

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

Juliana Porto Guimarães¹
Aldo Henrique de Almeida Barbosa²
Berenice Mendonça Gonzalez³
Deyselane de Fátima Anício⁴
José Januário Zacarias⁵

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 zinco 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, avalia-se o efeito do PO sobre a qualidade de revestimento GA aplicado em aço *bake hardenable*. Em um Simulador de Processo de Galvanização a Quente realizou-se um recozimento contínuo sob pontos de orvalho de -60°C , -30°C e 0°C , assim como a galvanização a quente. Conclui-se que o PO é determinante para a quantidade, distribuição e tipo de óxidos formados, sendo a condição de -30°C a que proporciona a obtenção de um 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 CGL'S 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 aims to evaluate the effect of the dew point on the quality of GA coatings applied to a 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 is 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.

Key words: Continuous annealing; Dew point; Bake hardenable steel; Galvannealed coating.

¹Engenheira Química, MSc. Pesquisador Sênior. Usiminas, Avenida Pedro Linhares Gomes, 5431, Cep: 35160-900, Ipatinga, MG, Brasil. E-mail: juliana.guimaraes@usiminas.com.

²Engenheiro Metalurgista, Dr. Pesquisador Especialista Pleno. Usiminas, Avenida Pedro Linhares Gomes, 5431, Cep: 35160-900, Ipatinga, MG, Brasil. E-mail: aldo.barbosa@usiminas.com

³Física, Dr. Professor Associado. Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Avenida Antonio Carlos, 6627, Cep: 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil. E-mail: gonzalez@demet.ufmg.br

⁴Técnica Metalurgista. Técnico Pesquisa I. Usiminas, Avenida Pedro Linhares Gomes, 5431, Cep: 35160900, Ipatinga, MG, Brasil. E-mail: deyselane.anicio@usiminas.com

⁵Técnico Químico. Técnico Pesquisa III. Usiminas, Avenida Pedro Linhares Gomes, 5431, Cep: 35160-900, Ipatinga, MG, Brasil. E-mail: jose.zacarias@usiminas.com

I INTRODUÇÃO

Aços galvanizados a quente têm sido extensivamente utilizados na indústria automobilística devido a 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 zinco no aço, provocando diversos defeitos no produto final.

Durante o recozimento contínuo, é empregada uma atmosfera ligeiramente redutora, normalmente constituída por uma mistura de H₂ e N₂, dentro dos fornos de recozimento da CGL (*Continuous Galvanizing Line*), visando evitar a oxidação do material, assim como reduzir possíveis óxidos de ferro 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 ferro, 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 suscetibilidade 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 reflete-se 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 avalia, 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 MATERIAIS 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 I.

Em uma primeira etapa, amostras do aço laminado a frio foram recozidas no Simulador de 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, empregaram-se as seguintes técnicas:

- 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 Ka. Para limpeza superficial das amostras fez-se *sputtering*, com 2 keV/1 µA, 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;
- 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*;
- 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

Tabela I. Composição química (%p) 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 |

recozimento sob atmosfera protetora constituída de N_2 (95% v/v) e H_2 (5% v/v) e empregando os pontos de orvalho de $-60^\circ C$, $-30^\circ C$ e $0^\circ C$. Nesta etapa de galvanização foram empregados parâmetros de processo do pote de zinco normalmente utilizados na linha industrial, tais como, 0,10% Al, temperatura de $460^\circ C$ e tempo de imersão do corpo de prova no pote de zinco 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:

- Determinação dos teores de ferro e alumínio nos revestimentos GA, após solubilização em solução de HCl 1:1 + 3,5 g/L de hexametilenotetramina ($C_6H_{12}N_4$), via espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), em espectrômetro Spectroflame Modula;
- 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);
- 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 manganês 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.

Conforme apresentado na Figura 1b, a difusão de manganês 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 POs mais elevados, a quantidade de oxigênio na atmosfera 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 PO = $-30^\circ C$, o manganês encontra-se na superfície desse aço sob a forma de óxidos simples (MnO ou Mn_3O_4),⁽²⁻⁸⁾ assim como formando óxidos mistos com outros elementos,^(5,7,8) conforme as proporções da Figura 1b. Assim, para o aço recozido com PO = $-60^\circ C$ tem-se a maior presença de manganês na forma de óxidos mistos. Nas atmosferas mais úmidas, apesar do manganês em menor concentração superficial, também ocorre a formação de óxidos mistos.

Na Figura 2 estão as distribuições de manganês 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 manganês na superfície do aço. Em POs elevados, a difusão de manganês para a superfície é inferior, possibilitando sua oxidação mais intensa em regiões mais internas ($0,06 \mu m$ a partir da superfície). Estas observações estão de acordo com Eynde, Servais e Lamberigts,⁽⁴⁾ que constataram que a oxidação externa de manganês é desfavorecida em altos POs.

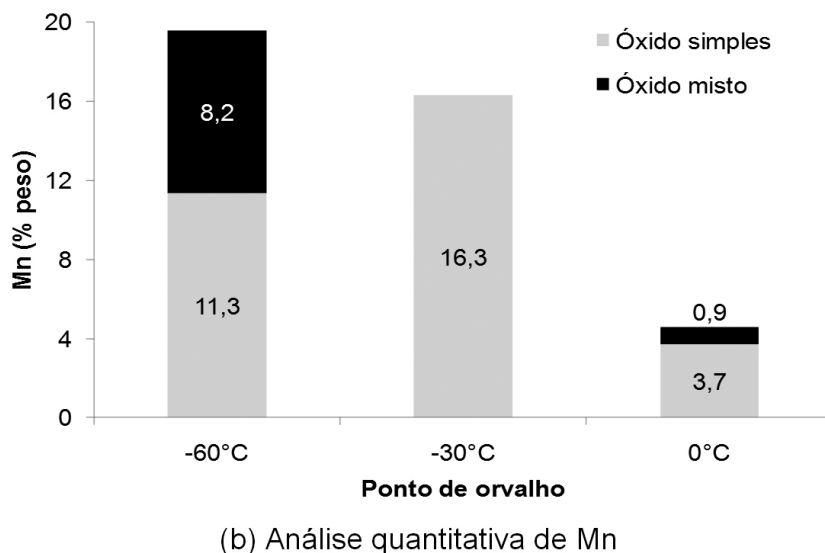
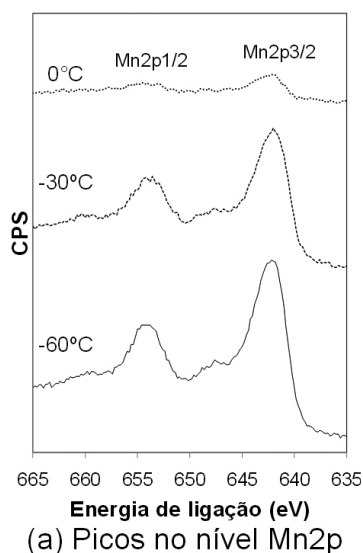


Figura 1. Resultados de análise via XPS para o manganês na superfície do aço BH210 recozido sob os pontos de orvalho avaliados.

Para os elementos de liga em menor concentração no aço BH210 são identificados os picos de XPS listados na Tabela 2, com suas respectivas energias de ligação (EL) e concentrações superficiais.

Pela Tabela 2, picos no nível Si2p são identificados na superfície do aço BH210 recozido apenas nos POs de -60°C e 0°C , com maior intensidade na atmosfera úmida. Eynde, Servais e Lamberigts,⁽⁴⁾ também constata maior oxidação de silício em altos POs. O pico identificado na amostra recozida sob PO = -60°C está associado aos óxidos mistos de manganês e silício (Mn_2SiO_4 ou MnSiO_3).⁽⁴⁻⁸⁾ Por outro lado, o pico identificado no aço recozido sob PO = 0°C corresponde à SiO_2 .^(4,5,8,9) Ressalta-se que, assim como constatado por Parezanović,⁽¹⁰⁾ que óxidos mistos com o manganês têm baixa molhabilidade pelo Zn, Blumenau et al.⁽¹¹⁾ verificaram que a molhabilidade do zinco é altamente degradada pela presença de SiO_2 . O fósforo é 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 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$. Guttman et al.⁽¹³⁾ observam que o enriquecimento superficial de fósforo em aço endurecido por solução sólida substitucional cresce com o emprego de atmosferas úmidas. As distribuições de fósforo ao longo da espessura e a partir da superfície, obtidas via GDOES, são mostradas na Figura 3.

Em conformidade com as análises via XPS, os resultados da Figura 3 indicam que a concentração superficial de fósforo é maior quando o aço é recozido sob alto PO (0°C). Em atmosferas mais secas a oxidação externa de fósforo é bastante desfavorecida.

Pela Tabela 2, o alumínio é 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⁾ Em relação ao boro, são identificados picos no nível B1s na superfície do aço recozido sob os POs de -60°C e 0°C , que são indexados como B_2O_3 .⁽⁵⁾ No PO = -30°C o boro não é identificado na superfície, indicando sua oxidação interna.

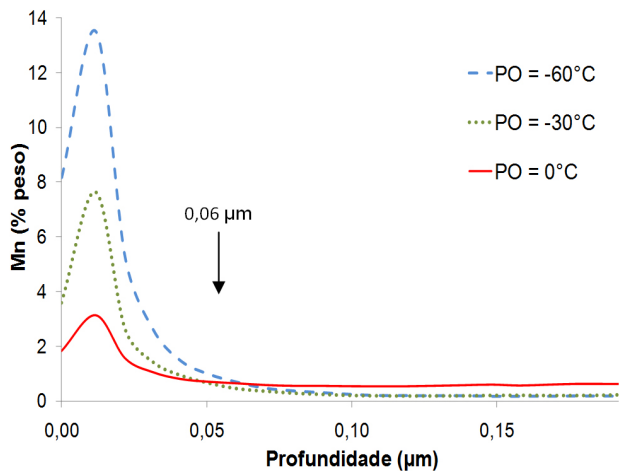


Figura 2. Perfis de concentração de manganês obtidos via GDOES para o aço BH210 recozido nos pontos de orvalho avaliados.

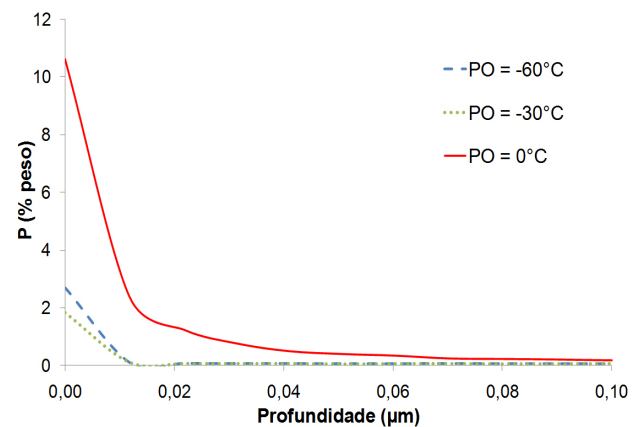


Figura 3. Perfis de concentração de fósforo obtidos via GDOES para o aço BH210 recozido nos pontos de orvalho avaliados.

Tabela 2. Picos identificados nos espectros de XPS para silício, fósforo, alumínio e boro 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 | | 103,81 eV |
| | %p | 1,7% | Não identificado | 3,4% |
| | Indexação | Mn_2SiO_4 ou MnSiO_3 | | SiO_2 |
| P (nível P2p) | EL | | | 134,06 eV |
| | %p | Não identificado | Não identificado | 4,7% |
| | Indexação | | | $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ |
| Al (nível Al2s) | EL | 119,01 eV | | |
| | %p | 2,7% | Não identificado | Não identificado |
| | Indexação | Al_2O_3 | | |
| B (nível B1s) | EL | 192,47 eV | | 192,37 eV |
| | %p | 3,5% | Não identificado | 3,5% |
| | Indexação | B_2O_3 | | B_2O_3 |

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

Pela Figura 4 os óxidos formados na superfície do aço recozido sob PO = 0°C são globulares ou elipsóides, com alta incidência nos contornos de grãos e baixa densidade no interior dos grãos. A morfologia e distribuição dos óxidos superficiais no aço recozido sob PO = -30°C diferenciam-se significativamente das observadas na atmosfera mais úmida, uma vez que os óxidos são poligonais, com tamanhos diferenciados. Observam-se poucas partículas

globulares no interior dos grãos, cujos contornos são preenchidos com pequenos óxidos. Após recozimento sob o PO de -60°C, a superfície possui óxidos poligonais, globulares e em bastão, de diversos tamanhos. O interior dos grãos possui densidade média de óxidos e seus contornos estão parcialmente preenchidos com óxidos de diversos formatos e tamanhos.

Na Figura 5 estão esquematizadas as concentrações de manganês, silício, boro, alumínio e fósforo na superfície do aço BH210, obtidas via XPS, assim como a soma dos percentuais desses elementos. Em função da

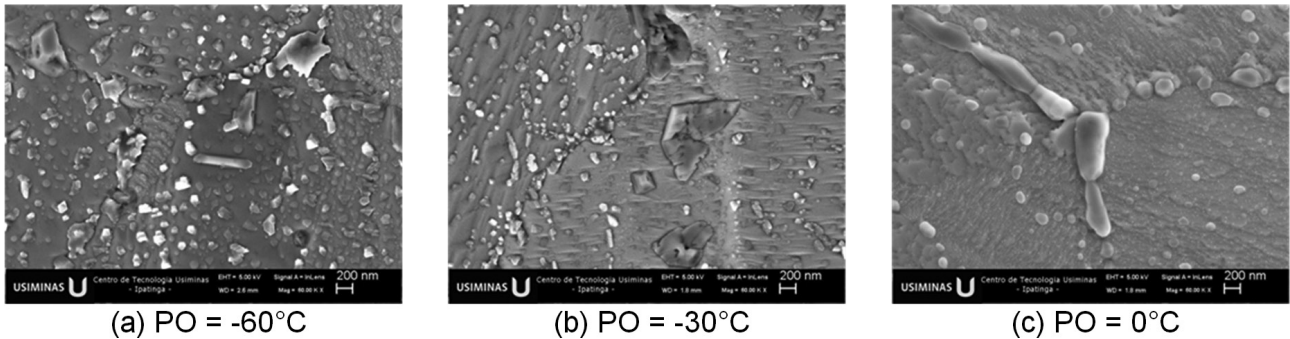


Figura 4. Morfologia superficial via FEG-MEV para o aço BH210 recozido sob os pontos de orvalho avaliados.

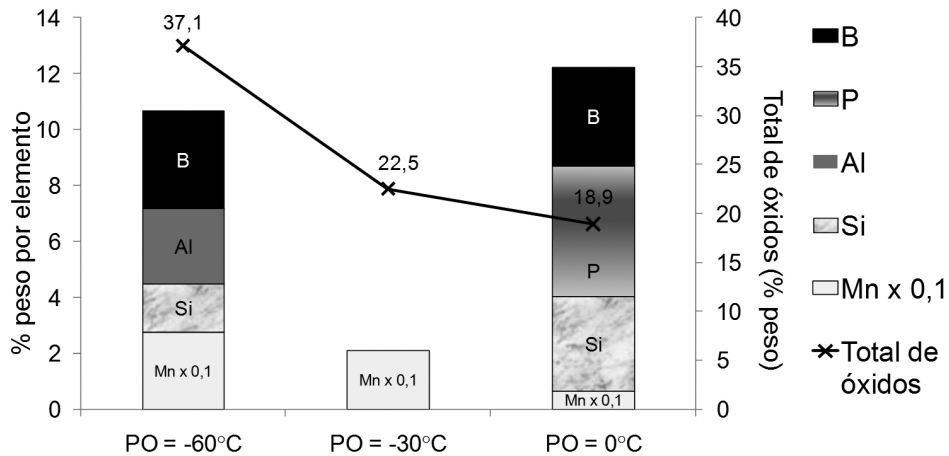


Figura 5. Concentrações de manganês (x 0,1), silício, fósforo, alumínio e boro identificadas via XPS na superfície do aço BH210 recozido sob os pontos de orvalho avaliados.

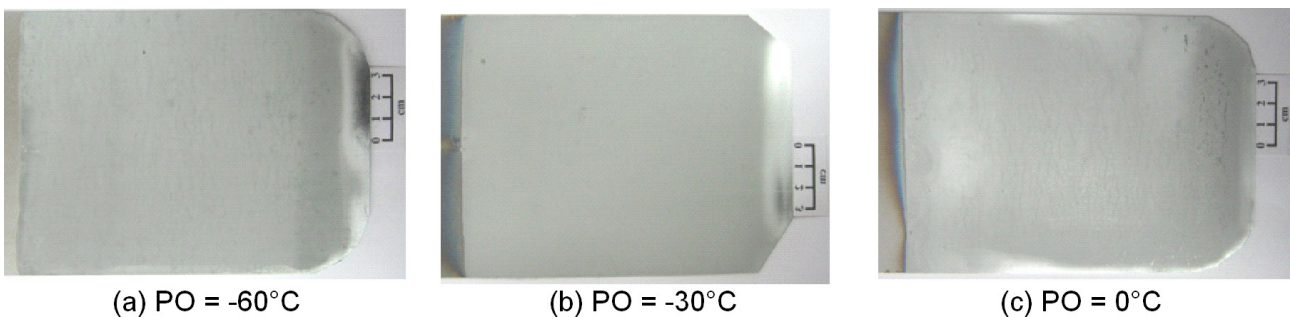


Figura 6. Fotos de aspecto dos corpos de prova de aço BH210 galvanizados a quente após recozimento contínuo sob os pontos de orvalho avaliados.

ordem de grandeza dos teores de manganês ser superior às dos demais elementos, seus valores são multiplicados pelo fator 0,1.

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

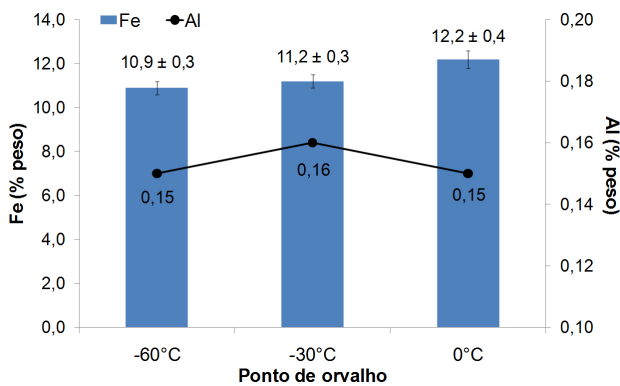


Figura 7. Variação dos teores de ferro e alumínio, via ICP/AES, nos revestimentos GA em função do ponto de orvalho empregado durante o recozimento contínuo.

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 GA obtido após recozimento sob o ponto de orvalho de -30°C .

As variações dos teores de ferro e alumínio no revestimento GA aplicado no aço BH210 estão mostradas na Figura 7, para os pontos de orvalho avaliados.

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

As morfologias dos revestimentos GA obtidos são mostradas na Figura 8.

As micrografias da Figura 8 permitem diferenciar os revestimentos GA obtidos quanto à sua morfologia. Com o aumento do PO, o revestimento torna-se 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 recozido sob atmosferas mais úmidas durante o tratamento de *galvannealing*, em função

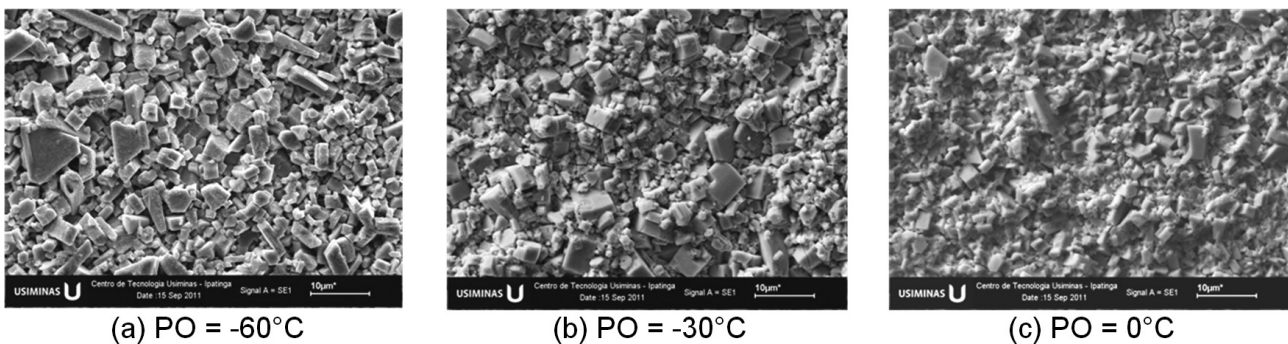


Figura 8. Morfologia superficial, via MEV, dos revestimentos GA obtidos após recozimento do aço BH210 sob os pontos de orvalho avaliados.

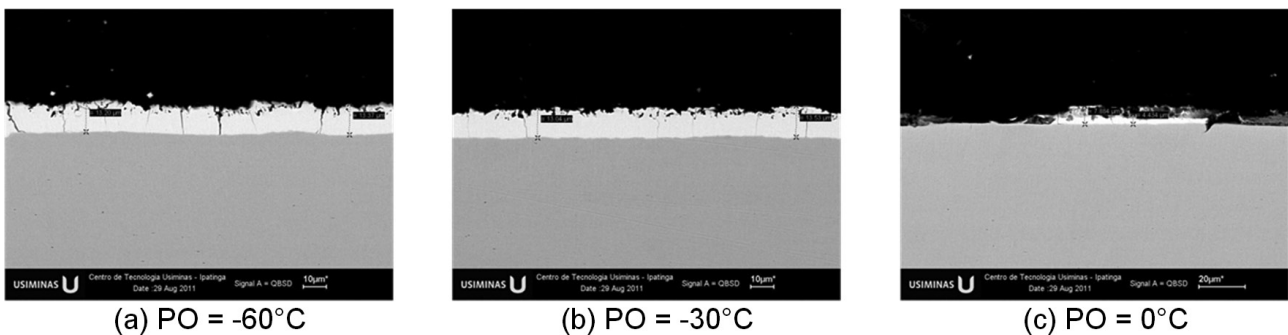


Figura 9. Aspectos, via MEV, das seções transversais dos revestimentos GA obtidos após recozimento do aço BH210 sob os pontos de orvalho avaliados.

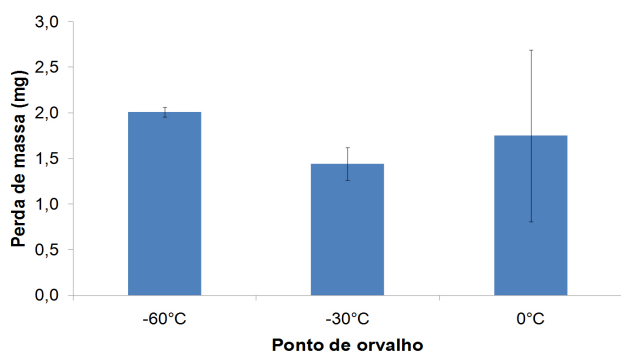


Figura 10. Perda de massa após embutimento com punção de cabeça chata apresentada pelos revestimentos GA obtidos.

de menor quantidade de elementos de liga oxidados superficialmente. Por outro lado, com a diminuição do PO, a morfologia torna-se 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 se torna mais seca, a maior quantidade de óxidos superficiais limita a difusão de ferro para a formação de fases Fe-Zn, produzindo revestimentos mais heterogêneos. Esse resultado está de acordo com aqueles obtidos para os teores de ferro nos revestimentos GA (Figura 7).

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

As seções transversais da Figura 9 confirmam maior deterioração dos revestimentos aplicados no aço BH210 recozido com PO de 0°C. A seção do revestimento obtido com PO = -30°C possui excelente aspecto, que pode ser justificado pela formação de apenas óxidos simples de manganês (MnO ou Mn_3O_4), uma vez que a molhabilidade destes óxidos pelo zinco líquido é razoavelmente satisfatória.⁽¹⁰⁾ Pela análise da seção transversal do aço recozido com o PO = -60°C, percebe-se ligeira deterioração do revestimento quando comparado com aquele obtido com o PO de -30°C. Deve-se ressaltar que, nesta condição de atmosfera mais seca, há elevada ocorrência de oxidação externa de manganês, além de formação considerável de óxidos mistos de manganês e outros elementos de liga, que possuem baixa molhabilidade pelo zinco líquido.⁽¹⁰⁾ Finalmente, para o PO = 0°C, a formação do óxido misto $Mn_3(PO_4)_2$ e SiO_2 , cujas molhabilidades pelo zinco líquido são insatisfatórias,^(10,11) influencia 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.

Os resultados da Figura 10 permitem observar que o revestimento GA aplicado no aço BH210 após recozimento sob atmosfera com PO de -30°C apresenta melhor aderência ao substrato metálico. O emprego de atmosferas demasiadamente seca ou úmida (-60°C ou 0°C) compro-

mete a aderência do revestimento. A baixa aderência apresentada pelo revestimento obtido no PO = -60°C justifica-se pela ocorrência de maior oxidação externa de manganês, além de elevada formação de óxidos mistos, que possuem baixa molhabilidade pelo zinco líquido.⁽¹⁰⁾ Dessa forma, apesar de não ter apresentado falhas superficiais consideráveis, este revestimento apresenta baixa aderência durante conformação devido à deslocamentos provocados por molhabilidade insatisfatória do aço pelo zinco líquido. Por outro lado, para o PO = 0°C, apesar da baixa ocorrência de oxidação externa de manganês, a aderência insatisfatória do revestimento se deve, principalmente, pela oxidação seletiva de fósforo, formando óxido misto de manganês e fósforo ($Mn_3(PO_4)_2$), e pela formação de SiO_2 na superfície do aço, uma vez que estes óxidos possuem baixa molhabilidade pelo zinco líquido.^(10,11) Além disso, a elevada perda de massa deste revestimento durante conformação pode ser justificada pelo seu maior teor de ferro, que indica maior formação de fase Γ (gama) durante o tratamento de *galvannealing*. A fase Γ , além de possuir elevado teor de ferro, 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 PO de -30°C apresenta a melhor conjugação dos resultados de qualidade superficial e aderência ao substrato metálico. Nesta condição, apesar da intensa oxidação externa de manganês, os óxidos formados (MnO ou Mn_3O_4) na superfície do aço BH210 possuem boa molhabilidade pelo zinco 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 manganês, 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 zinco líquido.

Sob atmosfera mais úmida (PO = 0°C), apesar da menor oxidação externa de manganês, o revestimento GA apresenta muitas falhas superficiais e baixa aderência ao substrato metálico durante conformação mecânica, devido à oxidação seletiva de fósforo na superfície do aço, formando óxido misto com manganês ($Mn_3(PO_4)_2$), além da formação de SiO_2 , que possuem molhabilidade insatisfatória pelo zinco 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 ferro 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. Weinheim: Wiley-VCH, 1959.
- 2 Lamberigts M, Servais JP. Use of XPS to investigate surface problems in ULC deep drawing steels. *Applied Surface Science*. 1999;144-145:334-338. [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332\(98\)00822-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332(98)00822-8)
- 3 Martinez C, Cremer R, Loison D, Servais JP. In-situ investigation on the oxidation behaviour of low alloyed steel annealed under N_2 -5% H_2 protective atmospheres. *Steel Research International*. 1999;72:508-511.
- 4 Eynde XV, Servais JP, Lamberigts M. Investigation into the surface selective oxidation of dual-phase steels by XPS, SAM and SIMS. *Surface and Interface Analysis*. 2003;35:1004-1014. <http://dx.doi.org/10.1002/sia.1639>
- 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*. 2005;76:832-839.
- 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*. 2006;48:980-993. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2005.02.022>
- 7 Bellhouse EM, Mertens AIM, Mcdermid JR. Development of the surface structure of TRIP steels prior to hot-dip galvanizing. *Materials Science and Engineering: A*. 2007;463:147-156. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2006.09.117>
- 8 Swaminathan S, Spiegel M. Thermodynamic and kinetic aspects on the selective oxidation of binary, ternary and quaternary model alloys. *Applied Surface Science*. 2007;253:4607-4619. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.10.031>
- 9 Onyriuka EC. Aluminum, titanium boride and nitride films sputter-deposited from multicomponent alloy targets studied by XPS. *Applied Spectroscopy*. 1993;47:35-37. <http://dx.doi.org/10.1366/0003702934048488>
- 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: RWTH Aachen University; 2005.
- 11 Blumenau M, Norden M, Friedel F, Peters K. Reactive wetting during hot-dip galvanizing of high manganese alloyed steel. *Surface and Coatings Technology*. 2011;205:3319-3327. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.11.053>
- 12 Huachu L, Yanlin H, Swaminatha S, Rohwerder M, Lin L. Effect of dew point on the surface selective oxidation and subsurface microstructure of TRIP-aided steel. *Surface and Coatings Technology*. 2011;206:1237-1243. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.08.038>
- 13 Guttman M, Lepretre Y, Aubry A, Roch MJ, Moreau T, Drillet P et al. Mechanism of the galvanizing reactions - influence of Ti and P contents in steel and of its surface microstructure after annealing. In: *Proceedings Galvatech'95*; 2005; Chicago, Estados Unidos. London: Iron and Steel Society; 2005. p. 295-307.
- 14 Strohmeier BR, Rotole JA, Sherwood PMA. Gamma-alumina (γ - Al_2O_3) by XPS. *Surface Science Spectra*. 1998;5:18-24. <http://dx.doi.org/10.1116/1.1247852>

Recebido em: 16/04/2013

Aceito em: 17/07/2013