

DESENVOLVIMENTO DE AÇO ULTRA BAIXO C (UBC) COM REVESTIMENTO Zn-Fe, CLASSE BH 180, QUALIDADE PEÇA EXPOSTA PARA A INDÚSTRIA AUTOMOTIVA¹

Augusto César Lacerda de Oliveira²

José Eduardo Ribeiro de Carvalho²

Fabiano Augusto Vallim Fonseca²

Marcelo Pereira de Oliveira³

Almir Maia Pereira³

Resumo

A utilização do aço nas carrocerias dos automóveis sofreu alteração significativa ao longo dos anos. Aços de baixa resistência e elevada espessura foram substituídos por aqueles de elevada resistência e baixa espessura. Para as partes expostas, como é o caso de portas e capôs, a redução de espessura com aumento de resistência também foi requerida. Os aços endurecíveis por cozimento ou *Bake Hardenable (BH)* aliam grande capacidade de conformação com elevada resistência mecânica, após a cura da pintura. Neste trabalho, o desenvolvimento do aço UBC-BH com revestimento Zn-Fe será detalhado e, será, ainda, demonstrado que a sua composição química pode afetar a qualidade estética do revestimento e, desta forma, os seus produtores devem definir, cuidadosamente, os seus projetos de liga a fim de garantir a perfeita utilização do revestimento Zn-Fe em peças expostas na Indústria Automotiva.

Palavras-chave: 180 BH; Defeito superficial; Oxidação seletiva.

DEVELOPMENT OF Zn-Fe COATED ULTRA LOW CARBON (ULC) STEEL SHEETS, 180 BH GRADE, FOR EXPOSED PARTS IN AUTOMOTIVE INDUSTRY

Abstract

The utilization of steel in modern cars in body structures and closures has changed significantly during many years. The heavy gage low strength steels were substituted by the light gage high strength steels. Specifically to the exposed parts, the thickness reduction and an increase on the mechanical properties was also required. The Ultra Low Carbon Bake Hardenable Steels (ULC-BH) combine high formability and high strength of the final part, achieved after the paint cure. In this work, the Zn-Fe coating of the ULC-BH steels will be depicted and its surface quality will be focused. In addition, it will be demonstrated that the ULC-BH steel chemical composition affects deeply the aesthetic surface quality of the Zn-Fe coating and, therefore, the Steelmakers should keep its chemical composition carefully controlled, in order to assure the aesthetic surface quality required to the exposed parts.

Key words: 180 BH; Surface defect; Selective oxidation.

¹ *Contribuição técnica ao 46º Seminário de Laminação – Processos e Produtos Laminados e Revestidos, 27 a 30 de outubro de 2009, Santos, SP.*

² *Centro de Pesquisas da CSN, Companhia Siderúrgica Nacional, Rua 4, nº 33, Bairro Conforto, Volta Redonda, RJ.*

³ *GalvaSud S.A. Empresa CSN. Avenida Renato Monteiro, 7777, Pólo UrboAgroIndustrial, Porto Real.*

1 INTRODUÇÃO

A carroceria de um automóvel moderno com produção em larga escala é projetada e executada com a combinação de inúmeras qualidades de aço. A escolha pela montadora por uma determinada especificação é função dos requisitos que a parte deverá suportar ao longo de toda a vida útil do automóvel. O critério de seleção dos aços para a carroceria passa pela compreensão de seus requisitos de projeto. A carroceria pode ser dividida em partes estrutural e móvel, exposta ou fechamentos. No que concerne à parte estrutural, requisitos como propriedades mecânicas, soldabilidade, resistência à corrosão, pintabilidade, compatibilidade com outros materiais e absorção energética em eventos de impacto são predominantes. Para as partes móveis (e.g., porta ou capô), além dos requisitos de propriedades mecânicas, a qualidade de superfície deve ser tal que assegure a ausência de qualquer heterogeneidade que comprometa a estética do veículo.⁽¹⁾ A Figura 1a mostra a estrutura da carroceria de um automóvel moderno. A Figura 1b, por sua vez, mostra o mesmo veículo com as partes móveis ou fechamentos, em destaque.



Figura 1 – Projeto da carroceria de um automóvel moderno. Em (a), a estrutura é mostrada e, em (b), os fechamentos podem ser observados.⁽²⁾

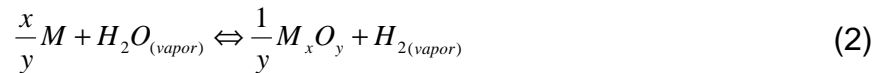
Para as peças de fechamento, a fase de seleção dos materiais será descrita. Para o painel da porta, por exemplo, deve-se considerar variáveis como estética superficial, soldabilidade, compatibilidade com a estrutura, segurança, conformabilidade, disponibilidade e custo.^(1,2) Adicionalmente, tornando a seleção mais complexa, deve-se buscar a redução da massa da porta sem alterar as demais variáveis. A redução de peso é uma fase de extrema importância para o projeto da carroceria, uma vez que o peso total do veículo é diretamente proporcional ao consumo de combustível. Carrocerias pesadas, além de promoverem o aumento do consumo de combustível, não são competitivas nos mercados onde os recursos não renováveis são escassos. A redução do consumo de combustível pode ser realizada de quatro formas, a saber: Redução da massa das peças, melhor projeto do motor, uso de combustíveis mais eficientes ou, ainda, otimização do projeto aerodinâmico.⁽²⁾ Para a análise deste trabalho, somente a redução de massa será considerada. Esta variável é descrita pela Equação 1,

$$m = v \cdot \rho \quad (1)$$

onde, m é a massa da parte, v é o seu volume e ρ a densidade. De acordo com a Equação 1, pode-se reduzir a massa pela utilização de materiais de baixa densidade, como é o caso do Al, Mg, Ti, polímeros e, até mesmo, vidro. Entretanto, para a produção em larga escala, no que se refere à soldabilidade, segurança,

resistência à corrosão, disponibilidade, custo, pintabilidade e, mesmo, compatibilidade aos demais materiais da carroceria, o aço é a melhor escolha, independente de sua densidade. Desta maneira, com a densidade constante, a variável volume deve ser minimizada. Como o volume é descrito pela área *versus* a espessura, pode-se então atuar nestas duas variáveis. Para a redução da área, contudo, deve-se alterar o projeto de toda a carroceria, aumentando o custo do projeto. Conseqüentemente, a variável final e única que poderá ser reduzida é a espessura. Entretanto, a redução de espessura deve ser tal que a resistência à indentação e a resistência à flambagem sejam mantidas. A resistência à indentação é a medida que descreve a resistência do painel externo às batidas de pedra ou pequenas batidas pontuais no painel. Para a resistência à flambagem, pode-se correlacionar esta medida como o encostar de uma pessoa na parte externa da porta. A resistência à flambagem da porta depende unicamente do seu projeto geométrico, ou seja, está ligada somente à curvatura do painel. Por outro lado, a energia para a indentação é diretamente proporcional ao limite de escoamento do aço⁽²⁾. Assim, o aumento de resistência do aço é extremamente favorável à resistência à indentação. Conseqüentemente, portas que utilizam aços de mais alta resistência e menor espessura podem se comportar tão bem em serviço quanto portas produzidas com aço de baixa resistência e elevada espessura, como aquelas produzidas no passado.^(1,2)

Para o aço, o aumento da resistência mecânica conduz à redução de sua capacidade de conformação. Devido a isto, como as partes de fechamento requerem operações de estampagem profunda, os materiais endurecíveis por cozimento, mais especificamente os aços Ultra baixo C *Bake Hardenable* (UBC-BH), foram desenvolvidos. Nestes materiais, o limite de escoamento na condição de recém produzido é baixo e, após a estampagem e posterior pintura, exhibe aumento considerável, tornando a parte de espessura fina adequada ao uso. A razão do aumento do limite de escoamento pode ser atribuída a dois mecanismos, a saber: Encruamento e efeito do cozimento. Para o encruamento, a resposta do aço está diretamente relacionada à maior densidade de discordâncias, geradas no processo de conformação da parte. Por outro lado, o efeito do cozimento, mensurado pelo índice de BH, é função do processo de conformação, mas, também, principalmente, da composição química e do processamento do aço na usina. Desta forma, com a utilização dos aços UBC-BH, pode-se estampar facilmente o painel, devido ao baixo limite de escoamento, e, ainda, garantir com o aumento de resistência posterior e o atendimento ao requisito de indentação. O conceito de liga dos aços UBC-BH no que concerne ao critério de estabilização, processamento e estabilidade dos precipitados para o cálculo estequiométrico foi realizado também por Oliveira *et al.*,⁽³⁾ que ainda introduziram o conceito da Precipitação Seletiva. Neste trabalho, foco será dado ao efeito da composição química dos aços UBC-BH quanto ao aspecto superficial do revestimento Zn-Fe. Os painéis externos requerem que a superfície da chapa de aço seja isenta de qualquer defeito superficial, entretanto, os materiais UBC-BH revestidos com a liga Zn-Fe podem exibir defeitos superficiais que, mesmo após a pintura na montadora, ainda podem ser observados ao olho desarmado, desabilitando o painel para o uso exposto. O referido defeito é conhecido como *White Strip Defect* ou, mesmo, *Titanium White Strip Defect*.⁽⁴⁾ A superfície dos revestimentos Zn-Fe pode ser extremamente afetada pela condição superficial do aço UBC-BH recozido sob atmosfera H₂-N₂, efeito este conhecido como Oxidação Seletiva e minuciosamente detalhado por Oliveira.⁽⁵⁾ A Oxidação Seletiva pode ser descrita pela Equação 2,



onde, neste caso, M é o metal em solução no aço, $H_2O_{(vapor)}$ é a quantidade de vapor de água na atmosfera de recozimento e $H_{2(vapor)}$ é a quantidade de hidrogênio no forno de galvanização ou recozimento contínuo.⁽⁶⁾ Para a análise da Oxidação Seletiva dos aços UBC-BH, parcialmente estabilizados com Ti ou Nb, pode-se tomar como referência preliminar os resultados obtidos para os aços *Interstitial Free* (IF), estabilizados ao Ti ou Ti-Nb. Felii e Pérez-Reventa^(7,8) demonstraram que a composição química do aços IF de alta resistência, incluindo também o tipo de estabilização dos elementos intersticiais, afeta diretamente a Oxidação Seletiva. Os autores analisaram aços IF estabilizados ao Ti, Nb e, ainda, estabilizados com Ti com a adição de P. A Figura 2a mostra a quantidade oxidada em função da composição química, ponto de orvalho e tipo de estabilização.

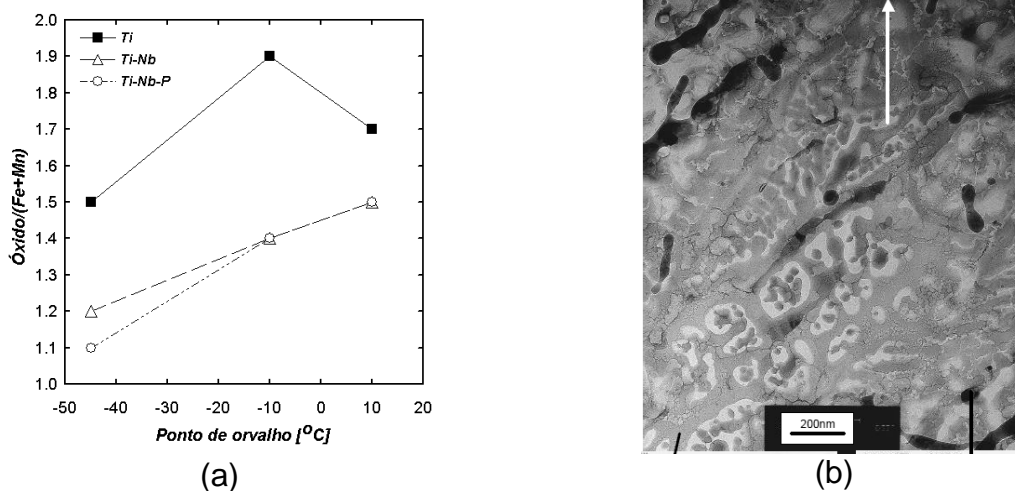


Figura 2 – Efeito do ponto de orvalho sobre a Oxidação Superficial. Em (a), observa-se o efeito da estabilização e ponto de orvalho^(7,8) e, em (b), observa-se o aspecto superficial de um aço UBC com 1,3% Si, recozido sob atmosfera H_2-N_2 .⁽⁹⁾

Ainda de acordo com a Figura 2a, observa-se claramente que a estabilização pelo Ti conduz à maior oxidação superficial.⁽⁷⁾ Para o aço estabilizado ao Ti e pontos de orvalho acima de -10°C , ocorreu a oxidação interna, o que reduziu o valor da oxidação externa. Ainda, para pontos de orvalho menores que -10°C , observou-se que a liga Ti-Nb-P exibiu menor oxidação em relação à liga Ti-Nb, ratificando que o P pode somente ser encontrado sob a forma de P elementar ou precipitado sob a forma de $Fe_3(PO_4)_2$.⁽⁷⁾ Ratificando o fato de que a maior Oxidação Seletiva conduziu à maior formação de defeitos estéticos sobre o revestimento Zn-Fe, Hong e Paik⁽⁹⁾ mostraram que para aços IF de alta resistência, estabilizados com Ti ou Ti-Nb, recozidos sob atmosfera N_2-15H_2 , com ponto de orvalho de -35°C e temperatura de 850°C , o aumento da quantidade de solução sólida conduziu também ao aumento da fração de defeitos superficiais sobre o revestimento Zn-Fe, concordando com a Equação 2. Finalmente, a Figura 2b mostra o aspecto superficial de um aço UBC com adição de Si recém recozido sob atmosfera H_2-N_2 , onde observa-se a superfície completamente tomada por óxidos de silício e óxidos complexos de silício e manganês.⁽¹⁰⁾

No presente trabalho, o projeto de um aço UBC-BH possuindo revestimento Zn-Fe, destinado à aplicação em parte móvel exposta, será completamente detalhado, onde foco será dado a sua qualidade superficial. Para a realização do

projeto do aço, no entanto, um segundo aço UBC-BH, apresentando defeitos estéticos superficiais, foi utilizado como ponto de partida.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Para o aço UBC-BH exibindo defeitos superficiais sob a forma de manchas claras e escuras, foram realizados os seguintes procedimentos experimentais. Para a caracterização dos defeitos superficiais nos revestimentos Zn-Fe, foram realizadas análises superficiais por meio de espectrometria Auger, Fotoeletrônica de raios-X (XPS) e análises topográficas com o auxílio de Microscopia de Força Atômica. Para auxiliar o projeto de desenvolvimento do novo aço UBC-BH, foram ainda realizadas simulações termodinâmicas, com o emprego do *ThermoCalc*, do recozimento contínuo de dois aços, o primeiro UBC-Ti e o segundo IF-Ti-Nb, apresentando e não o defeito estético superficial, respectivamente. Para estas simulações, a estabilidade de óxidos na atmosfera N_2-H_2 foi utilizada como parâmetro para inferir a maior ou menor propensão ao aparecimento de manchas superficiais. Finalmente, após a análise crítica de todos os resultados, um novo aço UBC-BH foi proposto e, ainda, a sua viabilidade foi testada quanto à qualidade estética do revestimento Zn-Fe, por meio da produção industrial experimental.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análises de Superfície Via Espectrometria Auger e XPS

A análise do aço UBC-BH sem revestimento e apresentando manchas superficiais, tanto nas áreas claras e escuras, revelou que, primeiro, não existiam diferenças significativas entre as duas regiões, as quais eram discerníveis ao olho desarmado. Para ambas as regiões, foi somente possível detectar grande presença de oxigênio e ferro. Após estes resultados, foi possível concluir que as amostras recozidas e não revestidas foram completamente oxidadas pela atmosfera ambiente, invalidando qualquer conclusão plausível, corroborando com as afirmações e metodologia empregada por Olefjord, Leijon e Jelvestam.⁽⁶⁾ Ao contrário, para as amostras com o revestimento Zn-Fe, foi possível identificar uma diferença fundamental entre as regiões com e sem a presença de manchas. Para estas amostras, foi possível verificar a maior quantidade de oxigênio nas regiões com mancha, onde, ao contrário, nas regiões sem mancha, observou-se a menor concentração deste elemento. Estes fatos, apesar de corroborarem com as afirmações de Hong e Paik,⁽⁹⁾ ainda eram insuficientes para a identificação da causa fundamental da ocorrência do problema superficial exibido pelo revestimento Zn-Fe. A Figura 3 apresenta os espectros característicos de XPS das regiões com mancha, 3a, e sem mancha, 3b, após 70 min de desbaste. Apesar da similaridade visual dos mesmos, a quantificação realizada com o *software* CASA XPS mostrou que a região com mancha apresentava concentração de oxigênio, em média, 6,6% at. maior.

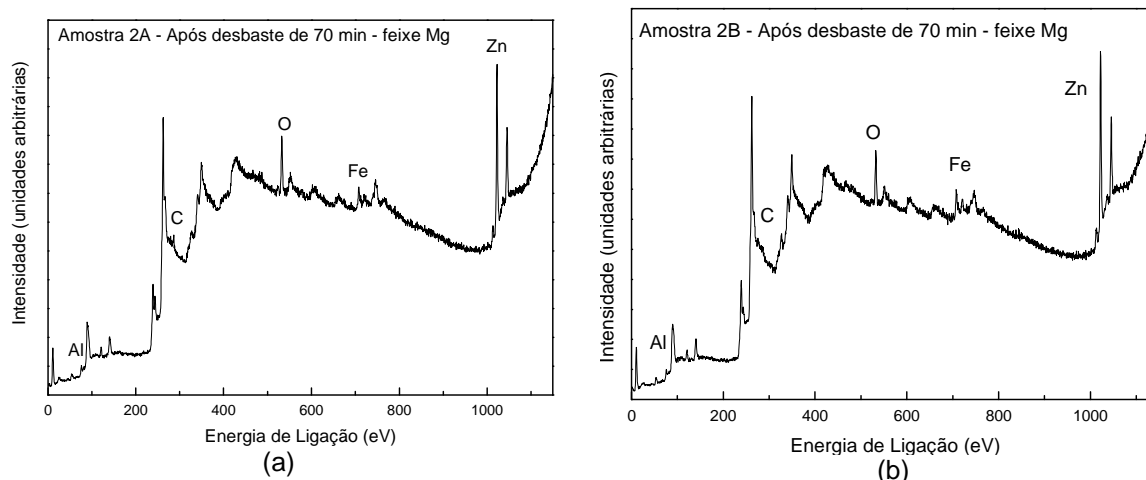


Figura 3 – Espectros de XPS da amostra com revestimento Zn-Fe às regiões (a) com defeito ou mancha escura e (b) sem defeito ou mancha clara.

3.2 Análises Via Microscopia de Força Atômica

Para as amostras sem revestimento Zn-Fe, foram observados grãos uniformes e esféricos, com diâmetro aproximado de 3 μm . Ainda para estas amostras, não foram identificadas diferenças de composição, inclusive entre as regiões clara e escura. Para ambas as amostras, devido à morfologia da superfície, a qual pode ser observada na Figura 4a, foi possível inferir a presença de óxidos distribuídos uniformemente, fato este que concordou com os resultados obtidos pelos espectros Auger, omitidos devido ao espaço, e XPS (Figura 3). Para as amostras revestidas, esta era composta de grãos heterogêneos e, ainda, platôs com baixa rugosidade. Para a região do platô, pode-se dizer que esta exibiu uma camada praticamente cristalina, concordando com a morfologia apresentada pelo revestimento Zn-Fe. Por outro lado, nas regiões compostas por grãos heterogêneos, foi possível inferir a presença de um contaminante ou, mesmo, a presença de uma segunda fase, conforme mostra a Figura 4b.

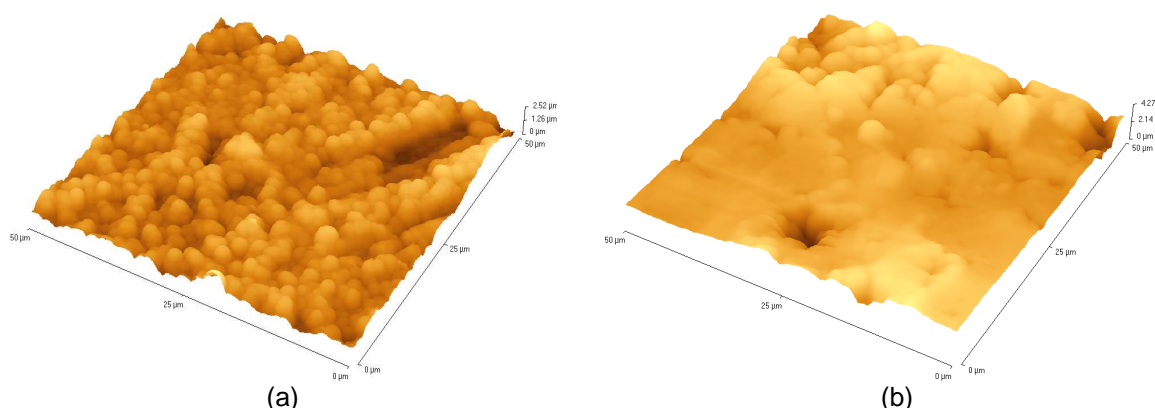


Figura 4 – Morfologias superficiais das amostras de aço UBC-BH (a) sem revestimento e (b) com revestimento Zn-Fe. As morfologias são dissimilares e, desta forma, concordam com os resultados obtidos pelos espectros Auger e XPS das mesmas superfícies.

3.3 Simulações Termodinâmicas

Para a realização das simulações termodinâmicas, duas composições químicas foram utilizadas. A primeira, consistindo de um aço UBC-BH parcialmente estabilizado ao Ti, o qual notadamente apresentava índices elevados de marcas

superficiais para o revestimento Zn-Fe, e a segunda, um aço IF Ti-Nb, o qual apresentava melhores resultados superficiais. Para a descrição do sistema termodinâmico, as composições químicas foram utilizadas como soluções multicomponentes e, ainda, as variáveis de estado foram definidas para representar as condições encontradas na zona de encharque do forno da linha de zincagem. Seguindo esta metodologia, foi adotada a temperatura de 800°C, ponto de orvalho de -30°C, composição do gás de 1,5% H₂ e 98,5% N₂ e pressão atmosférica de 101.325 Pa. Para a análise do resultado de estabilidade, foi mensurada a quantidade estável de óxidos, de qualquer composição química, complexos ou simples. A Figura 5a apresenta os resultados obtidos. Ainda, para o aço UBC-BH parcialmente estabilizado ao Ti, o efeito da variação do ponto de orvalho desde -10°C até -60°C foi avaliado sobre a estabilidade dos óxidos, conforme mostra a Figura 5b.

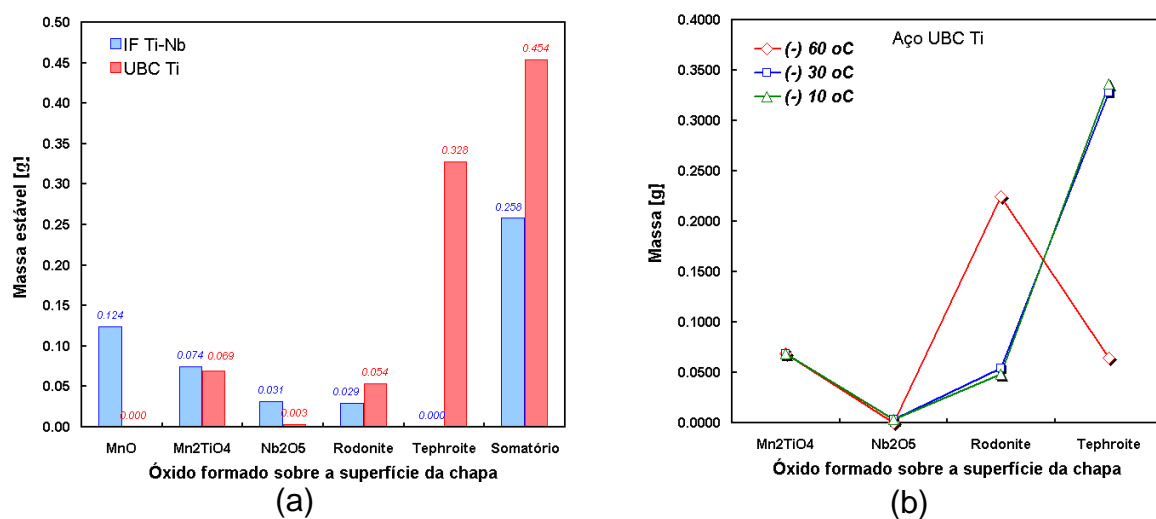


Figura 5 – Resultados das simulações termodinâmicas sobre (a) a estabilidade de óxidos simples e complexos em função da composição química e (b) efeito do ponto de orvalho sobre a estabilidade dos óxidos estáveis para o aço UBC-Ti.

Baseado nos resultados mostrados pela Figura 5a, observa-se que a maior estabilidade de óxidos para a composição química do aço UBC-BH-Ti pode ser correlacionada com a maior quantidade de defeitos presentes nos revestimentos Zn-Fe para estes substratos, uma vez que dados históricos da CSN demonstram o maior índice de defeitos nestes materiais, conforme citado anteriormente e corroborando, de forma definitiva, com os resultados reportados por Hong e Paik.⁽⁹⁾ Mais detalhadamente, a simulação termodinâmica foi capaz de demonstrar que, para o aço IF-Ti-Nb, os óxidos MnO, Mn₂TiO₄, Nb₂O₅ e Rodonite (MnSiO₃) tomaram parte do equilíbrio e, desta forma, conseqüentemente, estes podem ser encontrados após o recozimento sob atmosfera H₂-N₂. Por outro lado, para o aço UBC-Ti, podem ser encontrados os óxidos Mn₂TiO₄, Rodonite (MnSiO₃) e Tephroite (Mn₂SiO₄). Desta forma, observa-se que duas diferenças fundamentais entre as composições químicas dos aços IF-Ti-Nb e UBC-BH-Ti, quanto ao processo de oxidação sob atmosfera H₂-N₂, podem ser salientadas, a saber: Óxidos complexos de Si e Mn são estáveis no aço UBC-BH-Ti, uma vez que este possui em sua composição química os elementos Si e Mn para a adequação das propriedades mecânicas. Assim, devido a este fato, o aço UBC-BH-Ti apresenta quantidade estável total de óxidos aproximadamente duas vezes maior em relação ao aço IF-Ti-Nb, fato este que tem correlação direta com a sua qualidade superficial. Devido a estes fatos, uma maneira

de eliminar ou minimizar os efeitos deletérios da maior estabilidade dos óxidos no aço UBC-BH-Ti seria a redução ou eliminação da quantidade em solução sólida dos elementos Si e Mn, a princípio. Contudo, devido às restrições quanto ao desempenho mecânico do material, isto é, limites de escoamento e resistência, estas reduções ou eliminações devem ser cuidadosamente realizadas. De acordo com Oliveira⁽⁵⁾ e Swaminathan e Spiegel,⁽¹¹⁾ deve-se optar, primeiramente, pela eliminação completa do Si, uma vez que este elemento, devido à elevada estabilidade de seu óxido simples, SiO_2 , pode servir de base para a nucleação do óxido complexo de Mn, MnSiO_3 ou Mn_2SiO_4 , acelerando o processo de oxidação superficial para os óxidos complexos, impedindo a formação do óxido simples MnO e tornando este mais severo. Por outro lado, outro elemento que apresenta elevada estabilidade de seu óxido é o Ti,⁽⁴⁾ onde para ambos os aços analisados o óxido simples deste elemento foi substituído pelo óxido complexo Mn_2TiO_4 . Neste caso, a redução dos níveis de Ti, para ambos os aços analisados, não é permitida, uma vez que este elemento possui papel decisivo na estabilização dos elementos intersticiais C e N. Desta forma, devido a esta restrição, deve-se substituí-lo por outro elemento capaz de estabilizar o C e N, ou seja, o Nb. A bem da verdade, o Nb também poderá sofrer Oxidação Seletiva sob a atmosfera $\text{H}_2\text{-N}_2$, entretanto, ao contrário do Ti, somente o óxido simples Nb_2O_5 poderá ser formado. A condição ideal para a preparação superficial antes do revestimento metálico seria a ausência de qualquer óxido ou, mesmo, segregação de Gibbs, contudo, para a condição termodinâmica reinante no recozimento da galvanização, óxidos poderão ser precipitados na superfície da chapa ou elementos em seus estados fundamentais serão segregados. Conseqüentemente, faz-se necessário o entendimento da natureza de cada óxido depositado sobre a superfície para que os impactos no processo de galvanização sejam avaliados^(7,8). Por exemplo, molhabilidade do óxido, espessura, coeficientes de difusão no óxido, morfologia e, mais importante, cinética de precipitação. O conhecimento de todas estas características poderia assegurar aos produtores de chapas galvanizadas a perfeita compreensão do efeito de cada elemento em solução sólida no aço sobre a superfície recozida a ser galvanizada. Todavia, na ausência do conhecimento da maioria das variáveis citadas, deve-se buscar, a princípio, a redução da quantidade estável de óxidos superficiais, tanto pela redução da quantidade em solução sólida quanto pela eliminação de elementos potencialmente oxidantes, por exemplo, a substituição de Si e Mn por P. Outra variável importante a ser monitorada é o ponto de orvalho do forno, fator fundamental para o controle da Oxidação Seletiva, conforme mostra a Equação 2. Desta forma, pode-se evidenciar que para maiores pontos de orvalho, ou seja, para maiores ofertas de vapor de água, maior será a quantidade estável de óxidos e vice-versa. Por exemplo, para o aço UBC-BH-Ti, conforme mostra a Figura 5b, um aumento do ponto de orvalho foi capaz de alterar a estabilidade dos óxidos complexos compostos por Si e Mn, ou seja, o maior ponto de orvalho levou à maior estabilização de Rodonite (MnSiO_3) e menor estabilização de Tephroite (Mn_2SiO_4). A troca da estabilidade dos óxidos complexos, entretanto, pode ou não afetar a superfície do revestimento Zn-Fe, cabendo uma análise mais precisa e, inevitavelmente, experimental para a avaliação do efeito do aumento do ponto de orvalho. Ainda, observa-se também que a redução do ponto de orvalho, ou seja, redução da disponibilidade do vapor de água no forno, pode minimizar a quantidade estável de óxidos, entretanto, para processos industriais, pontos de orvalho de - 40°C, com a tecnologia atual dos fornos de recozimento, são considerados baixos. Por outro lado, conforme demonstraram Swaminathan e Spiegel⁽¹¹⁾ e ratificou

Oliveira,⁽⁵⁾ pontos de orvalho da ordem de -80°C, numa liga Fe-2Si, sob atmosfera 95N₂-5H₂ e temperatura de 800°C, foram responsáveis pela oxidação do silício em SiO₂. Desta forma, estes resultados ratificam que valores de ponto de orvalho extremamente baixos seriam necessários para que a Oxidação Seletiva dos elementos fosse, no máximo, reduzida.

3.4 Metodologia para a Melhoria da Estética Superficial do Revestimento Zn-Fe no Substrato UBC-BH

De posse da causa fundamental do problema para a ocorrência do defeito estético superficial, uma nova composição química foi proposta para que a qualidade superficial do revestimento Zn-Fe fosse otimizada. Primeiramente, a metodologia foi baseada na eliminação ou redução das soluções sólidas que favoreciam a ocorrência da Oxidação Seletiva. As Reações 3, 4 e 5 mostram a transformação dos óxidos simples em complexos,



onde, observa-se que algumas alternativas são factíveis para eliminação dos óxidos complexos. A eliminação do Mn da composição química é possível, entretanto, não factível para a maioria dos processos de aciaria, onde este elemento é sempre encontrado. Por outro lado, pode-se eliminar as adições de Si e Ti, o que impediria a formação dos óxidos complexos MnSiO₃, Mn₂SiO₄ e, ainda, Mn₂TiO₄. Ainda como contramedida favorável, pode-se reduzir a quantidade da solução sólida de Mn. Estas medidas para a otimização da qualidade superficial, entretanto, causam alguns problemas, a saber: A eliminação do Si e a redução do Mn deterioram a resistência mecânica do aço e, desta forma, ajustes devem ser realizados para balancear a perda de resistência. Adicionalmente, a eliminação do Ti no aço UBC-BH-Ti o inviabiliza para o atendimento à especificação BH 180 e, desta forma, a exemplo das soluções anteriores, ajustes devem ser realizados. Para contrabalançar a redução da resistência mecânica, deve-se optar pelo aumento da quantidade de Mn, o qual propiciará a formação de óxidos simples, ou, ainda, deve-se optar pela adição de P, único elemento que não se oxidará, sob óxido simples ou P₂O₅, na atmosfera H₂/N₂. Para corrigir a eliminação do Ti, outro elemento estabilizador dos elementos C e N deve ser adicionado, ou seja, neste caso, o Nb, o qual formará somente óxidos simples, conforme simulação termodinâmica apresentada na Figura 5a.

Finalmente, segundo a metodologia acima, uma nova composição química de aço para atendimento à especificação BH 180 foi proposta e a CSN produziu experimentalmente o novo aço para o atendimento da referida especificação e os resultados foram muito satisfatórios, uma vez que o defeito superficial foi completamente eliminado. As Figuras 6a e 6b mostram o aspecto superficial do revestimento Zn-Fe, antes e após o processo de otimização da composição química, onde se observa, claramente, a eliminação completa do defeito estético superficial.

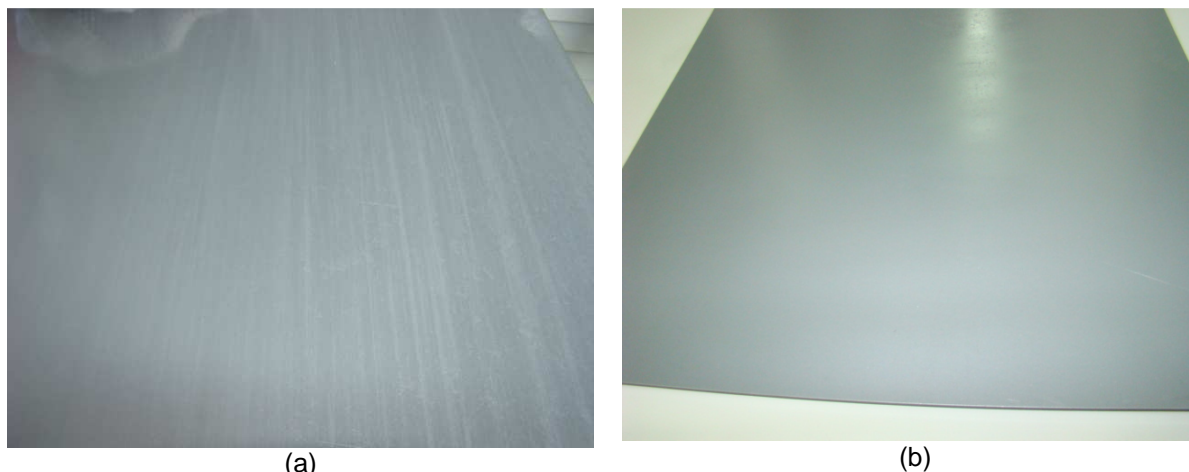


Figura 6 – Efeito da otimização da composição química do aço BH 180 sobre a estética superficial do revestimento Zn-Fe. Em (a), observa-se o aço UBC-BH-Ti e, em (b), observa-se o aço UBC-BH otimizado.

4 CONCLUSÕES

A partir das análises superficiais em amostras do revestimento Zn-Fe, com e sem a presença do defeito estético superficial, por meio de técnicas experimentais e termodinâmicas, foi possível concluir:

- 1 – O revestimento Zn-Fe pode ter a sua estética comprometida pela natureza química superficial da chapa de aço após recozimento sob atmosfera H_2-N_2 .
- 2 – A natureza química superficial da chapa recozida sob atmosfera H_2-N_2 é função direta da composição química do aço, a qual poderá experimentar, em função do elemento químico, Oxidação Seletiva ou Segregação de Gibbs.
- 3 – A Oxidação Seletiva e a Segregação de Gibbs são fenômenos intrínsecos ao processo de recozimento e, desta forma, estes devem ser considerados em todo o projeto do aço, principalmente para os aços UBC em função dos caminhos de alta difusividade livres de intersticiais.
- 4 – Para que a qualidade de superfície dos revestimentos Zn-Fe seja adequada à utilização em peças expostas, deve-se avaliar a maior ou menor propensão à ocorrência de Oxidação Seletiva sob a atmosfera H_2-N_2 .
- 5 – Apesar da impossibilidade termodinâmica da eliminação do fenômeno da Oxidação Seletiva, o revestimento Zn-Fe do aço UBC-BH pode ser obtido, pelo emprego de uma composição química otimizada, com grande sucesso para o atendimento do requisito de qualidade de peças expostas na Indústria Automotiva.

REFERÊNCIAS

- 1 The University of Liverpool - MATTER. Automotive: introduction. Disponível em: <<http://www.steeluniversity.org/content/html/eng/default.asp?catid=22&pageid=2081272206>>. Acesso em: 25 nov. 2008.
- 2 American Iron and Steel Institute (AISI). UltraLight Steel Auto Projects. Disponível em: <<http://www.autosteel.org/Content/NavigationMenu2/Automotive/TechnicalInformation/default.htm>>. Acesso em: 26 nov. 2008.
- 3 OLIVEIRA, A.C.L.; CARVALHO, J.E.R.; PEREIRA, A.M.; OLIVEIRA, M.P.; Moraes, J.J.. Otimização das Condições de Processo e da composição química do Material 180BH por meio de modelamento termodinâmico. Artigo apresentado no 45º Seminário de Laminação da ABM, 2008, Porto de Galinhas – PE.

- 4 Method of producing hot-dip galvanized steel sheet. United States patent number EP19910302369. Assigned by Kawasaki Steel Corporation.
- 5 OLIVEIRA, A.C.L.. Simulação termodinâmica do efeito dos elementos Mn, Si e Cr e Quantidade de vapor de água sobre a formação de óxidos em ferro puro nas condições do recozimento contínuo de Chapas. Segunda Qualificação de Doutorado. UFF-EEIMVR. Volta Redonda, 2008.
- 6 OLEFJORD, I.; LEIJON, W.; JELVESTAM, U.. Selective Surface oxidation during Annealing of steel sheets in H₂/N₂. Applications of Surface Science, Vol. 6,1980, pp. 241-255.
- 7 FELIU JR, S.; PÉREZ-REVENGA, M.L.. Correlation between the surface chemistry of annealed IF steels and the growth of a Galvanneal coating. Acta Materialia, Vol. 53, 2005, pp. 2857-2866.
- 8 FELIU JR, S.; PÉREZ-REVENGA, L.L.. Effect of Alloying Elements (Ti, Nb, Mn and P) and the Water Vapour content in the Annealing atmosphere on the surface composition of Interstitial Free-Steels at the Galvanizing temperature. Applied Surface Science, Vol. 229, 2004, pp. 112-123.
- 9 HONG, M. PAIK, D.. The effects of Additional elements on the surfaces of steel sheet substrates depend on the different states of annealing processes before Hot-Dip Galvanizing. Proceedings of the 6th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH' 04), 2004, Chicago, USA. Association for Iron & Steel Technology (AISI).
- 10 DRILLET, P.; ZERMOUT, Z.; BOULEAN, D.; MATAIGNE, J.; CLAESSENS, S.. Selective oxidation of High Si, Mn and Al steel grade during Recrystallization Annealing and steel/Zn reactivity. Proceedings of the 6th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH' 04), 2004, Chicago, USA. Association for Iron & Steel Technology (AISI).
- 11 SWAMINATHAN, S.; SPIEGEL, M.. Thermodynamic and Kinetic Aspects on the Selective Surface oxidation of binary, ternary and quaternary model alloys. Applied Surface Science, doi: 10.1016/j.apsusc.2006.10.031.