



# INVESTIGAÇÃO DE OXIDAÇÃO SELETIVA EM AÇO BAKE HARDENABLE<sup>1</sup>

Laureanny Madeira<sup>2</sup>  
Vanessa Cunha Freitas Lins<sup>2</sup>  
Guilherme Augusto de Faria<sup>3</sup>  
Juliana Porto Guimarães<sup>4</sup>  
Evandro de Azevedo Alvarenga<sup>4</sup>  
José Mário Carneiro Vilela<sup>5</sup>

## Resumo

O presente trabalho visa caracterizar aço endurecível por tratamento térmico (BH - *bake hardenable*), recozido em três pontos de orvalho distintos (-60°C, -30°C e 0°C), quanto à oxidação seletiva, utilizando-se técnicas de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), espectroscopia de emissão óptica em descargas luminescentes (GDOES) e microscopia de força atômica (AFM). As análises por XPS mostraram que os elementos de liga oxidaram em intensidades diferentes para cada ponto de orvalho. As análises por GDOES revelaram que as concentrações desses elementos na superfície e subsuperfície do aço também variaram com o ponto de orvalho. De acordo com as imagens por AFM o tamanho e o formato de óxidos foram diferentes em cada ponto de orvalho estudado. Nos pontos de orvalho de -30°C e -60°C observou-se formação localizada de óxidos, enquanto que a 0°C o crescimento de óxidos se deu uniformemente pela superfície do aço.

**Palavras-chave:** Aço *bake hardenable*; Ponto de orvalho; Oxidação seletiva.

## INVESTIGATION OF SELECTIVE OXIDATION IN BAKE HARDENABLE STEEL

### Abstract

The present work aims to characterize a steel bake hardenable (BH), annealed in three different dew points (-60°C, -30°C and 0°C), as the occurrence of selective oxidation, using the techniques of X-ray photoelectronic spectroscopy (XPS), glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES) and atomic force microscopy (AFM). The analysis by XPS showed that the alloying elements oxidized at different intensities for each dew point. Analysis by GDOES revealed that the surface and subsurface concentrations of these elements also varied with the dew point. The AFM images revealed that the size and shape of the oxides were different for each dew point. At the dew points of -30°C and -60°C the formation of oxides was local, while at 0°C the growth of oxides occurred uniformly on the surface of steels.

**Keywords:** Bake hardenable steel; Dew point; Selective oxidation.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 65° Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Departamento de Engenharia Química da UFMG, Belo Horizonte, MG.

<sup>3</sup> Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG, Belo Horizonte, MG.

<sup>4</sup> Superintendência de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas, Ipatinga, MG.

<sup>5</sup> Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG.

## 1 INTRODUÇÃO

Os aços galvanizados a quente têm sido extensivamente utilizados pela indústria automobilística devido a sua excelente resistência à corrosão e boas soldabilidade e conformabilidade. Essas características são apresentadas particularmente pelos aços com tratamento térmico do revestimento metálico (*galvannealed* - GA), constituído por mistura de diferentes soluções sólidas intermetálicas intermediárias de Fe-Zn, produzidos em linhas contínuas de galvanização por imersão a quente. A qualidade do revestimento GA está estreitamente relacionada às características do aço (composição química, microestrutura e condição de superfície), do banho de zinco (composição química e temperatura) e das condições operacionais (tempo de imersão e tratamento térmico do revestimento metálico). A presença de riscos mecânicos, pós de ferro, sujidades, manchas, oleamento excessivo, diferença de rugosidade e formação de óxidos afetam tanto a molhabilidade do Zn na superfície do aço como as reações na interface revestimento/substrato, provocando diversos defeitos no produto final.<sup>(1)</sup>

Dentre os defeitos superficiais na tira que podem afetar a qualidade de revestimentos metálicos galvanizados por imersão a quente destaca-se a oxidação, cuja origem normalmente relaciona-se à falha no processo de decapagem, aos tempos de estocagem após laminação a frio (associados às condições atmosféricas no período) ou à condição da atmosfera do forno de recozimento da Linha de Galvanização por Imersão a Quente (*Continuous Galvanizing Line* - CGL).<sup>(1)</sup>

Apesar da atmosfera de fornos de recozimento da CGL ser protetora, verifica-se a ocorrência de oxidação seletiva de alguns elementos químicos como, por exemplo, manganês, fósforo, alumínio, silício e boro. Especialmente em aços de média e alta resistência mecânica, que possuem teores mais elevados de elementos de liga, aumenta-se a susceptibilidade à oxidação seletiva desses elementos na superfície da tira.

O entendimento do estado químico da superfície do aço quanto à determinação e quantificação de elementos químicos presentes têm, portanto, importante papel no estudo de formação de revestimento metálico. Para tanto, foram utilizadas as técnicas de microanálises de superfície por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), de profundidade por espectroscopia de emissão óptica em descargas luminescentes (GDOES) e microscopia de força atômica (AFM), a fim de verificar a influência da oxidação na molhabilidade da tira pelo zinco.

## 2 METODOLOGIA

Para realização do estudo de oxidação seletiva em aços endurecíveis por tratamento térmico (BH - *bake hardenable*), foi produzido em escala piloto em forno de fusão a vácuo lingote de composição química conhecida. O lingote obtido foi laminado até a espessura de 0,8 mm. A composição química do aço está mostrada na Tabela 1.

**Tabela 1** – Composição química de aço endurecível por tratamento térmico (BH)

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO (% em massa)									
C	Mn	Si	P	S	Al	Nb	B	N <sub>t</sub>	O <sub>t</sub>
0,0027	0,42	0,009	0,079	0,0074	0,031	0,008	0,0046	0,0051	0,0019

Amostras do material laminado a frio foram submetidas a tratamento térmico em simulador de galvanização por imersão a quente. A atmosfera desse forno era

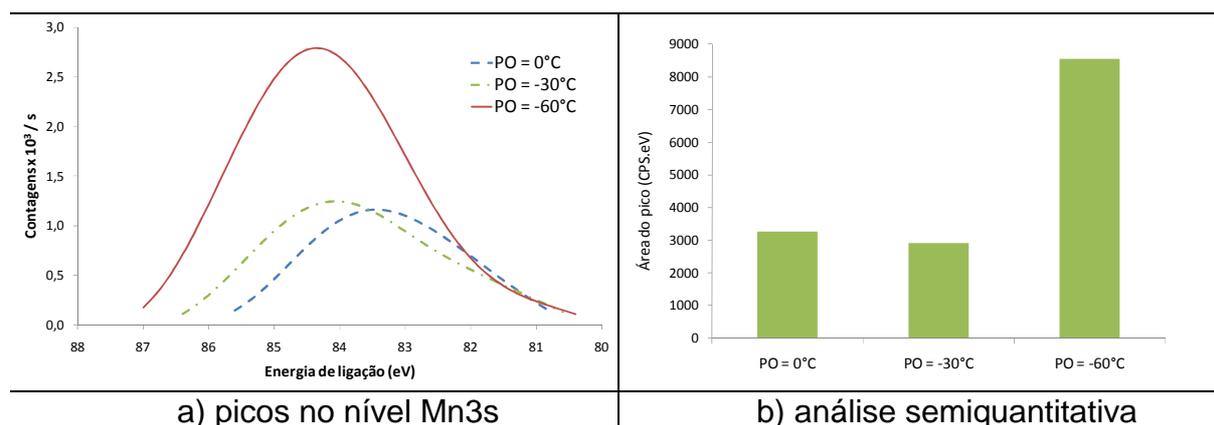
constituída de mistura de gases com 95% v/v de N<sub>2</sub> e 5% v/v de H<sub>2</sub> e o tratamento térmico foi realizado em três pontos de orvalho distintos: 0°C, -30°C e -60°C.

A análise de XPS foi realizada em espectrômetro modelo Microlab-310 F e fonte de raios-X equipada com alvo de magnésio. O ajuste dos espectros de XPS obtidos foi realizado em programa de computador Advantage 4.14. A partir de espectros de XPS previamente ajustados foi realizada análise semiquantitativa de compostos calculando-se a área sob seus respectivos picos. Para a análise de GDOES utilizou-se espectrômetro modelo GDLS-9950 equipado com fonte de energia RF. As imagens por AFM foram feitas em microscópio modelo Dimension 3000 operado no modo contato com sonda comercial de nitreto de silício.

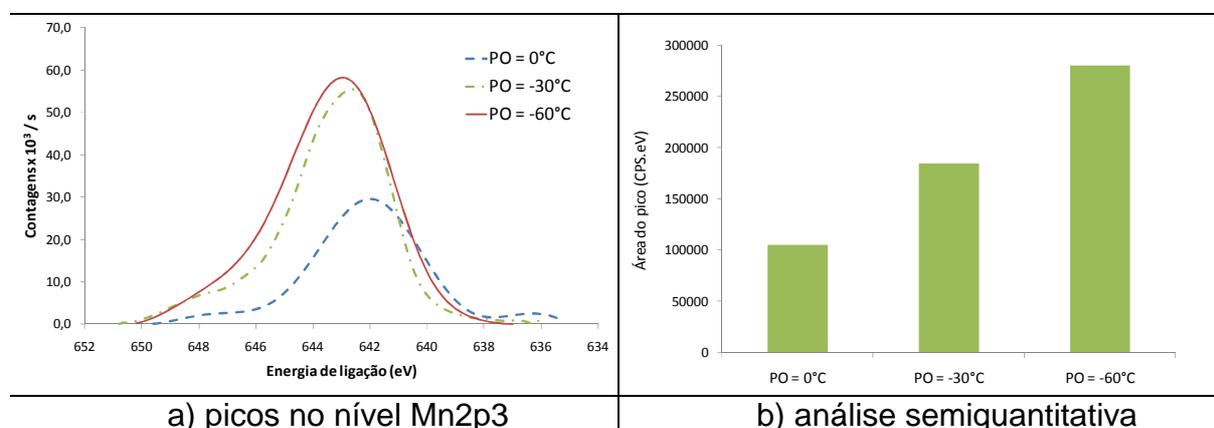
### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Microanálise por Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X

A oxidação de Mn foi identificada na superfície de aço BH pelos picos nos níveis Mn3s e Mn2p<sub>3</sub>. Nas Figuras 1 e 2 estão mostrados os picos nos níveis Mn3s e Mn2p<sub>3</sub>, assim como as análises semiquantitativas desses picos, para todos os pontos de orvalho avaliados.



**Figura 1** – Espectros de microanálise por XPS e análise semi quantitativa para os picos no nível Mn3s, identificados na superfície do aço BH após recozimento nos pontos de orvalho de 0°C, -30°C e -60°C.



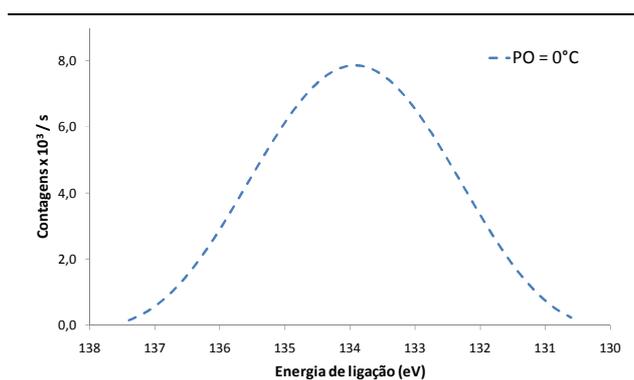
**Figura 2** – Espectros de microanálise por XPS e análise semi quantitativa para os picos no nível Mn2p<sub>3</sub>, identificados na superfície do aço BH após recozimento nos pontos de orvalho de 0°C, -30°C e -60°C.



De acordo com indexação realizada por Fujiwara *et al.*<sup>(2)</sup> os picos observados no nível Mn3s correspondem ao MnO<sub>2</sub>. Pela análise semiquantitativa a formação de MnO<sub>2</sub> na superfície de aço BH foi mais intensa no ponto de orvalho de -60°C e menos intensa em -30°C.

O pico no nível Mn2p3 corresponde aos óxidos MnO ou Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, segundo indexação de Shastry *et al.*<sup>(3)</sup> Esse pico apresentou-se menos intenso em ponto de orvalho de 0°C e mais intenso em -60°C. Tanto essas observações, quanto as mostradas na figura 1 para o nível Mn3s, estão de acordo com Eynde *et al.*,<sup>(4)</sup> que constataram que a oxidação do manganês é desfavorecida em pontos de orvalho altos.

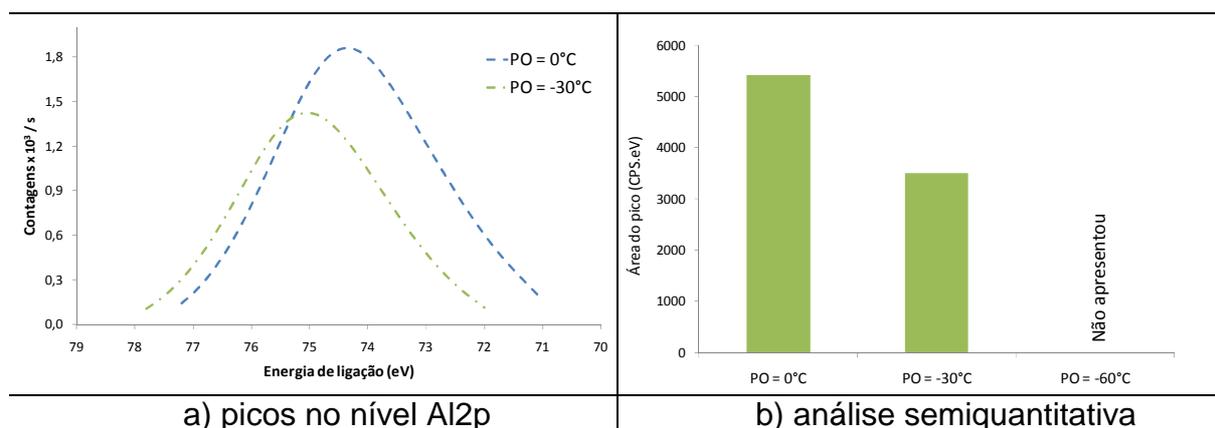
A oxidação do fósforo foi identificada pelo pico no nível P2p, conforme espectro mostrado na Figura 3.



**Figura 3** – Espectro de microanálise por XPS para o pico no nível P2p, identificado na superfície do aço BH após recozimento no ponto de orvalho de 0°C.

O fósforo não foi detectado em ponto de orvalho de -30°C. De acordo com Hertveldt *et al.*,<sup>(5)</sup> nessa atmosfera o fósforo encontra-se no contorno de grão e não oxida. O pico P2p observado no ponto de orvalho de 0°C corresponde aos óxidos mistos Mn-P. No entanto, no ponto de orvalho de -60°C este pico não foi identificado.

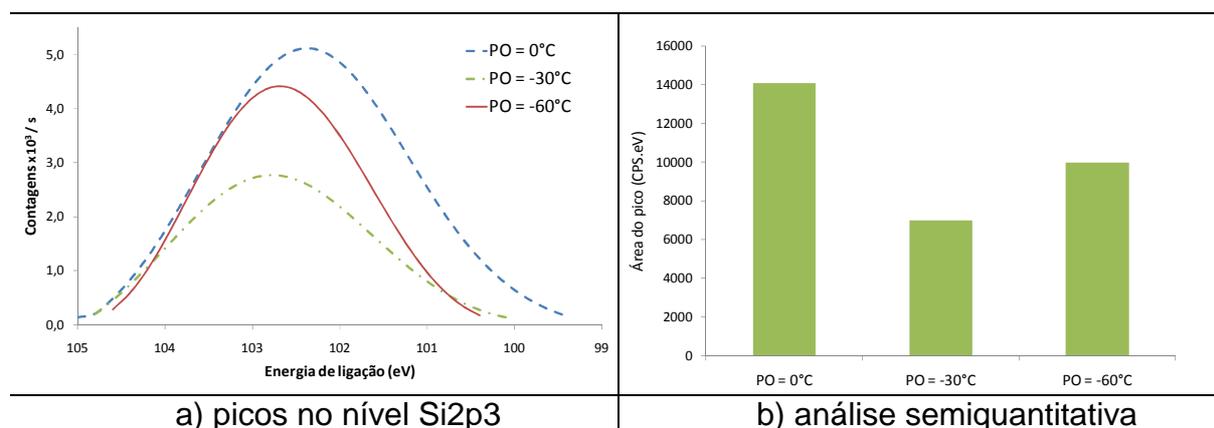
A Figura 4 mostra os espectros de alumínio, assim como análise semiquantitativa dos picos identificados.



**Figura 4** – Espectros de microanálise por XPS e análise semi quantitativa para os picos no nível Al2p, identificados na superfície do aço BH recozido nos pontos de orvalho de 0°C e -30°C.

O pico no nível Al2p, correspondente ao Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de acordo com Arata *et al.*,<sup>(6)</sup> foi identificado nos pontos de orvalho de 0°C e -30°C, sendo mais intenso em 0°C.

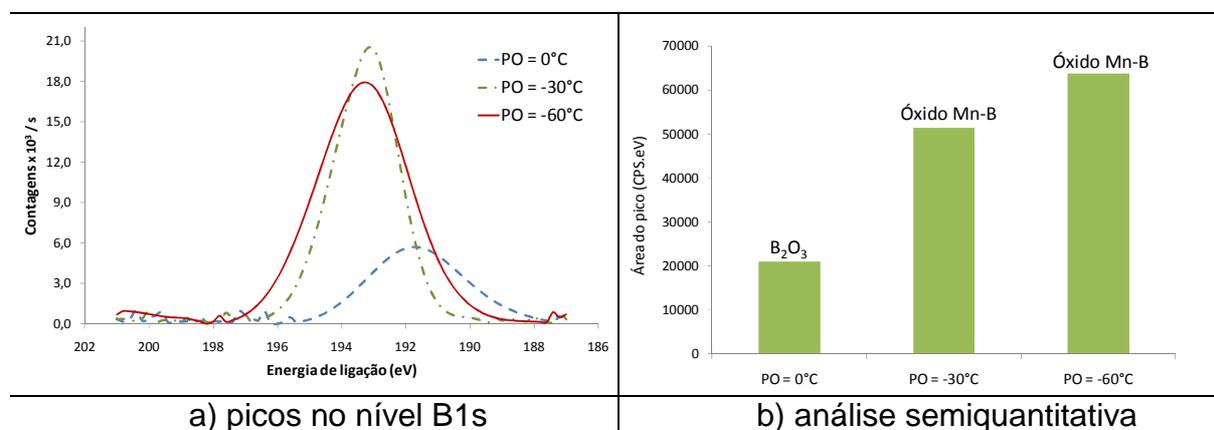
Os espectros de silício e análise semiquantitativa dos picos, para os três pontos de orvalho avaliados, encontram-se na Figura 5.



**Figura 5** – Espectros de microanálise por XPS e análise semi quantitativa para os picos no nível Si2p3, identificados na superfície do aço BH após recozimento nos pontos de orvalho de 0°C, -30°C e -60°C.

Para o silício foi identificado nos três pontos de orvalho o pico Si2p3, equivalente a óxido misto Mn-Si, conforme indexação proposta por Swaminathan *et al.*,<sup>(7)</sup> e que apresentou maior intensidade em 0°C. Eynde *et al.*<sup>(4)</sup> também constataram maior oxidação de silício em ponto de orvalho mais elevado.

A Figura 6 mostra os espectros de boro e análise semiquantitativa dos picos identificados nos pontos de orvalho avaliados.



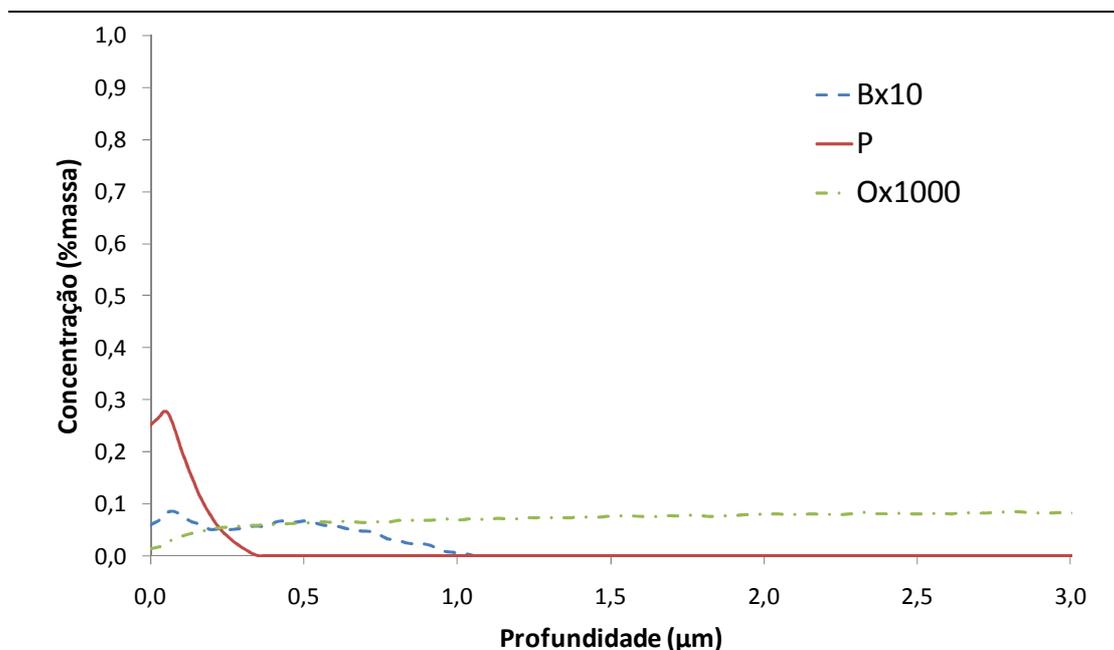
**Figura 6** – Espectros de microanálise por XPS e análise semi quantitativa para os picos no nível B1s, identificados na superfície do aço BH recozido nos pontos de orvalho de 0°C, -30°C e -60°C.

O boro apresentou dois picos distintos. Um pico no nível B1s a 191,72 eV, correspondente ao B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> segundo indexação proposta por Fahlman *et al.*,<sup>(8)</sup> que somente foi detectado para o ponto de orvalho de 0°C. O outro pico foi no nível B1s em 193,1 eV, correspondente ao óxido misto Mn-B de acordo com Parezanović e Spiegel,<sup>(9)</sup> observado nos pontos de orvalho de -30°C e -60°C e sendo mais intenso em -60°C.

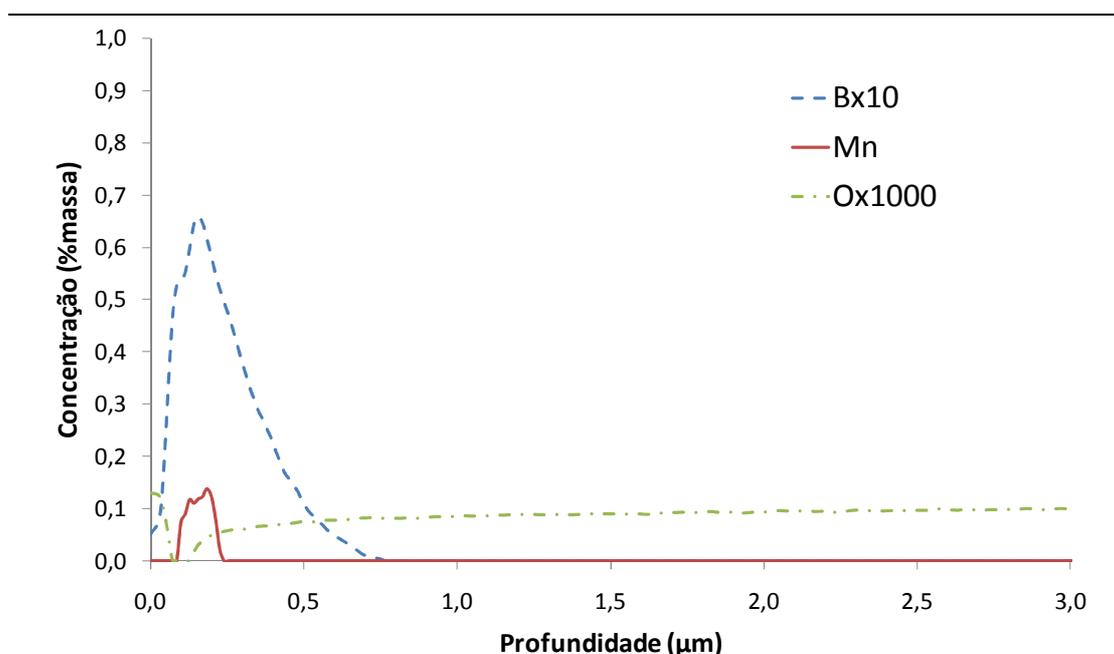


### 3.2 Microanálise por Espectroscopia de Emissão Óptica em Descarga Luminescente

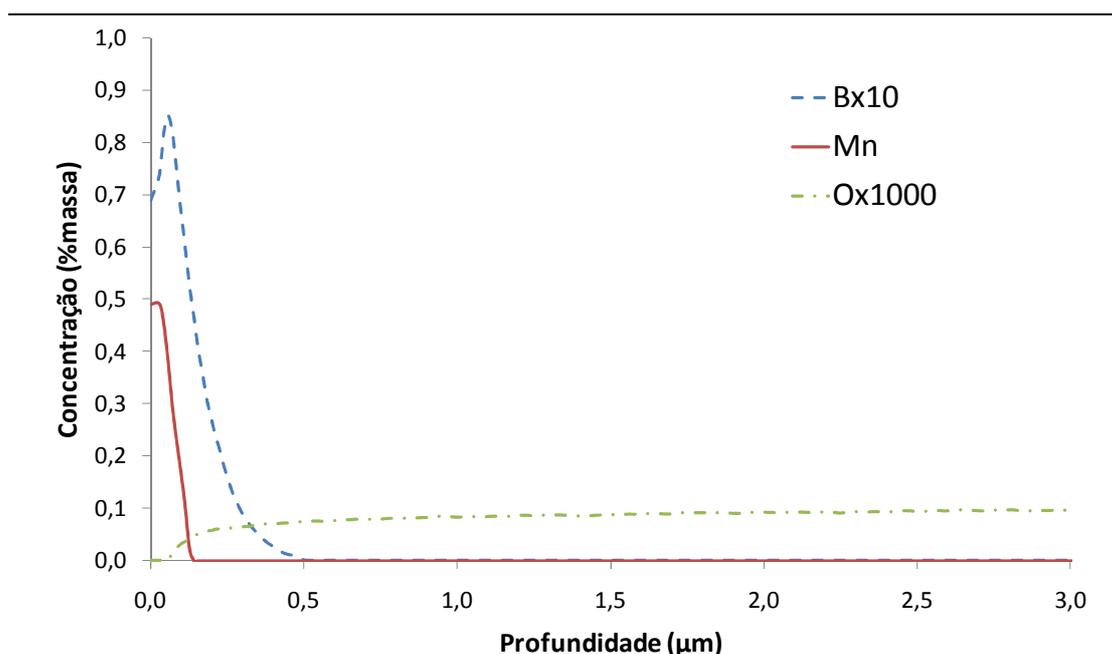
Nos pontos de orvalho de -30°C e -60°C a microanálise por GDOES detectou na superfície do aço somente os elementos químicos manganês e boro. Enquanto no ponto de orvalho de 0°C foram identificados os elementos boro e fósforo. Nas Figuras 7 a 9 mostra-se o perfil de profundidade de elementos químicos para cada ponto de orvalho avaliado.



**Figura 7** – Perfil de concentração por profundidade via GDOES para o aço BH recozido em ponto de orvalho de 0°C.



**Figura 8** – Perfil de concentração por profundidade via GDOES para o aço BH recozido em ponto de orvalho de -30°C.



**Figura 9** – Perfil de concentração por profundidade via GDOES para o aço BH recozido em ponto de orvalho de -60°C.

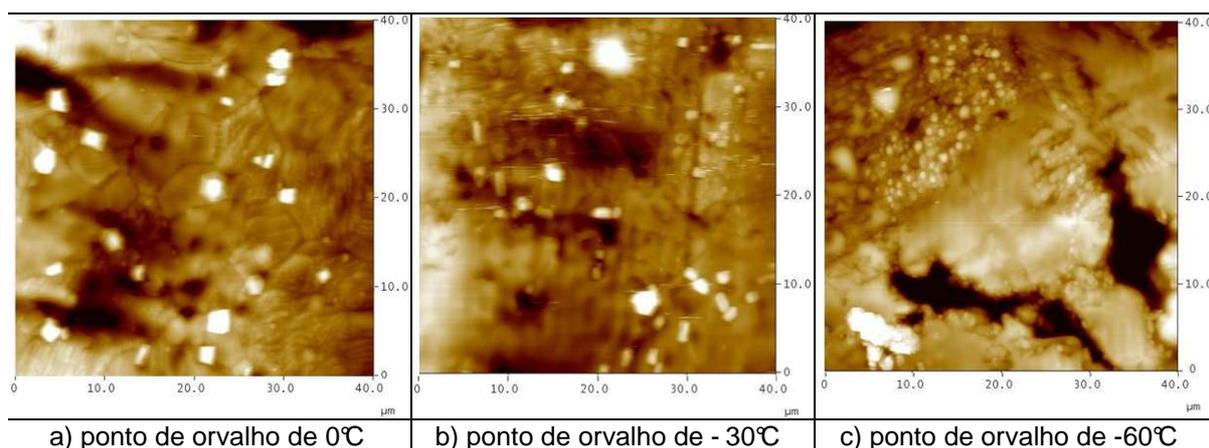
Observou-se no ponto de orvalho de 0°C que a concentração de boro na superfície do aço foi pequena e havendo discreto aumento abaixo da superfície. O fósforo foi detectado na superfície do aço, mostrando que em ponto de orvalho de 0°C a oxidação desse elemento é externa.

Em ponto de orvalho de -30°C houve brusco enriquecimento subsuperficial de boro e nessa mesma profundidade o manganês foi detectado. Esses resultados sugerem que nessa atmosfera a oxidação de boro e de manganês é interna.

No ponto de orvalho de -60°C, notou-se alta concentração de boro e manganês na superfície do aço, conforme mencionado por Hertveldt *et al.*<sup>(5)</sup> e Parezanović e Spiegel.<sup>(10)</sup> Esses autores concluíram que em atmosferas de pontos de orvalho mais baixos a oxidação de boro e manganês muda de interna para externa.

### 3.3 Análise por Microscopia de Força Atômica

As imagens obtidas por AFM revelaram que a distribuição de aglomerados de óxidos (pontos claros) pela superfície do aço BH varia de acordo com o ponto de orvalho empregado em seu recozimento. A Figura 10 mostra as imagens de superfície do aço BH recozido nos três pontos de orvalho avaliados.



**Figura 10** - Imagens por microscopia de força atômica da superfície de aço BH tratado termicamente em atmosfera controlada com pontos de orvalho de 0°C, -30°C e -60°C.

Nos pontos de orvalho de -60°C e -30°C a oxidação ocorre em determinados locais da superfície delimitados pelos contornos de grãos, enquanto no ponto de orvalho de 0°C a formação de aglomerados de óxidos se dá uniformemente pela superfície e preferencialmente em contornos de grãos.

Notou-se também que o tamanho e a forma de aglomerados de óxidos são distintos. Os aglomerados de óxidos maiores apresentam faces geométricas e possuem tamanho médio de 680 nm. Os óxidos menores são globulares e possuem diâmetro médio de 200 nm.

#### 4 CONCLUSÕES

As análises por XPS, GDOES e AFM mostraram que a oxidação seletiva de elementos químicos da composição de aço endurecível por tratamento térmico (BH - *bake hardenable*) depende do valor do ponto de orvalho empregado em fornos de recozimento contínuo.

Os espectros de XPS mostraram que a oxidação de manganês para formar  $MnO_2$  foi menos intensa em ponto de orvalho de -30°C e para formar  $MnO$  ou  $Mn_3O_4$  foi menos intensa em 0°C. A oxidação de fósforo foi altamente seletiva em ponto de orvalho de 0°C. A oxidação de alumínio aumentou à medida que a atmosfera protetora tornou-se mais úmida. A formação de óxido misto de Mn-Si foi menos intensa em ponto de orvalho de -30°C. A oxidação de boro para formar  $B_2O_3$  foi menos intensa em ponto de orvalho de 0°C. A diminuição de ponto de orvalho favoreceu a oxidação de boro para formar óxido misto de Mn-B.

Pela análise de GDOES, observou-se em ponto de orvalho de -60°C a oxidação externa de manganês e boro. No ponto de orvalho de 0°C, identificou-se a oxidação externa de fósforo, alumínio e silício.

As imagens por AFM mostraram que em ponto de orvalho de 0°C a oxidação se dá em toda superfície do aço, ao contrário de atmosferas mais secas, nas quais a oxidação se dá de forma pontual.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais, FAPEMIG, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPQ, à USIMINAS, e à Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais, CETEC.

## REFERÊNCIAS

- 1 BARBOSA, A. H. A.; ZACARIAS, J. J.; LIMA, H. R. Avaliação do Efeito das Condições Superficiais do Substrato na Qualidade do Revestimento Galvanizado a Quente. SUPERINTENDÊNCIA DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO DA USIMINAS. Ipatinga, 2006. Trabalho interno.
- 2 FUJIWARA, M.; MATSUSHITA, T.; IKEDA, S. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, Vol. 74, 1995.
- 3 SHASTRY, C. R.; ROTOLE, J. A.; KAISER, T. W. Characterization of Selective Oxidation of Alloying Elements in an Advanced High Strength Steel from Theoretical and Experimental Viewpoints. Galvatech'07, p. 403.
- 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, n. 35, p. 1004-1014, 2003.
- 5 HERTVELDT, I., DE COOMAN, B.C., CLAESSENS, S. Influence of Annealing Conditions on the Galvanizability and Galvannealing Properties of TiNb Interstitial-Free Steels, Strengthened with Phosphorous and Manganese. Metallurgical and MATERIALS TRANSACTIONS A, vol. 31A, p. 1225-1232, April/2001.
- 6 ARATA, K.; HINO, M. Applied Catalysis, vol. 59, p. 197, 1990.
- 7 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, p.460.
- 8 FAHLMAN, A.; NORDLING, C.; JOHANSSON, G.; HAMRIN, K. Journal Physical Chemical Solids, vol. 30, p. 1835-1847, 1969.
- 9 PAREZANOVIĆ, I.; SPIEGEL, M. Selective Oxidation and Surface Segregation in High Strength Steels during Short Term Annealing in H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> – Influence of B on Surface Chemistry. Steel Research International, vol. 76, n<sup>o</sup> 11, p. 832-839, 2005.
- 10 PAREZANOVIĆ, I.; SPIEGEL, M. Influence of Dew Point on the Selective Oxidation during Annealing of Cold Rolled DP and Ti-IF Steels. THE JOURNAL OF CORROSION SCIENCE AND ENGINEERING – CONFERENCE CORROSION SCIENCE IN THE 21<sup>st</sup> CENTURY, vol. 6, paper H032, Jul/2003.