

# EFEITO DO PONTO DE ORVALHO DA ATMOSFERA DOS FORNOS DE RECOZIMENTO CONTÍNUO NA QUALIDADE DO REVESTIMENTO GA EM AÇO *DUAL PHASE*<sup>1</sup>

Juliana Porto Guimarães<sup>2</sup>  
Aldo Henrique de Almeida Barbosa<sup>3</sup>  
Berenice Mendonça Gonzalez<sup>4</sup>  
Ronaldo Rodrigues Vieira<sup>5</sup>

## Resumo

A condição superficial do aço após a etapa de recozimento da CGL é de extrema importância para a qualidade do revestimento *galvannealed* (GA). A presença de óxidos ou precipitados pode afetar as reações na interface revestimento/substrato e diminuir a molhabilidade do Zn na superfície do aço. Visando evitar a oxidação do material durante o recozimento, emprega-se uma atmosfera protetora nos fornos de recozimento. Mas, apesar dessa atmosfera, é possível a ocorrência de oxidação seletiva ou de precipitação de partículas de segunda fase na superfície do aço, sendo o ponto de orvalho (PO) empregado um dos fatores preponderantes no sentido de se obter a condição superficial mais favorável à galvanização a quente. Neste estudo avaliou-se o efeito do PO sobre a qualidade de revestimento GA aplicado em aço *dual phase*. Em um Simulador do Processo de Galvanização a Quente (HDPS) realizou-se o recozimento contínuo utilizando desde atmosferas mais secas (PO = -60°C) até mais úmidas (PO = 0°C), assim como a galvanização a quente. Concluiu-se que o PO é determinante para a quantidade, distribuição e tipo de óxidos formados, sendo as condições de -60°C a -30°C as que proporcionaram a obtenção dos revestimentos com melhor qualidade superficial e maior aderência.

**Palavras-chave:** Recozimento contínuo; Ponto de orvalho; Aço *dual phase*; Revestimento GA.

## EFFECT OF DEW POINT OF ATMOSPHERE OF CONTINUOUS ANNEALING FURNACES ON THE QUALITY OF GA COATING ON DUAL PHASE STEEL

### Abstract

The steel surface condition after continuous annealing of strip is extremely important to the quality of galvannealed coating (GA). The presence of oxides or precipitates can affect the reactions at the coating/substrate interface and decrease the zinc wettability on the steel surface. To avoid oxidation of the material during continuous annealing, a protective atmosphere is used in the furnaces. Despite this atmosphere, it is possible the selective oxidation or precipitation of second phase particles, being the dew point of atmosphere one of the leading factors in order to obtain the most favorable surface condition to hot dip galvanizing. This study aimed to evaluate the effect of the dew point on the quality of GA coatings applied to dual phase steel. The continuous annealing under atmospheres with dew points from -60°C to 0°C, as well as hot dip galvanizing, were performed in a Hot Dip Process Simulator (HDPS). It was found that the dew point has a decisive influence on the amount, distribution and type of oxides formed, and the conditions from -60°C to -30°C provided the coatings with improved surface quality and better adhesion.

**Key words:** Continuous annealing; Dew point; Dual phase steel; GA coating.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 50º Seminário de Laminação – Processos e Produtos Laminados e Revestidos, 18 a 21 de novembro de 2013, Ouro Preto, MG, Brasil.

<sup>2</sup> Engenheira Química, MSc, Pesquisa e Desenvolvimento, Usiminas, Ipatinga, MG.

<sup>3</sup> Engenheiro Metalurgista, Dr., Pesquisa e Desenvolvimento, Usiminas, Ipatinga, MG.

<sup>4</sup> Engenheira Metalurgista, Dr., Eng. Metalúrgica e de Materiais, UFMG, Belo Horizonte, MG.

<sup>5</sup> Engenheiro Mecânico, MSc, Unigal Usiminas, Ipatinga, MG.

## 1 INTRODUÇÃO

Os aços galvanizados a quente têm sido extensivamente utilizados na indústria automobilística devido à sua excelente resistência à corrosão, além de boas soldabilidade e conformabilidade. Essas características são apresentadas particularmente pelos aços com revestimento GA, produzidos em linhas que acoplam a etapa de tratamento térmico à de galvanização a quente e constituídos por uma mistura de diferentes fases de Fe-Zn.

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

Durante o recozimento contínuo uma atmosfera ligeiramente redutora, normalmente constituída por uma mistura de H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, é empregada dentro dos fornos de recozimento da CGL (*Continuous Galvanizing Line*), visando evitar a oxidação do material, assim como reduzir possíveis óxidos 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 durante o tratamento térmico de recozimento da tira laminada. Especialmente em aços que possuem teores mais elevados desses elementos de liga, como o aço *dual phase* avaliado neste estudo, a susceptibilidade a esses fenômenos é aumentada, sendo a umidade presente na atmosfera protetora dos fornos de recozimento um dos fatores mais relevante a ser considerado no sentido de atenuar essa ocorrência. O efeito da oxidação seletiva durante a etapa de recozimento se reflete na formação de defeitos como falta de revestimento ou regiões com revestimento deficiente, gerando perdas de qualidade e, conseqüentemente, de produtividade.

Neste contexto, no presente estudo foi avaliado, em escala piloto, o efeito do ponto de orvalho (PO) da atmosfera dos fornos de recozimento na qualidade do revestimento GA aplicado em aço *dual phase*, identificando a relação entre a presença de óxidos e precipitados na superfície do substrato metálico recozido com as características do revestimento obtido.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

Foi amostrado, em escala industrial, um aço *dual phase*, da classe de limite de resistência de 800 MPa, na forma de chapa laminada a frio com 1,5 mm de espessura, denominado DP800, cuja faixa de composição química básica é mostrada na Tabela 1.

**Tabela 1.** Composição química básica (% em peso) do aço DP800

C	Mn	Si	P	Al	B	Mo
< 0,23	< 3,3	< 2,0	< 0,090	> 0,010	< 0,0006	0,16 - 0,24

Em uma primeira etapa, amostras do aço laminado a frio foram recozidas no HDPS, sob atmosfera protetora constituída de N<sub>2</sub> (95% v/v) e H<sub>2</sub> (5% v/v). O tratamento térmico foi realizado sob cinco pontos de orvalho distintos: -60°C, -45°C, -30°C, -15°C e 0°C.

Para a identificação dos elementos presentes e a quantificação dos óxidos formados na superfície do aço durante os recozimentos, assim como a sua distribuição nas regiões de superfície e subsuperfície, empregou-se as seguintes técnicas:

- análises quantitativas e de constituição química de óxidos na superfície do aço, via espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), empregando fonte monocromática de raios X de Al K $\alpha$ . Para a limpeza superficial das amostras fez-se *sputtering*, com 2 keV/1  $\mu$ A, durante 30 minutos. A área superficial analisada foi de 100 mm<sup>2</sup>, com alcance em profundidade média de 1,5 nm. Os espectros de fundo (*background*) foram subtraídos com função de Shirley e a deconvolução dos picos com função do tipo Gaussiana-Lorentziana. O cálculo da concentração dos elementos químicos de interesse baseou-se na área espectral dos respectivos picos identificados;
- análises morfológica dos óxidos superficiais via microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão por efeito de campo (FEG-MEV), utilizando imagens de elétrons secundários (SE) e detector *InLens*; e
- análise de perfil de concentração de elementos oxidáveis ao longo da superfície e subsuperfície, via espectroscopia de emissão óptica de descarga luminescente (GDOES).

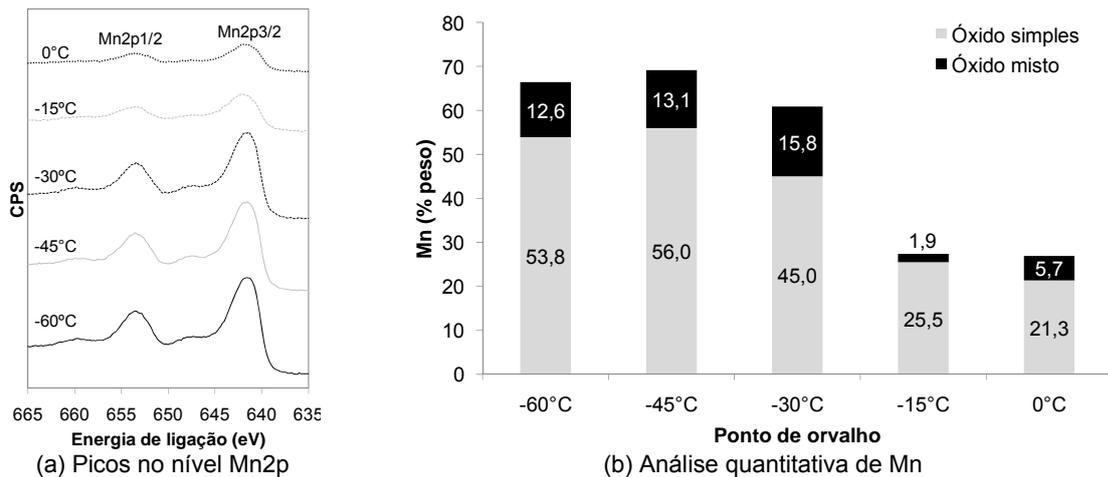
Em uma segunda etapa, para avaliar o efeito dos óxidos formados na superfície do aço sobre a qualidade do revestimento GA foram realizadas simulações do processo de galvanização a quente do aço DP800, após recozimento sob atmosfera protetora constituída de N<sub>2</sub> (95% v/v) e H<sub>2</sub> (5% v/v) e empregando os pontos de orvalho de -60°C, -45°C, -30°C, -15°C e 0°C. Nesta etapa de galvanização foram empregados parâmetros do pote de Zn normalmente utilizados na linha industrial, tais como, 0,10% de Al, temperatura de 460°C e tempo de imersão do corpo de prova no pote de Zn de 3 segundos. O efeito da presença de óxidos na superfície das amostras recozidas na qualidade do revestimento GA foi avaliado por meio de:

- determinação dos teores de Fe e Al nos revestimentos GA, após solubilização em solução de HCl 1:1 + 3,5 g/L de hexametilenotetramina (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>), via espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES);
- determinação da proporção de fases intermetálicas Fe-Zn presentes (zeta ( $\zeta$ ), delta ( $\delta$ ) e gama ( $\Gamma$ ), via difração de raios-X (DRX);
- avaliação do desprendimento da camada de revestimento, por meio da perda de massa após embutimento com punção de cabeça chata (*hat channel*), em máquina Erichsen; e
- análise morfológica de superfície e de seção transversal dos revestimentos, via microscopia eletrônica de varredura (MEV), por meio de imagens de SE.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Caracterização do Aço não Revestido após Recozimento Contínuo

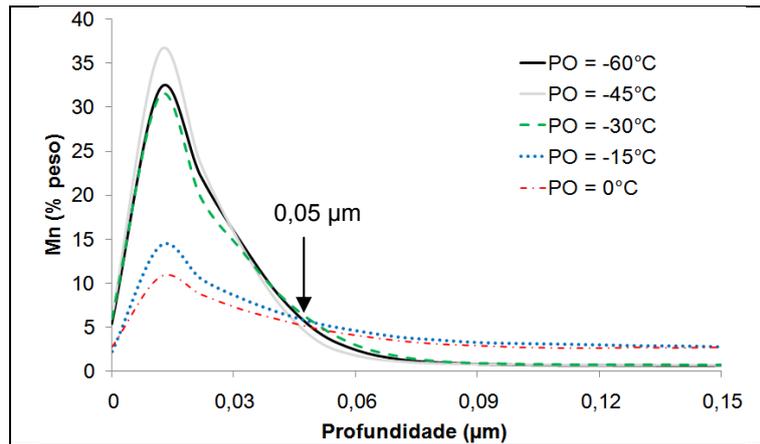
De acordo com as análises via XPS, o Mn foi o elemento que se apresentou mais abundante na superfície do aço DP800, para todos os pontos de orvalho avaliados, sendo identificado por picos no nível Mn2p (Figura 1). Na Figura 1 também são mostrados os resultados de análise quantitativa deste elemento na superfície do aço recozido.



**Figura 1.** Resultados de análise via XPS para o Mn na superfície do aço DP800 recozido sob os pontos de orvalho avaliados.

Conforme mostrado na Figura 1b, a difusão de Mn para a superfície do aço DP800 durante o recozimento é mais intensa na presença de atmosferas mais secas. Este resultado está de acordo com a teoria de Wagner<sup>(1)</sup> para 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 maior concentração deste elemento no interior do aço e, conseqüentemente, a sua oxidação interna. Após deconvolução e indexação dos picos Mn2p3/2, verificou-se que, para todos os pontos de orvalho avaliados, o Mn encontra-se na superfície do aço DP800 sob a forma de óxidos simples (MnO ou Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>),<sup>(2-8)</sup> assim como formando óxidos mistos com outros elementos,<sup>(5,7,8)</sup> conforme as proporções da Figura 1b. Destaca-se que a formação desses óxidos mistos foi bem menos intensa quando o recozimento foi realizado sob atmosferas mais úmidas (-15°C e 0°C).

Na Figura 2 são mostradas as distribuições de Mn ao longo da espessura e a partir da superfície, obtidas via GDOES. Em conformidade com as análises de XPS, quanto mais seca a atmosfera, maior o enriquecimento de Mn na superfície do aço DP800. Em pontos de orvalho elevados, a difusão de Mn para a superfície é inferior, possibilitando oxidação mais intensa deste elemento em regiões mais internas (aproximadamente 0,05 µm a partir da superfície). Tanto essas observações quanto as obtidas via XPS estão de acordo com Eynde, Servais e Lamberigts,<sup>(4)</sup> que constataram que a oxidação externa de Mn é desfavorecida em altos pontos de orvalho.



**Figura 2.** Perfis de concentração de Mn obtidos via GDOES para o aço DP800 recozido nos pontos de orvalho avaliados.

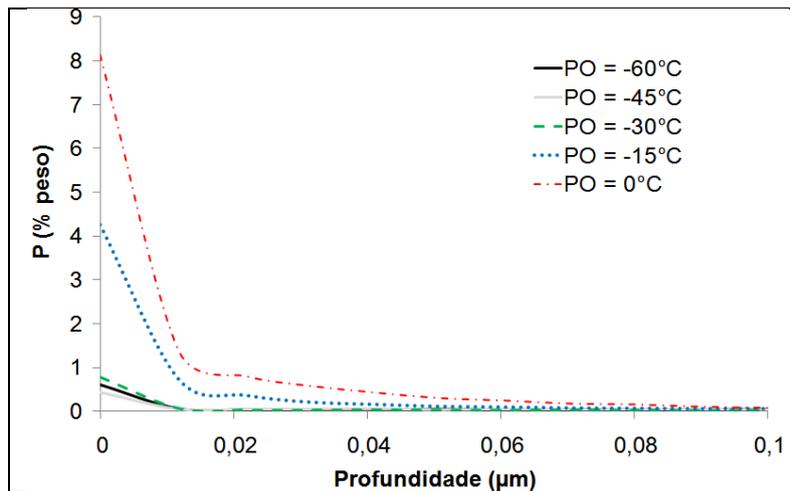
Para os elementos de liga em menor concentração no aço DP800 foram identificados os picos de XPS listados na Tabela 2, com suas respectivas energias de ligação (EL) e concentrações superficiais.

**Tabela 2.** Picos identificados nos espectros de XPS para o Si, P, Al e B 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)	EL	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> ou MnSiO <sub>3</sub>				
P (nível P2p)	EL	Não identificado	Não identificado	Não identificado	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)	EL	119,00 eV	Não identificado	119,01 eV	Não identificado	Não identificado
	% 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)	EL	Não identificado	Não identificado	Não identificado	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>

Os picos no nível Si2p foram identificados na superfície do aço DP800 recozido sob todos os pontos de orvalho avaliados, com energia de ligação entre 102 eV a 103 eV, podendo ser associados aos óxidos mistos de Mn e Si (Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ou MnSiO<sub>3</sub>).<sup>(4,9)</sup> Ressalta-se que Parezanovic<sup>(10)</sup> constatou que óxidos mistos com o Mn têm baixa molhabilidade pelo Zn.

O P foi detectado somente após recozimento sob os pontos de orvalho de -15°C e 0°C, no nível P2p. Por indexações propostas por Swaminathan e Spiegel<sup>(8)</sup> e Liu et al.,<sup>(11)</sup> este pico corresponde ao óxido misto de Mn e P (Mn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>). As distribuições de P ao longo da espessura e a partir da superfície do aço DP800, obtidas via GDOES, estão mostradas na Figura 3.

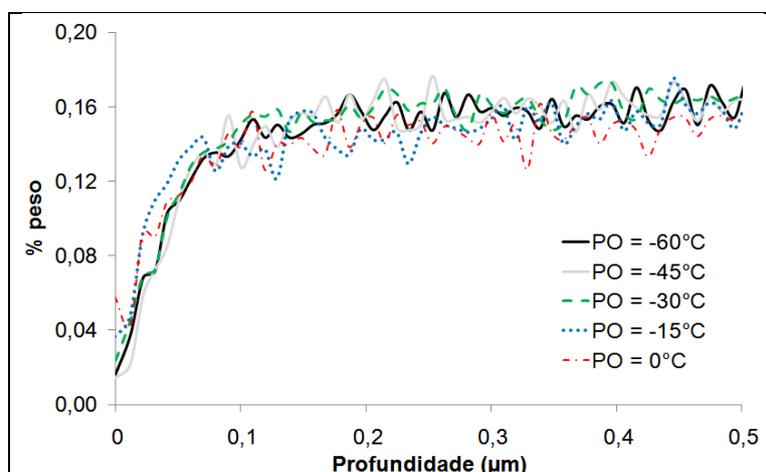


**Figura 3.** Perfis de concentração de P obtidos via GDOES para o aço DP800 recozido nos pontos de orvalho avaliados.

Em conformidade com as análises via XPS, os resultados da Figura 3 indicam que a concentração de P na superfície do aço DP800 é maior quando o material é recozido sob elevados pontos de orvalho (-15°C e 0°C). Em atmosferas protetoras mais secas a oxidação externa de P é bastante desfavorecida no aço DP800.

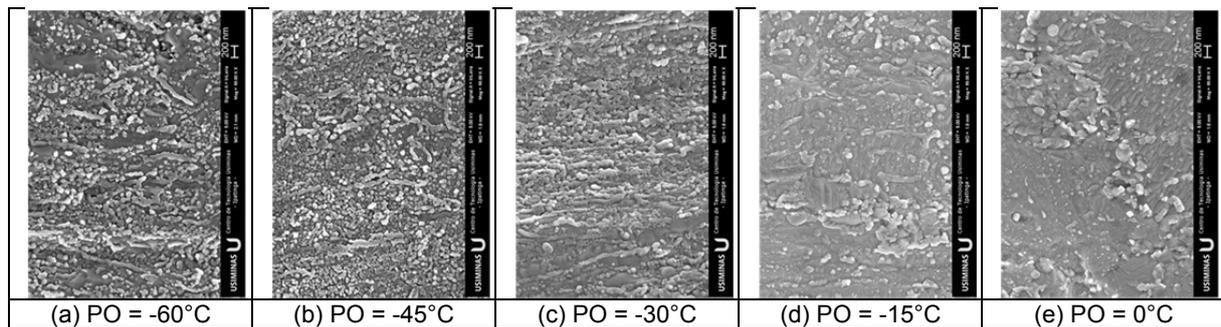
O Al foi identificado na superfície do aço DP800 após recozimento sob os pontos de orvalho de -60°C e -30°C, por meio de pico no nível Al2s, indexado como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>(12)</sup> Foram identificados picos no nível B1s na superfície do aço recozido sob atmosferas mais úmidas (-15°C e 0°C), indexados como B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>(5)</sup> Em pontos de orvalho mais secos o B não foi identificado na superfície, indicando oxidação interna deste elemento.

Ressalta-se que, apesar do teor significativo de Mo no aço DP800, este elemento não foi identificado, via XPS, na superfície dos aços recozidos, independente do ponto de orvalho. Este resultado pode ser justificado pelos perfis de concentração de Mo, obtidos via GDOES (Figura 4), que indicam que, após recozimento contínuo, a concentração deste elemento aumenta, a partir da superfície, de um valor da ordem de 0,02%, atingindo um valor próximo daquele da composição química do aço, a partir de 0,15 µm, ou seja, a sua oxidação é interna para todos os pontos de orvalho avaliados.



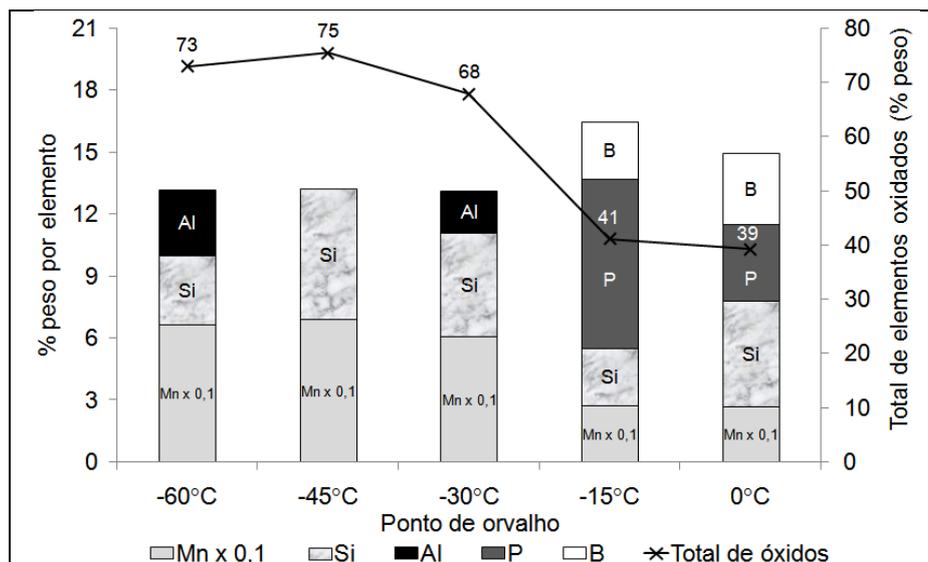
**Figura 4.** Perfis de concentração de Mo obtidos via GDOES para o aço DP800 recozido nos pontos de orvalho avaliados.

Na Figura 5 estão mostrados os resultados obtidos na caracterização superficial via FEG-MEV do aço DP800 recozido sob os pontos de orvalho avaliados.



**Figura 5.** Morfologia superficial, via FEG-MEV, para o aço DP800 recozido sob os pontos de orvalho avaliados.

As micrografias da Figura 5 permitem observar que: a superfície do aço DP800 recozido sob PO = -60°C possui partículas alongadas, formadas por sobreposição de várias partículas menores. Percebe-se também a presença de partículas poligonais. As regiões lisas, de tonalidade escura e com a presença de pequenas partículas globulares, correspondem ao substrato pouco oxidado; o aumento do PO de -60°C para -45°C praticamente não interferiu no formato e distribuição dos óxidos. Percebe-se apenas que as regiões correspondentes ao substrato pouco oxidado diminuíram, ou seja, houve uma tendência de oxidação mais generalizada; sob PO = -30°C, partículas alongadas ou poligonais se distribuíram ao longo de toda a superfície do aço DP800, sendo praticamente impossível visualizar o substrato pouco oxidado; o aumento do PO para -15°C influenciou significativamente no formato e distribuição dos óxidos na superfície do aço DP800. Neste caso, houve predomínio de óxidos poligonais e pequena incidência de partículas alongadas, sendo que a densidade de óxidos foi bastante inferior às apresentadas pelos PO's mais secos. Foi possível observar também discreta oxidação preferencial nos contornos de grãos ferríticos; após recozimento sob PO = 0°C, a superfície do aço apresenta-se basicamente com óxidos poligonais ou globulares, sendo que a oxidação preferencial nos contornos de grãos ferríticos foi bastante significativa. O interior dos grãos apresentou densidade menor de óxidos, com diferentes formatos. Na Figura 6 estão esquematizadas as concentrações de Mn, Si, P, Al e B na superfície do aço DP800, obtidas via XPS, nos pontos de orvalho avaliados, assim como a soma dos percentuais dos elementos de liga de interesse. Em função da ordem de grandeza das concentrações de Mn ser superior às dos demais elementos, seus valores foram multiplicados pelo fator 0,1.

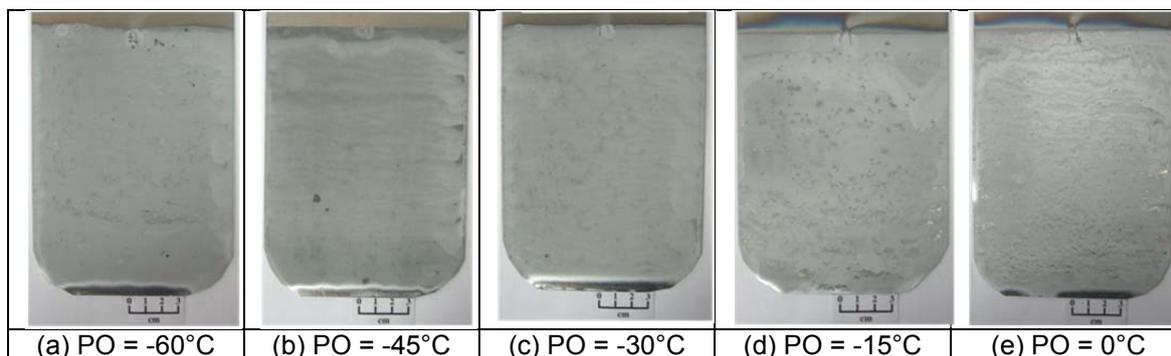


**Figura 6.** Concentrações de Mn (x 0,1), Si, Al, P e B identificadas via XPS na superfície do aço DP800 recozido sob os pontos de orvalho avaliados.

Pela Figura 6 o ponto de orvalho influenciou na quantidade e tipo de óxidos formados na superfície do aço DP800. Sob atmosferas mais secas, apesar do elevado percentual de óxidos, formaram-se apenas óxidos simples de Mn, óxidos mistos de Mn e Si, além de  $Al_2O_3$ . Por outro lado, para os pontos de orvalho  $-15^\circ C$  e  $0^\circ C$ , a diversidade de óxidos foi superior, apesar de um menor percentual de óxidos superficiais. Nesses casos, além de óxidos simples de Mn e óxidos mistos de Mn e Si, foram identificadas quantidades significativas de  $B_2O_3$  e, principalmente, de óxidos mistos de Mn e P na superfície do aço DP800.

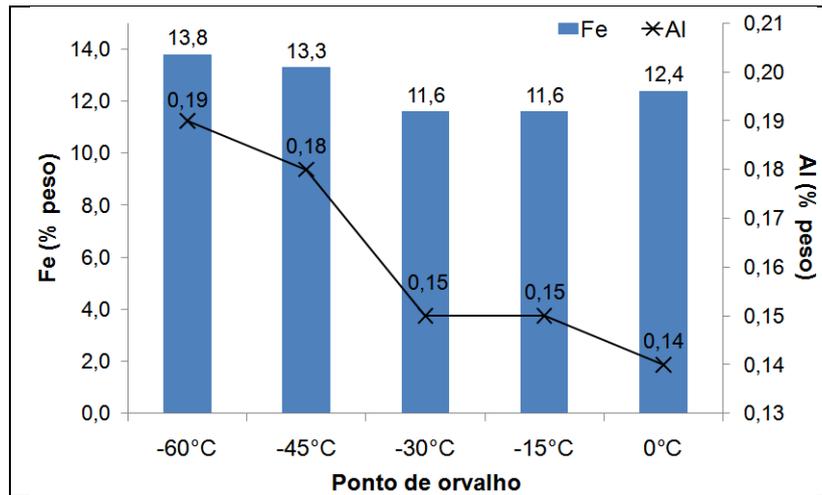
### 3.2 Caracterização dos revestimentos GA

Na Figura 7 são mostradas fotos de aspecto do aço DP800 galvanizado a quente após recozimento contínuo sob os pontos de orvalho avaliados. Pode-se visualizar o aspecto superficial mais homogêneo apresentado pelos revestimentos GA obtidos após recozimento sob os pontos de orvalho entre  $-60^\circ C$  e  $-30^\circ C$ .



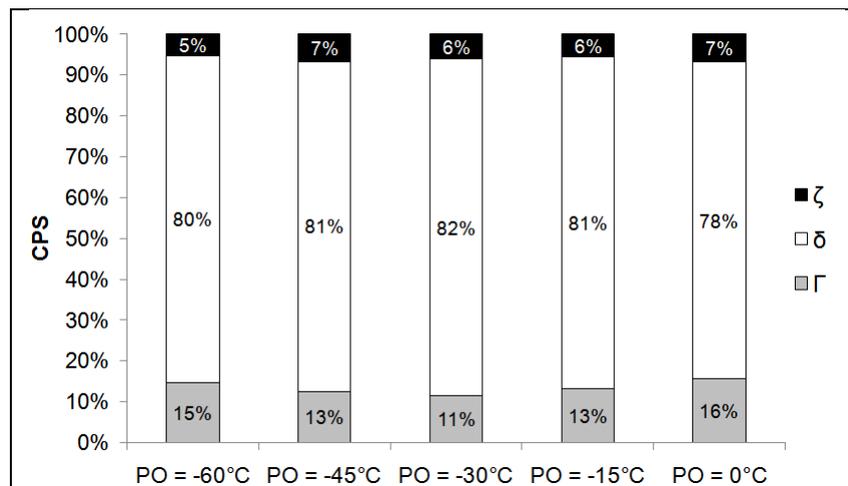
**Figura 7.** Fotos de aspecto do aço DP800 galvanizado a quente após recozimento contínuo sob os pontos de orvalho avaliados.

A variação dos teores de Fe e Al e a proporção entre as fases intermetálicas  $\zeta$ ,  $\delta$  e  $\Gamma$  no revestimento GA aplicado no aço DP800 estão mostradas nas Figuras 8 e 9, respectivamente, para todos os pontos de orvalho avaliados.



**Figura 8.** Variação dos teores de Fe e Al, via ICP/AES, nos revestimentos GA em função do ponto de orvalho empregado durante o recozimento contínuo.

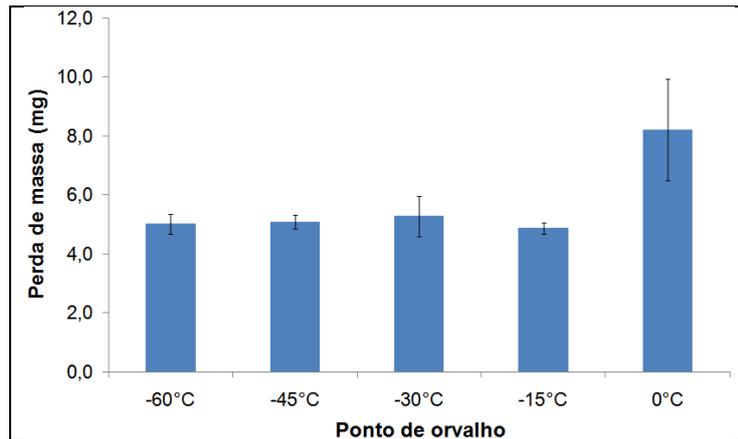
De acordo com os resultados da Figura 8, o teor de Al de todos os revestimentos obtidos encontra-se dentro da faixa tipicamente apresentada por produtos GA industriais. Por outro lado, percebe-se tendência de diminuição do teor de Fe do revestimento GA após recozimento do aço DP800 sob pontos de orvalho intermediários (-30°C e -15°C).



**Figura 9.** Proporção entre as fases  $\zeta$ ,  $\delta$  e  $\Gamma$  presentes nos revestimentos GA obtidos, via difração de raios X, após recozimento do aço DP800 sob os pontos de orvalho avaliados.

Os resultados da Figura 9 indicam que, após recozimento sob PO = -30°C, o revestimento GA apresentou maior proporção de fase  $\delta$  e menor proporção de fase  $\Gamma$ . À medida que o valor do PO foi deslocado para os extremos (atmosferas mais secas ou mais úmidas) a proporção em fase  $\delta$  no revestimento GA diminuiu, e este se tornou mais rico em fase  $\Gamma$ . De maneira geral, estes resultados estão de acordo com os obtidos para a composição química (Figura 8), uma vez que o revestimento obtido com PO = -30°C apresentou a menor concentração de Fe.

Os resultados de avaliação do desprendimento da camada de revestimento GA pela determinação de perda de massa após embutimento estão mostrados na Figura 10.

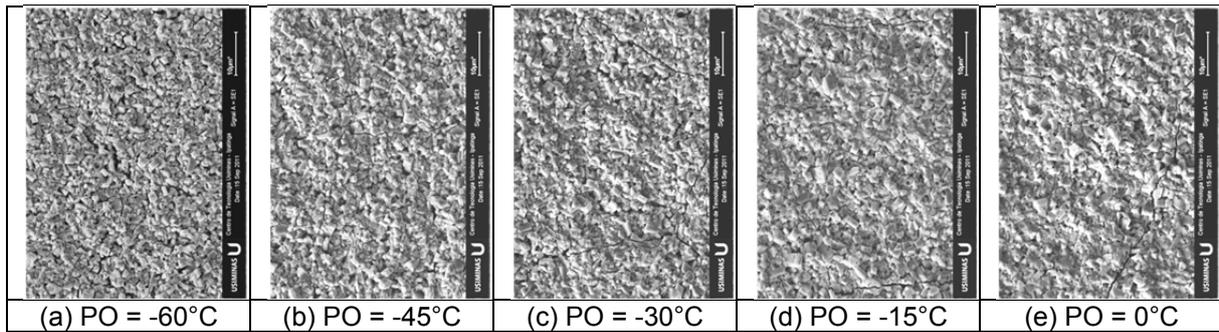


**Figura 10.** Perda de massa após embutimento com punção de cabeça chata apresentada pelos revestimentos GA obtidos.

De acordo com os resultados da Figura 10, o revestimento GA aplicado após recozimento do aço DP800 sob atmosfera com PO = 0°C apresentou a pior aderência. Nesta condição, apesar da menor quantidade de elementos de liga na superfície do aço (Figura 6), formaram-se vários tipos de óxidos mistos ( $Mn_2SiO_4$  ou  $MnSiO_3$  e  $Mn_3(PO_4)_2$ ), que possuem baixa molhabilidade pelo Zn líquido,<sup>(10)</sup> além de  $B_2O_3$ . Deve-se ressaltar, porém, que para o PO = -15°C também houve formação de óxidos mistos e  $B_2O_3$  na superfície do aço DP800. No entanto, nesta condição a aderência do revestimento ao substrato metálico foi superior à apresentada pelo ponto de orvalho de 0°C. Propõe-se que este resultado possa ser justificado pelas seguintes considerações: (i) Durante o recozimento sob PO = 0°C ocorreu oxidação preferencial nos contornos de grãos ferríticos, conforme visualizado na Figura 5e; (ii) uma vez que os contornos de grãos não se encontravam tão disponíveis para a difusão de Zn durante o tratamento térmico de *galvannealing*, a formação de *outbursts* foi menos intensa neste revestimento; (iii) de acordo com Barbosa,<sup>(13)</sup> os *outbursts* se constituem principalmente em fase  $\delta$ . Logo, como esta reação explosiva foi pouco intensa quando se empregou o PO = 0°C, a proporção de fase  $\delta$  neste revestimento foi menor, conforme observado nos resultados de DRX (Figura 9); (iv) além disso, em função de menor ocorrência de oxidação seletiva externa nesta condição de PO, a superfície do aço DP800 encontrava-se mais limpa, o que pode ter acarretado uma maior reatividade do substrato metálico, formando uma maior proporção de fase  $\Gamma$  (Figura 9). Logo, devido à elevada fragilidade da fase  $\Gamma$ , a ocorrência de *powdering* (pulverização) no revestimento GA foi intensa, tornando a sua aderência inferior às dos demais revestimentos obtidos em outros pontos de orvalho.

Para os demais pontos de orvalho avaliados (-60°C, -45°C e -30°C) a aderência ao substrato metálico foi similar à apresentada no ponto de orvalho de -15°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 PO = -30°C) foi 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 favoreceu a galvanização, gerando menor quantidade de falhas e melhor aderência dos revestimentos GA produzidos nestas condições.

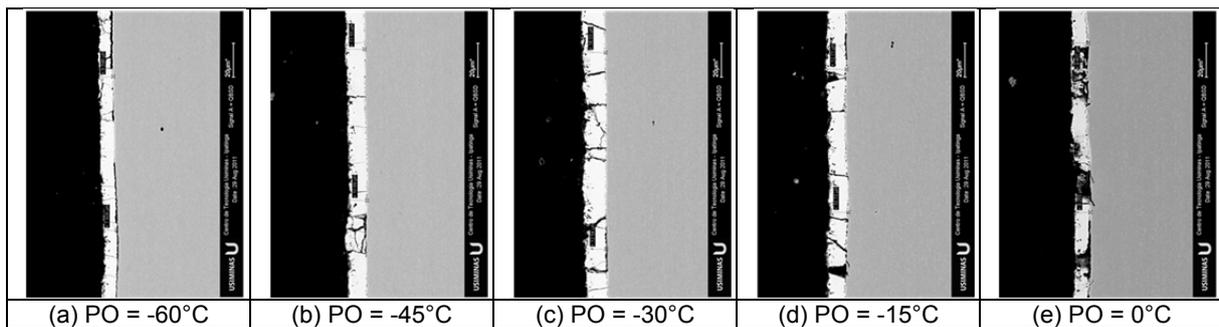
As morfologias superficiais dos revestimentos GA obtidos após recozimento do aço DP800 sob os pontos de orvalho avaliados são mostradas na Figura 11.



**Figura 11.** Morfologia superficial, via MEV, dos revestimentos GA obtidos após recozimento do aço DP800 sob os pontos de orvalho avaliados.

Apesar das diferenças do teor de Fe (Figura 8) e da proporção entre as fases intermetálicas de Fe-Zn (Figura 9) observadas entre os revestimentos GA obtidos após recozimento do aço DP800 sob os PO's avaliados, as micrografias da Figura 11 não permitem diferenciar as suas morfologias. Todos esses revestimentos apresentaram, praticamente, o mesmo grau de refinamento e predominância de cristais hexagonais, típicos da fase  $\delta$ .

Na Figura 12 estão mostradas as seções transversais dos revestimentos GA, avaliadas por MEV, especificamente em regiões com maior incidência de falhas.



**Figura 12.** Aspectos, via MEV, das seções transversais dos revestimentos GA obtidos após recozimento do aço DP800 sob os pontos de orvalho avaliados.

Os aspectos destas seções transversais confirmam a maior deterioração apresentada pelos revestimentos GA aplicados no aço DP800 recozido sob os pontos de orvalho de  $-15^{\circ}\text{C}$  e, principalmente,  $0^{\circ}\text{C}$ . Por outro lado, pela análise das seções transversais para os pontos de orvalho de  $-60^{\circ}\text{C}$ ,  $-45^{\circ}\text{C}$  e  $-30^{\circ}\text{C}$ , se percebe apenas trincas tipicamente presentes no revestimento GA.

#### 4 CONCLUSÃO

Os pontos de orvalho entre  $-60^{\circ}\text{C}$  e  $-30^{\circ}\text{C}$  se mostraram os mais indicados para o recozimento do aço DP800, uma vez que nestas condições de atmosfera protetora a quantidade de falhas nos revestimentos GA foi 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.

Além disso, 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  $P_O = 0^\circ\text{C}$  apresentou intensa oxidação preferencial nos contornos de grãos ferríticos. Logo, durante o tratamento de *galvannealing*, a formação de *outbursts* foi menor nesta condição de atmosfera protetora, diminuindo a proporção de fase  $\delta$  no revestimento. Adicionalmente, em função de menor ocorrência de oxidação externa nesta condição de ponto de orvalho, a superfície do aço DP800 encontrava-se mais limpa, o que pode ter acarretado uma maior reatividade do substrato metálico, formando uma 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  $0^\circ\text{C}$  foi inferior à dos demais revestimentos obtidos. Os demais revestimentos aplicados neste aço apresentaram praticamente o mesmo grau de aderência ao substrato metálico.

## REFERÊNCIAS

- 1 WAGNER, C., Reaktionstypen bei der Oxidation von Legierungen, Phys. Chem., 63, 1959, pp. 772.
- 2 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.
- 3 MARTINEZ, C.; CREMER, R.; LOISON, D.; SERVAIS, J.P. In-situ Investigation on the Oxidation Behaviour of Low Alloyed Steel Annealed Under  $\text{N}_2$ -5% $\text{H}_2$  Protective Atmospheres. Steel Research. Vol. 72, 2001, pp. 508–511.
- 4 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.
- 5 PAREZANOVIĆ, I.; SPIEGEL, M. Selective Oxidation and Surface Segregation in High Strength Steels during Short Term Annealing in  $\text{H}_2$ - $\text{N}_2$  – Influence of B on Surface Chemistry. Steel Research International, Vol. 76, nº 11, 2005, pp. 832-839.
- 6 CVIJOVIĆ, I.; PAREZANOVIĆ, I.; SPIEGEL, M. Influence of  $\text{H}_2$ - $\text{N}_2$  Atmosphere Composition and Annealing Duration on the Selective Surface Oxidation of Low-carbon Steels. Corrosion Science, Vol. 48, 2006, pp. 980-993.
- 7 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.
- 8 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.
- 9 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.
- 10 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.
- 11 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.
- 12 STROHMEIER, B.R.; ROTOLE, J.A.; SHERWOOD, P.M.A. Gamma-Alumina ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) by XPS. Surface Science Spectra, Vol. 5, 1998, pp.18-24.
- 13 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. UFMG, 2010.