

EFEITO DO PONTO DE ORVALHO DA ATMOSFERA DOS FORNOS DE RECOZIMENTO CONTÍNUO NA QUALIDADE DO REVESTIMENTO GA EM AÇO *BAKE HARDENABLE*¹

Juliana Porto Guimarães²
Aldo Henrique de Almeida Barbosa³
Berenice Mendonça Gonzalez⁴
Deyselane de Fátima Anício⁵
José Januário Zacarias⁶

Resumo

A condição superficial do aço após o recozimento contínuo 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, provocando defeitos no produto final. Visando evitar a oxidação do material durante o recozimento, emprega-se uma atmosfera protetora nos fornos. Mas, apesar dessa atmosfera, é possível a oxidação seletiva ou precipitação de partículas de segunda fase, sendo o ponto de orvalho (PO) um dos fatores preponderantes no sentido de atenuar estas ocorrências. Neste estudo avaliou-se o efeito do PO sobre a qualidade de revestimento GA aplicado em aço *bake hardenable*. Em um Simulador do Processo de Galvanização a Quente realizou-se o recozimento contínuo sob pontos de orvalho de -60°C, -30°C e 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 a condição de -30°C a que proporcionou a obtenção do revestimento com menos falhas e melhor aderência.

Palavras chave: Recozimento contínuo; Ponto de orvalho; Aço *bake hardenable*; Revestimento *galvannealed*.

EFFECT OF DEW POINT OF ATMOSPHERE OF CONTINUOUS ANNEALING FURNACES ON THE QUALITY OF GA COATING ON *BAKE HARDENABLE* STEEL

Abstract

The strip steel surface condition after continuous annealing of strip is extremely important to the quality of galvannealed coating (GA). The presence of oxides or precipitated can affect the reactions at the coating/substrate interface and decrease the zinc wettability on the steel surface, leading to various defects in the final product. 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 to reduce this occurrence. This study aimed to evaluate the effect of the dew point on the quality of GA coatings applied to *bake hardenable* steel. The continuous annealing under dew points of -60°C, -30°C and 0°C, as well as hot dip galvanizing, were performed in a Hot Dip Process Simulator. It was found that the dew point has a decisive influence on the amount, distribution and type of oxides formed, and the condition of -30°C provided the coating with less failures and better adhesion.

Keywords: Continuous annealing; Dew point; *Bake hardenable* steel; Galvannealed coating.

¹ Contribuição técnica ao 49º Seminário de Laminação – Processos e Produtos Laminados e Revestidos, 22 a 25 de outubro de 2012, Vila Velha, ES, Brasil

² Engenheira Química, MSc; Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas, Ipatinga, MG.

³ Engenheiro Metalurgista, Dr.; Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas, Ipatinga, MG.

⁴ Engenheira Metalurgista, Dr.; Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG, Belo Horizonte, MG.

⁵ Técnica Metalurgista; Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas, Ipatinga, MG.

⁶ Técnico Químico; Pesquisa e Desenvolvimento da 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 *galvannealed* (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, elementos 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 H₂ e N₂, 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 durante o tratamento térmico de recozimento da tira laminada. Especialmente em aços que possuem teores mais elevados desses elementos de liga, como o aço *bake hardenable* avaliado neste estudo, a susceptibilidade desses fenômenos é aumentada, sendo a umidade presente na atmosfera protetora dos fornos de recozimento um dos fatores mais relevantes a serem considerados 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, este estudo avaliou, em escala piloto, o efeito do ponto de orvalho (PO) da atmosfera dos fornos de recozimento na qualidade do revestimento GA aplicado em aço endurecível por tratamento térmico (*bake hardenable*), 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 de concepção ultrabaixo carbono com características de *bake hardenability*, da classe de limite de escoamento de 210 MPa, na forma de chapa laminada a frio com 0,7 mm de espessura, denominado BH210, cuja composição química é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química (% em peso) do aço BH210.

C	Mn	Si	P	Al	Ti	Nb	B	N
0,0015	0,60	0,007	0,045	0,050	0,002	0,006	0,0012	0,0025

Em uma primeira etapa, amostras do aço laminado a frio foram recozidas no Simulador do Processo de Galvanização a Quente (*Hot Dip Process Simulator – HDPS*), sob atmosfera protetora constituída de N₂ (95% v/v) e H₂ (5% v/v). O tratamento térmico foi realizado sob três pontos de orvalho distintos: -60°C, -30°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:

(i) Análises quantitativa e de constituição química de óxidos na superfície do aço, via espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), em espectrômetro VG ESCALAB 220IXL, empregando fonte monocromática de raios X de Al K α . Para limpeza superficial das amostras fez-se *sputtering*, com 2 keV/1 μ A, durante 30 minutos. A área superficial analisada foi de 100 mm², 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.

(ii) Análises morfológica e química dos óxidos presentes na superfície do aço, via microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão por efeito de campo e espectrometria de raios X por dispersão de energia (FEG-MEV/EDS), em microscópio Gemini Ultra 55 Plus com espectrômetro XMax80 acoplado, utilizando imagens de elétrons secundários (SE) e detector *InLens*.

(iii) Análise de perfil de concentração de elementos oxidáveis ao longo da superfície e subsuperfície, via espectroscopia de emissão óptica de descarga luminescente (GDOES), em espectrômetro GDS-850A.

Em uma segunda etapa, para avaliar o efeito dos óxidos formados na superfície do aço na qualidade do revestimento GA foram realizadas simulações do processo de galvanização a quente do aço BH210, após recozimento sob atmosfera protetora constituída de N₂ (95% v/v) e H₂ (5% v/v) e empregando os pontos de orvalho de -60°C, -30°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 das seguintes análises:

(i) Determinação dos teores de Fe e Al nos revestimentos GA, após solubilização em solução de HCl 1:1 + 3,5 g/L de hexametenotetramina (C₆H₁₂N₄), via espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), em espectrômetro Spectroflame Modula.

(ii) Análise morfológica de superfície e seção transversal dos revestimentos, via microscopia eletrônica de varredura (MEV), em microscópio EVO50, por meio de imagens de elétrons secundários (SE).

(iii) Avaliação do desprendimento da camada de revestimento, pela determinação de perda de massa após embutimento com punção de cabeça chata (*hat channel*), em máquina Erichsen.

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 BH210, para todos os pontos de orvalho avaliados, sendo identificado por picos no nível Mn2p, mostrados na Figura 1. Nessa figura também são mostrados os resultados de análise quantitativa deste elemento na superfície do aço recozido.

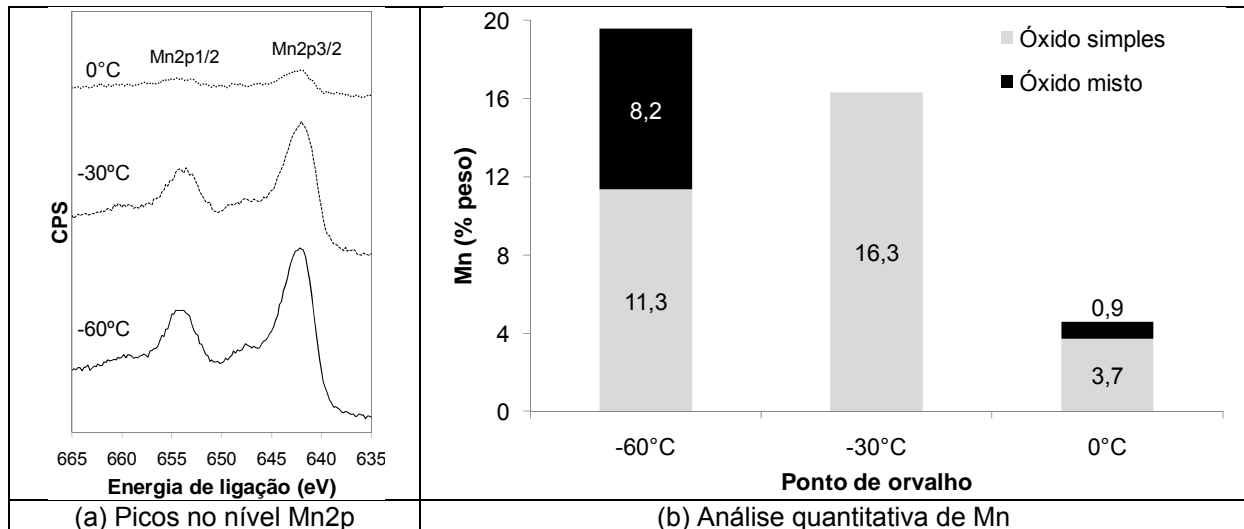


Figura 1– Resultados de análise via XPS para o Mn na superfície do aço BH210 recozido sob os pontos de orvalho avaliados.

Conforme mostrado na Figura 1(b), a difusão de Mn para a superfície do aço BH210 durante o recozimento é mais intensa na presença de atmosferas mais secas. Este resultado está de acordo com a teoria de Wagner⁽¹⁾ 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, exceto para o ponto de orvalho de -30°C, o Mn encontra-se na superfície do aço BH210 sob a forma de óxidos simples (MnO ou Mn₃O₄),⁽²⁻⁸⁾ assim como formando óxidos mistos com outros elementos,^(5,7,8) conforme as proporções da Figura 1(b). Assim, para o aço recozido com PO = -60°C tem-se a maior quantidade de Mn na forma de óxidos mistos. Para atmosferas mais úmidas, apesar do Mn se apresentar em menor concentração na superfície, também houve formação de óxidos mistos.

Na Figura 2 são mostradas as distribuições de Mn ao longo da espessura e a partir da superfície, obtidas via GDOES para os pontos de orvalho avaliados. Em conformidade com as análises de XPS, quanto mais seca a atmosfera, maior o enriquecimento de Mn na superfície do aço BH210. 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 0,06 μm a partir da superfície). Tanto essas observações, quanto as obtidas via XPS, estão de acordo com Eynde, Servais e Lamberigts,⁽⁴⁾ que constataram que a oxidação externa de Mn é desfavorecida em altos pontos de orvalho.

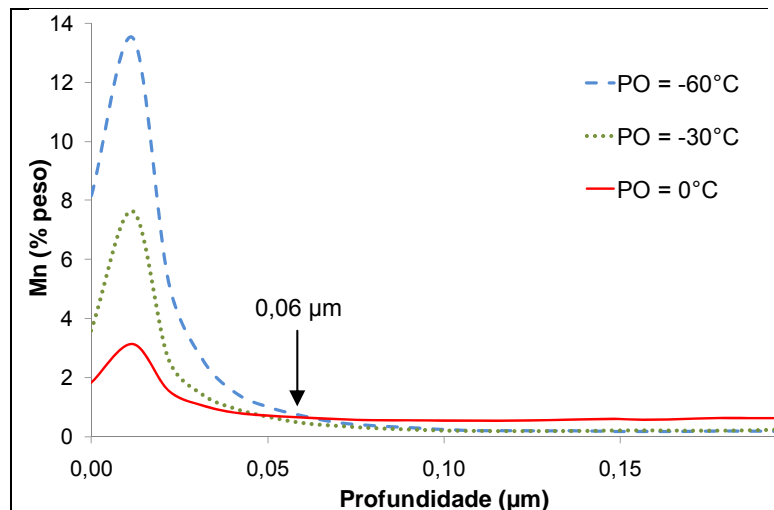


Figura 2 – Perfis de concentração de Mn obtidos via GDOES para o aço BH210 recozido nos pontos de orvalho avaliados.

Para os elementos de liga em menor concentração no aço BH210 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, B e Ti na superfície do aço BH210 recozido sob os pontos de orvalho avaliados

Elemento de liga	Ponto de orvalho		
	-60°C	-30°C	0°C
Si (nível Si2p)	EL	102,18 eV	Não identificado
	% peso	1,7%	103,81 eV
	Indexação	Mn ₂ SiO ₄ ou MnSiO ₃	3,4%
P (nível P2p)	EL	Não identificado	134,06 eV
	% peso	Não identificado	4,7%
	Indexação	Não identificado	Mn ₃ (PO ₄) ₂
Al (nível Al2s)	EL	119,01 eV	Não identificado
	% peso	2,7%	Não identificado
	Indexação	Al ₂ O ₃	Não identificado
B (nível B1s)	EL	192,47 eV	Não identificado
	% peso	3,5%	192,37 eV
	Indexação	B ₂ O ₃	B ₂ O ₃
Ti (nível Ti2p)	EL	458,12 eV	Não identificado
	% peso	0,7%	458,92 eV
	Indexação	TiO ₂	0,7%
			TiO ₂

Os picos no nível Si2p foram identificados na superfície do aço BH210 recozido apenas nos pontos de orvalho de -60°C e 0°C, com maior intensidade na atmosfera úmida. Eynde, Servais e Lamberigts,⁽⁴⁾ também constataram maior oxidação de Si em pontos de orvalho elevados. O pico identificado na amostra recozida sob PO = -60°C está associado aos óxidos mistos de Mn e Si (Mn₂SiO₄ ou MnSiO₃).⁽⁴⁻⁸⁾ Por outro lado, o pico identificado no aço recozido sob PO = 0°C corresponde à SiO₂.^(4,5,8,10) Ressalta-se que, assim como Parezanović⁽⁹⁾ constatou que óxidos mistos com o Mn têm baixa molhabilidade pelo Zn, Blumenau et al.⁽¹¹⁾ verificaram

que a molhabilidade do Zn também é altamente degradada pela presença de SiO_2 na superfície do aço.

O P foi detectado somente após recozimento sob ponto de orvalho de 0°C , no nível P2p. Por indexações propostas por Swaminathan e Spiegel⁽⁸⁾ e Liu et al.,⁽¹²⁾ este pico corresponde ao óxido $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$. Guttmann et al.⁽¹³⁾ verificaram que o enriquecimento superficial de P em aço endurecido por solução sólida substitucional aumenta significativamente após recozimento em atmosferas úmidas. As distribuições de P ao longo da espessura e a partir da superfície do aço BH210, obtidas via GDOES, estão mostradas na Figura 3.

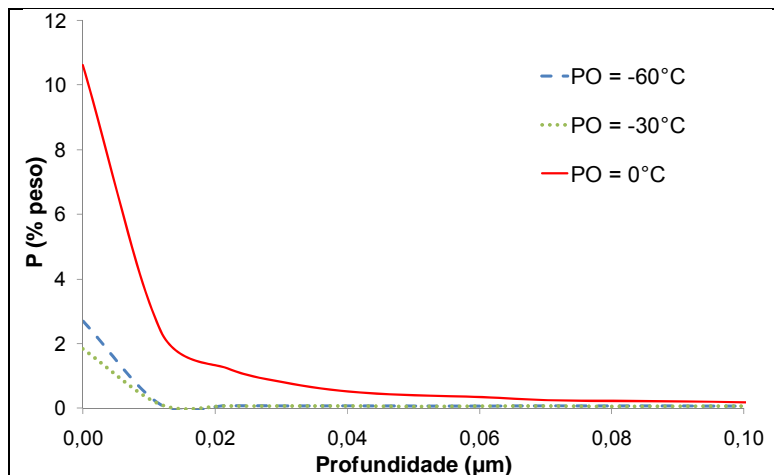


Figura 3 – Perfis de concentração de P obtidos via GDOES para o aço BH210 recozido nos pontos de orvalho avaliados.

Em conformidade com as análises via XPS, os resultados mostrados na Figura 3 indicam que a concentração de P na superfície do aço BH210 é maior quando o material é recozido sob elevado ponto de orvalho (0°C). Em atmosferas protetoras mais secas a oxidação externa de P é bastante desfavorecida no aço BH210.

O Al foi identificado na superfície do aço BH210 apenas após recozimento sob PO = -60°C , por meio de um pico no nível Al2s, indexado como Al_2O_3 .⁽¹⁴⁾

Foram identificados picos no nível B1s na superfície do aço recozido sob os pontos de orvalho de -60°C e 0°C , que podem ser indexados como B_2O_3 .⁽⁵⁾ No ponto de orvalho de -30°C o B não foi identificado na superfície do aço BH210, indicando oxidação interna deste elemento.

Os picos identificados no nível Ti2p nas amostras recozidas nos pontos de orvalho de -60°C e 0°C sugerem a presença de TiO_2 na superfície do aço BH210.⁽¹⁵⁾

Na Figura 4 estão mostrados os resultados obtidos na caracterização superficial via FEG-MEV do aço BH210 recozido sob os pontos de orvalho avaliados.

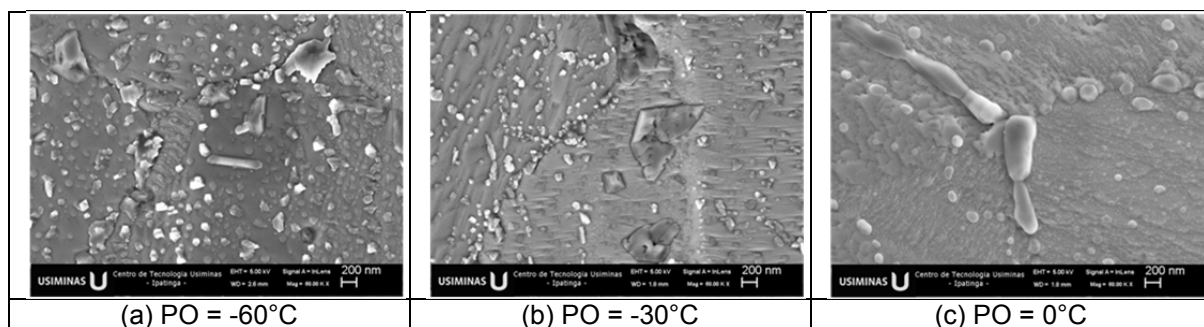


Figura 4 – Morfologia superficial via FEG-MEV para o aço BH210 recozido sob os pontos de orvalho avaliados.

Os óxidos formados na superfície do aço BH210 recozido sob $PO = 0^{\circ}C$ são globulares ou elipsóides, com elevada incidência nos contornos de grãos e baixa densidade no interior dos grãos. A morfologia e distribuição dos óxidos formados na superfície do aço recozido sob $PO = -30^{\circ}C$ se diferenciam significativamente das observadas para a atmosfera mais úmida. Neste caso, os óxidos possuem formatos poligonais e tamanhos diferenciados. São observadas poucas partículas globulares no interior dos grãos, cujos contornos estão preenchidos com óxidos de pequenas dimensões. Após recozimento sob o ponto de orvalho de $-60^{\circ}C$, a superfície apresenta óxidos de diversos formatos (poligonal, globular e em bastão) e tamanhos. O interior dos grãos possui densidade média de óxidos e os contornos de grãos estão parcialmente preenchidos com óxidos de diversos formatos e tamanhos. Na Figura 5 estão esquematizadas as concentrações de Mn, Si, P, Al, B e Ti na superfície do aço BH210, 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.

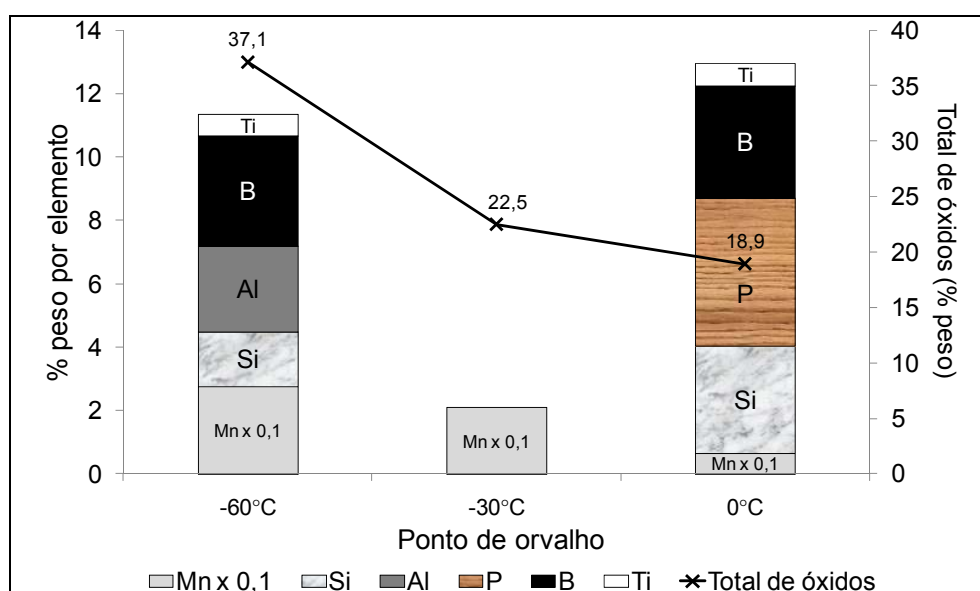


Figura 5 – Concentrações de Mn (x 0,1), Si, Al, P, B, Ti e Nb identificadas via XPS na superfície do aço BH210 recozido sob os pontos de orvalho avaliados.

Pela Figura 5, o ponto de orvalho é determinante para a quantidade e tipo de óxidos formados na superfície do aço BH210. No ponto de orvalho de $-60^{\circ}C$ formou-se maior diversidade e percentual total de óxidos. Para $PO = -30^{\circ}C$, apesar da quantidade considerável de óxidos, formou-se apenas óxidos de Mn na superfície. Por outro lado, em atmosfera mais úmida, em função do menor teor de Mn que migrou para a superfície, a quantidade de óxidos formada foi menor, apesar da grande diversidade.

3.2 Caracterização dos Revestimentos GA

Na Figura 6 são mostradas fotos de aspecto de corpos de prova galvanizados a quente após recozimento contínuo sob os pontos de orvalho avaliados. Pode-se visualizar o aspecto superficial mais homogêneo apresentado pelo revestimento *galvannealed* (GA) obtido após recozimento sob o ponto de orvalho de $-30^{\circ}C$.

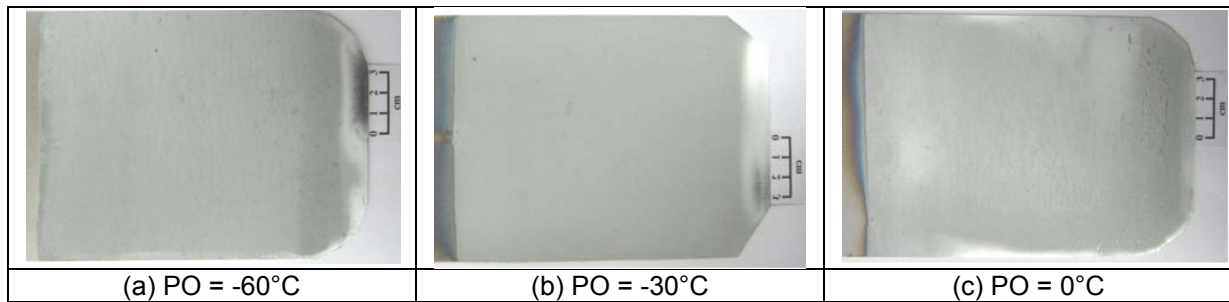


Figura 6 – Fotos de aspecto dos corpos de prova de aço BH210 galvanizados a quente após recozimento contínuo sob os pontos de orvalho avaliados.

A variação dos teores de Fe e Al no revestimento GA aplicado no aço BH210 estão mostradas na Figura 7, para os pontos de orvalho avaliados.

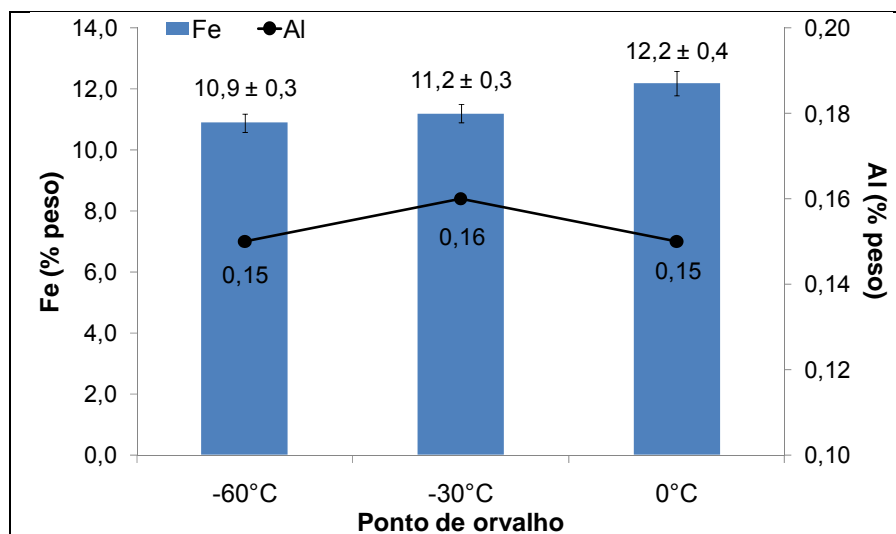


Figura 7 – Variação dos teores de Fe e Al, via ICP/AES, nos revestimentos GA em função do ponto de orvalho empregado durante o recozimento contínuo.

Os resultados da Figura 7 permitem afirmar que a variação do teor de Al com o ponto de orvalho empregado foi irrelevante, uma vez que todos os revestimentos apresentaram teores de Al típicos para produtos GA industriais. Por outro lado, percebe-se tendência de aumento do teor de Fe do revestimento GA com o aumento do ponto de orvalho empregado durante o recozimento contínuo do aço BH210.

As morfologias superficiais, via MEV, dos revestimentos GA obtidos após recozimento do aço sob os pontos de orvalho avaliados, são mostradas na Figura 8.

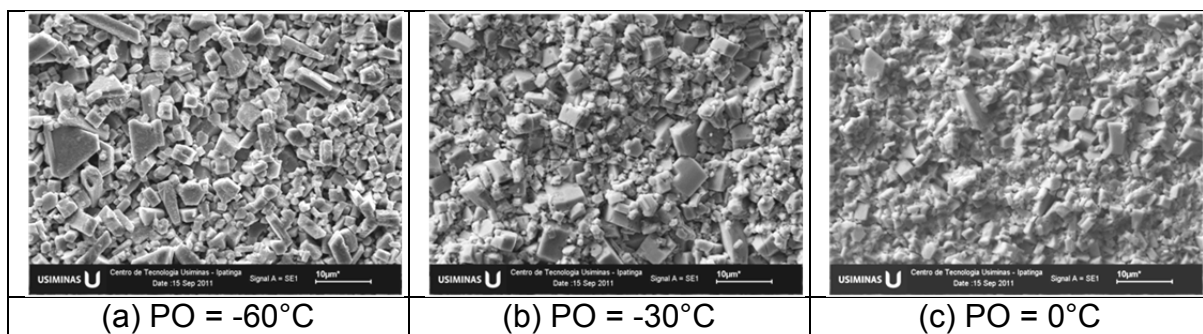


Figura 8 – Morfologia superficial, via MEV, dos revestimentos GA obtidos após recozimento do aço BH210 sob os pontos de orvalho avaliados.

As micrografias da Figura 8 permitem diferenciar os revestimentos GA obtidos quanto à sua morfologia. Com o aumento do ponto de orvalho, o revestimento se torna mais homogêneo e refinado, indicando transformação de fases mais ordenada durante o seu tratamento térmico. Esta maior homogeneidade pode ser justificada por uma maior reatividade da superfície do aço BH210 recozido sob atmosferas mais úmidas, em função de menor quantidade de elementos de liga oxidados superficialmente. Por outro lado, com a diminuição do ponto de orvalho, a morfologia do revestimento se torna mais heterogênea, com regiões em baixo relevo, típica de transformação de fases Fe-Zn mais desordenada durante o tratamento de *galvannealing*. À medida que a atmosfera protetora 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. Esse resultado está de acordo com aqueles obtidos para os teores de Fe nos revestimentos GA (Figura 7).

Na Figura 9 estão mostradas as seções transversais dos revestimentos GA, avaliadas por MEV, especificamente em regiões com maior incidência de falhas.

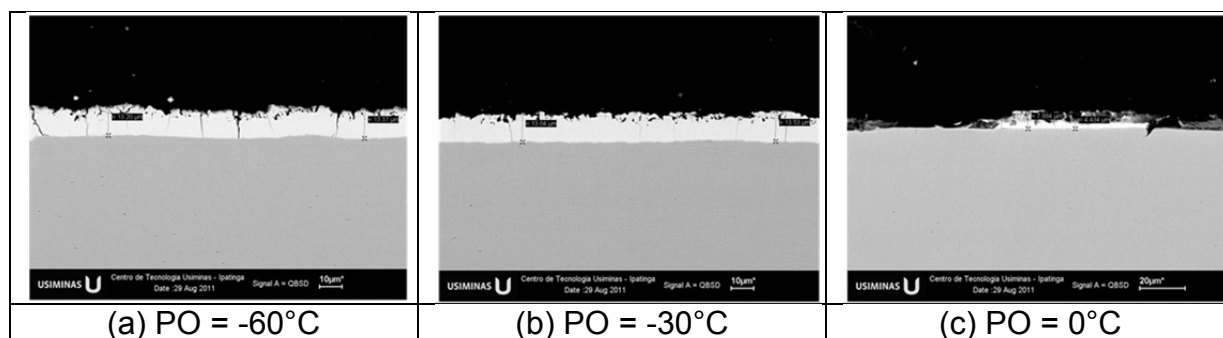


Figura 9 – Aspectos, via MEV, das seções transversais dos revestimentos GA obtidos após recozimento do aço BH210 sob os pontos de orvalho avaliados.

Os aspectos das seções transversais (Figura 9), confirmam maior deterioração apresentada pelos revestimentos GA aplicados no aço BH210 recozido sob ponto de orvalho de 0°C. A seção transversal do revestimento obtido com PO = -30°C apresenta excelente aspecto, isenta de defeitos, que pode ser justificada pela formação de apenas óxidos simples de Mn (MnO ou Mn₃O₄), uma vez que a molhabilidade destes óxidos pelo Zn líquido é razoavelmente satisfatória.⁽⁹⁾ Por outro lado, pela análise da seção transversal do revestimento obtido com o ponto de orvalho de -60°C, percebe-se ligeira deterioração deste revestimento quando comparado com aquele obtido com o ponto de orvalho de -30°C. Deve-se ressaltar que, nesta condição de atmosfera protetora mais seca, houve elevada ocorrência de oxidação externa de Mn, além de formação considerável de óxidos mistos de Mn e outros elementos de liga, que possuem baixa molhabilidade pelo Zn líquido.⁽⁹⁾ Finalmente, para o ponto de orvalho de 0°C, a formação do óxido misto Mn₃(PO₄)₂ e SiO₂, cujas molhabilidades pelo Zn líquido são insatisfatórias,^(9,11) influenciou negativamente na qualidade do revestimento GA obtido.

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

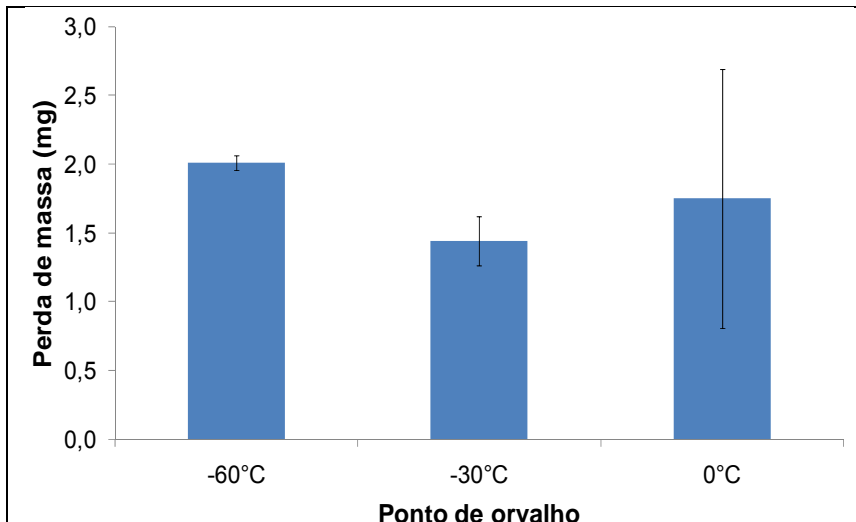


Figura 1 – Perda de massa após embutimento com punção de cabeça chata apresentada pelos revestimentos GA obtidos.

Os resultados da Figura 10 permitem observar que o revestimento GA aplicado no aço BH210 após recozimento sob atmosfera com ponto de orvalho de -30°C apresentou melhor aderência ao substrato metálico. O emprego de atmosferas demasiadamente seca ou úmida (-60°C ou 0°C) comprometeu a aderência do revestimento. A baixa aderência apresentada pelo revestimento obtido no ponto de orvalho de -60°C se justifica pela ocorrência de maior nível de oxidação externa de Mn, além de elevada formação de óxidos mistos, que possuem baixa molhabilidade pelo Zn líquido⁽⁹⁾. Dessa forma, apesar de não ter apresentado falhas superficiais consideráveis, este revestimento apresentou baixa aderência durante conformação devido à deslocamentos provocados por molhabilidade insatisfatória do aço pelo Zn líquido. Por outro lado, para o PO = 0°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 SiO_2 na superfície do aço, uma vez que estes óxidos possuem baixa molhabilidade pelo Zn líquido.^(9,11) Além disso, a elevada perda de massa apresentada por este revestimento durante conformação pode ser justificada pelo seu maior teor de Fe, que indica maior formação de fase Γ (gama) durante o tratamento térmico de *galvannealing*. A fase Γ , além de possuir elevado teor de Fe, apresenta elevada fragilidade. Dessa forma, quando em elevadas proporções no revestimento GA, esta fase Fe-Zn é capaz de provocar a ocorrência de *powdering* (pulverização) do revestimento durante a conformação mecânica.

4 CONCLUSÃO

O revestimento GA aplicado após recozimento sob ponto de orvalho de -30°C apresentou a melhor conjugação dos resultados de qualidade superficial e aderência ao substrato metálico. Nesta condição, apesar da intensa oxidação externa de Mn, os óxidos formados (MnO ou Mn_3O_4) na superfície do aço BH210 possuem molhabilidade satisfatória pelo Zn líquido, o que garante boa qualidade ao revestimento GA aplicado.

Em atmosfera mais seca (PO = -60°C), a qualidade do revestimento GA é comprometida quanto à aderência ao substrato metálico durante conformação mecânica pela elevada ocorrência de oxidação externa de Mn, aliada ao fato de que

os óxidos mistos formados nestas condições de ponto de orvalho (Mn_2SiO_4 ou $MnSiO_3$) apresentam baixa molhabilidade pelo Zn líquido.

Sob atmosfera mais úmida ($PO = 0^\circ C$), apesar do menor nível de oxidação externa de Mn, o revestimento GA apresentou muitas falhas superficiais e baixa aderência ao substrato metálico durante conformação mecânica, devido à oxidação seletiva de P na superfície do aço, formando óxido misto com Mn ($Mn_3(PO_4)_2$), além da formação de SiO_2 , que possuem molhabilidade insatisfatória pelo Zn líquido.

O ponto de orvalho da atmosfera protetora influencia também a morfologia do revestimento GA. Sob atmosfera protetora 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 revestimento mais heterogêneo e com maior grau de refinamento dos cristais.

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 N_2 -5% 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 H_2 - 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 H_2 - 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 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.
- 10 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.
- 11 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.
- 12 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.
- 13 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.



- 14 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.
- 15 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.