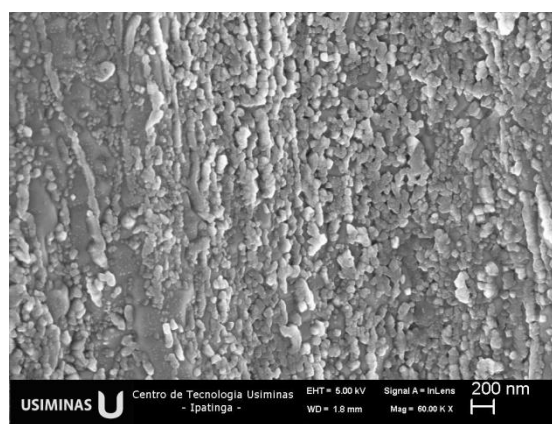
(f) Espectro EDS – Partícula 3

FIGURA 5.39: Morfologia e microanálise superficial do aço DP800 recozido sob o ponto de orvalho de  $-45^{\circ}\text{C}$ , obtidas via FEG-MEV/EDS.

Comparando-se as micrografias da figura 5.39 com as mostradas na figura 5.38, pode-se afirmar que o aumento do ponto de orvalho da atmosfera protetora de  $-60^{\circ}\text{C}$  para  $-45^{\circ}\text{C}$  praticamente não interferiu no formato e distribuição dos óxidos presentes na superfície do aço DP800. Percebe-se apenas que o tamanho das regiões lisas e escuras, correspondentes ao substrato pouco oxidado, foi reduzido, ou seja, há uma tendência de que a formação dos óxidos ocorra de forma mais generalizada. Apesar das análises via XPS terem identificado a presença de Mn, Si e Ti na superfície do aço DP800 recozido sob o ponto de orvalho de  $-45^{\circ}\text{C}$ , apenas o Mn foi detectável nas partículas analisadas via EDS, conforme mostrado na figura 5.39.

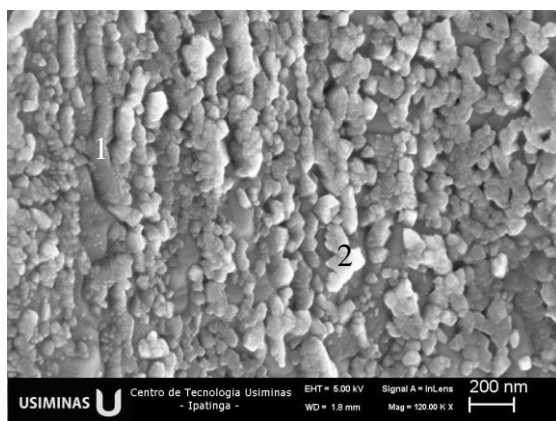


(a) 20.000 X – SE

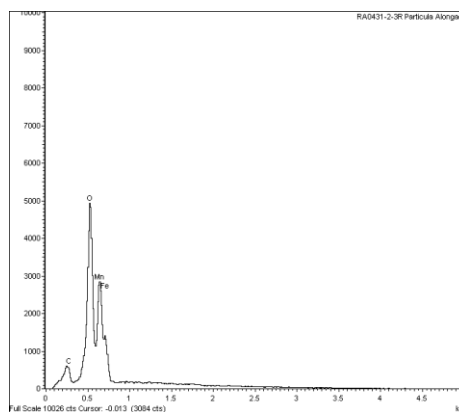


(b) 60.000 X – SE

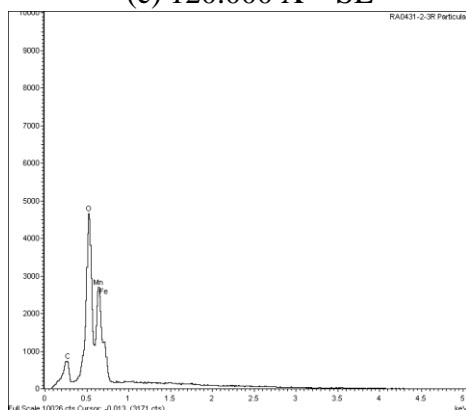
FIGURA 5.40: Morfologia e microanálise superficial do aço DP800 recozido sob o ponto de orvalho de  $-30^{\circ}\text{C}$ , obtidas via FEG-MEV/EDS.



(c) 120.000 X – SE



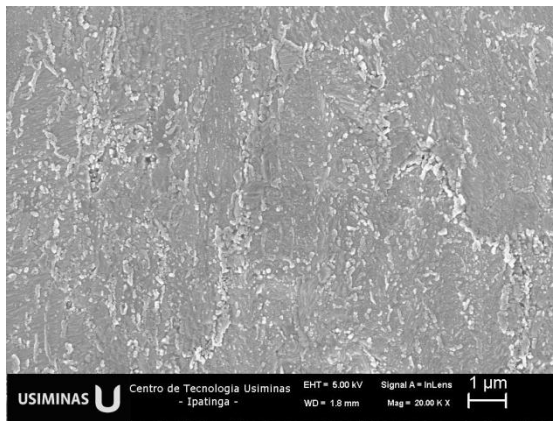
(d) Espectro EDS – Partícula 1



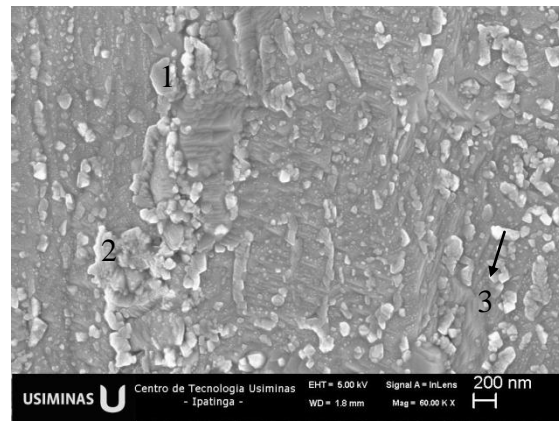
(e) Espectro EDS – Partícula 2

FIGURA 5.40: Morfologia e microanálise superficial do aço DP800 recozido sob o ponto de orvalho de  $-30^{\circ}\text{C}$ , obtidas via FEG-MEV/EDS.

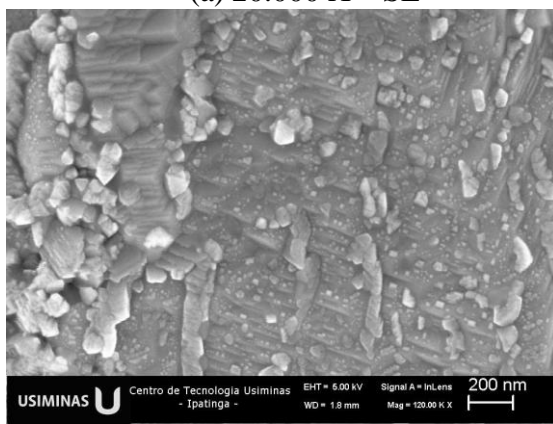
De acordo com os resultados da figura 5.40, sob o ponto de orvalho de  $-30^{\circ}\text{C}$ , partículas alongadas ou poligonais se distribuem ao longo de toda a superfície do aço DP800. Praticamente não é possível visualizar o substrato pouco oxidado (liso e escuro), conforme observado para as amostras recozidas sob os pontos de orvalho mais secos. As microanálises via EDS indicam apenas a presença de óxidos de Mn dentre os elementos de liga de interesse, assim como observado para o ponto de orvalho de  $-45^{\circ}\text{C}$ .



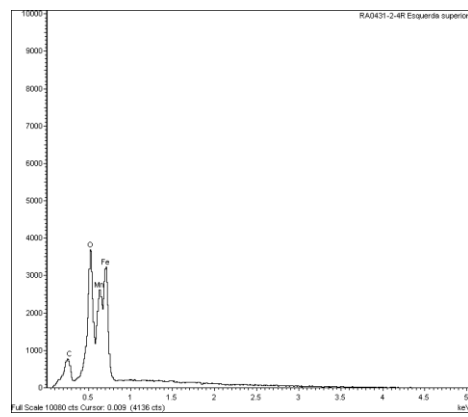
(a) 20.000 X – SE



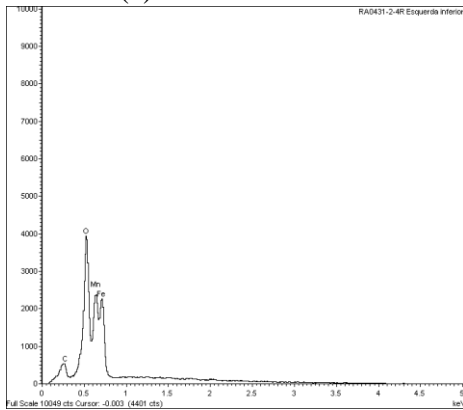
(b) 60.000 X – SE



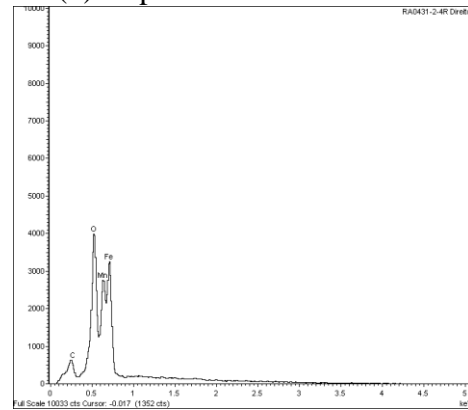
(c) 120.000 X – SE



(d) Espectro EDS – Partícula 1



(e) Espectro EDS – Partícula 2



(f) Espectro EDS – Partícula 3

FIGURA 5.41: Morfologia e microanálise superficial do aço DP800 recozido sob o ponto de orvalho de  $-15^{\circ}\text{C}$ , obtidas via FEG-MEV/EDS.

O aumento do ponto de orvalho para  $-15^{\circ}\text{C}$  influenciou significativamente no formato e distribuição dos óxidos presentes na superfície do aço DP800. De acordo com as micrografias da figura 5.41, há predomínio de óxidos poligonais e pequena incidência de partículas alongadas. Neste ponto de orvalho, a densidade de óxidos é bastante inferior às apresentadas pelos pontos de orvalho mais secos. É possível observar discreta oxidação preferencial nos contornos de grãos ferríticos. Microanálises em partículas com formatos

variados indicam apenas a presença de Mn, dentre os elementos de liga de interesse neste estudo, conforme mostrado nas figuras 5.41 (d), (e) e (f).

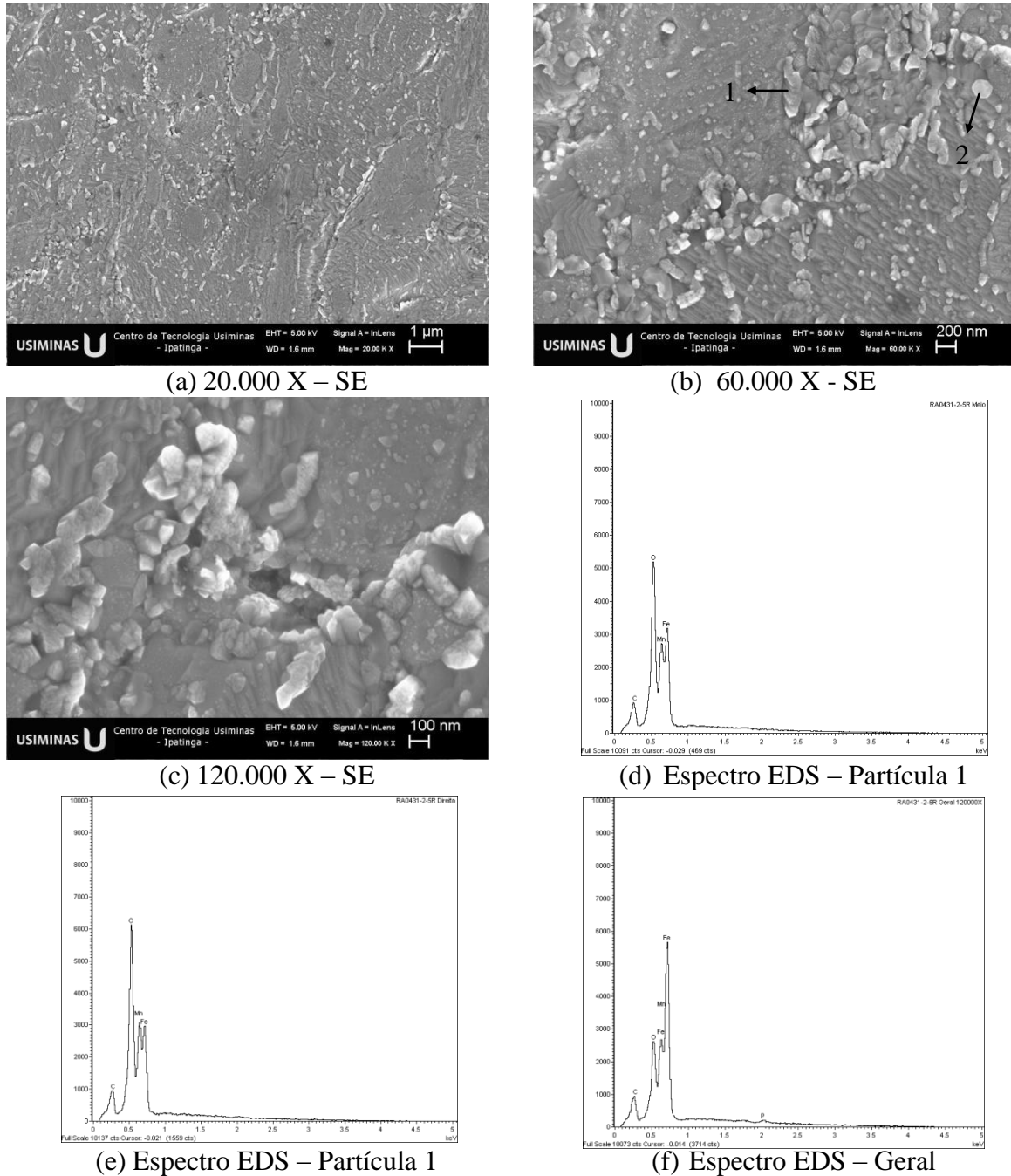


FIGURA 5.42: Morfologia e microanálise superficial do aço DP800 recozido sob o ponto de orvalho de 0°C, obtidas via FEG-MEV/EDS.

Após recozimento sob o ponto de orvalho de 0°C, a superfície do aço DP800 apresenta-se basicamente com óxidos poligonais ou globulares. A presença de partículas alongadas formadas por sobreposição de partículas menores é bem menos intensa. Na micrografia da



figura 5.42 (a) nota-se oxidação preferencial nos contornos de grãos. As partículas presentes nos contornos de grãos são maiores, formando aglomerados. O interior dos grãos encontra-se ocupado com uma densidade menor de óxidos de diferentes formatos. As microanálises das figuras 5.42 (d) e 5.42 (e) indicam que as partículas são ricas em Mn. Por outro lado, a microanálise mostrada na figura 5.42 (f), a qual foi realizada em região do aço DP800 delimitada na micrografia da figura 5.42 (c), indica a presença de óxidos mistos de Mn e P na superfície deste aço, em conformidade com os resultados obtidos via XPS.

Ressalta-se que para todos os pontos de orvalho avaliados, não foi possível identificar B na superfície das amostras de aço DP800 recozidas, provavelmente pelo fato de que este elemento químico raramente pode ser analisado por EDS, devido ao seu baixo número atômico. Porém, de acordo com os resultados mostrados na tabela 5.7, nas análises via XPS, foram identificados picos relativos ao nível B1s na superfície das amostras de aço DP800 recozidas sob os pontos de orvalho de  $-15^{\circ}\text{C}$  (191,58eV) e  $0^{\circ}\text{C}$  (191,41eV), que sugerem a presença de  $\text{B}_2\text{O}_3$  (PAREZANOVIĆ e SPIEGEL, 2005). Observa-se também que, assim como observado no aço BH210, não foi identificada a presença de BN na superfície de nenhuma das amostras de aço DP800 recozidas sob os pontos de orvalho avaliados.

Na figura 5.43 estão esquematizadas graficamente as concentrações de Mn, Si, P, Al, B, Ti e Nb na superfície do aço DP800, obtidas via XPS, para todos os pontos de orvalho, assim como a soma dos percentuais de todos os elementos de liga de interesse analisados. Em função da ordem de grandeza das concentrações de Mn ser superior às dos demais elementos de liga, seus valores foram multiplicados pelo fator 0,1, para todos os pontos de orvalho, visando melhor visualização de todos os valores em escala única.

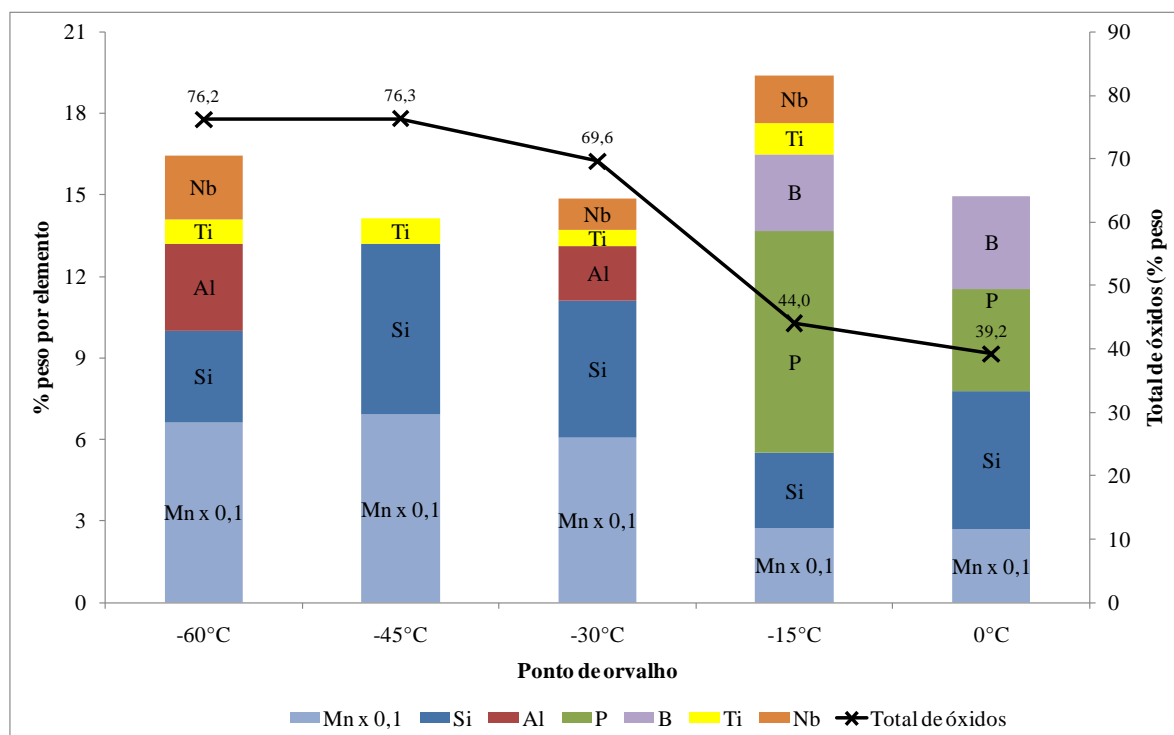


FIGURA 5.43: Concentrações de Mn (x 0,1), Si, Al, P, B, Ti e Nb identificadas via XPS na superfície do aço DP800 recozido sob os pontos de orvalho avaliados.

O gráfico mostrado na figura 5.43 permite concluir que o ponto de orvalho da atmosfera protetora durante o recozimento contínuo exerce influência na quantidade e tipo de óxidos formados na superfície do aço DP800. O material recozido sob ponto de orvalho  $-45^{\circ}\text{C}$  apresentou menor diversidade de óxidos e precipitados ( $\text{MnO}$  ou  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  ou  $\text{MnSiO}_3$  e pequenas quantidades de  $\text{TiC}$ ). Além disso, para este ponto de orvalho a quantidade de elementos de liga na superfície do aço DP800 é bastante elevada (76,3%). No ponto de orvalho de  $-60^{\circ}\text{C}$  o percentual relativo a elementos de liga na superfície do aço DP800 foi praticamente o mesmo apresentado no ponto de orvalho de  $-45^{\circ}\text{C}$ . No entanto, em  $-60^{\circ}\text{C}$  a diversidade de óxidos formados foi superior ( $\text{MnO}$  ou  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  ou  $\text{MnSiO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e pequena quantidade de  $\text{TiC}$ ). A superfície do aço DP800 recozido sob o ponto de orvalho de  $-30^{\circ}\text{C}$  apresentou  $\text{MnO}$  ou  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  ou  $\text{MnSiO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e pequena quantidade de  $\text{TiO}_2$ , sendo que estes elementos de liga correspondem ao total de 69,6%. O aumento do ponto de orvalho para  $-15^{\circ}\text{C}$  diminuiu o percentual de elementos de liga na superfície (44,0%), devido à menor quantidade de Mn na superfície do aço DP800, mas aumentou a diversidade em óxidos ( $\text{MnO}$  ou  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  ou  $\text{MnSiO}_3$ ,  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{B}_2\text{O}_3$ ). O emprego da atmosfera ainda mais úmida contribuiu para diminuição do percentual dos elementos de liga presentes na superfície do aço DP800

(39,2%). Além disso, nesta atmosfera com ponto de orvalho de 0°C forma-se um menor número de tipos de óxidos ( $MnO$  ou  $Mn_3O_4$ ,  $Mn_2SiO_4$  ou  $MnSiO_3$ ,  $Mn_3(PO_4)_2$  e  $B_2O_3$ ). Comparando estes resultados de XPS com os obtidos para o aço BH210 (figura 5.16), percebe-se que a formação de óxidos na superfície do aço DP800 é mais pronunciada para todos os pontos de orvalho avaliados. Além disso, a variação do ponto de orvalho da atmosfera protetora durante o recozimento do aço DP800 acarreta menores alterações na diversidade dos óxidos formados.

### 5.2.5. Caracterização dos revestimentos GA obtidos

Na figura 5.44 são mostradas fotos de aspecto de corpos de prova de aço DP800 galvanizados a quente no HDPS após recozimento contínuo sob os pontos de orvalho avaliados, pelas quais se pode visualizar maior deterioração dos revestimentos obtidos após recozimento sob atmosferas mais úmidas.

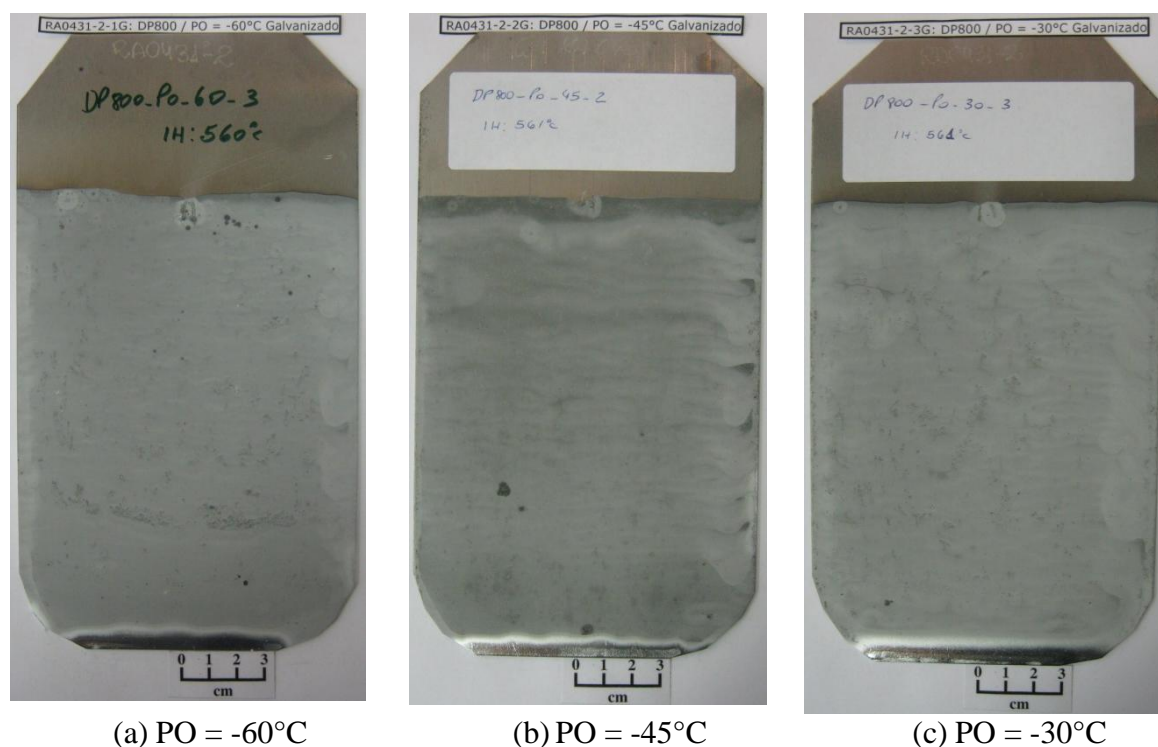
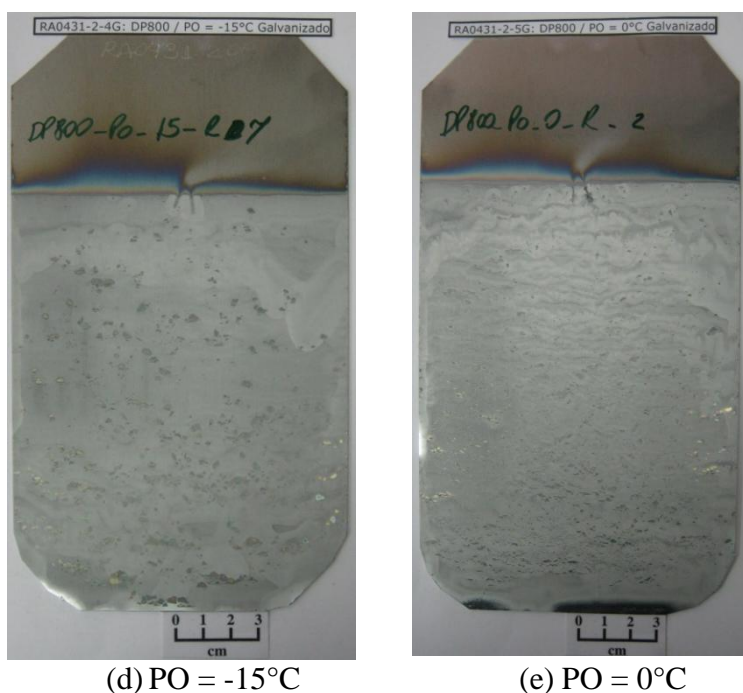


FIGURA 5.44: Fotos de aspecto dos corpos de prova de aço DP800 galvanizados a quente no HDPS após recozimento contínuo sob os pontos de orvalho avaliados.



(d) PO = -15°C

(e) PO = 0°C

FIGURA 5.44: Fotos de aspecto dos corpos de prova de aço DP800 galvanizados a quente no HDPS após recozimento contínuo sob os pontos de orvalho avaliados.

Os resultados de espessura e composição química de camada dos revestimentos GA obtidos no aço DP800 após recozimento sob os pontos de orvalho avaliados estão mostrados na tabela 5.8 e figuras 5.45 e 5.46.

TABELA 5.8: Espessura e composição química de camada dos revestimentos GA obtidos no aço DP800 após recozimento sob os pontos de orvalho avaliados.

Ponto de orvalho	Espessura (μm)	Composição química (% peso)				
		Zn (*)	Al		Fe	
			% peso	Δ (**)	% peso	Δ (**)
-60°C	9,33 ± 0,98	86,01	0,19	± 10%	13,8	± 4%
-45°C	10,89 ± 1,01	86,52	0,18	± 10%	13,3	± 4%
-30°C	14,48 ± 1,42	88,25	0,15	± 10%	11,6	± 4%
-15°	14,38 ± 1,25	88,25	0,15	± 10%	11,6	± 4%
0°C	13,13 ± 0,83	87,46	0,14	± 10%	12,4	± 4%

(\*) Obtido por balanço 100%; (\*\*) Incerteza da técnica.

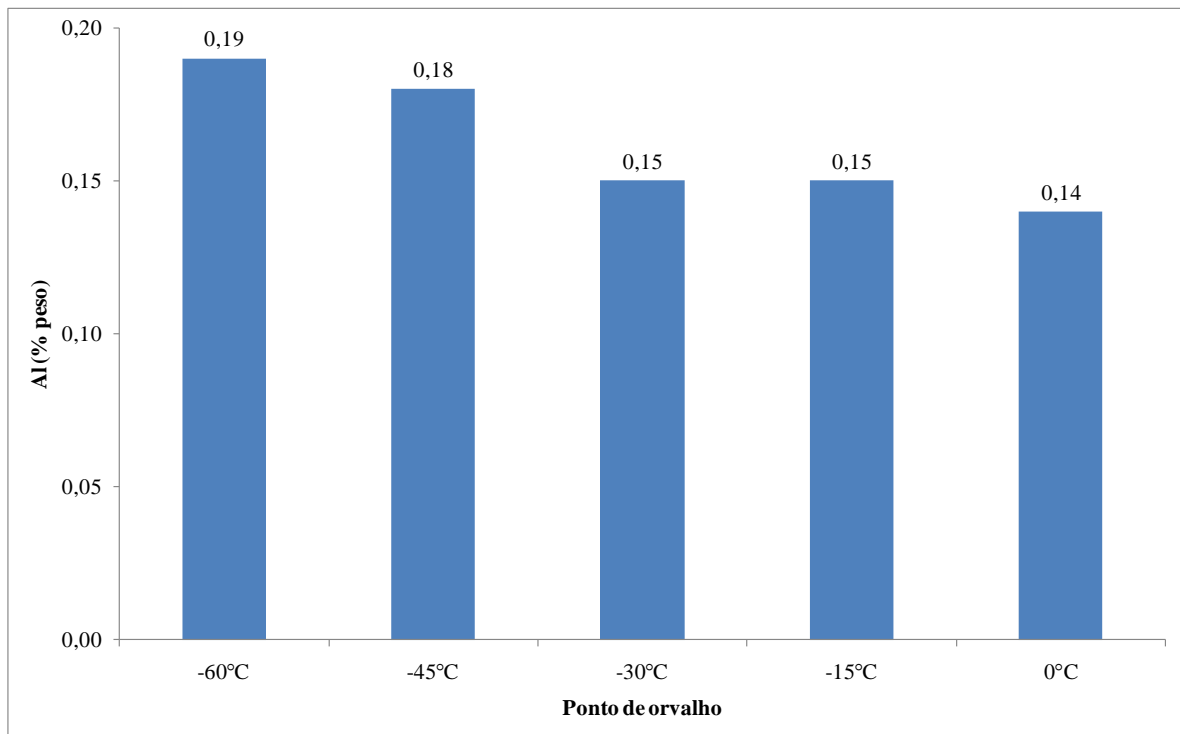


FIGURA 5.45: Variação da concentração de Al no revestimento GA em função do ponto de orvalho empregado durante o recozimento contínuo do aço DP800.

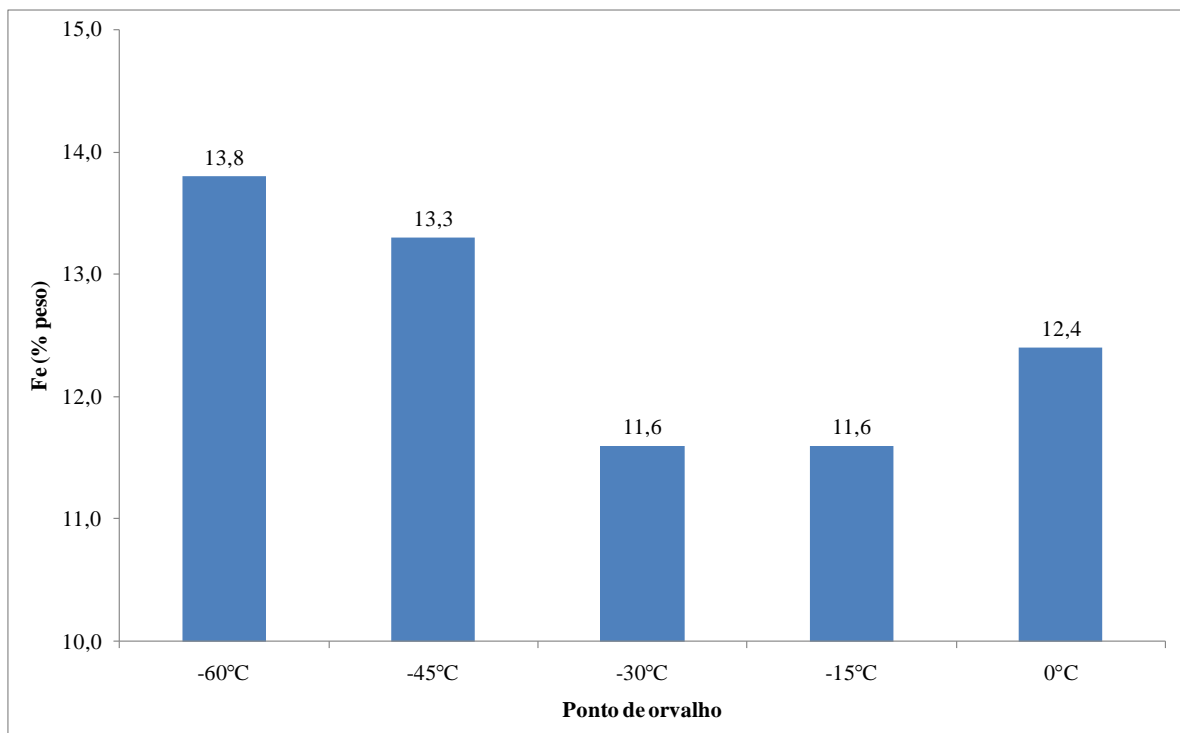


FIGURA 5.46: Variação da concentração de Fe no revestimento GA em função do ponto de orvalho empregado durante o recozimento contínuo do aço DP800.

De acordo com os dados de espessura mostrados na tabela 5.8 e considerando que a espessura visada foi de  $10 \pm 1 \mu\text{m}$ , pode-se afirmar que os revestimentos aplicados no aço DP800 após recozimento sob os pontos de orvalho de  $-30^\circ\text{C}$ ,  $-15^\circ\text{C}$  e  $0^\circ\text{C}$  apresentaram-se muito espessos. Como dito anteriormente, durante o período de produção dos corpos de prova nesta condição no HDPS, o equipamento apresentou alguns descontroles operacionais que impediram um melhor acerto da espessura do revestimento, no caso do aço DP800 esse descontrole ocorreu nos pontos de orvalho de  $-30^\circ\text{C}$ ,  $-15^\circ\text{C}$  e  $0^\circ\text{C}$ . Para os demais revestimentos a massa de camada de revestimento obtida atendeu à faixa visada.

Embora de acordo com os resultados da figura 5.45 exista uma variação do teor de Al no revestimento GA com o ponto de orvalho, esta pode ser considerada irrelevante uma vez que todos os revestimentos obtidos apresentaram teor de Al tipicamente apresentado em produtos GA industriais ( $< 0,21\%$  peso). Pela figura 5.46, verifica-se que, ao contrário do observado para o aço BH210, os revestimentos GA aplicados no aço DP800 possuem maior concentração de Fe quando se emprega atmosferas mais secas.

Na figura 5.47 estão mostrados os resultados obtidos a partir de análises via DRX, indicando as proporções entre as fases  $\zeta$ ,  $\delta$  e  $\Gamma$  presentes nos revestimentos GA obtidos após recozimento do aço DP800 sob os pontos de orvalho avaliados.

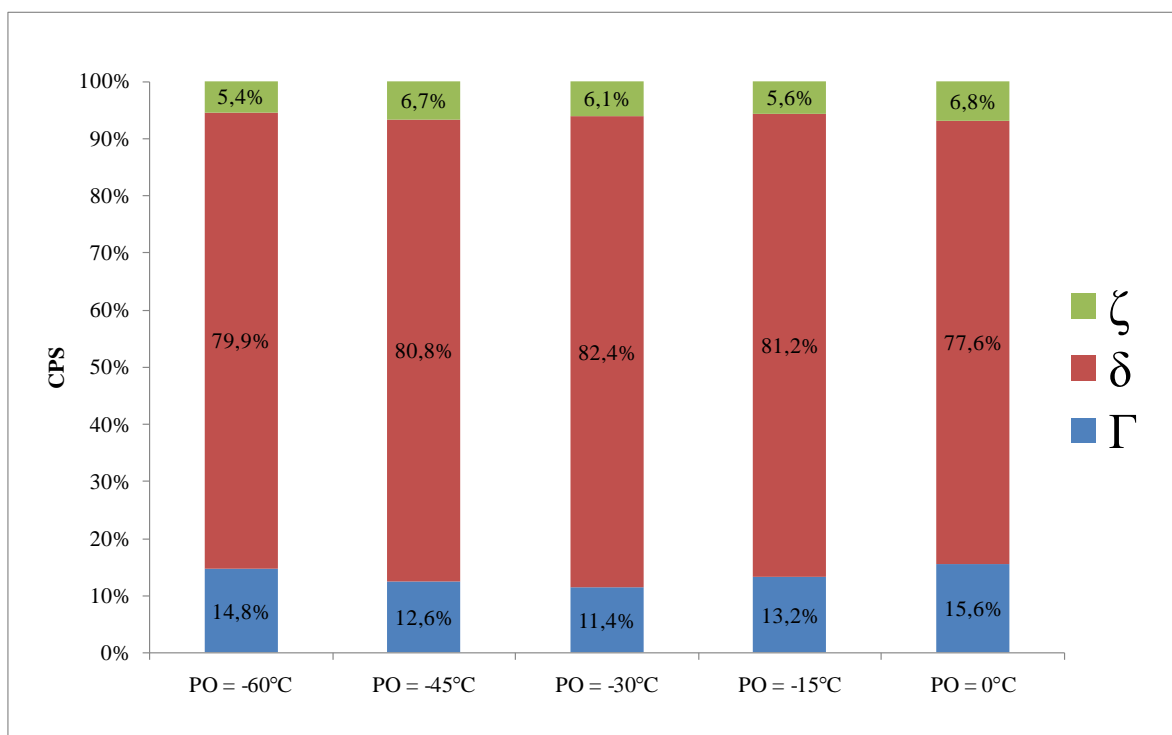
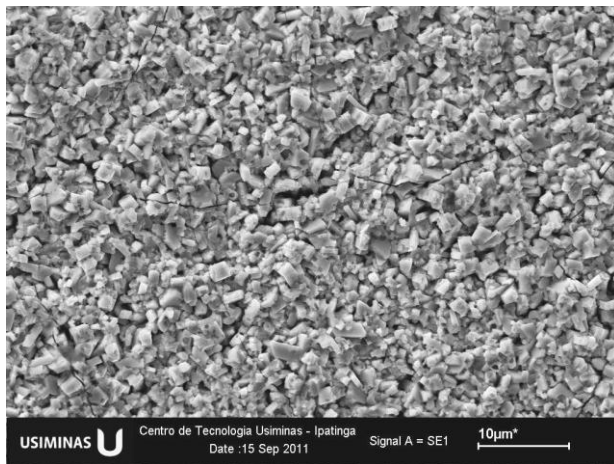


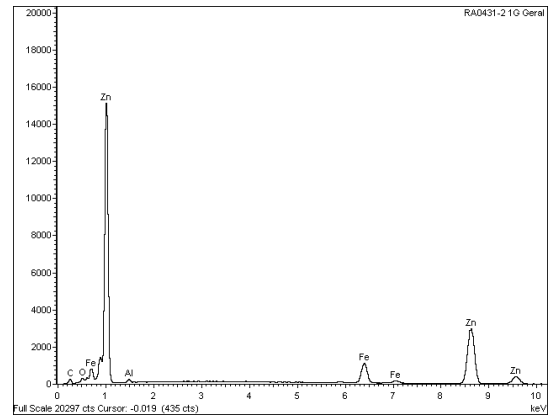
FIGURA 5.47: Proporção entre as fases  $\zeta$ ,  $\delta$  e  $\Gamma$  presentes nos revestimentos GA obtidos após recozimento do aço DP800 sob os pontos de orvalho avaliados.

As proporções entre as fases intermetálicas Fe-Zn mostradas na figura 5.47 indicam que no ponto de orvalho intermediário (-30°C) o revestimento GA obtido após recozimento do aço DP800 apresenta maior proporção de fase  $\delta$  e menor proporção de fase  $\Gamma$ . À medida que o valor do ponto de orvalho é deslocado para os extremos (atmosferas mais secas ou mais úmidas) a proporção em fase  $\delta$  no revestimento GA diminui, e este se torna mais rico em fase  $\Gamma$ . De maneira geral, estes resultados estão de acordo com os obtidos para a composição química dos revestimentos (tabela 5.8 e figura 5.46), uma vez que o revestimento obtido com o ponto de orvalho de -30°C apresentou a menor concentração de Fe dentre todos os revestimentos avaliados.

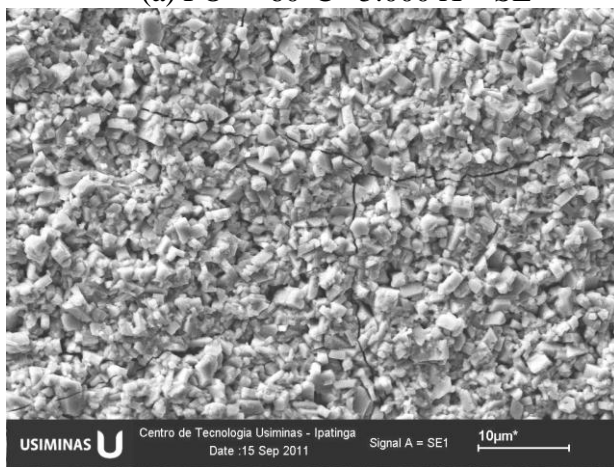
A morfologia e a composição química superficial obtidas via MEV/EDS para os revestimentos GA produzidos após recozimento contínuo do aço DP800 sob os pontos de orvalho avaliados estão mostradas na figura 5.48.



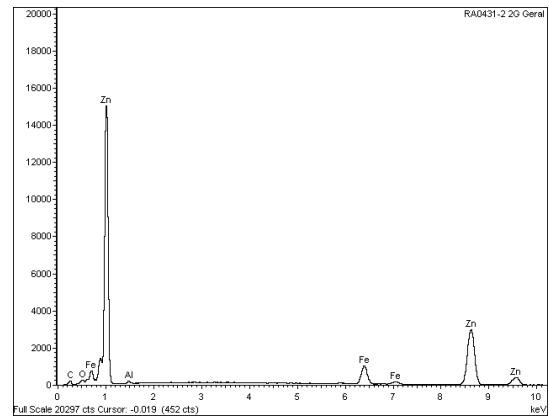
(a) PO = -60°C 5.000 X – SE



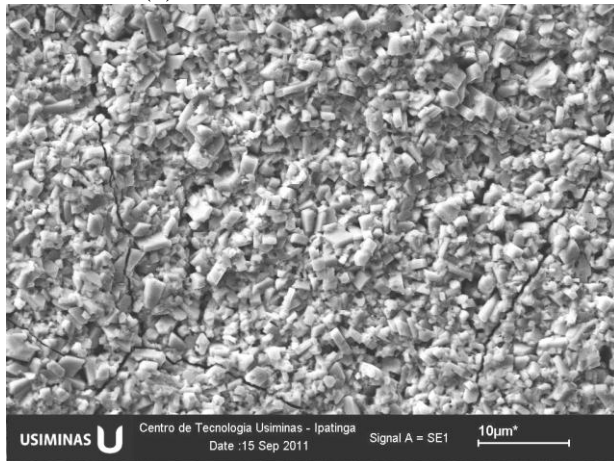
(b) PO = -60°C Espectro EDS geral



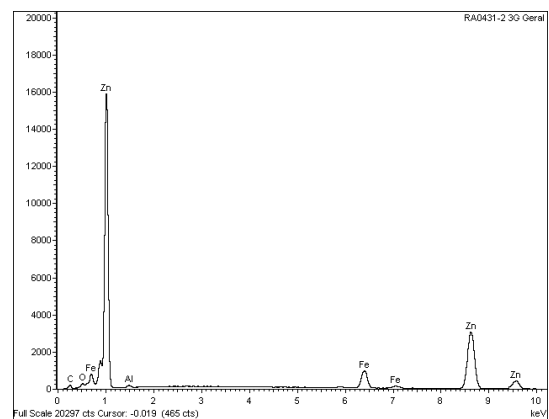
(c) PO = -45°C 5.000 X – SE



(d) PO = -45°C Espectro EDS geral



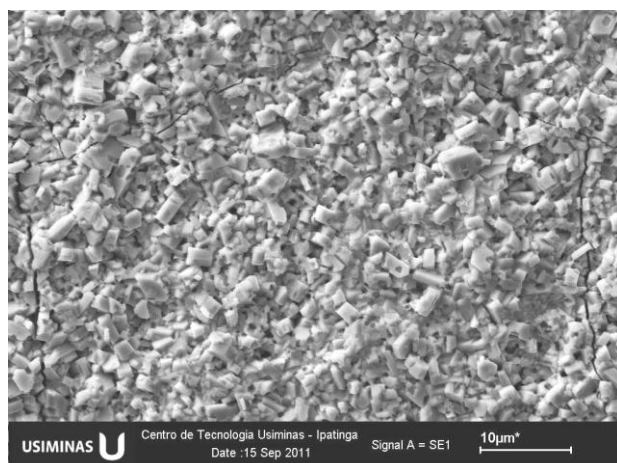
(e) PO = -30°C 5.000 X – SE



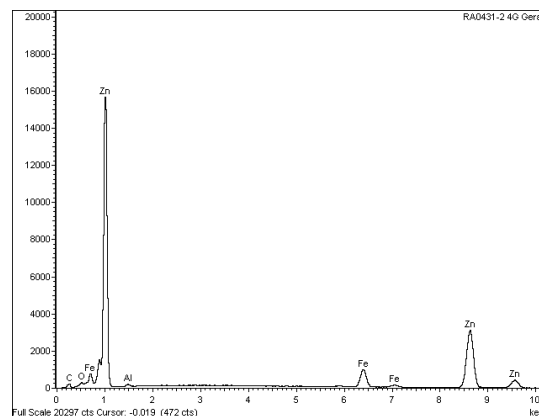
(f) PO = -30°C Espectro EDS geral

FIGURA 5.48: Morfologia e composição química superficial dos revestimentos GA obtidos após recozimento contínuo do aço DP800 sob os pontos de orvalho avaliados.

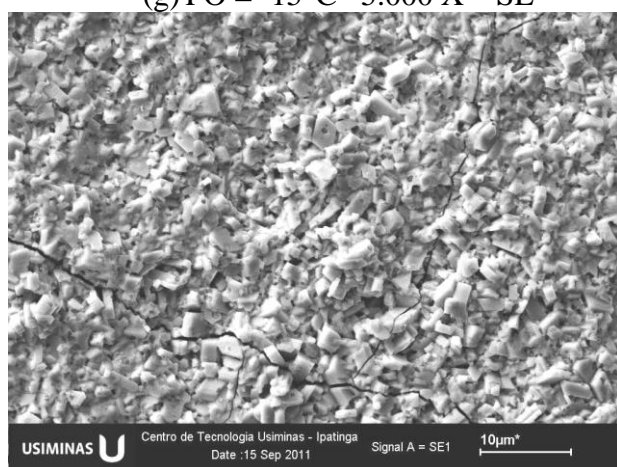




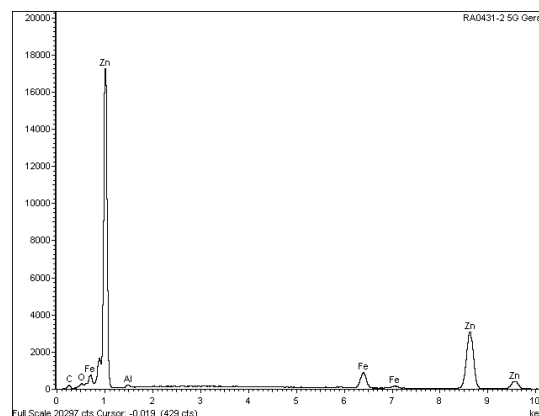
(g) PO = -15°C 5.000 X – SE



(h) PO = -15°C Espectro EDS geral



(i) PO = 0°C 5.000 X – SE



(j) PO = 0°C Espectro EDS geral

FIGURA 5.48: Morfologia e composição química superficial dos revestimentos GA obtidos após recozimento contínuo do aço DP800 sob os pontos de orvalho avaliados.

Ao contrário do observado para o aço BH210, as micrografias da figura 5.48 não permitem diferenciar a morfologia dos revestimentos GA obtidos no aço DP800 após recozimento sob os pontos de orvalho avaliados. Todos os revestimentos apresentaram o mesmo grau de refinamento e predominância de cristais hexagonais, típicos da fase  $\delta$ . De acordo com os resultados obtidos via DRX (figura 5.47), os revestimentos GA no aço DP800 apresentaram proporções de fase  $\zeta$  (monoclínica) muito próximas. Além disso, a quantidade desta fase nestes revestimentos é, de maneira geral, inferior às apresentadas pelos revestimentos obtidos no aço BH210, enquanto que as proporções de fase  $\delta$  (hexagonal) são superiores. Dessa forma, os resultados de DRX corroboram para justificar a similaridade entre as morfologias dos revestimentos aplicados no aço DP800 recozido sob os pontos de orvalho avaliados.

Os resultados de determinação do percentual de área com falhas nos revestimentos utilizando microscopia ótica / análise de imagens estão mostrados na figura 5.49. Ressalta-se que nesta análise foram contabilizados apenas falhas nos revestimentos GA capazes de gerar contraste ao microscópio, de forma a serem diferenciadas pelo analisador de imagens. Dessa forma, defeitos com pequenas dimensões ou com pouca diferenciação de cor não tiveram sua área mensurada como falhas.

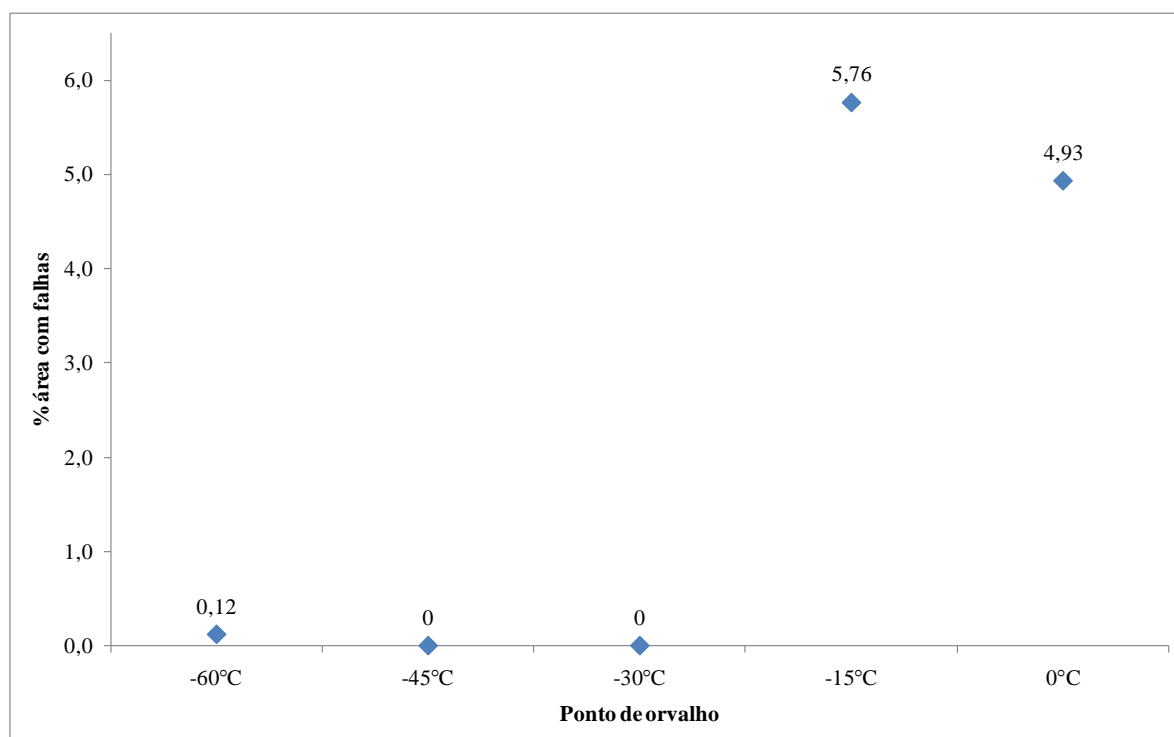


FIGURA 5.49: Percentual de área com falhas nos revestimentos GA obtidos após recozimento do aço DP800 sob os pontos de orvalho avaliados.

Os revestimentos GA aplicados no aço DP800 após recozimento sob atmosferas com pontos de orvalho de  $-45^{\circ}\text{C}$  e  $-30^{\circ}\text{C}$  não apresentaram falhas identificáveis pelo analisador de imagens. De fato, estes revestimentos apresentaram os melhores aspectos visuais, conforme mostrado nas figuras 5.44 (b) e (c). O revestimento GA obtido após recozimento sob o ponto de orvalho de  $-60^{\circ}\text{C}$  apresentou apenas 0,12% de área com falhas. Por outro lado, os revestimentos obtidos sob os pontos de orvalho de  $-15^{\circ}\text{C}$  e  $0^{\circ}\text{C}$  apresentaram 5,76% e 4,93% de falhas, respectivamente. Em complemento a esta análise de percentual de falhas, na figura 5.50 estão mostradas as seções transversais dos revestimentos, avaliadas por MEV especificamente em regiões com maior incidência de falhas.

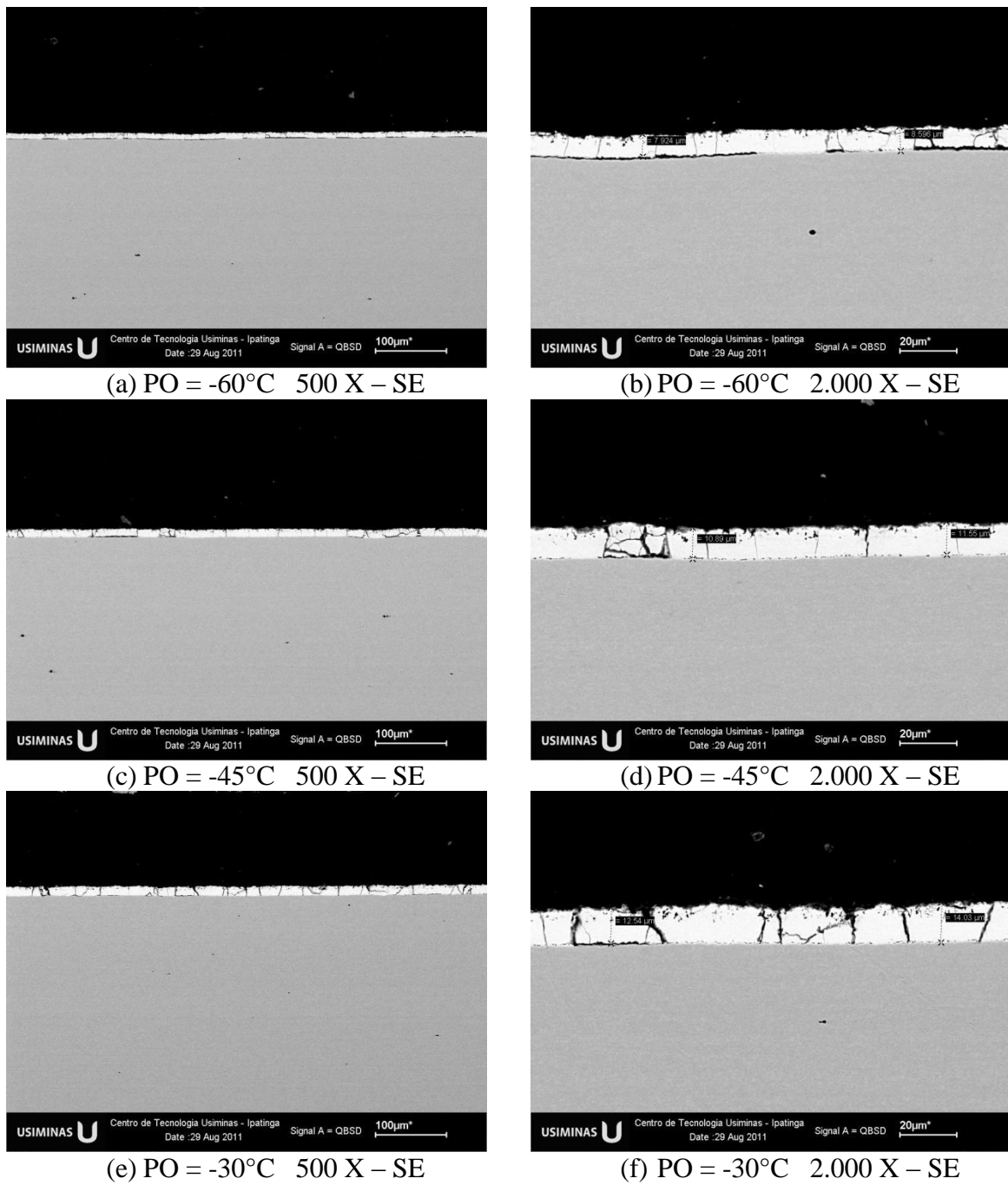


FIGURA 5.50: Aspectos das seções transversais dos revestimentos GA obtidos após recozimento do aço DP800 sob os pontos de orvalho avaliados.

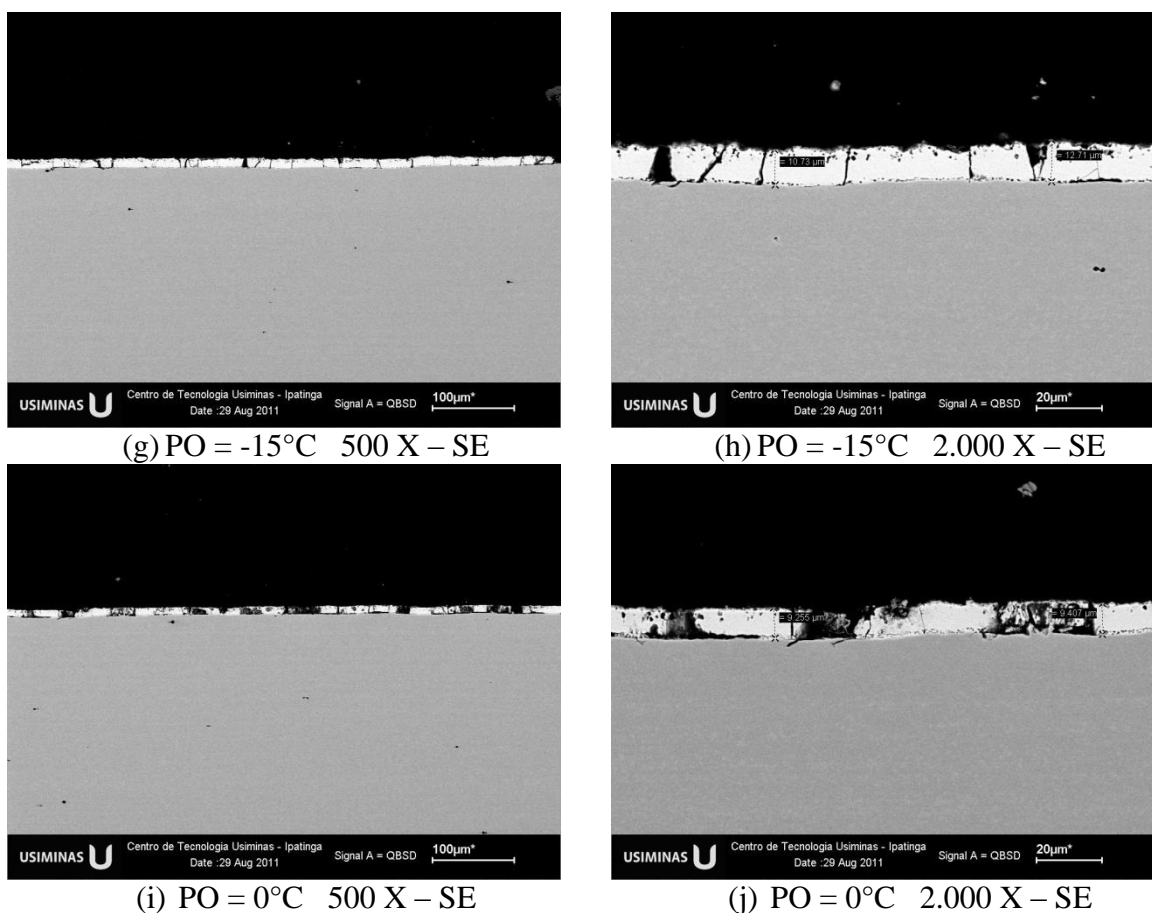
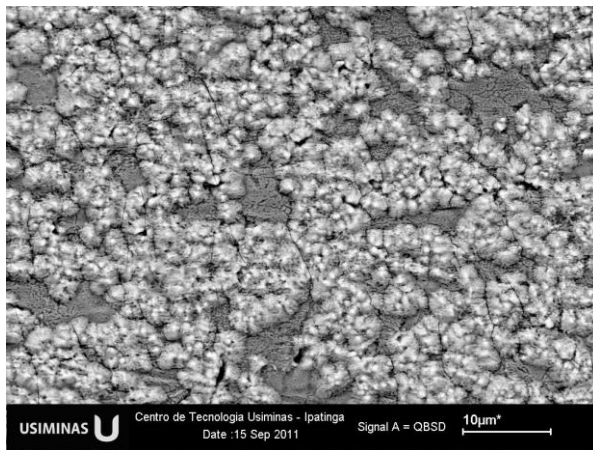


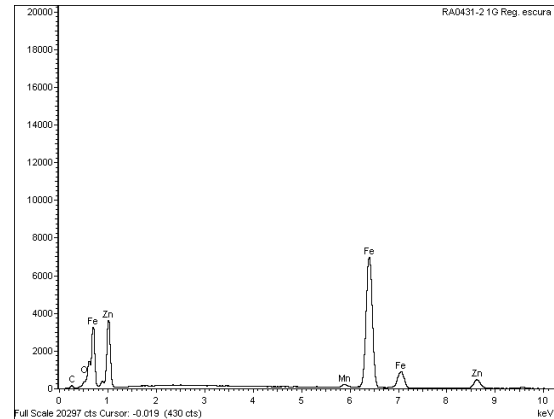
FIGURA 5.50: Aspectos das seções transversais dos revestimentos GA obtidos após recozimento do aço DP800 sob os pontos de orvalho avaliados.

Os aspectos das seções transversais mostrados na figura 5.50 confirmam a maior deterioração apresentada pelos revestimentos GA aplicados no aço DP800 recozido sob ponto de orvalho de -15°C e, principalmente, 0°C. Por outro lado, pela análise das seções transversais para os pontos de orvalho de -60°C, -45°C e -30°C se percebe apenas trincas tipicamente presentes no revestimento GA.

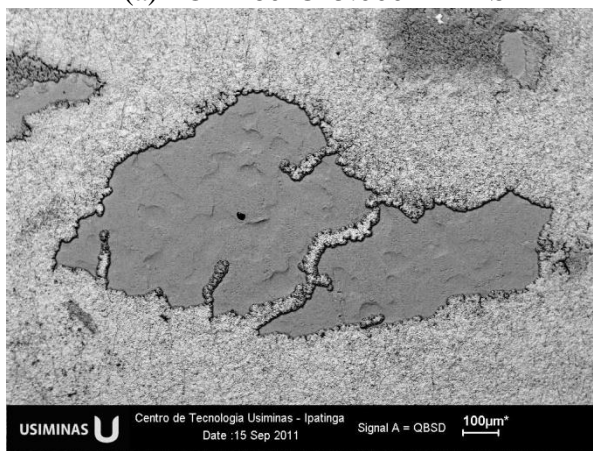
Na figura 5.51 estão caracterizados, via MEV/EDS, os defeitos mais representativos apresentados pelos revestimentos GA aplicados no aço DP800 após recozimento sob os pontos de orvalho de -60°C, -15°C e 0°C.



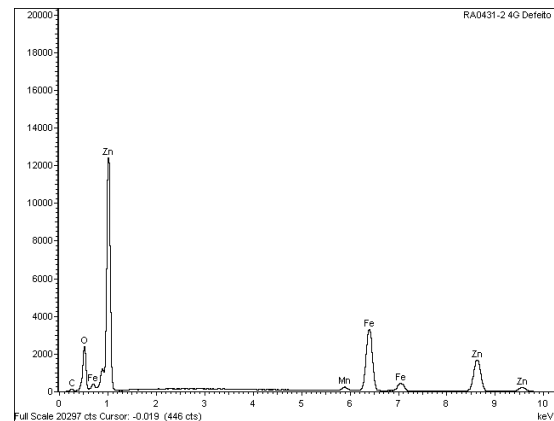
(a) PO = -60°C 5.000 X – BSE



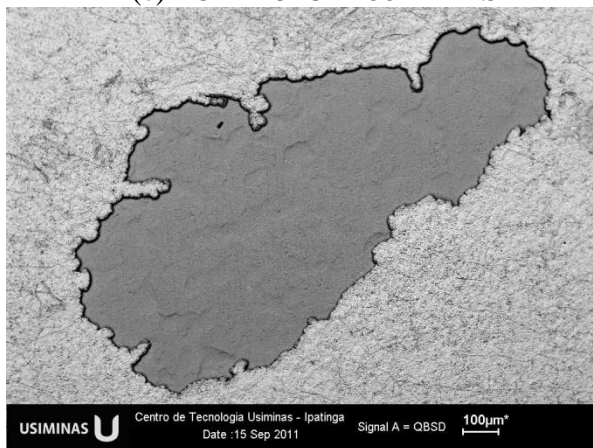
(b) PO = -60°C EDS – Região escura



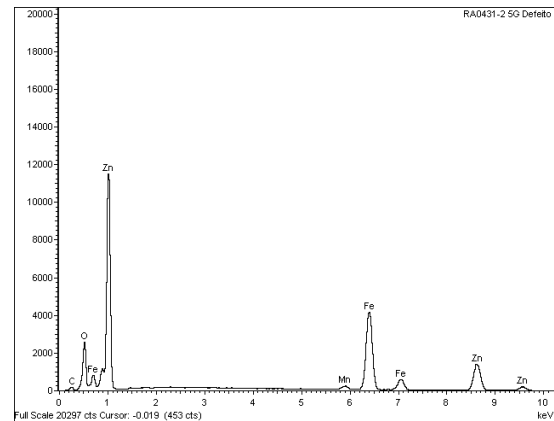
(c) PO = -15°C 200 X – BSE



(d) PO = -15°C EDS – Região lisa



(e) PO = 0°C 200 X – BSE



(f) PO = 0°C EDS – Região lisa

FIGURA 5.51: Caracterização via MEV/EDS dos defeitos mais representativos apresentados pelos revestimentos obtidos após recozimento do aço DP800 sob os pontos de orvalho de -60°C, -15°C e 0°C.

O aspecto e a composição química dos defeitos apresentados pelos revestimentos aplicados após recozimento do aço DP800 sob os pontos de orvalho de -60°C, -15°C e 0°C (figura 5.51) podem ser classificados como pontos brilhantes, por apresentarem o aspecto

de cratera, recoberta com uma fina camada de zinco, característico deste tipo de defeito (GUIMARÃES *et al.* 2009). Também no caso do aço DP800 observa-se que a extensão dos pontos brilhantes é bem maior do que a dos óxidos formados durante o recozimento contínuo do aço. Deve-se considerar, no entanto, que a oxidação seletiva é um dos fatores que influenciam a ocorrência destes defeitos, sendo que as condições operacionais do equipamento, a temperatura do tratamento térmico de *galvannealing*, entre outros fatores, também podem afetar a dimensão dos pontos brilhantes.

Os resultados de avaliação do desprendimento da camada de revestimento GA pela determinação de perda de massa após embutimento com punção de cabeça chata (*hat channel*) em máquina Erichsen estão mostrados na figura 5.52.

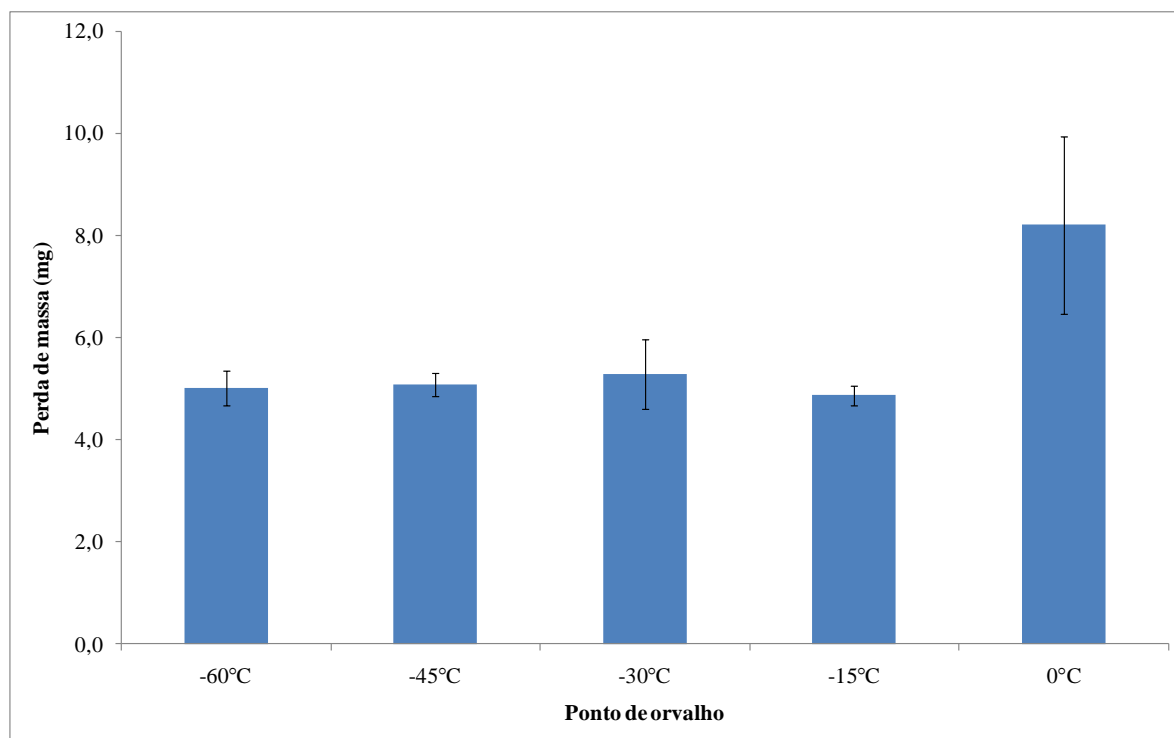


FIGURA 5.52: Perda de massa após embutimento com punção de cabeça chata (*hat channel*) apresentada pelos revestimentos GA obtidos após recozimento do aço DP800 sob os pontos de orvalho avaliados.

De acordo com os resultados mostrados na figura 5.52, o revestimento GA aplicado no aço DP800 após recozimento contínuo sob atmosfera com ponto de orvalho de 0°C apresentou pior aderência ao substrato metálico. Nesta condição, apesar da quantidade de elementos de liga na superfície do aço DP800 ter sido menor do que para os outros pontos de orvalho, figura 5.43, houve formação de vários tipos de óxidos mistos ( $Mn_2SiO_4$  ou  $MnSiO_3$  e

$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ ), que possuem baixa molhabilidade pelo Zn líquido (PAREZANOVIĆ, 2005), além da formação de  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Deve-se ressaltar, porém, que para o ponto de orvalho de  $-15^\circ\text{C}$  também se formaram óxidos mistos e  $\text{B}_2\text{O}_3$  na superfície do aço DP800, além de o percentual de área com falhas ter sido bastante elevado. No entanto, nesta condição a aderência do revestimento ao substrato metálico foi superior à apresentada pelo ponto de orvalho de  $0^\circ\text{C}$ . Propõe-se que esta menor aderência apresentada pelo revestimento GA aplicado após recozimento do aço DP800 sob o ponto de orvalho de  $0^\circ\text{C}$  possa ser justificada pelas seguintes considerações:

- Para esta condição de ponto de orvalho, durante o recozimento contínuo, ocorre oxidação preferencial nos contornos de grãos ferríticos, conforme visualizado na figura 5.42 (a);
- Uma vez que os contornos de grãos não se encontram tão disponíveis para a difusão de Zn durante o tratamento térmico de *galvannealing*, a formação de *outbursts* é menos intensa neste revestimento;
- De acordo com Barbosa (2010), os *outburst* se constituem principalmente em fase  $\delta$ . Logo, como esta reação explosiva foi pouco intensa quando se empregou o ponto de orvalho de  $0^\circ\text{C}$ , a proporção de fase  $\delta$  neste revestimento foi menor, conforme observado nos resultados de DRX (figura 5.47);
- Além disso, em função de menor ocorrência oxidação seletiva externa nesta condição de ponto de orvalho, a superfície do aço DP800 encontra-se mais limpa, o que pode acarretar maior reatividade do substrato metálico, dissolvendo mais Fe para o revestimento e, conseqüentemente, formando maior proporção de fase  $\Gamma$  (figura 5.47). Logo, devido à elevada fragilidade da fase  $\Gamma$  a ocorrência de *powdering* no revestimento GA é intensa, tornando a sua aderência inferior às dos demais revestimentos obtidos em outros pontos de orvalho.

Para os demais pontos de orvalho avaliados ( $-60^\circ\text{C}$ ,  $-45^\circ\text{C}$  e  $-30^\circ\text{C}$ ) a aderência ao substrato metálico foi similar à apresentada no ponto de orvalho de  $-15^\circ\text{C}$ . Neste caso, sugere-se que a presença de partículas alongadas formadas por sobreposição de várias partículas menores, distribuídas de forma dispersa na superfície do aço DP800 (principalmente naquele recozido com  $\text{PO} = -30^\circ\text{C}$ ) seja capaz de promover uma molhabilidade mais homogênea da superfície pelo Zn líquido. Dessa forma, apesar da maior quantidade de elementos de liga

oxidáveis na superfície do aço DP800 recozido sob pontos de orvalho mais secos, a distribuição destes óxidos favorece a galvanização, gerando menor quantidade de falhas e melhor aderência dos revestimentos GA produzidos nestas condições.

Finalmente, ressalta-se que o percentual de área com falhas e a perda de massa após embutimento apresentados pelos revestimentos aplicados no aço DP800 (figuras 5.49 e 5.52) foram bastante superiores aos apresentados pelos revestimentos aplicados no aço BH210 (figuras 5.23 e 5.26), o que já era esperado devido ao fato do aço DP800 ter um maior teor de elementos de liga oxidáveis.



## 6. CONCLUSÕES

Os resultados deste estudo permitiram concluir que o ponto de orvalho da atmosfera protetora dos fornos de recozimento contínuo é determinante para a quantidade, distribuição e tipo de óxidos formados na superfície dos aços BH210 e DP800 e, conseqüentemente, para a qualidade do revestimento GA aplicado nestes aços em termos de quantidade de defeitos e aderência ao substrato metálico.

- Em relação ao aço BH210:

- O revestimento GA aplicado após recozimento sob ponto de orvalho de  $-30^{\circ}\text{C}$  apresentou os melhores resultados em relação à ocorrência de falhas e aderência ao substrato metálico. Nesta condição, apesar da intensa oxidação externa de Mn, os óxidos formados ( $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) na superfície do aço BH210 possuem molhabilidade satisfatória pelo Zn líquido, o que garante boa qualidade ao revestimento GA aplicado.
- Em atmosferas mais secas ( $-60^{\circ}\text{C}$  e  $-45^{\circ}\text{C}$ ), a qualidade do revestimento GA é comprometida pela elevada ocorrência de oxidação externa de Mn, aliada ao fato de que os óxidos mistos formados nestas condições de ponto de orvalho ( $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  ou  $\text{MnSiO}_3$ ) apresentam baixa molhabilidade pelo Zn líquido. Sob o ponto de orvalho de  $-60^{\circ}\text{C}$  a formação de óxidos mistos foi ainda mais intensa, acarretando pior aderência do revestimento GA ao aço durante conformação mecânica.
- Sob atmosferas mais úmidas, com pontos de orvalho entre  $-15^{\circ}\text{C}$  e  $0^{\circ}\text{C}$ , apesar do menor nível de oxidação externa de Mn, também não foram produzidos revestimentos com boa qualidade devido à oxidação seletiva de P na superfície do aço formando óxido misto com Mn ( $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ ), que possui baixa molhabilidade pelo Zn líquido. Especificamente para o aço BH210 recozido sob o ponto de orvalho de  $0^{\circ}\text{C}$  houve formação de  $\text{SiO}_2$ , que também possui molhabilidade insatisfatória pelo Zn líquido, provocando deterioração ainda mais intensa do revestimento GA, inclusive baixa aderência ao substrato metálico durante conformação mecânica.

- O ponto de orvalho da atmosfera protetora influencia também a morfologia do revestimento GA. À medida que a atmosfera protetora do recozimento contínuo se torna mais seca, a predominância de oxidação externa no aço BH210 limita a difusão de Fe para a formação de fases Fe-Zn durante o tratamento térmico de *galvannealing*, produzindo revestimentos mais heterogêneos e com maior grau de refinamento dos cristais.

- Em relação ao aço DP800:

- Os pontos de orvalho entre  $-30^{\circ}\text{C}$  e  $-60^{\circ}\text{C}$  foram os mais indicados para o aço DP800, apesar da ocorrência de oxidação externa mais intensa e da formação de óxidos mistos, que possuem baixa molhabilidade pelo Zn líquido, na superfície deste aço. Para estas condições de atmosfera protetora a quantidade de falhas nos revestimentos GA foi bastante inferior às obtidas com atmosferas mais úmidas ( $-15^{\circ}\text{C}$  e  $0^{\circ}\text{C}$ ). Estes resultados se justificam pela ocorrência de oxidação seletiva de B e, principalmente, de P na superfície do aço recozido sob pontos de orvalho mais elevados.
- Quanto mais úmida a atmosfera protetora empregada, maior a tendência dos óxidos se distribuírem em aglomerados, preferencialmente nos contornos de grãos ferríticos. Esta distribuição favorece a ocorrência de falhas pontuais nos revestimentos GA obtidos. Sob atmosferas mais secas, apesar da quantidade superior de óxidos formados, a sua distribuição de forma mais dispersa na superfície do aço DP800 contribui para minimização de falhas pontuais nos revestimentos, por promover uma molhabilidade mais homogênea da superfície pelo Zn líquido.
- O aço DP800 recozido sob o ponto de orvalho de  $0^{\circ}\text{C}$  apresentou intensa oxidação preferencial nos contornos de grãos ferríticos. Uma vez que estes contornos de grãos não se encontravam tão disponíveis para a difusão de Zn durante o tratamento de *galvannealing*, a formação de *outbursts* foi menos intensa nesta condição, diminuindo a proporção de fase  $\delta$  no revestimento. Além disso, em função de menor ocorrência de oxidação externa nesta condição de ponto de orvalho, a superfície do aço DP800 encontra-se mais limpa, o que pode acarretar maior reatividade do substrato metálico, dissolvendo mais Fe para o revestimento e, conseqüentemente, formando maior proporção de fase  $\Gamma$ .

- Devido à elevada fragilidade da fase  $\Gamma$ , a aderência do revestimento GA obtido após recozimento do aço DP800 sob o ponto de orvalho de 0°C foi inferior à dos demais revestimentos obtidos. Os demais revestimentos aplicados neste aço apresentaram praticamente o mesmo grau de aderência ao substrato metálico.
- De maneira geral, a qualidade dos revestimentos GA aplicados no aço DP800 foi inferior à dos revestimentos no aço BH210, pois apresentaram maior percentual de área com falhas e, principalmente, pior aderência ao substrato metálico. Este resultado era esperado, uma vez que o aço DP800 possui maior teor de elementos de liga oxidáveis em sua composição química.

## 7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho, a molhabilidade pelo Zn líquido de óxidos/precipitados formados durante o recozimento contínuo dos aços BH210 e DP800 foi indiretamente determinada por meio de avaliação da qualidade do revestimento GA, obtido após galvanização a quente piloto. Sugere-se, em um próximo trabalho, avaliar a molhabilidade destes óxidos/precipitados empregando equipamento capaz de mensurar o ângulo de contato entre o Zn líquido e a superfície do aço recozido. Esta avaliação deverá ser feita sob atmosfera inerte, visando preservação da condição superficial do aço recozido durante o aquecimento do sistema para fusão do Zn metálico, e pode ser realizada em microscópio de aquecimento com atmosfera controlada.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMSON, A. W. *Physical Chemistry of Surfaces*. Chapters 10 e 13, 4<sup>th</sup> edition, Wiley, New York, 1982.

ALLEGRA, L.; HART, R.G.; TOWNSEND, H. E. *Intergranular Zinc Embrittlement and Its Inhibition by Phosphorus in 55 Pct Al-Zn-Coated Sheet Steel*. Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 14A, 1983, pp. 401.

ANGERMAYER, J. *et al. Identification on Fe-Zn Phases on Galvannealed Steel Sheets by low Incident Angle X-ray Diffraction in Combination with Electrochemical Preparation*. Z. Metallkd., vol. 84, n.10, PP. 716-720, 1993.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E112-96: *Standard Test Methods for Determining Average Grain Size*. 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E1245-03: *Standard Practice for Determining the Inclusion or Second-Phase Constituent Content of Metals by Automatic Image Analysis*. 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM A370-97: *Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products*. 2009.

BARBOSA, A. H. A. *et al. Avaliação do Efeito das Condições Superficiais do Substrato na Qualidade do Revestimento Galvanizado a Quente – RPPR4424*. Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas, Ipatinga, 2006.

BARBOSA, A. H. A. *Influência das Condições de Tratamento Térmico de “Galvannealing” na Qualidade do Revestimento Galvanizado a Quente GA formado sobre Aços de Alta Resistência Contendo P e B – Tese de doutorado*. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

BÉLISLE, S.; LEZON, V.; GAGNÉ, M. *Journal Phase Equilibria*, Vol. 12, 1991, pp. 259.

BELLHOUSE, E. M., MERTENS, A. I. M., MCDERMID, J. R. *Development of the Surface Structure of TRIP Steels Prior to Hot-dip Galvanizing*. Mater. Sci. Eng. A 463, Issues 1-2, Vol. 15, 2007, pp. 147.

BESSEYRIAS, A. *et al. Electrochemical Behaviour of Zinc-Iron Intermetallic Compounds in a Aqueous Solution Containing NaCl and ZnSO<sub>4</sub>*. Corrosion Science, Vol. 39, 1997.

BLAKELY, J. M., SHELTON, J. C. *Equilibrium Adsorption and Segregation*. Surface Physics of Materials, Vol. I, Ed. J. M. Blakely (Academic Press), 1975.

BLECK, W., BESTE, D., STAUDTE, J. *Surface Conditioning of High Strength Steels by Gas-metal Reactions Prior to Hot Dip Galvanizing*. Galvatech'04, 2004, pp. 349.

BLUMENAU, M.; NORDEN, M.; FRIEDEL, F.; PETERS, K. *Reactive Wetting During Hot-dip Galvanizing of High Manganese Alloyed Steel*. Surface & Coatings Technology, Vol. 205, 2011, pp. 3319-3327.

BODE, R., MEURER, M., SCHAUMANN, T. W., WARNECKE W. *Selection and Use of Coated Advanced High Strength Steels for Automotive Applications*. Galvatech'04, 2004, pp. 107.

BORDIGNON, L.; CRAHAY, J. *Dynamic Effects in Galvanising of High Strength Steels*. Galvatech'01, Junho 2001, Bruxelas, Bélgica, pp. 573.

BOUÇAS, C. H. S.; GUIMARÃES, J. P.; BARBOSA, A. H. A. *Estudo de Técnicas para Caracterização de Aços HDG – RPVQ4423*. Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas, Ipatinga, 2007.

CASSIE, A.B.D. *Contact Angles*. Discuss. Faraday Soc., Vol. 3, pp.11, 1948.

CULLITY, B. D. *Elements of X-ray diffraction*. Addison Wesley Publishing Co. New York, 2 ed., pp. 555, 1978.

CVIJOVIĆ, I.; PAREZANOVIĆ, I.; SPIEGEL, M. *Influence of H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> Atmosphere Composition and Annealing Duration on the Selective Surface Oxidation of Low-carbon Steels*. Corrosion Science, Vol. 48, 2006, pp. 980-993.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. *Microscopia Eletrônica de Varredura Aplicações e Preparação de Amostras*. Ed. EDIPUCRS, Porto Alegre, 2007.

DOUGLASS, D. L., *A Critique of Internal Oxidation in Alloys During the Post-Wagner Era*. Oxidation of Metals, vol. 44, n° ½, 1995, pp. 81.

DRILLET, P. *et al. Selective Oxidation of IF-Ti Stabilized Steels During Recrystallization Annealing and Steel/Zn Reactivity*. Galvatech 2001, Junho, Bruxelas, Bélgica, pp. 195-202.

DRILLET, P., ZERMOUT, Z., BOULEAU, D., MATAIGNE, J., CLAESSENS, S. *Selective Oxidation of High Si, Mn and Al Steel Grade During Recrystallization Annealing and Steel/Zn Reactivity*. Galvatech'04, 2004, pp. 1123.

DUBOIS, M., GOODWIN, F. E. *Proceedings of the Zn-based Steel Coating Systems: Production and Performance*. The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, USA, 1998, pp. 39-50.

EBRILL, N.; DURANDET, Y.; STREZOV, L. *Influence of Substrate Oxidation on Dynamic Wetting, Interfacial Resistance and Surface Appearance of Hot-dip Coatings*. Galvatech 2001, Junho, Bruxelas, Bélgica, pp. 329.

ELLINGHAM, H. J. T. *Journal of the Society of Chemical Industry*, Vol. 63, 1944, London, pp. 125.

EYNDE, X.V.; SERVAIS, J.P.; LAMBERIGTS, M. *Investigation into the Surface Selective Oxidation of Dual-phase Steels by XPS, SAM and SIMS*. Surface and Interface Analysis, Vol. 35, 2003, pp. 1004-1014.

*Final Report: A Mechanistic Study of Wetting and Dewetting During Hot Dip Galvanizing of High Strength Steels*. Contract No. 7210-PR322, ECSC, 2005.

GELLINGS, P.J. *et al.* *Synthesis and Characterization of Homogeneous Intermetallic Fe-Zn Compounds*. Z, Metallkde, pp. 70-75, 1980.

GIORGI, M. L., GUILLOT, J. B. OLLIVIER, A., GOODWIN, F. *Selective Oxidation of Ferritic Steels*. Galvatech'07, 2007, pp. 409.

GOBBO, L. A. *Aplicação da Difração de Raios X e Método de Rietveld no Estudo de Cimento Portland – Tese de doutorado*. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

GONG, Y. F., KIM, H. S., DE COOMAN, B. C. *Internal Oxidation During Intercritical Annealing of CMnSi TRIP Steel*. ISIJ International, Vol. 49, N° 4, 2009, pp. 557-563.

GRABKE, H. J. *Adsorption, Segregation and Reactions of Non-metal Atoms on Iron Surfaces*. Mater. Sci. Eng., Vol. 42, p. 91, 1980.

GRABKE, H.J.; LEROY, V.; VIEFAUS, H. *Segregation on the Surface of Steels in Heat Treatment and Oxidation*. ISIJ International, Vol. 35, n° 2, pp. 95-113, 1995.

GRABKE, H. J., TAUBER, G., VIEFHAUS, H. *Equilibrium Surface Segregation of Carbon on Iron (100) Faces*. Scr. Metall., Vol. 9, p. 1181, 1975.

GRABKE, H. J., PAULITSCHKE, W., TAUBER, G., VIEFHAUS, H. *Equilibrium Surface Segregation of Dissolved Nonmetal Atoms on Iron (100) Faces*. Surf. Sci., Vol. 63, p. 377, 1977.

GUIMARÃES, J.P.; BARBOSA, A.H.A.; MIRANDA, J.S. *Efeito do Ponto de Orvalho das Atmosferas dos Fornos da CGL sobre a Qualidade do Revestimento GA – RAMR7656*. Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas, Ipatinga, 2009.

GUTTMANN, M. *Diffusive Phase Transformation in Hot Dip Galvanizing*. Materials Science Forum, vols 155-156, pp. 527-548, 1994.



GUTTMANN, M., LEPRETRE, Y., AUBRY, A., ROCH, M. J., MOREAU, T., DRILLET, P., MATAIGNE, J., BAUDIN, H. *Mechanism of the Galvanizing Reactions - Influence of Ti and P Contents in Steel and of its Surface Microstructure After Annealing*. Galvatech'95, 1995, pp. 295-307.

HERTVELDT, I.; DE COOMAN, B.C.; CLAESSENS, S. *Influence of Annealing Conditions on the Galvanizability and Galvannealing Properties of TiNb Interstitial-Free Steels, Strengthened with Phosphorous and Manganese*. Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 31A, 2000, pp. 1225-1232.

HISAMATSU, Y. *Science and Technology of Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet*. Galvatech 1989 Conference Proceedings, ISIJ, Tóquio, 1989, pp. 3.

HORSTMANN, D. *Reaction Between Iron and Molten Zinc*. Zinc Development Assoc., Londres, 1978.

HUIN, D.; FLAUDER, P.; LEBLOND, J. B. *Numerical simulation of internal oxidation of steels during annealing treatments*. Oxid. Met. 64, 2005, pp. 131.

JENKINS, R. *Modern Powder Diffraction*. Mineralogical Society of America, Washington, D.C., Cap. 2, pp.19-43, 1989 (Reviews in Mineralogy, v. 20).

KATO, C. *et al. Influence of Phase Composition on Formability of Galvannealed Steel Sheet*. The Physical Metallurgy of Zinc Coated Steel, ed. The Minerals, Metals & Materials Society, pp. 241-249, 1993.

KAYE, M. H., THOMPSON, W. T., MCDERMID, J. R. *Proceedings of the Materials Science and Technology 2005 Conference - Developments in Sheet Products for Automotive Applications*. Association for Iron and Steel Technology, USA, 2005, pp. 199–210.

KHONDKER, R., MERTENS, A., MCDERMID, J. R. *Effect of Annealing Atmosphere on the Galvanizing Behavior of a Dual Phase Steel*. Materials Science and Engineering A. Vol. 463, 2007, pp. 157.

KOESVELD, W.; LAMBERIGTS, M.; Van der HEIDEN, A.; BORDIGNON, L. *Coating microstructure assessment and control for advanced product properties of galvanized IF steels*. Galvatech'95, ISS, pp.343-355, Chicago, USA, 1995.

KOGA, H.; UCHIYAMA, Y.; AKI, T. *Transactions JIM*, vol. 20, pp. 290, 1979.

LAMBERIGTS, M.; SERVAIS, J.P. Use of XPS to Investigate Surface Problems in ULC Deep Drawing Steels. *Applied Surface Science*, Vols. 144-145, 1999, pp. 334-338.

LEBORGNE, C.B.; HERMANN, J.; DUBREUIL, B.; BRAULT, P.; DEGIORGI, M.L.; LEGGIERI, G.; LUCHES, A.; MARTINO, M.; PERRONE, A.; MIHAILESCU, I.N.; URSU, I.; BLONDIAUX, G.; DEBRUN, J.L.; ESTRADE, H.; ROUSSEAU, B. *Direct Carbide Formation of Titanium as a Result of Multipulse UV-laser Irradiation of Titanium Samples in an Ambient Methane Gas*. *Applied Surface Science*, Vol. 54, 1992, pp. 349-352.

LEPRÊTRE, Y., MATAIGNE, J. M. *A New Interpretation of the Sandelin Effect*. Zinc-Based Steel Coating Systems: Production and Performance. USA. 1998, pp. 303-312.

LIU, H.; HE, Y.; SWAMINATHAN, S.; ROHWERDER, M.; LI, L. *Effect of Dew Point on the Surface Selective Oxidation and Subsurface Microstructure of TRIP-aided Steel*. *Surface & Coatings Technology*, Vol. 206, 2011, pp. 1237-1243.

LOWENBERG, B.F.; CALLEN, B.W.; DAVIES, J.E.; SODHI, R.N.S.; LUGOWSKI S. *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol. 29, 1995, pp. 279-290.

MARTINEZ, C.; CREMER, R.; LOISON, D.; SERVAIS, J.P. *In-situ Investigation on the Oxidation Behaviour of Low Alloyed Steel Annealed Under N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub> Protective Atmospheres*. *Steel Research*. Vol. 72, 2001, pp. 508-511.

MATAIGNE, J. M., LAMBERIGTS, M., LEROY, V. *Selective Oxidation of Cold-Rolled Steel During Recrystallisation Annealing*. Proc. Intern. Conf. on Developments in the Annealing of Sheet Steels, Warrendale, PA, TMS 1992, pp. 511.

MCDERMID, J.R.; BARIL, E.; THOMPSON, W.T. *Fe Solubility in the Zn-Al-Fe System for Use in Continuous Galvanizing and Galvannealing*. Galvatech 2004 Conference Proceedings, AIST, Warrendale, PA, 2004, pp. 491.

MCDERMID, J.R.; THOMPSON, W.T. *Fe Solubility in the Zn-rich Corner of the Zn-Al-Fe System for Use in Continuous Galvanizing*. 44<sup>th</sup> MWSP Conference Proceedings, ISS, Warrendale, PA, 2002, pp. 805.

MCGUIRE, G.E.; SCHWEITZER, G.K.; CARLSON, T. A. *Core Electron Binding Energies in Some Group IIIA, VB, and VIB Compounds*. Inorganic Chemistry, Vol. 12, N° 10, 1973, pp. 2450-2453.

MINTZ, B. *Review on the Hot Dip Galvanizability of Low Si-TRIP and Dual Phase Steels with 590 MPa Strengths*. Galvatech'01, 2001, pp. 551.

MISHRA, R.; DUTTA, M. *Effect of Steel Composition on Iron Dissolution in Molten Zinc and Development of Fe-Zn Phases on Steel Surface*. ISIJ International, Vol. 47, n° 10, pp. 1504-1509, 2007.

NAKAMORI, Y.; SHIBUYA, A. *Effects of Galvannealing Conditions and Coating Weight on Powdering Resistance of Galvannealed Steel Sheet*. Corrosion-Resistant Automotive Sheet Steels, Chicago, Illinois, Vols. 24-30, pp. 139-148, 1988.

O'DELL, S.; CHARLES, J.; VLOT, M., RANDLE, V. *Modelling of Iron Dissolution During Hot Dip Galvanising of Strip Steel*. Materials Science Technology. 20, 2004, pp. 251.

OLEFJORD, I., LEIJON, W., JELVESTAN, U. *Selective Oxidation During Annealing of Steel Sheets in N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>*. Appl. Surf. Sci. Vol. 6, 1980, pp. 241.

OLLIVIER-LEDUC, A., GIORGI, M. L., BALLOY, D., GUILLOT, J. B. *Nucleation and Growth of Selective Oxide Particles on Ferritic Steels*. Accepted Manuscript – Corrosion Science, March 2010.

OLLIVIER-LEDUC, A., GIORGI, M. L., ZAÏDI, M., MAZELLIER, P., HAGHI-ASHTIANI, P., CLAVEL, M., GUILLOT, J. B. *Characterization by Electron Diffraction of Oxide Particles Formed During Annealing*. Galvatech'07, 2007, pp. 421.

ONYRIUKA, E.C. *Aluminum, Titanium Boride and Nitride Films Sputter-Deposited from Multicomponent Alloy Targets Studied by XPS*. Applied Spectroscopy, Vol. 47, N° 1, 1993, pp. 35-37.

PAREZANOVIĆ, I. *Selective Oxidation and Segregation in Commercial Steels and Model Alloys (Tools for improving the Surface Wettability by liquid Zn during Hot Dip Galvanizing) – Doctoral Thesis*. Aachen, 2005.

PAREZANOVIĆ, I.; SPIEGEL, M. *Influence of Dew Point on the Selective Oxidation during Annealing of Cold Rolled DP and Ti-IF Steels*. The Journal of Corrosion Science and Engineering – Conference Corrosion Science in the 21<sup>st</sup> Century, Vol. 6, paper H032, Julho 2003.

PAREZANOVIĆ, I.; SPIEGEL, M. *Selective Oxidation and Surface Segregation in High Strength Steels during Short Term Annealing in H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> – Influence of B on Surface Chemistry*. Steel Research International, Vol. 76, n° 11, 2005, pp. 832-839.

SHASTRY, C. R.; ROTOLE, J. A.; KAISER, T. W. *Characterization of Selective Oxidation of Alloying Elements and Advanced High Strength Steel from Theoretical and Experimental Viewpoints*. Galvatech'07, 2007, pp. 403-408.

SPIEGEL, M.; PAREZANOVIĆ, I. *Selective Oxidation and Segregation During Annealing of Steels at Low Oxygen Partial Pressures*. Materials at High Temperatures, Vol. 22, 2005, pp. 343-349.

STOTT, F. H., WOOD, G. C., WHITTLE, D. P., BASTOW, B. D., SHIDA, Y. *The Transport of Oxygen to the Advancing Internal Oxide Front During Internal Oxidation of Nickel-base Alloys at High Temperature*. Solid State Ionics 12, 1984, pp. 365.

STROHMEIER, B.R.; ROTOLE, J.A.; SHERWOOD, P.M.A. *Gamma-Alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) by XPS*. Surface Science Spectra, Vol. 5, 1998, pp.18-24.

SWAMINATHAN, S. *Selective Surface Oxidation and Segregation upon Short Term Annealing of Model Alloys and Industrial Steel Grades*. Dissertation. Bochum, 2007.

SWAMINATHAN, S.; KOLL, T.; POHL, M.; SPIEGEL, M. *Hot-dip Galvanizing Simulation of Model Alloys and Industrial Steel Grades: Correlation Between Surface Chemistry and Wettability*. Galvatech'07, pp. 460.

SWAMINATHAN, S.; SPIEGEL, M. *Thermodynamic and Kinetic Aspects on the Selective Oxidation of Binary, Ternary and Quaternary Model Alloys*. Applied Surface Science, Vol. 253, 2007, pp. 4607-4619.

TANG, N. Y. *Zinc Based Coating Systems: Metallurgy and Performance*. Conference Proceedings, TMS, Warrendale, PA, 1998.

TMMOB – Makina Mühendisleri Odası. Disponível em: <[www.mmo.org.tr](http://www.mmo.org.tr)>. Acesso em: 17 julho 2010.

WAGNER, C., *Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs*. Z. Phys. Chem. B 21, 1933, pp. 25.

WAGNER, C.D.; RIGGS, W.M.; DAVIS, L.E.; MOULDER, J.F.; MULLENBERG, G.E. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Published by Perkin-Elmer Corp., 1979, Eden Prairie, MN, USA.

WAGNER, C., *Reaktionstypen bei der Oxydation von Legierungen*, Ber.Bunsenges. Phys. Chem. 63, 1959, pp. 772.

WENZEL, R. N. *Surface Roughness and Contact Angle*. J. Phys. Colloid Chem. Vol. 53, 1949, pp. 1466.

WORLD AUTO STEEL – Automotive Group of International Iron and Steel Institute. *Automotive Steel Definitions*. Disponível em: <[www.ulsab.com](http://www.ulsab.com)>. Acesso em: 22/02/2011.