Copyright 2010, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Investigação De Oxidação Seletiva Em Aço Dual Phase

Laureanny Madeira[1], Vanessa C. F. Lins[2], Maria das Mercês R. Castro[3], Guilherme A. Farias[4], Vicente T. L. Buono[5], Juliana P. Guimarães[6], Evandro A. Alvarenga[7]

ABSTRACT

Hot dip galvanized steels are used in automotive industry due to its high corrosion resistance, weldability and workability. However oxide formation in the surface affects zinc adhesion generating defects in the final product. The aim of this work is to investigate selective oxidation of a dual phase steel in the dew points of 0ºC, -30ºC and -60ºC. X-ray photoelectronic spectroscopy (XPS) and glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES) were used to characterize the steel surface. XPS analysis identified oxidation of manganese, phosphorus, aluminum, silicon, and molybdenum, in different degrees for each dew point. GDOES analysis showed that the superficial concentration of these elements varied with the dew point. The oxidation of aluminum and silicon increased with the decrease of the dew point despite of the lower content of oxygen on surface. The increase of dew point produced the selective oxidation of phosphorus.

Keywords: dual phase steel, dew point, selective oxidation.

RESUMO

Os aços galvanizados a quente têm sido extensivamente utilizados na indústria automobilística devido a sua excelente resistência à corrosão, boa soldabilidade e conformabilidade. No entanto, a formação de óxidos na superfície do aço afeta a sua molhabilidade pelo zinco, provocando defeitos no produto final. O objetivo deste trabalho é investigar a ocorrência de oxidação seletiva em aço *dual phase*, recozido em três pontos de orvalho diferentes (0ºC, -30ºC e -60ºC), utilizando as técnicas de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) e de espectroscopia de emissão óptica em descargas luminescentes (GDOES). As análises por XPS mostraram que os elementos manganês, fósforo, alumínio, silício e molibdênio sofreram oxidação com intensidades diferentes para cada ponto de orvalho. As análises por GDOES revelaram que a concentração superficial destes elementos também variou com o ponto de orvalho. Observou-se, também, que a diminuição do ponto de orvalho de 0ºC para -60ºC favoreceu a oxidação de alumínio e silício presentes na superfície do aço, apesar da menor concentração de oxigênio nessa superfície, e que o aumento do ponto de orvalho ocasionou a oxidação seletiva de fósforo.

Palavras-chave: aço *dual phase*, ponto de orvalho, oxidação seletiva.

[1]Mestranda, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil,
[2,3]Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil,
[4,5]Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil,
[6,7]Engenheiro(a) Químico(a), Superintendência de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas, Ipatinga, MG,

INTRODUÇÃO

Os aços galvanizados a quente têm sido extensivamente utilizados na indústria automobilística devido à sua excelente resistência à corrosão, boa soldabilidade e conformabilidade. Essas características são apresentadas particularmente pelos aços com revestimento *galvannealed* (GA), constituído por uma mistura de diferentes ligas de Fe-Zn, produzidos em linhas que acoplam a etapa de tratamento térmico à galvanização a quente. A qualidade do revestimento GA está estreitamente relacionada com as características do substrato (composição química, microestrutura e condição de superfície), do banho de zinco (composição química, temperatura) e com as condições operacionais (parâmetros de recozimento e tempo de imersão da tira). A presença de riscos mecânicos, pó de ferro, sujidades, manchas, oleamento excessivo, diferença de rugosidade e formação de óxidos afetam a molhabilidade do Zn na superfície do aço e as reações na interface revestimento/substrato, provocando diversos defeitos no produto final[(1)].

Dentre os diversos defeitos superficiais na tira que podem afetar a qualidade dos revestimentos galvanizados destaca-se a oxidação, cuja origem pode estar relacionada desde a ineficiência do processo de decapagem e os elevados tempos de estocagem entre a laminação a frio e a linha de galvanização (associados às condições atmosféricas no período), até ao próprio processamento na Linha de Galvanização a Quente (*Continuous Galvanizing Line* - CGL)[(1)].

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

O entendimento do estado químico da superfície do substrato metálico quanto à determinação dos elementos presentes e à sua quantificação tem, portanto, um importante papel no estudo da formação do revestimento. Para tanto, foram utilizadas as técnicas de análise de superfície XPS e GDOES, a fim de se verificar a influência da oxidação na molhabilidade da tira pelo zinco.

METODOLOGIA

Para se investigar a oxidação seletiva no aço *dual phase*, em escala piloto, foi produzido um lingote no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas, cuja composição química está mostrada na tabela I.

Tabela I - Composição química do aço.

Composição química do aço (% p/p)									
C	Mn	Si	P	S	Al	Mo	Nb	N	O
0,12	1,83	0,013	0,02	0,0041	0,053	0,17	0,021	0,0046	0,0017

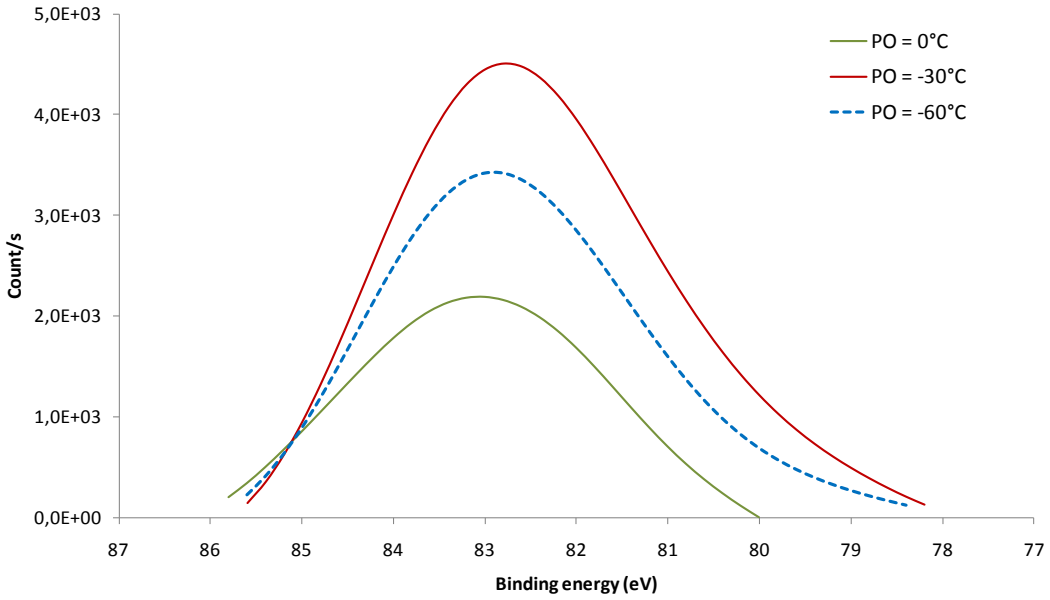
A produção do lingote foi feita em forno de fusão a vácuo. Posteriormente, o lingote foi laminado até a espessura de 0,8 mm. Amostras do material laminado a frio foram submetidas a tratamento térmico em um simulador de galvanização por imersão a quente. A atmosfera do forno do simulador de galvanização por imersão a quente foi constituída de uma mistura de gases com 95% v/v de gás nitrogênio e 5% v/v de gás hidrogênio e o tratamento térmico foi realizado em três pontos de orvalho distintos: 0ºC, -30ºC e -60ºC. Após o tratamento térmico as chapas foram cortadas em amostras de formato circular com diâmetro de 5 cm.

A análise de XPS foi realizada no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas, em Ipatinga, em espectrômetro modelo Microlab-310 F, da marca VG Scientific e fonte de raios-X equipada com alvo de magnésio. No Departamento de Metalurgia da Universidade Federal de Minas Gerais, foi realizada a análise de GDOES, utilizando-se espectrômetro modelo GDLS-9950, da marca Shimadzu, equipado com uma fonte de energia RF.

ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

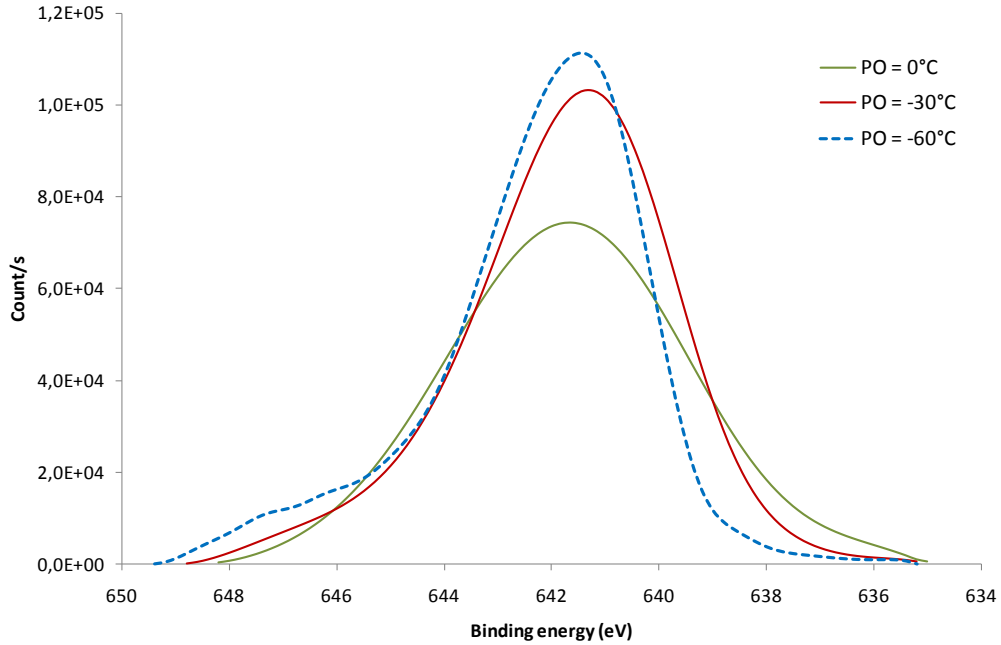
Análise por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X

A oxidação do manganês foi observada nos três pontos de orvalho. O MnO_2 corresponde ao pico de Mn3s, que foi mais intenso no ponto de orvalho de -30ºC e menos intenso no ponto de orvalho de 0ºC. Outro pico identificado para o manganês foi o Mn2p3, por volta de 641,50 eV, que corresponde aos óxidos MnO ou Mn_3O_4. Este pico foi mais intenso no ponto de orvalho de -60°C e menos intenso em 0°C. A figura 1 mostra os espectros de manganês para os três pontos de orvalho diferentes. Nota-se que os pontos de orvalho mais baixos favorecem a oxidação do manganês.



a) Níveis Mn3s

Figura 1 - Espectros de microanálise por XPS dos níveis Mn3s e Mn2p3.



b) Níveis Mn2p3

Figura 1 - Continuação.

O fósforo não foi detectado na atmosfera de -30ºC, pois nesta temperatura o elemento encontra-se no contorno de grão e não oxida[2]. No entanto, para os pontos de orvalho de 0ºC e -60ºC o pico P2p é observado e corresponde aos óxidos mistos de Mn-P. Este pico foi muito mais intenso no ponto de orvalho de 0ºC. A figura 2 mostra o espectro do fósforo nos pontos de orvalho de 0ºC e -60ºC.

Na análise usando XPS, a intensidade do sinal de alumínio diminuiu com o aumento do ponto de orvalho[3], sendo assim não foi detectado pico para o alumínio no ponto de orvalho de 0ºC. Mas o pico Al2p, correspondente ao Al_2O_3, foi mais intenso no ponto de orvalho de -60ºC. O espectro do alumínio encontra-se na figura 3.

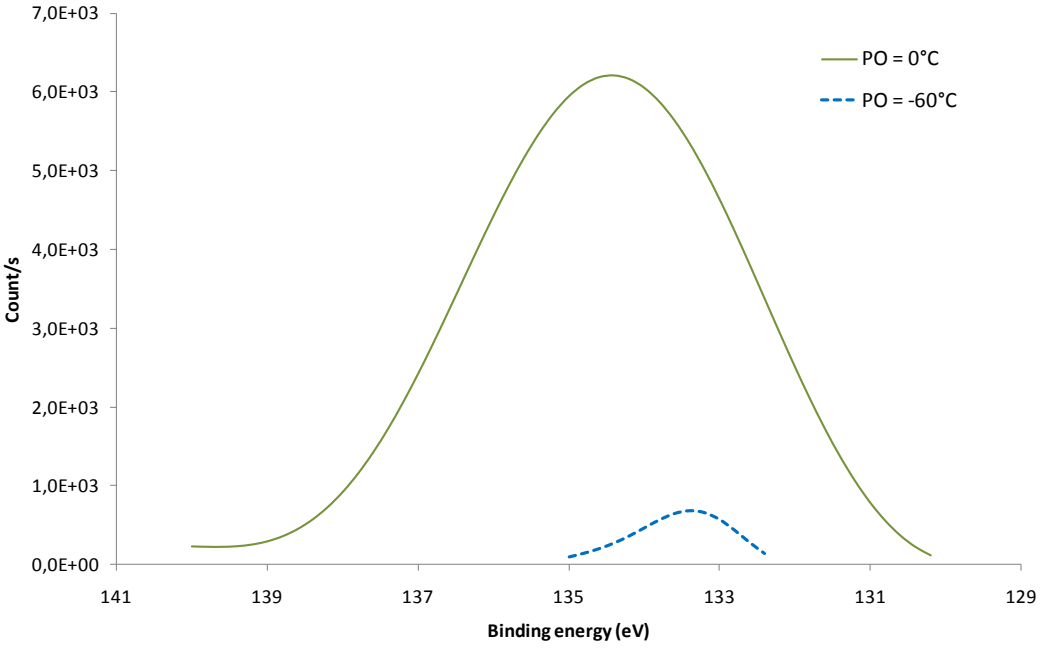


Figura 2 - Espectros de microanálise por XPS do nível P2p.

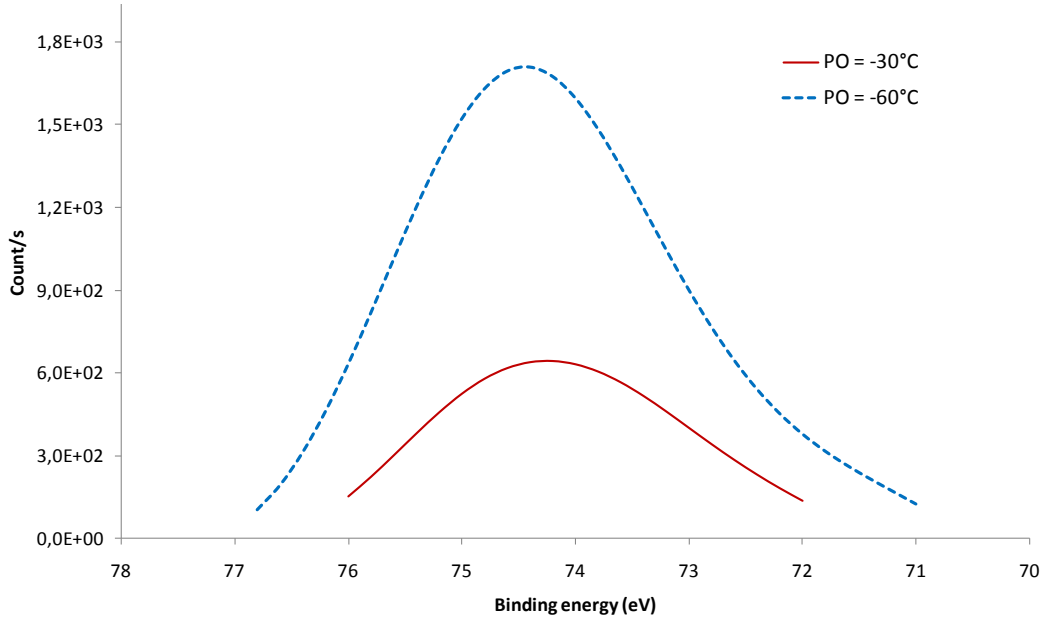


Figura 3 - Espectros de microanálise por XPS do nível Al2p.

O elemento silício também sofreu oxidação após recozimento. O pico detectado foi o Si2p3 e equivale ao óxido misto de Mn-Si. O pico foi mais intenso no ponto de orvalho de -60ºC. Os espectros do silício para os três pontos de orvalho são mostrados na figura 4.

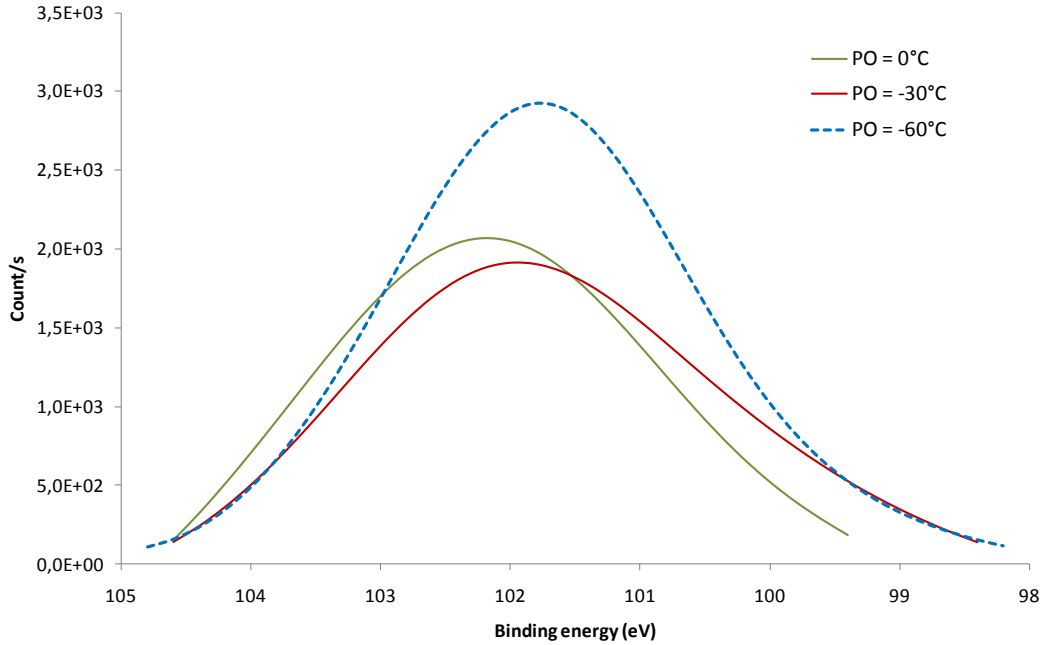


Figura 4 - Espectros de microanálise por XPS do nível Si2p3.

Observa-se que, tanto para o alumínio quanto para o silício, a oxidação é externa no ponto de orvalho inferior, ou seja, quando a concentração de oxigênio durante o recozimento é menor na superfície do aço.
Para o molibdênio, o pico Mo4s foi detectado somente na atmosfera de -30ºC, com valor de 64,54 eV, equivalente ao MoO_2. A figura 5 apresenta o espectro do molibdênio.

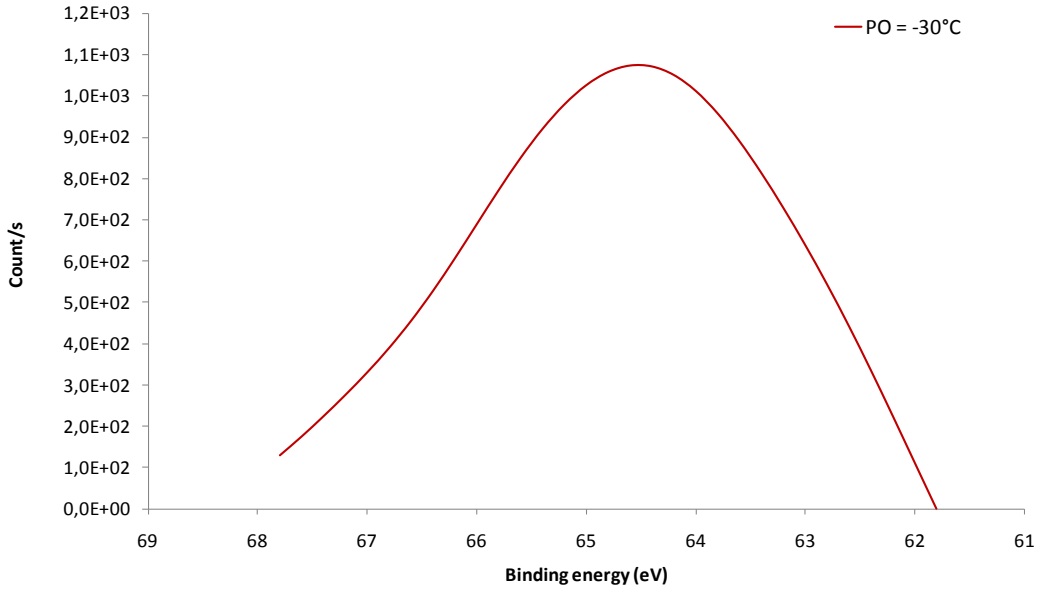


Figura 5 - Espectros de microanálise por XPS do nível Mo4s.

Análise por espectroscopia de emissão óptica em descarga luminescente

O manganês apresentou alta concentração superficial nos três pontos de orvalho. No entanto, no ponto de orvalho de -60ºC, a concentração de Mn foi maior. Nota-se que, no ponto de orvalho de 0ºC, a concentração subsuperficial de Mn (aproximadamente em 1 µm) é mais pronunciada do que nos demais pontos de orvalho. O perfil de profundidade do manganês para os três pontos de orvalho são mostrados na figura 6.

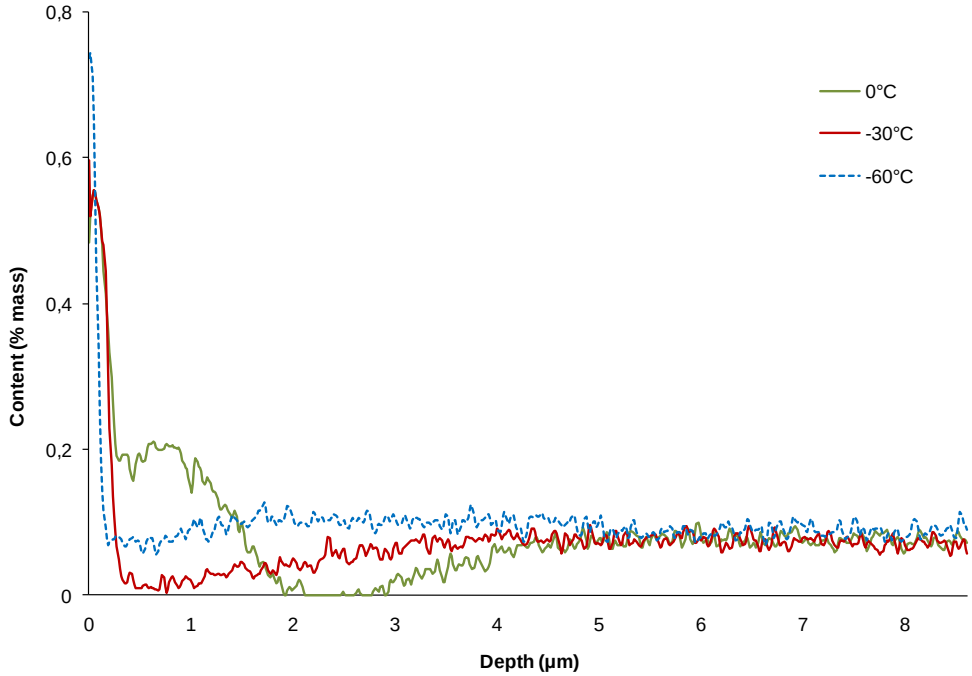


Figura 6 - Perfil de concentração por profundidade via GDOES para o manganês.

No ponto de orvalho de 0ºC, a concentração superficial do fósforo foi bastante alta, ao contrário das concentrações nos pontos de orvalho inferiores que foram praticamente nulas. A figura 7 mostra o perfil de concentração por profundidade para o fósforo. Este resultado

está de acordo com os resultados da análise de XPS, que revelou oxidação externa do fósforo em 0ºC.
Alumínio e silício apresentaram concentrações superficiais ligeiramente mais altas no ponto de orvalho de -60ºC, conforme mostrado na figura 9. Como já visto nos espectros XPS, a oxidação desses dois elementos muda de interna para externa quando o ponto de orvalho é diminuído.

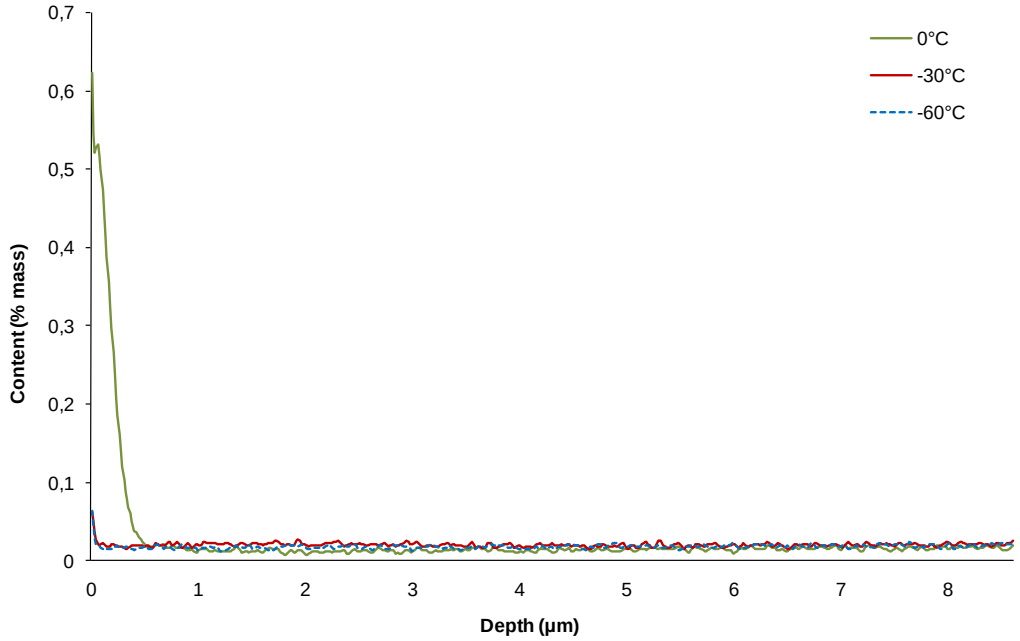
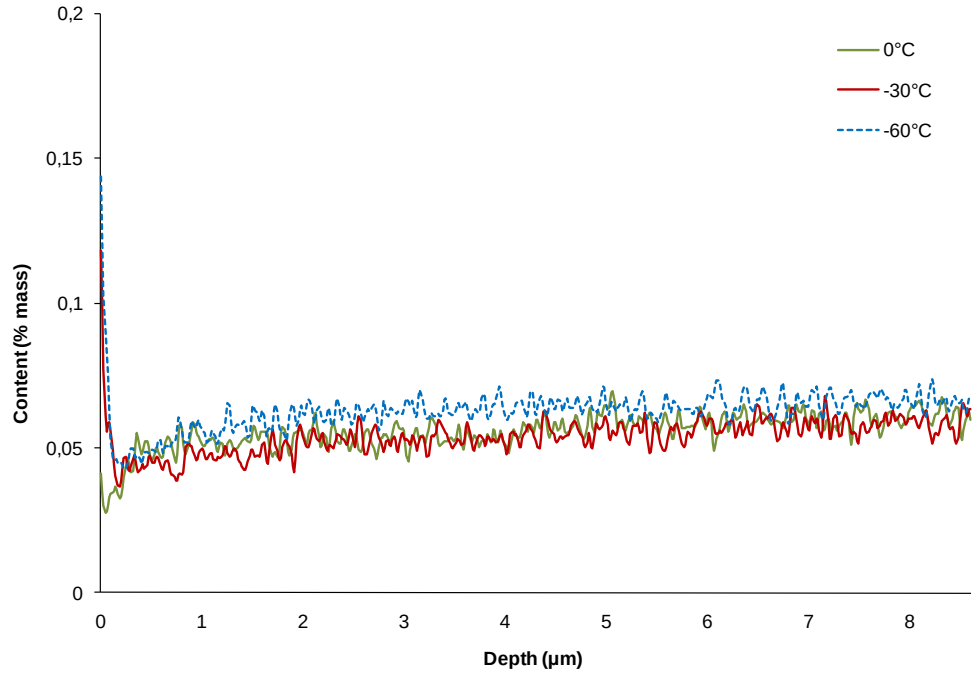
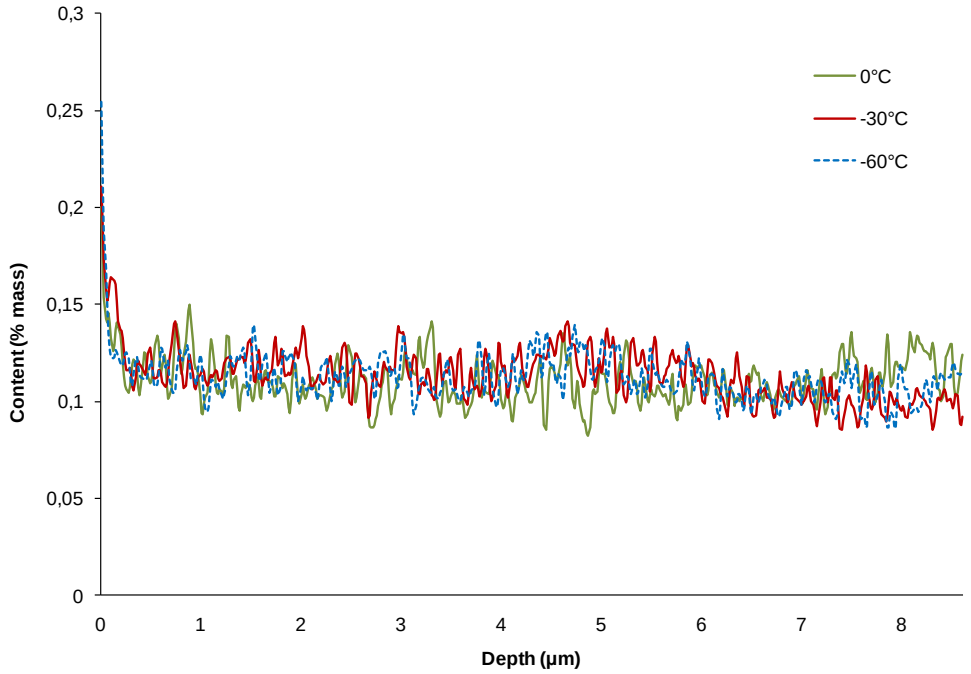


Figura 7 - Perfil de concentração por profundidade via GDOES para o fósforo.



a) Alumínio

Figura 8 - Perfis de concentração por profundidade via GDOES para o alumínio e para o silício.



b) Silício

Figura 9 - Continuação.

O molibdênio apresentou um comportamento divergente dos demais elementos. Observou-se que a concentração deste elemento aumentou com a profundidade e que a superfície é mais enriquecida em molibdênio no ponto de orvalho de -60ºC. A figura 0 mostra o perfil de profundidade do molibdênio.

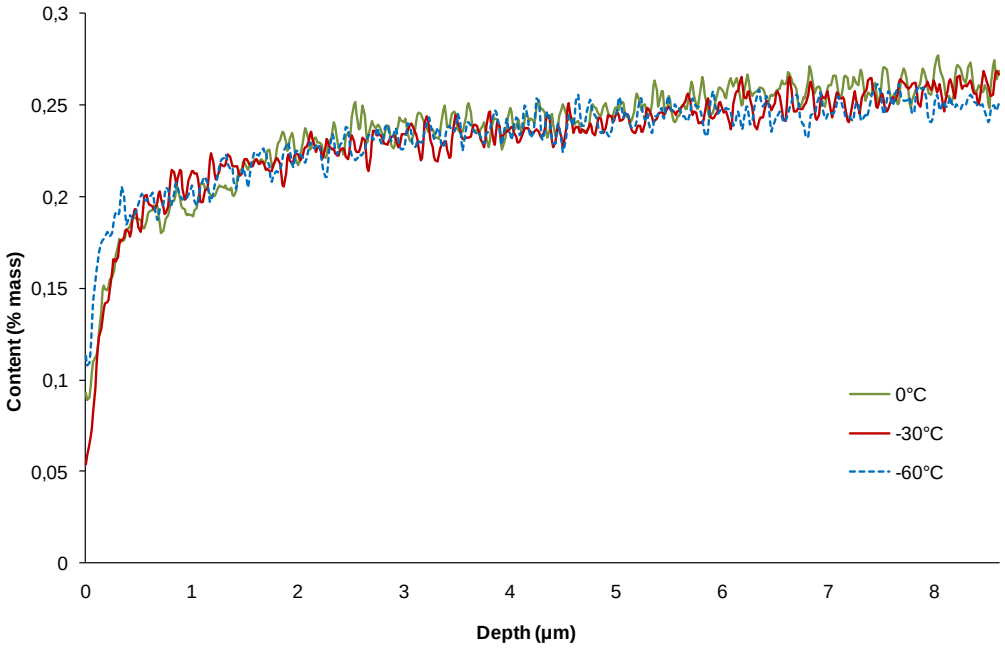


Figura 10 - Perfil de concentração por profundidade via GDOES para o molibdênio.

CONCLUSÕES

As análises superficiais obtidas por XPS e GDOES das amostras de aço *dual phase*, recozidas nos pontos de orvalho de 0ºC, -30ºC e -60ºC, revelaram que a oxidação seletiva depende do valor do ponto de orvalho.
No ponto de orvalho de 0ºC observou-se primordialmente a oxidação seletiva do fósforo. Para os elementos alumínio e silício, a diminuição do ponto de orvalho de 0ºC para -60ºC levou a uma mudança da oxidação interna para externa. As concentrações superficiais desses elementos revelaram que a superfície das amostras é mais enriquecida com alumínio e silício no ponto de orvalho de -60ºC.
No ponto de orvalho de -30ºC identificou-se a oxidação preferencial do manganês e a oxidação do molibdênio, mas para ambos os elementos, a concentração superficial elementar foi maior no ponto de orvalho de -60ºC.
Diante dos resultados, conclui-se que a melhor condição de recozimento do aço *dual phase* é na atmosfera com ponto de orvalho de 0ºC, já que, nesta atmosfera, a oxidação seletiva ocorre com menor intensidade. Logo, devido à menor presença de óxidos superficiais, a molhabilidade do aço pelo zinco é favorecida nesta condição.

Referências bibliográficas

(1) BARBOSA, A. H. A. *et al*. Avaliação do Efeito das Condições Superficiais do Substrato na Qualidade do Revestimento Galvanizado a Quente. Superintendência de Pesquisas e Desenvolvimento da Usiminas, Ipatinga, 2006. Trabalho não publicado.

(2) 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, abril/2001, p. 1225-1232.

(3) 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 21st Century, vol. 6, paper H032, Jul. 2003.

AGRADECIMENTOS

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