

AVALIAÇÃO TERMODINÂMICA DO EFEITO DAS ADIÇÕES DE Mn, Si E Cr EM FERRO SOBRE A FORMAÇÃO DE ÓXIDOS SUPERFICIAIS DURANTE O RECOZIMENTO SOB ATMOSFERA N₂-H₂¹

Augusto César Lacerda de Oliveira²

Flávio Ferreira³

Paulo Rangel Rios³

Resumo

O recozimento dos aços em atmosferas compostas pelos gases N₂ e H₂ permite a obtenção de uma superfície isenta de óxidos de ferro, contudo, podem ocorrer ainda outras reações de oxidação, reações de nitretação ou decarbonetação. Para os materiais galvanizados a quente, estes fenômenos deterioram a molhabilidade do zinco no ferro e causam problemas como pontos sem revestimento e estéticos. A alteração da composição química superficial é uma forte barreira tecnológica para o desenvolvimento dos aços galvanizados avançados de alta resistência, pois estes possuem grandes quantidades de elementos de liga em solução sólida. Neste trabalho, foram realizadas simulações termodinâmicas do recozimento de ligas de ferro, sem a presença de carbono, com adições sistemáticas de Mn, Si e Cr. As análises comparativas dos resultados obtidos com aqueles reportados na literatura por meio de técnica experimental (Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X – XPS) demonstraram que as simulações termodinâmicas são capazes de prever, com boa precisão, a natureza química da superfície das ligas de ferro recém recozidas. Desta forma, constitui ferramenta potencial para a otimização do projeto dos aços avançados galvanizados a quente.

Palavras-chave: Recozimento; Termodinâmica computacional.

THERMODYNAMIC ASSESSEMENT OF THE EFFECT OF Mn, Si AND Cr ADDITIONS IN PURE IRON ON THE SUPERFICIAL OXIDES FORMATION DURING THE ANNEALING UNDER N₂-H₂ ATMOSPHERES

Abstract

The annealing of steels under H₂/N₂ atmospheres allows the production of a surface absent of iron oxides; however, other reactions can take place like oxidation, decarburizing and nitritation. In respect of the hot dip galvanized materials, these phenomenons deteriorate the zinc wetability and are the major causes for the occurrence of bare spot and aesthetic defects. The change of surface chemical composition is a technological barrier to the development of the AHSS (Advanced High Strength Steels), since these grades possess high levels of solid solutions. In this work, were carried out thermodynamics assessments of iron alloys, in absence of carbon solid solution, by applying a systematic methodology for the additions of Mn, Si and Cr. The comparative analysis in respect of those reported by the literature (XPS evaluations) showed that the thermodynamic approach is able to foresee, with good accuracy, the surface chemical composition of the soon annealed iron alloys. Finally, we can state that this technique could figure as a practical tool for the improvement of the hot dip galvanized AHSS.

Key words: Annealing; Computational thermodynamics.

¹ Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil

² Centro de Pesquisas da CSN, Companhia Siderúrgica Nacional, Rua 4, nº 33, Bairro Conforto, Volta Redonda, RJ. Universidade Federal Fluminense. Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda. Av. dos Trabalhadores, 420, Vila Santa Cecília, Volta Redonda, RJ. augusto.oliveira@csn.com.br

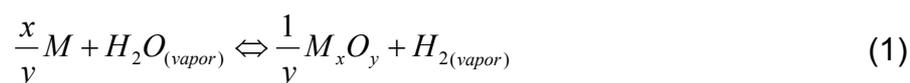
³ Universidade Federal Fluminense. Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda. Av. dos Trabalhadores, 420, Vila Santa Cecília, Volta Redonda, RJ.

1 INTRODUÇÃO

Os aços são produzidos e comercializados para a produção de bens e dois fatores determinam o sucesso de sua aplicação, a saber: as propriedades mecânicas e a estimativa de vida útil. Para o controle do segundo fator, revestimentos metálicos ou orgânicos podem ser aplicados.⁽¹⁾ O foco deste trabalho é a deposição do revestimento de zinco por imersão a quente, realizado em linhas contínuas. Nestas linhas, a chapa de aço sofre limpeza superficial, a qual é constituída por desengraxe alcalino e limpeza eletrolítica, recozimento sob atmosfera N₂-H₂, imersão no banho de zinco, laminação de encruamento e tratamento químico superficial final. Com o aumento da demanda de aços de mais alta resistência pelo segmento automotivo, o processo de galvanização por imersão a quente tem se tornado mais complexo, principalmente para os painéis expostos.⁽²⁾ Estes materiais possuem grandes quantidades em solução sólida de Mn, Si, Cr, Al e Ti e, durante o recozimento com atmosfera N₂-H₂, reações químicas alteram a composição química da superfície a ser galvanizada. Mais especificamente, podem ocorrer dois fenômenos superficiais indesejados, mutuamente exclusivos, segregação de Gibbs ou oxidação seletiva.

O fenômeno da oxidação seletiva será descrito neste trabalho. Segundo Olefjord, Leijon e Jelvestam,⁽³⁾ a chapa de aço após o processo de limpeza possui em sua superfície somente óxidos de ferro, Fe₂O₃ e Fe₃O₄, com espessuras de 4 a 5 nm. Ainda segundo este autor, o recozimento sob atmosfera N₂-15H₂, com temperatura 800°C e ponto de orvalho -30°C, é capaz de reduzir todo óxido de ferro em Fe⁰, por meio de reações do tipo gás-sólido. Contudo, cátions de Mn, Si, Al e V também podem ser encontrados com profundidades de até 120 nm. Estes cátions correspondem aos óxidos MnO, SiO₂, Al₂O₃ e vários graus de oxidação do vanádio. Este fenômeno é conhecido como oxidação seletiva e altera a molhabilidade do zinco no ferro, dificultando o processo de galvanização.

A atmosfera N₂-H₂ também sempre possui traços de vapor de água ou umidade. A presença do vapor de água pode acarretar na oxidação dos elementos em solução sólida no aço, segundo a reação 1.



Onde M é o metal em solução no aço e M_xO_y é o seu óxido. Algumas características dos óxidos como morfologia, locais preferenciais de precipitação, espessura, cinética de crescimento, molhabilidade e tipo de nucleação (externa ou interna) podem ser decisivas no sucesso do processo de galvanização. Por exemplo, nos aços IF-HS, os fatores que alteram a galvanizabilidade são ponto de orvalho, composição química e metodologia de estabilização. Para estes materiais, recozimentos com atmosfera N₂-5H₂, temperatura 850°C e pontos de orvalho -45°C, -10°C e + 10°C, revelaram a oxidação superficial e que esta era função do ponto de orvalho.^(4,5) Esta observação concorda com a reação 1, ou seja, para maiores pontos de orvalho ou a maior presença de traços de vapor de água maior será a quantidade oxidada. Outro aspecto importante do fenômeno é a ocorrência de oxidação externa ou interna. A oxidação interna ocorre na subsuperfície do aço e, por outro lado, a oxidação externa ocorre em sua superfície. Os modelos de Wagner⁽⁶⁾ e Huim et al.⁽⁷⁾ permitem prever a transição entre os dois modos de oxidação, levando em consideração o ponto de orvalho e o coeficiente de difusão do oxigênio e dos elementos sofrendo oxidação no ferro.

O fenômeno da oxidação seletiva é intrínseco ao recozimento dos aços em atmosferas N_2-H_2 e vários estudos, por exemplo, oxidação seletiva em aços IF-HS,⁽⁸⁾ aços DP⁽⁹⁻¹¹⁾ e aços extra-baixo C,⁽¹²⁾ já foram realizados e descreveram características comuns ao fenômeno, como os óxidos formados, locais preferenciais de nucleação, alteração da molhabilidade do zinco no ferro e efeito sobre a taxa de enriquecimento para os revestimentos Zn-Fe.

A simulação termodinâmica da oxidação seletiva para os aços comerciais não é simples, uma vez que estes possuem adições de vários elementos, em traços ou não, aumentando a complexidade do sistema. Por esta razão, para o modelamento da oxidação seletiva deste trabalho, os resultados puramente experimentais de Swaminathan e Spiegel⁽¹³⁾ foram utilizados como base de validação, pois estes produziram ligas de ferro, sem a presença de carbono, com adições sistemáticas de Mn, Si e Cr. Para este caso, a simulação termodinâmica exibe menor complexidade, permitindo então a perfeita avaliação da aplicação da técnica para o modelamento da oxidação seletiva tanto para os casos simples e complexos, como é o caso dos aços avançados de alta resistência.

2 AVALIAÇÃO TERMODINÂMICA DA OXIDAÇÃO SELETIVA

Foram realizadas simulações termodinâmicas sob atmosfera N_2-5H_2 , temperatura $820^\circ C$ e pontos de orvalho -80 e $-40^\circ C$, para as ligas Fe-2Mn, Fe-2Si, Fe-0.8Cr, Fe-2Mn-2Si, Fe-2Mn-0.8Cr, Fe-2Si-0.8Cr e Fe-2Mn-2Si-0.8Cr com a utilização do programa comercial para termodinâmica computacional *ThermoCalc*. Ainda, os pontos de orvalho foram calculados com a utilização do mesmo programa. Uma abordagem mais minuciosa de todos os detalhes empregados para a realização das simulações foge do escopo deste trabalho.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Ligas Fe-2Mn, Fe-2Si e Fe-0.8Cr

A avaliação da aplicação da termodinâmica computacional para o fenômeno da oxidação seletiva foi realizada de forma qualitativa quanto à formação ou não de óxidos, simples ou complexos, sobre as ligas de ferro. A análise quantitativa será realizada em trabalhos futuros.

Para o ponto de orvalho $-80^\circ C$, a Figura 1 descreve as fases estáveis, durante o recozimento, presentes nas ligas Fe-2Mn, Fe-2Si e Fe-0.8Cr.

Para as ligas Fe-2Mn e Fe-0.8Cr, não houve a formação de nenhum óxido de Mn e Cr, respectivamente, sob qualquer grau de oxidação. Ao contrário, para a liga Fe-2Si, ocorreu a formação do óxido SiO_2 . Estes resultados concordam com os obtidos pela técnica XPS⁽¹³⁾ para a liga Fe-2Si, contudo, são dissimilares para as ligas Fe-2Mn e Fe-0.8Cr. Para estas duas ligas, duas hipóteses devem ser analisadas. A primeira considera o enriquecimento de Mn e Cr à superfície, permitindo assim um maior potencial para a oxidação.

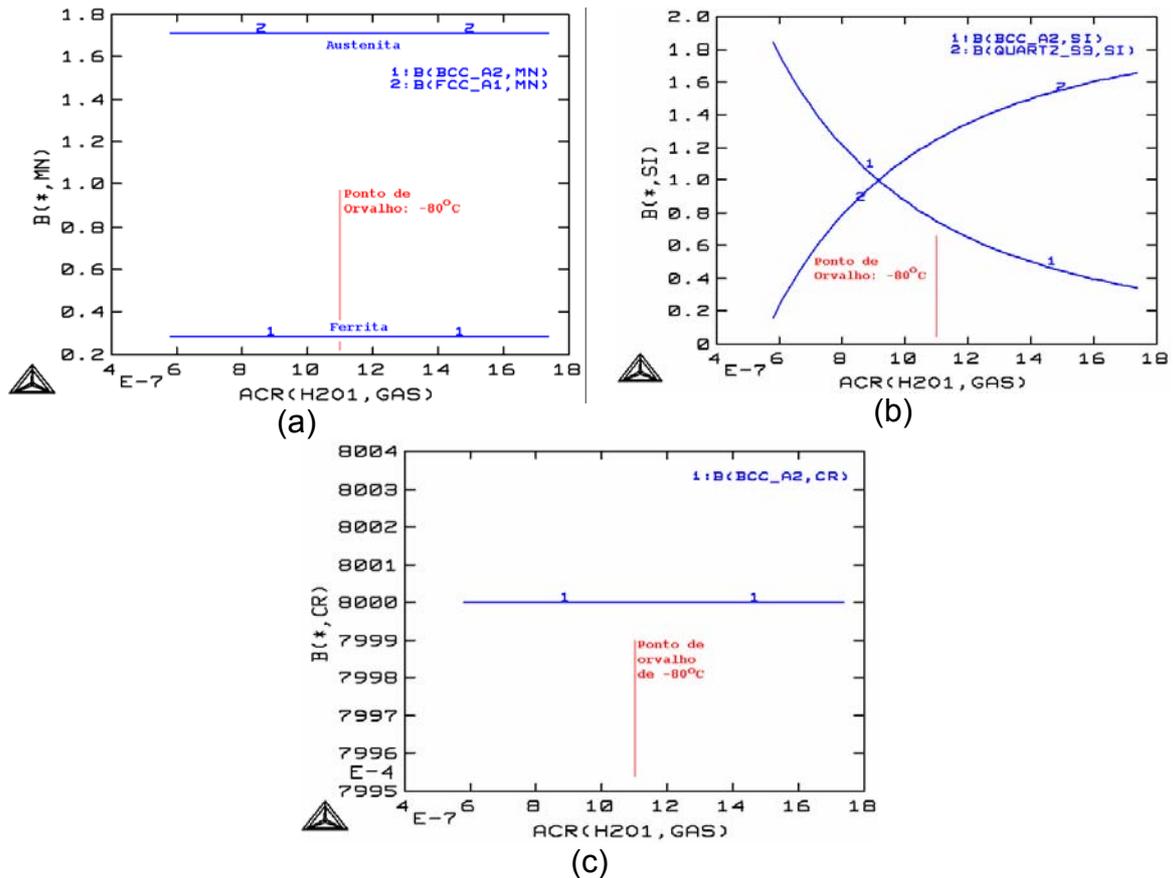


Figura 1. Fases estáveis durante o recozimento das ligas (a) Fe-2Mn, (b) Fe-2Si e (c) Fe-0.8Cr com ponto de orvalho -80°C .

Estas simulações foram realizadas e demonstraram que seriam necessários enriquecimentos superficiais da ordem de 31,0% e 32,0% em peso para oxidar Mn e Cr, respectivamente, sob estas condições. Estes resultados são divergentes com a observação experimental⁽¹³⁾ do enriquecimento superficial para as ligas Fe-2Mn e Fe-0,8Cr, 2,5% e 3,0% em peso, respectivamente. A segunda hipótese considera a oxidação de Mn^0 e Cr^0 pela atmosfera do laboratório. Devido à dissimilaridade considerável entre o enriquecimento superficial mínimo termodinâmico para oxidar a superfície e aquele obtido pelo XPS, a segunda hipótese é mais factível.

A Figura 2 mostra os resultados obtidos para o ponto de orvalho -40°C . Devido ao maior ponto de orvalho, as ligas Fe-2Mn e Fe-0.8Cr exibiram a formação dos óxidos MnO e Cr_2O_3 , respectivamente. A liga Fe-2Si, a qual exibiu a oxidação do Si para o ponto de orvalho -80°C , continuou apresentando a formação de SiO_2 , em maior quantidade estável. A formação dos óxidos MnO , SiO_2 e Cr_2O_3 é ratificada por Swaminathan e Spiegel.⁽¹³⁾ Ainda, para o óxido de Mn, este também foi verificado por Olefjord, Leijon e Jelvestam,⁽³⁾ Hong e Paik,⁽⁸⁾ Cvijovic, Parezanovic e Spiegel⁽¹⁰⁾ e Wilson e Chen.⁽¹⁴⁾ Neste ponto, é interessante salientar que a análise via XPS⁽¹³⁾ detecta a presença do óxido Mn_3O_4 .

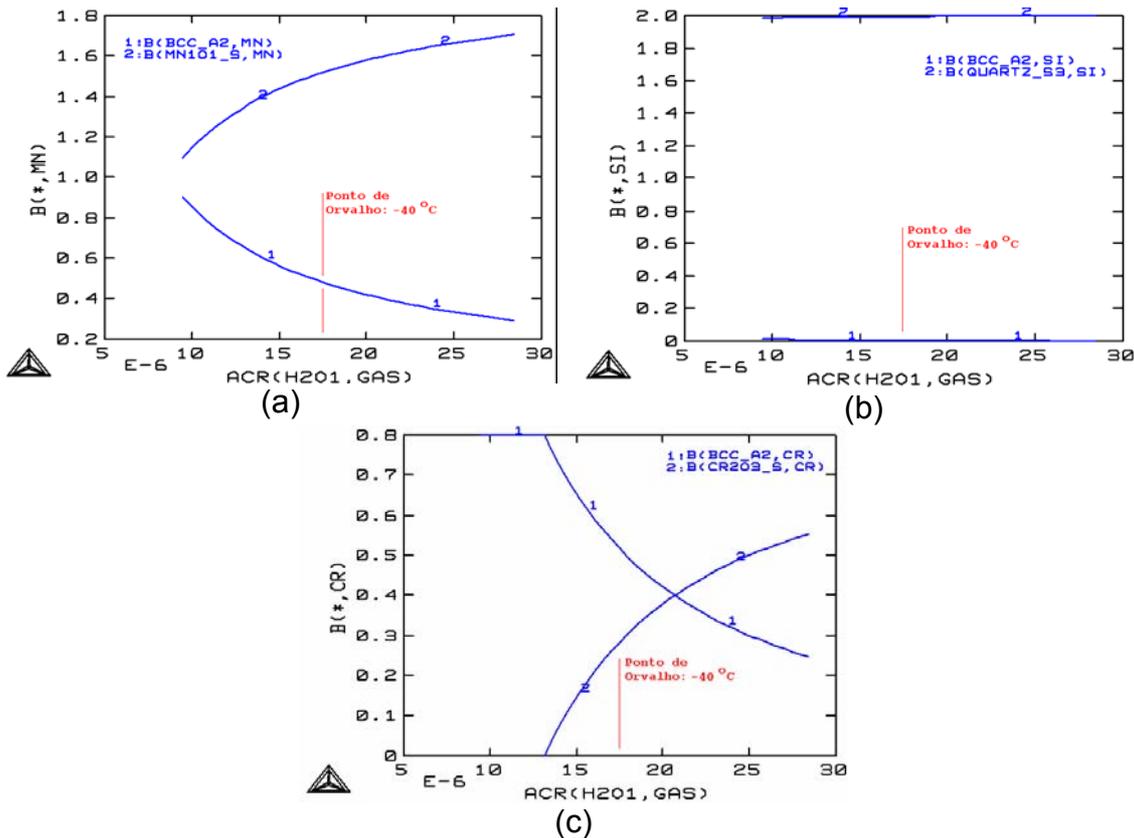


Figura 2. Fases estáveis durante o recozimento das ligas (a) Fe-2Mn, (b) Fe-2Si e (c) Fe-0.8Cr com ponto de orvalho -40°C .

Este óxido não foi observado nas simulações termodinâmicas, nem mesmo para elevados pontos de orvalho, por exemplo, $+20^{\circ}\text{C}$. Com a ajuda do *ThermoCalc*, ainda foi possível estabelecer, para as ligas analisadas, os pontos de orvalho críticos para a formação dos óxidos MnO, SiO₂ e Cr₂O₃. Os valores encontrados foram -60°C , -86°C e -55°C , respectivamente. Desta maneira, a oxidação dos três elementos para a simulação do recozimento com ponto de orvalho -40°C foi ratificada. Quanto à oxidação do ferro, esta não foi observada para as ligas simuladas, concordando com os resultados obtidos pelo XPS.⁽¹³⁾

3.2 Ligas Fe-2Mn-2Si, Fe-2Mn-0.8Cr e Fe-2Si-0.8Cr

A Figura 3 apresenta os resultados obtidos para a simulação do recozimento das ligas Fe-2Mn-2Si, Fe-2Mn-0.8Cr e Fe-2Si-0.8Cr com ponto de orvalho -80°C . O gráfico de estabilidade das fases para a liga Fe-2Mn-2Si (Figura 3a) mostra que os óxidos SiO₂ e MnSiO₃ (Rhodonite) são estáveis, além da fase α (ferrita). O composto MnSiO₃ é um óxido complexo formado pela reação dos óxidos simples de Mn e Si, de acordo com a reação 2.



Para esta liga e ponto de orvalho -80°C , é interessante notar que o Mn é constituinte do óxido complexo, ou seja, pode-se dizer que a presença do Si adianta a sua precipitação no que se refere ao ponto de orvalho. A análise comparativa destes resultados com os obtidos via XPS⁽¹³⁾ permite dizer: o óxido SiO₂ é observado em

ambos os métodos e o XPS detecta também a presença do óxido simples MnO, o que não ocorre na simulação.

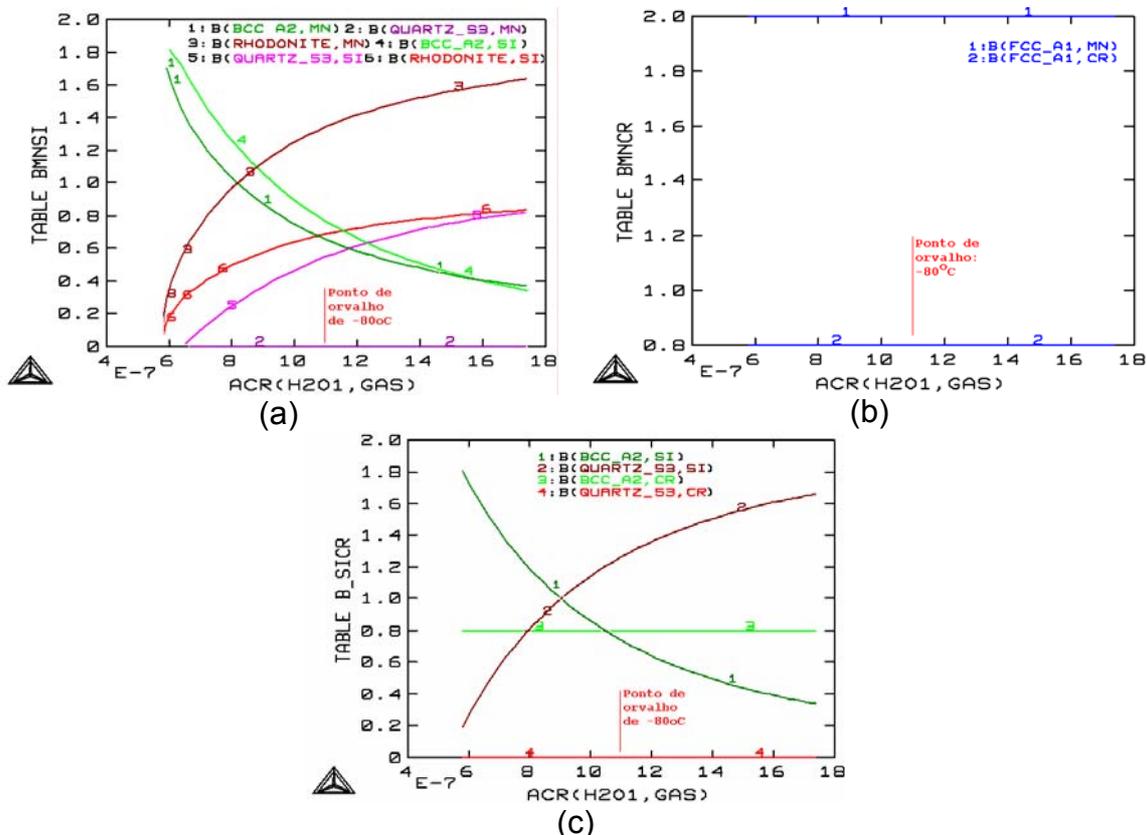


Figura 3. Fases estáveis durante o recozimento das ligas (a) Fe-2Mn-2Si, (b) Fe-2Mn-0.8Cr e (c) Fe-2Si-0.8Cr com ponto de orvalho -80°C .

Duas hipóteses para a detecção do MnO são possíveis, a oxidação do Mn^0 pela atmosfera do laboratório ou a formação incompleta do óxido complexo MnSiO_3 (reação 2). Ainda, o XPS não é capaz de distinguir entre a precipitação dos óxidos MnSiO_3 e Mn_2SiO_4 . Neste ponto, é válido ressaltar que o composto Mn_2SiO_4 não é estável sob as condições empregadas, entretanto, vários resultados experimentais^(9,13,15) reportam a presença deste óxido complexo. Devido à técnica utilizada nestes estudos, XPS, nas caracterizações experimentais é difícil a perfeita distinção entre compostos de energia de ligação próximas⁽¹³⁾. Na simulação termodinâmica, este problema não existe.

Para a liga Fe-2Mn-0.8Cr (Figura 3b), a simulação descreve a ausência da estabilização de qualquer óxido. Para o XPS, foram detectados os óxidos MnO e Cr_2O_3 . Mais uma vez, provavelmente, a atmosfera do laboratório pode ter contribuído para a oxidação da superfície. Esta hipótese torna-se mais plausível pela não detecção do óxido complexo MnCr_2O_4 , composto formado pela reação 3.



Para a liga Fe-2Si-0.8Cr, a qual não possui óxidos complexos entre Si e Cr, observa-se que realmente a atmosfera do laboratório pode ter causado a oxidação da superfície, tornando ligeiramente divergente os resultados entre a simulação termodinâmica e o XPS.⁽¹³⁾ Neste caso, a Figura 3c mostra somente a estabilidade

do óxido de Si, SiO_2 , além da fase α (ferrita). No XPS, são detectados ainda Cr_2O_3 e, com maior relevância, Cr^0 . A origem da presença de Cr^0 , única e exclusivamente, se deve à segregação de *Gibbs* na atmosfera do recozimento. Este fato permite dizer que talvez a cinética de oxidação de Cr^0 não foi rápida o suficiente para permitir a sua completa oxidação em Cr^{3+} ou, ainda, de acordo com a simulação termodinâmica, que este somente foi oxidado quando exposto à atmosfera do laboratório. Quanto à oxidação do ferro, esta não foi observada. A Figura 4 mostra os resultados obtidos para o ponto de orvalho -40°C .

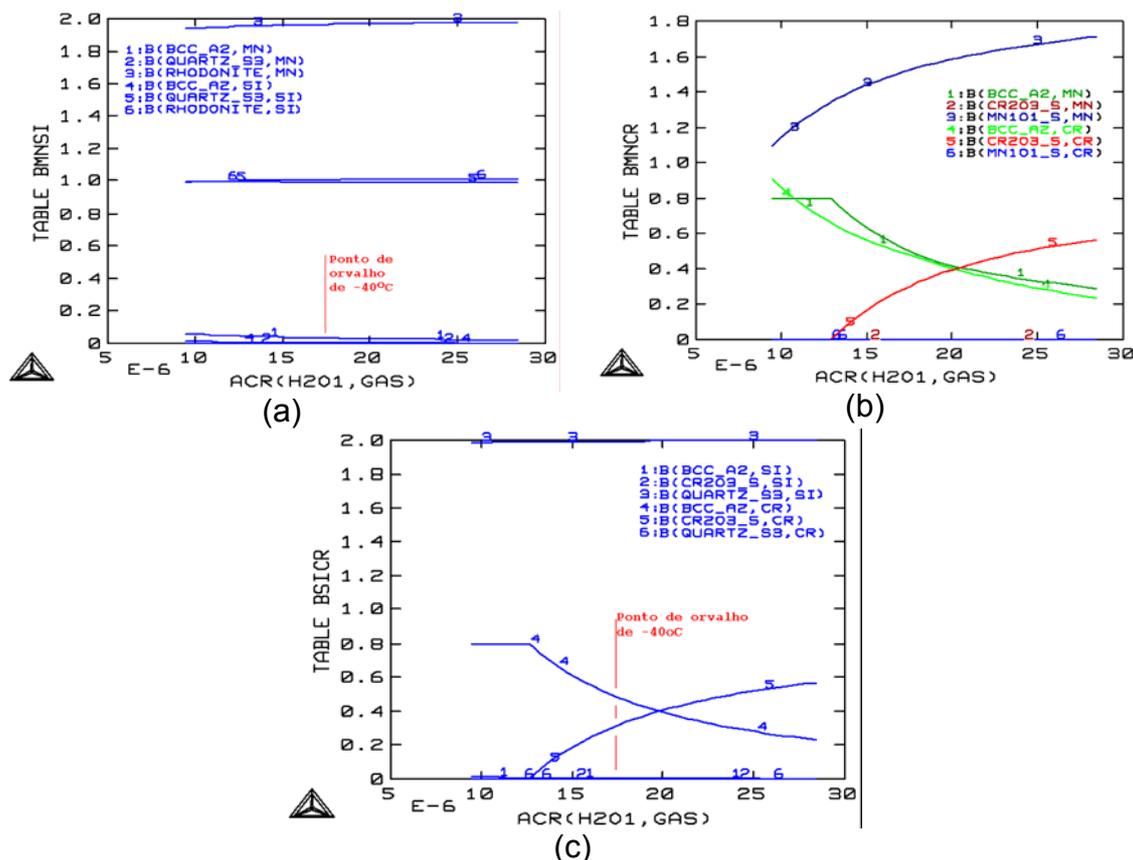


Figura 4. Fases estáveis durante o recozimento das ligas (a) Fe-2Mn-2Si, (b) Fe-2Mn-0.8Cr e (c) Fe-2Si-0.8Cr com ponto de orvalho -40°C .

Para a liga Fe-2Mn-2Si, o aumento do ponto de orvalho simplesmente aumentou a quantidade estável dos óxidos SiO_2 e MnSiO_3 . A análise comparativa com os resultados obtidos via XPS permite dizer que este reporta ainda Mn_2SiO_4 , MnO e Mn_3O_4 e não detecta o SiO_2 . Quanto à presença do Mn_2SiO_4 , a mesma explicação anterior se aplica neste caso. A presença do $\text{MnO}/\text{Mn}_3\text{O}_4$ pode ser devido à reação incompleta para a formação do MnSiO_3 (reação 2). Para esta liga, a simulação permite dizer que no equilíbrio ocorrerá a formação de SiO_2 , o que não foi detectado pelo XPS.⁽¹³⁾ Neste caso, somente a morfologia de precipitação do SiO_2 e MnSiO_3 parece ser capaz de justificar a não detecção do óxido simples de Si. Segundo Drillet et al.,⁽⁹⁾ a precipitação do óxido MnSiO_3 ocorre sobre os contornos de grão ferríticos e, ainda, sempre sobre a camada de sílica amorfa. Estes ratificam também que para elevados pontos de orvalho, -35°C , grande fração da área superficial é recoberta por MnSiO_3 . Finalmente, como a detecção do XPS pode ter ocorrido em poucos nanômetros, somente a camada mais externa, provavelmente, foi analisada. Assim,

a camada de SiO_2 , sob o óxido complexo MnSiO_3 , pode não ter sido alcançada pela escavação do XPS.

Os resultados da simulação termodinâmica da liga Fe-2Mn-0.8Cr foram similares aos obtidos pelo XPS,⁽¹³⁾ excetuando-se somente o tipo de óxido de Mn, ou seja, MnO segundo o *ThermoCalc* e Mn_3O_4 segundo o XPS. Especificamente, para esta liga, a estabilidade ou não do óxido complexo MnCr_2O_4 não pôde ser avaliada.

Os resultados da simulação termodinâmica para a liga Fe-2Si-0.8Cr e aqueles obtidos pelo XPS⁽¹³⁾ foram idênticos, ou seja, espera-se sob as condições deste recozimento a formação de SiO_2 e Cr_2O_3 .

3.3 Liga Fe-2Mn-2Si-0.8Cr

A simulação do recozimento da liga Fe-2Mn-2Si-0.8Cr constitui o caso mais complexo dentre todos os outros analisados. A Figura 5 apresenta os resultados da simulação do recozimento para os pontos de orvalho -80 e -40°C .

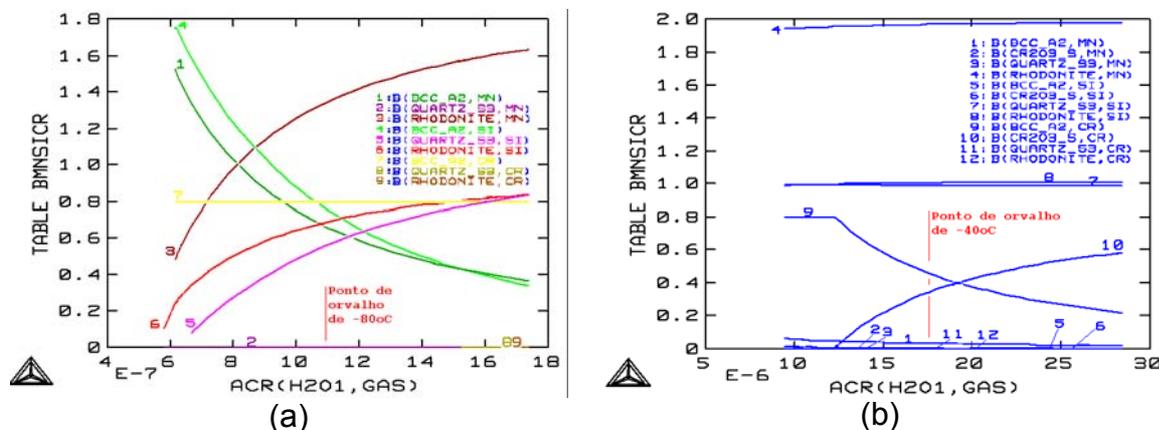


Figura 5. Estabilidade das fases durante a simulação do recozimento da liga Fe-2Mn-2Si-0.8Cr para os pontos de orvalho (a) -80 e (b) -40°C .

Para esta liga e ponto de orvalho -80°C , ocorreu a formação dos óxidos SiO_2 e MnSiO_3 . Para o XPS, o óxido SiO_2 não foi detectado e, ainda, foram observadas as presenças de Mn_2SiO_4 , MnO, Cr_2O_3 e Cr^0 . As presenças de Mn_2SiO_4 e MnO já foram tratadas anteriormente e as mesmas considerações podem ser aplicadas para esta liga. A presença simultânea de Cr_2O_3 e Cr^0 mostra, mais uma vez, a exemplo do comportamento da liga Fe-0.8Cr, que pode ter ocorrido a oxidação do Cr^0 pela atmosfera do laboratório. A ausência do SiO_2 também pode ser atribuída à morfologia de precipitação dos óxidos e à pequena escavação utilizada pelo XPS.

Quando o ponto de orvalho é aumentado para -40°C , os óxidos que já se faziam presentes com ponto de orvalho -80°C aumentam a sua quantidade estável e ocorre ainda a estabilização do óxido de Cr. A Figura 5b mostra este comportamento. As diferenças entre os resultados obtidos pela simulação computacional e o XPS são a ausência da detecção do SiO_2 e a formação adicional do Mn_3O_4 . A hipótese da ausência da detecção do SiO_2 já foi apresentada. A presença do Mn_3O_4 , o qual não tomou parte do equilíbrio, pode ser atribuída à formação incompleta do MnSiO_3 . A exemplo de todas as ligas analisadas e em concordância com os resultados obtidos pelo XPS, não são observados óxidos de ferro.

4 CONCLUSÕES

A partir das análises comparativas dos resultados das simulações computacionais do recozimento das ligas de ferro e os obtidos pela técnica experimental, XPS, pode-se concluir:

- 1 – O *ThermoCalc* foi capaz de prever a presença ou não de óxidos em todas as ligas de ferro analisadas, em função do ponto de orvalho.
- 2 – A previsão da formação ou não de óxidos de acordo com o *ThermoCalc* exhibe, na maioria dos casos, boa concordância com os obtidos pela técnica experimental XPS.
- 3 – O *ThermoCalc* foi capaz de prever a formação de óxidos simples e compostos e, ainda, identificando com precisão que tipo de óxido composto realmente toma parte do equilíbrio. Conseqüentemente, a simulação termodinâmica pode auxiliar a técnica experimental, XPS, na identificação de compostos que apresentam energias próximas de ligação.
- 4 – Em geral, pode-se dizer que os resultados obtidos pelo XPS, quando comparados com as simulações termodinâmicas, possuem sempre maior grau de oxidação em relação à real estabilidade das fases durante o recozimento, independente do ponto de orvalho utilizado. Este comportamento pode ser atribuído, provavelmente, à oxidação da superfície das amostras pela atmosfera do laboratório.
- 5 – Para a eliminação do efeito da oxidação das amostras pela atmosfera do laboratório, pode-se adotar a metodologia criada e empregada por Olefjord *et al.*⁽³⁾, ou seja, as superfícies das amostras são analisadas no XPS sem o contato com a atmosfera do laboratório, por meio de um sistema sob vácuo.

REFERÊNCIAS

- 1 MARDER, A.R.. The metallurgy of zinc-coated steel. *Progress in Materials Science*, Vol. 45, 2000, pp. 191-271.
- 2 OREN, E.C.; GOODWIN, F.E.. Hot-Dip Galvanizing of Advanced High-Strength Steel Grades. *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).
- 3 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.
- 4 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.
- 5 JR FELIU, 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.
- 6 WAGNER, C.. *Z. Electrochem.* 63 (1959) 772. Citado por 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.
- 7 HUIN, D.; LANTERI, V.; LOISION, D.; AUTESSERRE, P.; GAYE, H.. *Proc. Micros. Oxid.*, Vol. 3, 1996, pp. 573. Citado por 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.
- 8 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).
 - 9 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).
 - 10 CVIJOVIC, I.; PAREZANOVIC, I.; SPIEGEL, M.. Influence of H₂-N₂ atmosphere composition and Annealing duration on selective surface oxidation of Low-Carbon steels. *Corrosion Science*, Vol. 48, 2006, pp. 980-993.
 - 11 ZHANG, H.; JIAO, S.; QIAN, H.; LI, J.. The Effects of Annealing Temperature on the Alloy Surface Enrichment and Coatability of Cold-rolled and Hot-Dip Galvanized DP steels. 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).
 - 12 BORDIGNON, L.; WILLEM, J.F.; SERVAIS, J.P.; LAMBERIGTS, M.. Effect of steel Surface chemistry modifications on Hot-Dip Fe-Zn-Al reactivity. Proceedings of the 4th International Conference on Zinc and Zinc Alloy coated Steel Sheet (GALVATECH' 98), 1998, Chiba, Japan, The Iron and Steel Institute of Japan (ISIJ).
 - 13 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.
 - 14 WILSON, P.R.; CHEN, Z.. Characterization of Surface Grain Boundary Precipitates formed During Annealing of Low Carbon Steel Sheets. *Scripta Materialia*, Vol. 53, 2005, pp. 119-123.
 - 15 TOBIYAMA, Y.; SUZUKI, Y.; KYONO, K.; KATO, C.. Improvement in Galvanizability of High Strength steels by the suppression of the Selective Surface oxidation of Alloying elements during annealing. 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).