

INFLUÊNCIA DO PONTO DE ORVALHO NA OXIDAÇÃO SELETIVADAOS AHSS*

Rafael Costa Farias¹
Mylena Inaiê Correia²
Fabiano José Fabri Miranda³
Laura Pires Ribeiro Martins⁴
Cesar Edil da Costa⁵

Resumo

A oxidação seletiva dos elementos de liga se apresenta como importante fator de influência na capacidade de galvanizar a quente os aços avançados de alta resistência (AHSS – *Advanced High Strength Steel*). Essa indesejável oxidação, quando na superfície do aço, reduz a molhabilidade do zinco, o que resulta em dificuldades de se obter aderência do revestimento e impossibilidade posterior de processamento e aplicação do material. Com o objetivo de avaliar as características da oxidação seletiva e o impacto da mesma na formação da camada intermetálica Fe₂Al₅Zn_x e consequente aderência do revestimento, foi processado o aço TRIP 1,5% Al numa linha de galvanização com aplicação de revestimento Extragal® (GI). Nestes testes industriais, foram utilizados diferentes valores de ponto de orvalho através da injeção de vapor de água numa atmosfera protetiva N₂+H₂. Neste processo, o modo como a oxidação seletiva ocorre é modificado, possibilitando a formação da camada intermetálica, bem como adesão do revestimento. Amostras dos testes foram avaliadas e caracterizadas utilizando as técnicas de microscopia óptica, MEV e EDS.

Palavras-chave: Ponto de Orvalho, TRIP, Oxidação Seletiva, Galvanização.

THE DEW POINT INFLUENCE IN SELECTIVE OXIDATION OF AHSS

Abstract

Selective oxidation of alloying elements is generally believed to be an important influence on the coatability of advanced high strength steels (AHSS). This undesirable presence of oxidation in the surface of the substrate steels, increase potentially the poor zinc wettability caused by surface chemistry and morphology modification, thereby resulting in lack of coating adhesion during industrial process. Concerning to evaluate the characteristics of the oxide formation and aiming to improve wettability between the steel surface and the zinc coating, TRIP 1,5%Al was processed in a continuous galvanizing line and coated with Extragal® (GI). On this industrial trials different contents of dew point were injected on the heating zone of a vertical annealing furnace considering an atmosphere of N₂+H₂ doing use of a steam injection system. In this process the mode as the selective oxidation occurs is modified, allowing the coating adherence. The samples were characterized using optical metallography, MEV, and EDS.

Keywords: Dew Point, TRIP, Selective Oxidation, Galvanizing.

¹ Especialista de Processo, ArcelorMittal Vega, Santa Catarina, Brasil

² Técnica de Controle de Qualidade Metalúrgica, ArcelorMittal Vega, Santa Catarina, Brasil.

³ Consultor, R&D - ArcelorMittal Vega, Santa Catarina, Brasil.

⁴ Estagiário de Processo de Produção, ArcelorMittal Vega, Santa Catarina, Brasil

⁵ Universidade do Estado de Santa Catarina, Doutor, Sócio da ABM, Joinville - Santa Catarina, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Os aços avançados de alta resistência (AHSS – *Advanced High Strength Steel*) têm adquirido espaço crescente no mercado a partir de uma necessidade cada vez maior de se reduzir os custos de produção e os impactos gerados na segurança dos veículos e no meio ambiente, uma vez que permitem a redução de peso dos automóveis [1].

Um dos aços AHSS que vem sendo empregado é o TRIP (*Transformation Induced Plasticity* – Transformação induzida pela deformação plástica), que combina propriedades desejáveis de deformação plástica uniforme e elevada resistência mecânica. Este aço é composto de elementos químicos que permitem manter a estabilidade da austenita em temperatura ambiente proporcionando posteriormente a conversão desta austenita em martensita ao longo do processo de deformação, gerando um endurecimento do material e consequente aumento de sua resistência mecânica [2]. Estes mesmos elementos químicos adicionados ao TRIP, ao passo que permitem a obtenção de propriedades mecânicas desejáveis, atribuem como efeito colateral uma maior dificuldade de reprodução fabril, significativamente no processo de galvanização [3].

Na linha de galvanização por imersão a quente, estes aços sofrem um tratamento térmico dentro de um ambiente inerte e controlado com níveis de oxigênio reduzidos. Mesmo com essa baixa concentração, os aços TRIP apresentam uma oxidação de seus elementos de liga, como: manganês e silício, na superfície do material e uma oxidação interna do alumínio, preferencialmente [4].

Esta oxidação na superfície não é suficientemente reduzida pelo hidrogênio da atmosfera do forno, tal como ocorre com o óxido de ferro, gerando uma barreira para a formação da camada intermetálica do revestimento de zinco (galvanização) e consequente má aderência do revestimento, acarretando em um aspecto superficial de qualidade não conforme ou até mesmo em desprendimento do zinco quando o material é utilizado na beneficiadora [5]. O presente estudo visa avaliar a influência de diferentes valores de ponto de orvalho na aderência do revestimento, contribuindo para melhorar o desempenho do material.

2 DESENVOLVIMENTO

Procurou-se caracterizar e analisar a estrutura, a morfologia e a composição química da região intermetálica do aço TRIP estudado. A partir da revisão literária prévia, em que se pode melhor compreender e comparar como determinados parâmetros afetam e alteram o processo de galvanização desse material, puderam-se estabelecer as condições de testes com pontos de orvalho factíveis de serem aplicados na linha de produção. Isto, pois se deseja comparar a amostra tratada na temperatura padrão de ponto de orvalho (T_P) do processo em estudo com as demais. Deste modo, buscou-se satisfazer o objetivo geral deste estudo: “pesquisar e compreender os mecanismos da oxidação seletiva nos aços de alta resistência (AHSS) galvanizados (GI)”.

Ressalta-se que a importância desse estudo está diretamente ligada à condição técnica de atender as demandas de mercado, em que a não aderência do revestimento de zinco compromete a aplicação do material. Sendo assim, os objetivos são: avaliações da condição inicial de processamento na galvanização (ponto de orvalho T_P) e avaliações após da alteração do valor de ponto de orvalho.

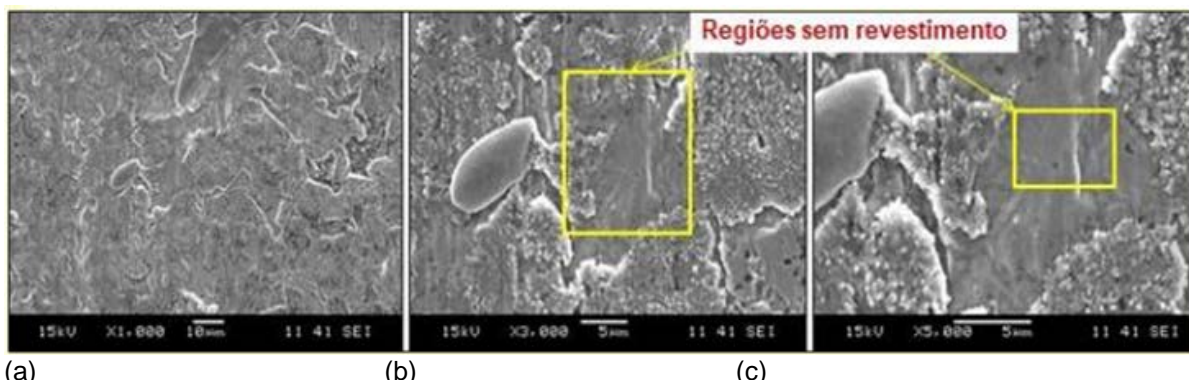
Amostras resultantes destes processos distintos são comparadas por meio de análises metalográficas.

2.1 Condição inicial de processamento

Durante a galvanização dos aços TRIP foram observadas regiões com falta de aderência, como ilustra a Figura 01, que evidencia a superfície do material processado com uma atmosfera de T_P de ponto de orvalho e N_2+H_2 (assim como em [1,2,3]). A amostra analisada foi preparada com procedimentos de decapagem em laboratório (utilizando uma solução de ácido acético e peróxido de hidrogênio) e posterior limpeza ultrassônica da superfície (com acetona), a fim expor a camada intermetálica e aplicação de limpeza para eliminar possíveis resíduos.

Observa-se através das microestruturas que as regiões sinalizadas com menor contraste de tonalidade e morfologia “lisa”, são regiões onde a camada intermetálica não se faz presente, ou seja, a reação entre o revestimento e substrato (aço) não foi completa (Figura 01 a e b). Nota-se na Figura 01 c, com maior ampliação, os detalhes de regiões com formação dos cristais provenientes da camada intermetálica. Em complemento a essas análises via MEV, fez-se necessário a análise de EDS em duas regiões da amostra conforme mostrado pela Figura 02 a. Conforme resultados, Figura 02b, para as regiões com ausência de formação da camada intermetálica, a composição química é predominantemente do elemento ferro (Fe), o que sugere a superfície do substrato. A Figura 02 c evidencia os elementos químicos presentes na camada intermetálica ($Fe_2Al_5Zn_x$). Ainda segundo esse ensaio, não há indícios significativos da presença do elemento oxigênio através das análises de EDS. Isso pode estar correlacionado ao fato da baixa detecção desse elemento (com baixo peso atômico) através dessa técnica.

Além da superfície do material, efetuou-se também análise de seção transversal, de acordo com a metodologia da amostra inclinada, em que a espessura da camada intermetálica é colocada em evidência permitindo uma área maior de análise e melhores observações. Assim, a Figura 03 detalha a descontinuidade da camada intermetálica, como também as irregularidades da própria superfície do aço (Figura 03 c). Na região que aparenta ser a camada intermetálica, com formação próxima a cristais, realizou-se uma análise de composição química via EDS, na qual detectou-se a presença dos elementos O, Fe, Mn e Al. As análises metalográficas mostram o efeito da oxidação seletiva sobre a superfície do aço TRIP, o que não possibilita a ancoragem do revestimento, afetando o aspecto da cobertura galvanizada.



(a) (b) (c)
Figura 01 – Análise metalográfica da superfície do TRIP revestido com GI, com ponto de orvalho T_P . Imagem via MEV com ampliação de (a) 1000 x, (b) 3000x e (c) 5000x.

Fonte: Imagens concedidas por ArcelorMittal Vega.

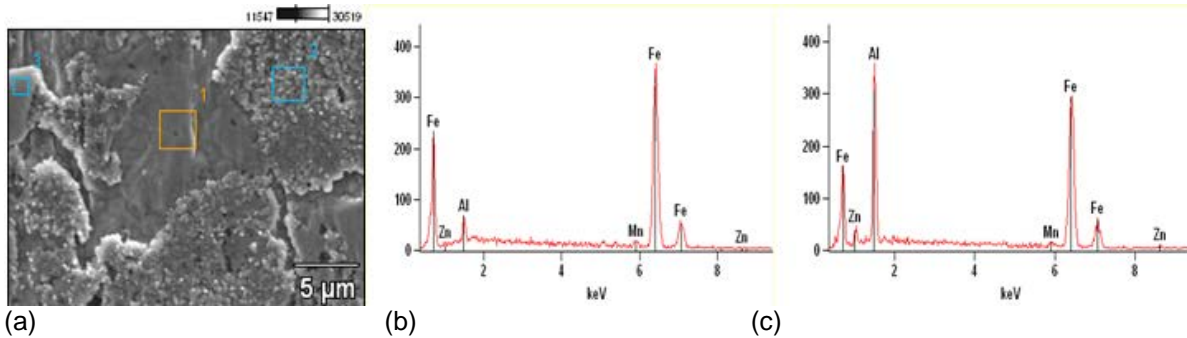


Figura 02 – (a) Imagem para análise via EDS. Resultados do EDS para as regiões (b) 1 e (c) 2. Fonte: Imagens concedidas por ArcelorMittal Vega.

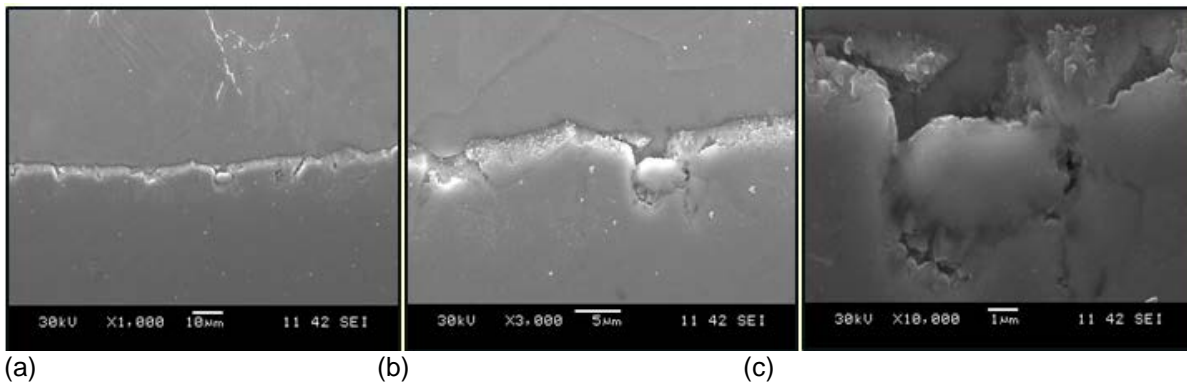


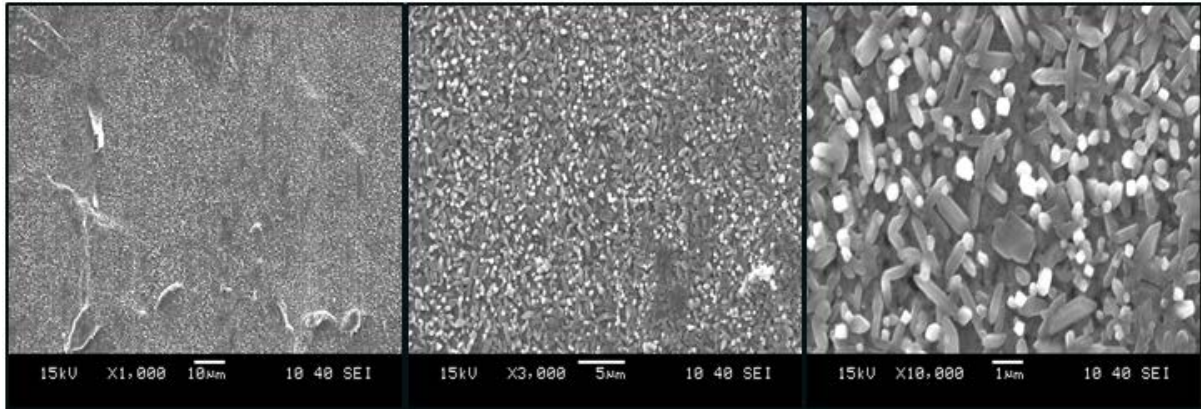
Figura 03– Análise metalográfica da seção transversal do TRIP 1,5%Al revestido com GI, com ponto de orvalho T_P . Imagem via MEV com ampliação de (a) 1000 x, (b) 3000x e (c) 10000x. Fonte: Imagens concedidas por ArcelorMittal Vega.

2.2 Avaliação da Alteração do Ponto de Orvalho

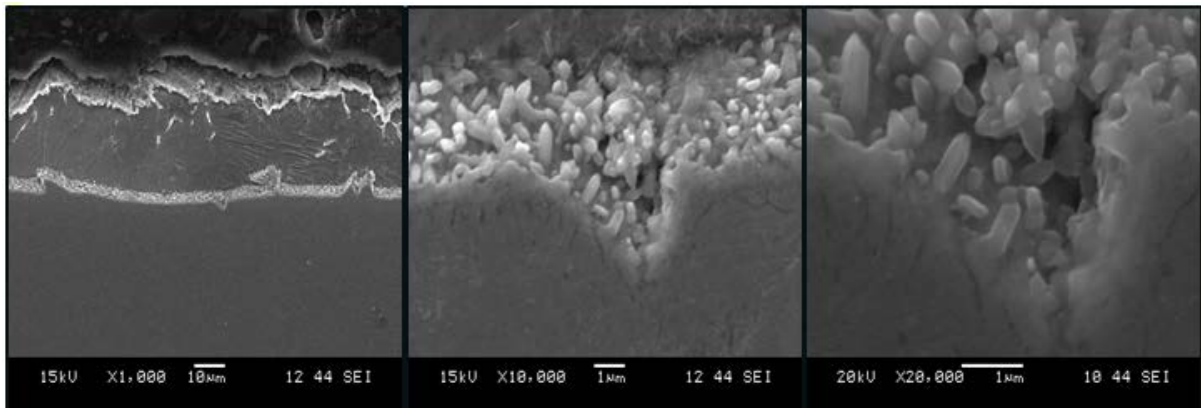
Buscando-se eliminar os efeitos indesejados da oxidação seletiva, a atmosfera do forno foi alterada, a fim de possibilitar obtenção de diferentes valores de ponto de orvalho, de T_P+15 , T_P+20 , T_P+25 e T_P+35 como indicado nas literaturas observadas [1,2,3]. Amostras dos materiais processados foram obtidas para a realização de análises (metalográficas, MEV, EDS) para efeito de comparação com processo inicial (T_P) avaliando-se a morfologia e composição química tanto da camada intermetálica quanto a oxidação seletiva superficial quando presentes.

As primeiras amostras analisadas foram para ponto de orvalho T_P+15 , em que se espera encontrar uma estrutura similar às apresentadas pelo grupo de Bellhouse e McDermid [6,7] que utiliza valores similares e mesmos teores de H_2 que possui influência significativa sobre o material [8,9]. Assim, a Figura 04 apresenta a constituição uniforme e homogênea da camada intermetálica, na qual a morfologia observada nessa região corresponde ao formato típico de “grãos de arroz”, característica da camada intermetálica $Fe_2Al_5Zn_x$ (Figura 04c), a qual propicia melhor a aderência entre o aço e o revestimento.

A seção transversal da amostra, detalhada pela Figura 05, reforça a morfologia encontrada para a camada intermetálica que não corresponde às observadas em [8,9], até mesmo para ponto de orvalho mais negativo. Além disso, o EDS realizado na região de interface camada intermetálica/substrato indica a possível presença de oxidação intergranular, com composição química de O, Fe, Mn, Al e Si, em consonância com a literatura [10].

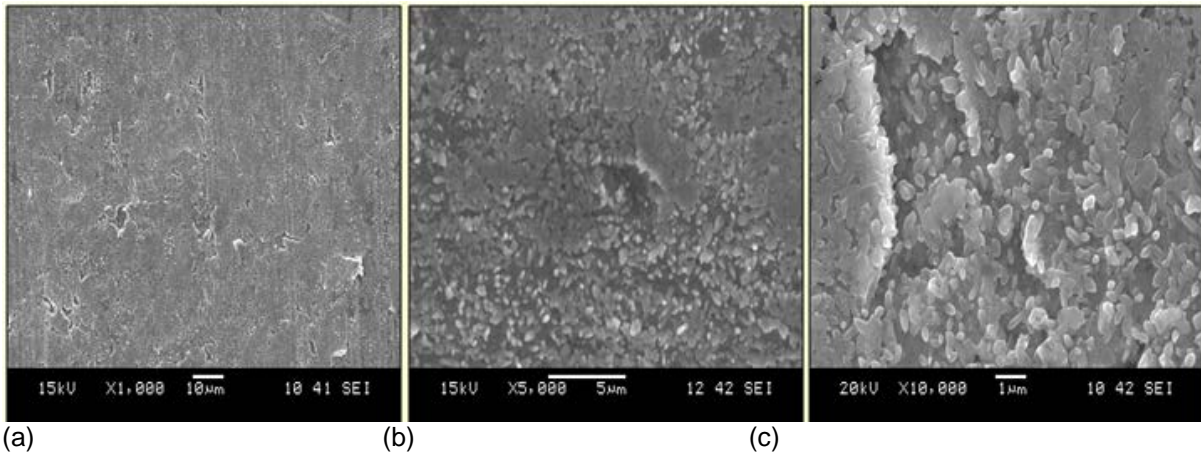


(a) (b) (c)
Figura 04 – Análise metalográfica da superfície do TRIP 1,5%Al revestido com GI, com ponto de orvalho T_P+15 . Imagem via MEV com ampliação de (a) 1000 x, (b) 3000x e (c) 10000x.
 Fonte: Imagens concedidas por ArcelorMittal Vega.

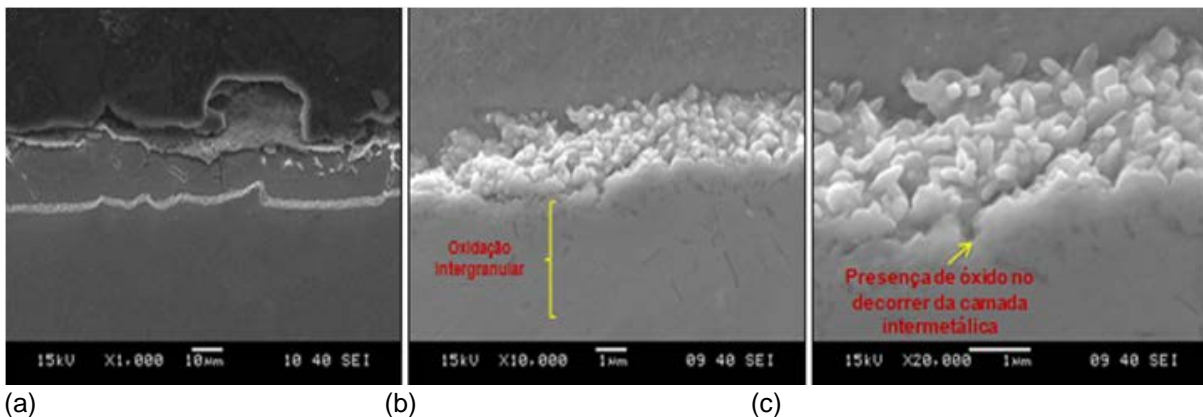


(a) (b) (c)
Figura 05 – Análise metalográfica da seção transversal do TRIP 1,5%Al revestido com GI, com ponto de orvalho T_P+15 . Imagem via MEV com ampliação de (a) 1000 x, (b) 10000x e (c) 20000x.
 Fonte: Imagens concedidas por ArcelorMittal Vega.

Para o ponto de orvalho de T_P+20 , pode-se perceber através da Figura 06, que a morfologia de grão de arroz se mantém, mas se mostra menos alongada e mais compacta ao longo da superfície. Além disso, na Figura 06 observa-se que há sentidos diferentes de crescimento da camada, de modo a existir alterações no relevo da superfície. Assim, como na amostra com ponto de orvalho T_P+15 , para esta condição também há a presença de oxidação intergranular (Figura 07), principalmente junto à interface indicando que pode ainda existir a oxidação externa de algum elemento, uma vez que o EDS detectou os elementos: O, Fe, Mn, Al e Si, em que se sabe que o Mn preferencialmente se oxida na superfície do material. Resultados similares foram encontrados na literatura base [10], o que justifica a escolha dos valores experimentados.

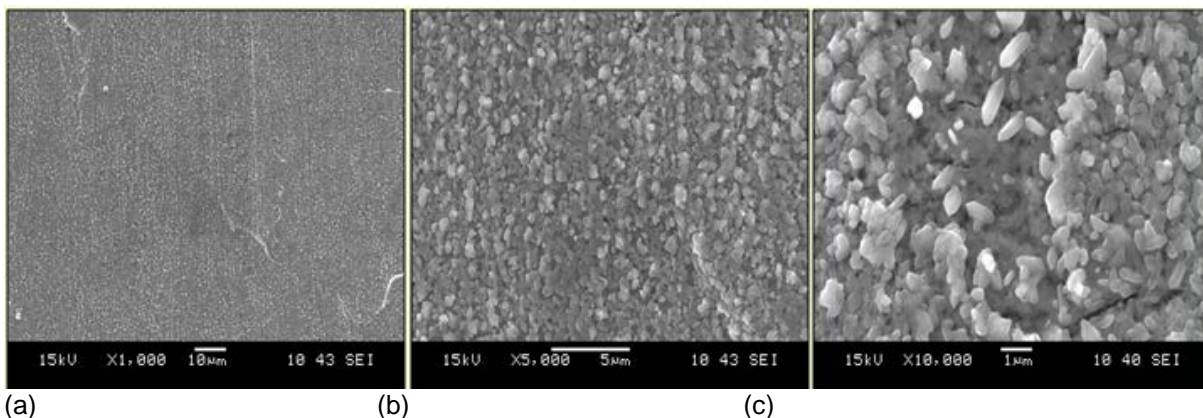


(a) (b) (c)
Figura 06 – Análise metalográfica da superfície do TRIP 1,5%Al revestido com GI, com ponto de orvalho T_P+20 . Imagem via MEV com ampliação de (a) 1000 x, (b) 5000x e (c) 10000x.
 Fonte: Imagens concedidas por ArcelorMittal Vega.

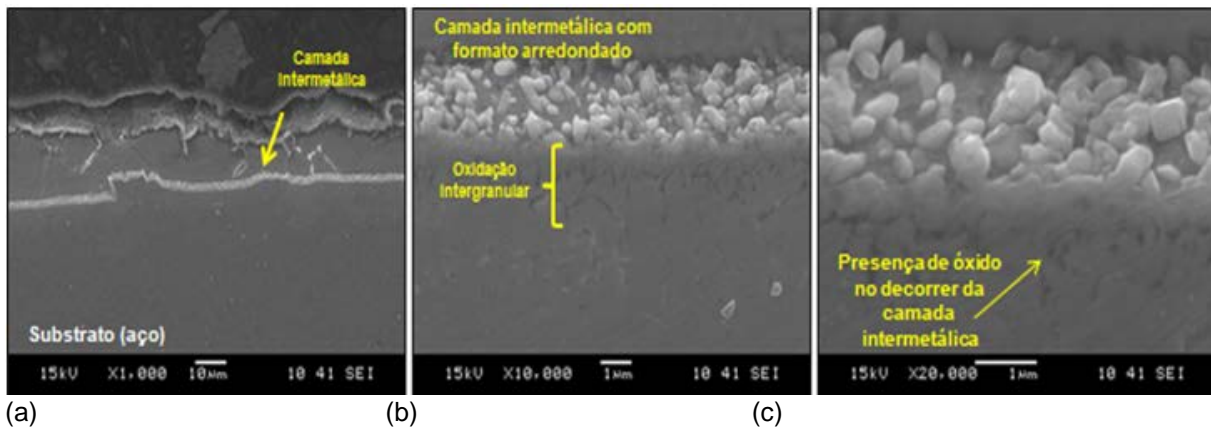


(a) (b) (c)
Figura 07 – Análise metalográfica da seção transversal do TRIP 1,5%Al revestido com GI, com ponto de orvalho de T_P+20 . Imagem via MEV com ampliação de (a) 1000 x, (b) 10000x e (c) 20000x.
 Fonte: Imagens concedidas por ArcelorMittal Vega.

Outra condição estudada é para um ponto de orvalho T_P+25 , as Figuras 08 e 09 destacam a homogeneidade superficial da camada intermetálica, a qual passar a adquirir uma morfologia mais arredondada, com poucos cristais de $Fe_2Al_5Zn_x$ típicos, e bem compactada, mas com a presença de pequenas falhas ao longo da amostra. Além disso, permanece a oxidação intergranular em uma estreita faixa.

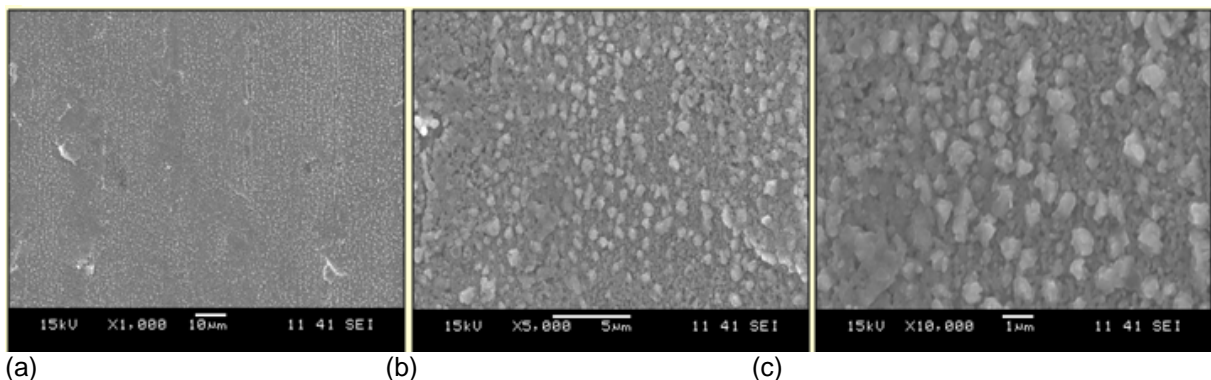


(a) (b) (c)
Figura 08 – Análise metalográfica da superfície do TRIP 1,5%Al revestido com GI, com ponto de orvalho T_P+25 . Imagem via MEV com ampliação de (a) 1000 x, (b) 5000x e (c) 10000x.
 Fonte: Imagens concedidas por ArcelorMittal Vega.

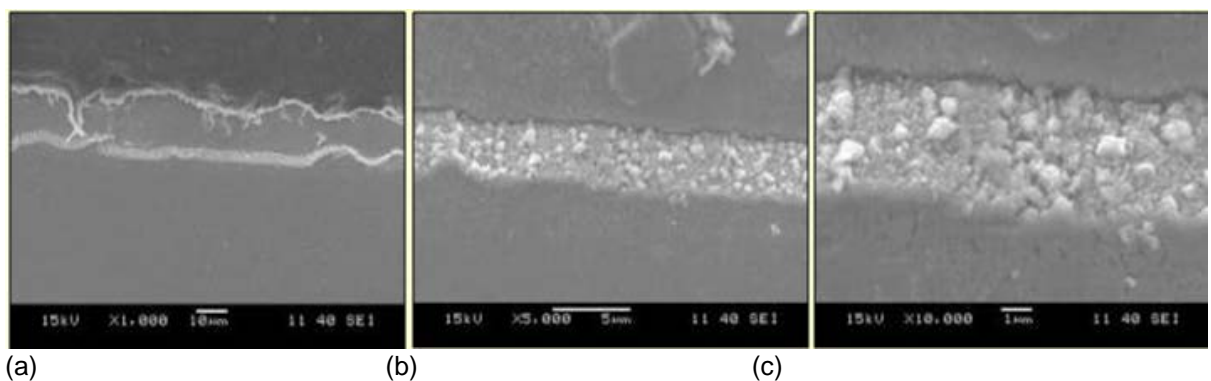


(a) (b) (c)
Figura 09 – Análise metalográfica da seção transversal doTRIP 1,5%Al revestido com GI, com ponto de orvalho T_P+25 . Imagem via MEV com ampliação de (a) 1000 x, (b) 10000x e (c) 20000x.
 Fonte: Imagens concedidas por ArcelorMittal Vega.

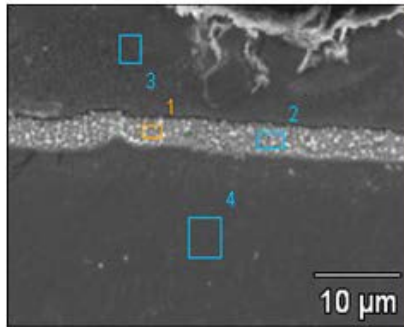
Para a condição de ponto de orvalho T_P+35 , observa-se que a uniformidade da camada intermetálica é mantida por toda a extensão da amostra (Figura 10), mas há alteração da morfologia dos grãos de $Fe_2Al_5Zn_x$ para cristais arredondados, formando um filme compacto. A Figura 11 mostra a seção transversal da amostra, em que se pode perceber a forte presença da oxidação interna. Além disso, os resultados do EDS (Figura 12) apresentam cromo e silício junto à camada intermetálica, esperado para a oxidação interna, uma vez que se tem uma maior quantidade de oxigênio disponível na atmosfera.



(a) (b) (c)
Figura 10 – Análise metalográfica da superfície do TRIP 1,5%Al revestido com GI, com ponto de orvalho T_P+35 . Imagem via MEV com ampliação de (a) 1000 x, (b) 5000x e (c) 10000x.
 Fonte: Imagens concedidas por ArcelorMittal Vega.



(a) (b) (c)
Figura 11 – Análise metalográfica da seção transversal do TRIP 1,5%Al revestido com GI, com ponto de orvalho T_P+35 . Imagem via MEV com ampliação de (a) 1000 x, (b) 5000x e (c) 10000x.
 Fonte: Imagens concedidas por ArcelorMittal Vega.



	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Zn
Ponto 1	12.88	0.62	0.53	5.30	73.73	6.95
Ponto 2	14.09	0.49	0.41	4.21	75.71	5.08
Ponto 3	1.38	0.24		2.31	96.07	

Figura 12 – EDS da seção transversal da amostra de TRIP 1,5%Al revestido com GI, com ponto de orvalho de T_P+35 .

Fonte: Imagens concedidas por ArcelorMittal Vega.

Com base nos experimentos realizados, pode-se corroborar com o estudo de Staudteet al [10] que especifica uma ampla faixa de ponto de orvalho (Equivalência: T_P+20 a T_P+30) em forno de recozimento com atmosfera N_2-H_2 e aplicação posterior de galvanização. Como mencionado anteriormente, os resultados para o ponto de orvalho T_P+20 , em ambas as pesquisas se mostram semelhantes, com mesma morfologia da camada intermetálica e indicativo da presença de óxidos. Além disso, se opõe às observações feitas Bellhouse e McDermid e colaboradores [6,7,11]: pontos de orvalho mais negativos são melhores para o processo de galvanização, pois os efeitos reais da atmosfera, pressão parcial de oxigênio, não são mantidos. Ainda, pode-se analisar a profundidade de penetração dessa oxidação de acordo com o aumento dos valores, como previsto da literatura [2,12].

3 CONCLUSÃO

- A atmosfera com ponto de orvalho T_P promove a oxidação seletiva externa de elementos de liga do aço TRIP 1,5%Al, o que apresenta efeito negativo sobre a molhabilidade do substrato;
- O processamento de aços AHSS, neste caso o TRIP 1,5%Al, é facilitado através do controle da atmosfera de recozimento mais oxidante (pontos de orvalho mais positivos), pois há a alteração do modo da oxidação, em que esta passa de externa para interna;
- Os valores de ponto de orvalho avaliados (T_P+15 , T_P+20 , T_P+25 e T_P+35) mostram maior uniformidade e homogeneidade da camada intermetálica se comparado ao ponto de orvalho T_P , e conseqüente aderência do zinco à superfície metálica.

REFERÊNCIAS

- 1 ARNDT, M., DUCHOSLAV, J., STEINBERGER, R., HESSER, G., COMMENDA, C., SAMEK, L., et al. (2015). Nanoscale analysis of the influence of pre-oxidation on oxide formation and wetting behavior of hot-dip galvanized high strength steel. Corrosion Science, pp. 148-158.
- 2 BHATTACHARYYA, T., SINGH, S. B., BHATTACHARYYA, S., RAY, R. K., BLECK, W., & BHATTACHARJEE, D. (2013). An assessment on coatibility of transformation

- induced plasticity (TRIP) - aided steel. *Surface&CoatingsTechnology* , 235, pp. 226-234.
- 3 LIU, H., HE, Y., SWAMINATHAN, S., ROHWERDER, M., & LI, L. (2011). Effect of dew point on the surface selective oxidation and subsurface microstructure of TRIP-aided steel. *Surface&Coatings Technology*, pp. 1237–1243.
 - 4 LASHGARI, V. A., KWAKERNAAK, C., & SLOOF, W. G. (2014). Transition from Internal to External Oxidation of Mn. *OxidMet*, pp. 435-451.
 - 5 SONG, G. M., SLOOF, W. G., & VYSTAVEL, T. D. (2007). Interface Microstructure and Adhesion of Zinc Coatings on TRIP Steels. *Materials Science Forum*, pp. 1104-1109.
 - 6 BELLHOUSE, E. M.; MCDERMID, J. R. Effect of Oxygen Partial Pressure during Annealing on the Selective Oxidation and Galvanizing of a 1.5% Al TRIP-Assisted Steel. *Advances in Zinc-Coated Steel Sheet: Processing and Properties*. Pittsburgh: *Materials Science and Technology (MS&T)*. 2009 a.
 - 7 BELLHOUSE, E. M.; MERTENS, A. I. M.; MCDERMID, J. R. Development of the surface structure of TRIPsteel prior to hot-dip galvanizing. *Materials Science and Engineering A*, 463, 2007. 147–156.
 - 8 NORDEN, M. et al. The change of steel surface chemistry regarding oxygen partial pressure and dew point. *Applied Surface Science*, 271, 2013. 19– 31.
 - 9 NORDEN, M. et al. The Impact of Selective Oxidation on the Phase Transformation in the Sub-Surface of Advanced High Strength Steels. *Steel Research Int*, 82, n. 7, 2011.
 - 10 STAUDTE, J. et al. Galvanizability of high Mn grade versus Mixed Mn-Al and Mn-Si grades. [S.I.].
 - 11 BELLHOUSE, E. M.; MCDERMID, J. R. Analysis of the Fe-Zn interface of galvanized high Al-low Si TRIP steels. *Materials Science and Engineering A*, 491, 2008. 39–46.
 - 12 GAO, N. et al. On the Coatability of Al+Si Dually Alloyed TRIP Steel in Hot-Dip Galvanizing. *Galvatech&aApgalva*. [S.I.]: [s.n.]. 2013. p. 61-67.