



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Mylena Inaiê Correia

**Efeito do Ponto de Orvalho no Ciclo de Recozimento Contínuo Sobre a
Oxidação Seletiva dos Elementos de Liga de um Aço TRIP780**

Florianópolis

2022

Mylena Inaiê Correia

**Efeito do Ponto de Orvalho no Ciclo de Recozimento Contínuo Sobre a
Oxidação Seletiva dos Elementos de Liga de um Aço TRIP780**

*Dissertação submetida ao
Programa de Pós-graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais da
Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do título de
mestre em Ciência e Engenharia de
Materiais.*

*Orientador: Prof. D. Sc.
Carlos Augusto Silva de Oliveira.*

*Coorientador: D. José
Francisco da Silva Filho
(ArcelorMittal).*

Florianópolis

2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Correia , Mylena Inaie

Efeito do Ponto de Orvalho no Ciclo de Recozimento
Contínuo Sobre a Oxidação Seletiva dos Elementos de Liga de
um Aço TRIP780 / Mylena Inaie Correia ; orientador, Carlos
Augusto Silva de Oliveira, coorientador, José Francisco
da Silva Filho, 2022.

125 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Aço TRIP780;
Oxidação seletiva; Ponto de orvalho; Técnicas de
caracterização.. I. de Oliveira, Carlos Augusto Silva . II.
Filho, José Francisco da Silva. III. Universidade Federal
de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais. IV. Título.

Mylena Inaiê Correia

**Efeito do Ponto de Orvalho no Ciclo de Recozimento Contínuo Sobre a
Oxidação Seletiva dos Elementos de Liga de um Aço TRIP780**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca
examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Carlos Augusto Silva de Oliveira, Dr.
Instituição Universidade Federal de Santa Catarina

Fabiano José Fabri Miranda, Dr.
ArcelorMittal Veja

Juan Manuel Pardal, Dr.
Instituição Universidade Federal Fluminense

Sandro Sambaqui
ArcelorMittal Vega

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi
julgado adequado para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de
Materiais.

Prof. João Batista Rodrigues Neto, Dr.
Coordenador do Programa de Pós-Graduação

Prof. Carlos Augusto Silva de Oliveira, Dr.
Orientador

Florianópolis, 2022.

Dedico esse trabalho aos meus avós (*in memoriam*).
À minha mãe, pela oportunidade da vida, incentivo e amor,
fundamentais para tornar essa vivência possível.

AGRADECIMENTOS

À ArcelorMittal pela grandiosa oportunidade e pelo apoio financeiro.

Ao Professor Carlos Augusto Silva de Oliveira pela orientação, condução e confiança depositada para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao José Francisco da Silva Filho e Fabiano José Fabri Miranda pelo acompanhamento, sugestões, críticas e companheirismo durante toda a trajetória. Sendo exemplos de pessoas que unem a ciência e o meio corporativo, e me motivam nessa vida acadêmica.

Ao Juliovany Drumond e José Eduardo de Carvalho Reis, por serem os meus mentores e me apoiarem na busca constante por conhecimento.

Aos meus colegas de equipe, Bruno Kneipel, Gelson Beltrame e Fabricio Cerqueira, pelo apoio na realização de análises, discussões de resultados e empatia durante todos os momentos.

Ao Sébastien Cremel do centro de pesquisa ArcelorMittal Maizières, pela disponibilidade, realização de análises e discussão de resultados, mesmo que online durante esse período de pandemia, mas sempre muito valioso.

Aos colegas da área de desenvolvimento de produtos e laboratório metalúrgico ArcelorMittal Vega, pelo incentivo diário.

Aos meus irmãos Eduardo Vinicius Correia e Matheus Iury Correia, por dividirem a vida comigo durante esse período. E me mostrarem a cada dia a importância do amor e capricho envolvido nas coisas.

Aos meus amigos da vida, e em especial Raul Ivan Delavy e Thiago Pereira, por toda a atenção, incentivo, conversas e distrações.

Agradeço ao servidor Rogério Campos, pela prestatividade e apoio dado aos estudantes do Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGMAT), sempre pronto a ajudar.

À Universidade Federal de Santa Catarina, em especial ao Departamento de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, pela oportunidade da realização deste projeto de pesquisa.

“Os que se encantam com a prática sem a ciência são como os timoneiros que entram no navio sem timão nem bússola, nunca tendo certeza do seu destino.”

(Leonardo da Vinci)

RESUMO

Os aços TRIP são comumente utilizados na indústria automotiva devido as suas características de aliar alta resistência mecânica a um bom desempenho na estampagem. Esses aços, quando utilizados nas carrocerias de automóveis são galvanizados para evitar a corrosão que pode ocorrer em serviço. Com isso, a condição superficial (limpeza e estado de oxidação) dos aços TRIP, após o processo de recozimento contínuo é de grande importância para a qualidade final dos revestimentos obtidos na galvanização a quente. A presença de óxidos na superfície do material afeta as reações que acontecem na interface revestimento/substrato e na molhabilidade do zinco na superfície do aço. Portanto, prejudica a formação da camada intermetálica ($Fe_2Al_5Zn_x$), que é um produto da reação entre o substrato (aço) e o revestimento metálico, e atua na ancoragem do revestimento.

A má formação da camada intermetálica gera diversos defeitos de aderência do revestimento, afetando a aplicação do produto, devido ao deslocamento do revestimento durante os processos subsequentes de estampagem. Dessa forma, emprega-se uma atmosfera protetora nos fornos de recozimento contínuo, antes do processo de galvanização, com o intuito de reduzir a formação de óxidos na superfície do aço.

Apesar desta atmosfera protetora, ainda é possível a ocorrência de oxidação seletiva na superfície do aço durante o recozimento contínuo. Sendo que o ponto de orvalho, desta atmosfera, é um dos fatores mais relevantes para atenuar essa ocorrência.

Assim, a presente dissertação de mestrado teve como objetivo avaliar o efeito de diferentes pontos de orvalho (*Dew Point*) aplicados na seção de aquecimento em um ciclo de recozimento contínuo (realizada em laboratório) sobre a oxidação seletiva dos elementos de liga (Si, Al, Cr e Mn, principalmente), presentes no aço TRIP780 com alto teor de Al. As amostras obtidas nas simulações em laboratório foram caracterizadas através de avaliação de propriedades mecânicas e análises microestruturais (fases presentes no material), e de superfície por microscopia eletrônica de varredura (FEG), espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS), espectroscopia de emissão óptica de descarga luminescente (GDOES), espectroscopia de fotoelétrons (AUGER) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).

Notou-se através das análises realizadas, que em todos os pontos de orvalho estudados houve a presença dos elementos Al, Mn e Si logo na superfície da amostra. Com evidências de quanto mais negativo o PO, maior a concentração dos elementos químicos na superfície do material.

Em relação a subsuperfície, não se observou diferença de elementos químicos detectados, mas sim, mudança da morfologia e da profundidade dos óxidos formados devido a oxidação seletiva interna. A profundidade dos óxidos aumentou com a elevação do PO.

Palavras-chave: Aço TRIP780; Oxidação seletiva; Ponto de orvalho; Técnicas de caracterização.

ABSTRACT

TRIP steels are commonly used in the automotive industry due to their characteristics of combining high mechanical strength with good stamping performance. These steels, when used in car bodies, are galvanized to prevent corrosion that can occur in service. Thus, the surface condition (cleanliness and oxidation state) of TRIP steels after the continuous annealing process is of great importance for the final quality of the coatings obtained in hot dip galvanizing. The presence of oxides on the surface of the material affects the reactions that take place at the coating/substrate interface and the wettability of zinc on the steel surface. Therefore, it impairs the formation of the intermetallic layer ($\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$), which is a product of the reaction between the substrate (steel) and the metallic coating, and acts to anchor the coating.

The poor formation of the intermetallic layer generates several defects in the adhesion of the coating, affecting the application of the product, due to the detachment of the coating during the subsequent stamping processes. Thus, a protective atmosphere is used in continuous annealing furnaces, before the galvanizing process, in order to reduce the formation of oxides on the steel surface.

Despite this protective atmosphere, it is still possible for selective oxidation to occur on the steel surface during continuous annealing. The dew point of this atmosphere is one of the most relevant factors to mitigate this occurrence.

Thus, the present master's dissertation aimed to evaluate the effect of different dew points applied in the heating section in a continuous annealing cycle (performed in the laboratory) on the selective oxidation of alloying elements (Si, Al, Cr and Mn, mainly), present in TRIP780 steel with high Al content. The samples obtained in the laboratory simulations were characterized through evaluation of mechanical properties and microstructural analysis (phases present in the material), and surface analysis by scanning electron microscopy (SEM and FEG), X-ray spectroscopy by energy dispersion (EDS), glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES), photoelectron spectroscopy (AUGER) and X-ray excited photoelectron spectroscopy (XPS).

It was noticed through the performed analyses, that in all the dew points studied there was the presence of the elements Al, Mn and Si soon on the surface of the sample. With evidence that the more negative the dew point, the greater the concentration of chemical elements on the surface of the material.

Regarding the subsurface, there was no difference in chemical elements detected, but a difference in morphology of internal selective oxidation and depth was noted, which increased with the increase in dew point.

Keywords: TRIP780 steel; Selective oxidation; Dew point; Characterization techniques.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Locais de utilização dos aços avançados de alta resistência num automóvel.	24
Figura 2 - Variação do alongamento com o limite de resistência mecânica para várias classes de aços.	25
Figura 3 - Microestrutura típica de aços TRIP. (F) Ferrita; (B) Bainita; (A) Austenita retida.	29
Figura 4 - Comparativo de fases presentes nos aços AHSS de primeira geração.	30
Figura 5 - Evolução esquemática da transformação martensítica a partir de uma ilha de austenita retida.	31
Figura 6 - Modelo de linha contínua de galvanização a quente.	32
Figura 7 - Detalhamento do diagrama de fases Al-Fe-Zn a 450 ° C, na região rica em zinco.	34
Figura 8 - Representação esquemática das reações que ocorrem no processo de galvanização.	35
Figura 9 - Seção transversal aço Dual Phase mostrando partículas de óxidos incorporados na camada intermetálica.	36
Figura 10 - Diagrama de Ellingham.	40
Figura 11 - Modelo esquemático para nucleação e crescimento de óxido na superfície metálica.	45
Figura 12 - (a) Migração iônica através de difusão de uma camada densa e monofásica de óxido. (b) Migração iônica por difusão através de defeitos como lacunas, íons intersticiais e buracos eletrônicos.	46
Figura 13 - Oxidação seletiva (a) interna e (b) externa.	48
Figura 14 - Evolução da fração molar de oxigênio dissolvido, O, na zona $0 \leq x \leq \xi(t)$ e de M na zona $x \geq \xi(t)$ em função de x.	49
Figura 15 - Morfologias observadas por FEG dos óxidos formados com diferentes pontos de orvalho. (a) PO = - 53°C (b) PO = -30°C e (c) PO = 5°C.	52
Figura 16 - Mapeamento por STEM (EDS) em uma seção transversal dos nódulos formados na superfície (a) imagem de campo claro (b) mapeamento do elemento Fe e (c) mapeamento do elemento Mn.	53
Figura 17 - Representação esquemática da oxidação seletiva do aço TRIP C-Mn-Al após recozimento em atmosfera gasosa N ₂ + H ₂ com ponto de orvalho de -25°C. .	55

Figura 18 - Mapeamento elementar mostrando a estrutura dos óxidos de Al-O e Mn-Si-O.	56
Figura 19 - Micrografias (SEM) da superfície do aço TRIP (Mn-Al) com três pontos de orvalho diferentes durante o aquecimento: (a) -10°C, (b) -20°C e (c) -50°C.	57
Figura 20 - Comparação entre os filamentos utilizados no MEV e no FEG.	60
Figura 21 - Componentes do microscópio eletrônico.	61
Figura 22 - Interação feixe de elétrons com a amostra.	62
Figura 23 - Exemplo de um perfil de concentração em relação a espessura da amostra, obtido por GDOES, em amostra de silicone revestida.	63
Figura 24 - Princípio de interação dos íons gerados pelo campo elétrico da fonte bombardeando a amostra e provocando a ejeção de átomos na direção do ânodo.	64
Figura 25 - Ilustração de cratera formada na superfície da amostra após ensaio de GDOES.	65
Figura 26 - Fluxo de Produção do aço HCT780T (ligado ao Al), nas plantas da ArcelorMittal Tubarão, ArcelorMittal Vega e ArcelorMittal Maizières.	70
Figura 27 - Dimensão das amostras submetidas ao ciclo de tratamento térmico em um simulador de laboratório.	71
Figura 28 - Ciclo de tratamento térmico de recozimento utilizados nas amostras de aço TRIP.	72
Figura 29 - Simulador de tratamento térmico de galvanização RHESCA.	73
Figura 30 - Análise de seção transversal e superfície.	74
Figura 31 - Diferença entre austenita e martensita no aço TRIP780 por FEG, após o revenido a 200°C e ataque com Nital 4%.	75
Figura 32 - Grade para medição das fases.	76
Figura 33 - Microestrutura típica do aço TRIP780 recozido. No caso, amostra com PO -20°C obtida por microscopia óptica.	79
Figura 34 - Microestrutura da amostra do aço TRIP780 recozida com PO -20°C observada por FEG (a) e micrografia com maior ampliação (b).	80
Figura 35 - Óxidos formados na superfície das amostras após recozimento com diferentes pontos de orvalho, observados por FEG. (a) PO = - 40°C (b) PO = -20°C e (c) PO = -5°C.	82
Figura 36 - (a) e (b) Microestrutura da amostra recozida com DP -40°C indicando os pontos analisados por AUGER e os espectros obtidos. A cor que envolve o espectro indica o local onde foi feita a análise.	83

Figura 37 - Microestrutura da amostra recozida com DP -20°C indicando os pontos analisados por AUGER e os espectros obtidos. A cor que envolve o espectro indica o local onde foi feita a análise.	84
Figura 38 - Distribuição dos elementos químicos (Fe, Si, Mn, Cr, Mo e Al) em função da distância da superfície na amostra do material laminado a frio, obtida por GDOES	85
Figura 39 - Distribuição do Al em função da distância da superfície das amostras com diferentes POs obtida por GDOES.....	87
Figura 40 - Distribuição dos elementos Al e N em função da distância da superfície da amostra com PO -40°C obtida por GDOES.	88
Figura 41 - Distribuição dos elementos Al e N em função da distância da superfície da amostra com PO -20°C obtida por GDOES.	89
Figura 42 - Distribuição dos elementos Al e N em função da distância da superfície da amostra com PO -5°C obtida por GDOES.	89
Figura 43 - Distribuição dos elementos Al e Cr em função da distância da superfície da amostra com PO -20°C obtida por GDOES.....	90
Figura 44 - Distribuição dos elementos Al, Mn e Cr em função da distância da superfície da amostra com PO -5°C obtida por GDOES.	90
Figura 45 - Distribuição do Mn em função da distância da superfície das amostras com diferentes POs obtida por GDOES.....	91
Figura 46 - Distribuição do elemento Si em função da distância da superfície das amostras com diferentes POs obtida por GDOES.	92
Figura 47 - Distribuição dos elementos Si, Mn, Cr e Al em função da distância da superfície da amostra com PO -20°C obtida por GDOES.	93
Figura 48 - Distribuição dos elementos Si, Mn, Cr e Al em função da distância da superfície da amostra com PO -40°C obtida por GDOES.	94
Figura 49 - Distribuição dos elementos Fe, Mn, Cr, Si, Al e O em função da distância da superfície da amostra com ponto de orvalho -40°C obtida por GDOES.....	95
Figura 50 - Distribuição dos elementos Fe, Mn, Cr, Si, Al e O em função da distância da superfície da amostra com ponto de orvalho -20°C obtida por GDOES.....	95
Figura 51 - Distribuição dos elementos Fe, Mn, Cr, Si, Al e O em função da distância da superfície da amostra com ponto de orvalho -5°C obtida por GDOES.....	96
Figura 52 - Mapeamento elementar por EDS / FEG – Amostra PO -20°C.....	97

Figura 53 - Espectro geral, obtido por XPS, da região de superfície da amostra de PO -40°C.....	98
Figura 54 - Espectro geral, obtido por XPS, da região de superfície da amostra de PO -20°C.....	99
Figura 55 - Espectro geral, obtido por XPS, da região de superfície da amostra de PO -5°C.....	100
Figura 56 - Espectro, obtido por XPS, do elemento Fe nas amostras com os POs estudados.....	101
Figura 57 - Espectros do O nas amostras com diferentes POs, obtidos por XPS...	102
Figura 58 - Espectros do Mn nas amostras com diferentes POs, obtidos por XPS.	103
Figura 59 - Espectros do Cr nas amostras com diferentes POs, obtidos por XPS..	103
Figura 60 - Espectros do Al nas amostras com diferentes POs, obtidos por XPS. .	104
Figura 61 - Microestrutura da seção transversal da amostra recozida com PO igual a -40°C, obtida por FEG.....	108
Figura 62 - Microestrutura da seção transversal da amostra recozida com PO igual a -20°C, obtida por FEG.....	109
Figura 63 - Detalhe, da região marcada na figura 56, constituída de óxidos globulares alinhados paralelamente à superfície da amostra de PO -20°C.....	109
Figura 64 - Microestrutura da seção transversal da amostra recozida com PO igual a -5°C, obtida por FEG.....	110
Figura 65 - Comparação esquemática entre as partículas observadas ao longo da espessura do material para os diferentes pontos de orvalho, detalhando a morfologia, tamanho e profundidade. (a) PO -40°C; (b) PO -20 °C; (c) PO -5°C.....	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Projetos definidos pelo consórcio internacional a fim de obter a redução de peso dos veículos.....	23
Tabela 2 - Propriedades mecânicas dos aços TRIP conforme especificação da norma DIN EN 10346.	27
Tabela 3 - Composições químicas dos aços TRIP conforme especificação da norma DIN EN 10346.	28
Tabela 4 - Principais características das fases FeZn.	33
Tabela 5 - Características das fases FeAl.....	33
Tabela 6 - Pressão parcial de equilíbrio de oxigênio calculada em 820°C para vários pontos de orvalho de uma atmosfera formada por 5% H ₂ e 95% N ₂	43
Tabela 7 - Pressão parcial de equilíbrio de oxigênio calculada para ocorrência de oxidação de diversos elementos na temperatura de 820°C.	43
Tabela 8 - Volumes molares de diferentes óxidos e as matrizes de aço.....	53
Tabela 9 - Resultados dos estudos realizados envolvendo oxidação seletiva dos aços C-Mn-Al.	58
Tabela 10 - Composição química analisada por espectroscopia de emissão óptica das chapas de aço HCT780T utilizadas no estudo (% em peso).....	70
Tabela 11 - Análises utilizadas para caracterização no presente trabalho.....	73
Tabela 12 - Quantificação de fases do aço HCT780T.....	80
Tabela 13 - Quantificação e medição das partículas na superfície das amostras.....	82
Tabela 14 - Detalhamento do pico de Fe (2p).....	101
Tabela 15 - Composição química (% atômica) superficial obtida por XPS.....	105
Tabela 16 - Razão Al/Mn das amostras análises via XPS.	106
Tabela 17 - Técnicas de caracterização utilizadas versus efetividade de resultados para o estudo.	114
Tabela 18 - Correlação dos resultados obtidos no presente estudo versus revisão bibliográfica de estudos realizados envolvendo oxidação seletiva dos aços TRIP ligado aos elementos C-Mn-Al.....	116

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AHSS	Aços avançados de alta resistência
AM R&D	Área de Pesquisa e Desenvolvimento ARCELORMITTAL Maizières
AMT	Planta ArcelorMittal Tubarão
AUGER	Espectroscopia de fotoelétrons
AMV	Planta ArcelorMittal Vega
BE	Energia de ligação do orbital atômico de origem do elétron
CP	<i>Complex Phase</i>
DP	<i>Dew Point</i>
EDS	Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia
FEG	Microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão por efeito de campo
GDOES	Espectroscopia de Emissão Óptica de Descarga Luminescente
HDG	Galvanização por imersão a quente contínua
M	Frações molares do elemento na matriz
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
MO	Microscópio óptico
MS	Aços Martensíticos
O	Frações molares de oxigênio na matriz
PO	Ponto de orvalho
R	Constante universal dos gases em unidades apropriadas
T	Temperatura absoluta em K
TRIP	Plasticidade induzida por transformação
TWIP	Transformação Induzida por Maclação
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X
ΔG	Varição de energia livre de Gibbs (J/mol)

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área superficial
$a_{Me_xO_y}$	Atividade do óxido metálico
a_{Me}^x	Atividade do metal
D_O	Coefficiente de difusão do oxigênio na liga
D_M	Coefficiente de difusão do elemento na liga
$h\nu$	Energia do fóton
k_l	Constante linear
k_p	Constante parabólica
$N_B^{(0)}$	Concentração inicial de soluto
$N_0^{(s)}$	Solubilidade de oxigênio em A (fração atômica)
O	Frações molares de oxigênio na matriz
O_s	Fração molar da superfície do oxigênio dissolvido
P_{H_2}	Pressão parcial de hidrogênio
P_{H_2O}	Pressão parcial de vapor d'água
PO	Ponto de orvalho
P_{O_2}	Pressão parcial de oxigênio
R	Constante universal dos gases em unidades apropriadas
T	Temperatura absoluta em K
t	Tempo
x	Distância da superfície
ΔG	Varição de energia livre de Gibbs (J/mol)
ΔG_R	Varição energia livre de Gibbs de formação (J/mol)
ΔG_R^0	Varição energia livre de Gibbs de formação padrão (J/mol) na temperatura de 273 K e 1 bar de pressão
ΔH	Varição de entalpia (J/mol)
Δm	Varição de massa na área superficial A
ΔS	Varição de entropia (J/K.mol)
ν	Parâmetro estequiométrico do óxido
ν_i	Coefficientes estequiométricos
ϕ_s	Função trabalho do espectrômetro

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	20
1.1	JUSTIFICATIVA.....	21
1.2	OBJETIVOS.....	21
1.2.1	Objetivo Geral.....	21
1.2.2	Objetivo Específico.....	21
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	23
2.1	AHSS – AÇOS AVANÇADOS DE ALTA RESISTÊNCIA.....	23
2.2	AÇOS TRIP – TRANSFORMATION INDUCED PLASTICITY.....	26
2.2.1	Efeito TRIP.....	30
2.3	GALVANIZAÇÃO.....	31
2.3.1	Banho de Zinco.....	32
2.3.2	Formação da Camada Intermetálica.....	34
2.4	OXIDAÇÃO SELETIVA.....	37
2.4.1	Aspectos Termodinâmicos.....	37
2.4.2	Aspectos Cinéticos.....	44
2.4.3	Oxidação Seletiva Interna e Externa.....	47
2.4.4	Efeito da Temperatura na Formação Seletiva de Óxidos.....	56
3	TÉCNICAS UTILIZADAS PARA CARACTERIZAÇÃO DA OXIDAÇÃO SELETIVA	59
3.1	MICROSCÓPIO ELETRÔNICO (MEV e FEG).....	59
3.2	EDS (ESPECTROSCOPIA DISPERSIVA DE RAIOS-X).....	62
3.3	GDOES (ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA POR DESCARGA LUMINESCENTE).....	63
3.4	AUGER (ESPECTROSCOPIA POR ELÉTRON).....	65
3.5	XPS (ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS-X)	66

4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	69
4.1	MATERIAL UTILIZADO.....	69
4.2	TRATAMENTO TÉRMICO.....	70
4.3	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	73
4.3.1	Microestrutura do Aço	74
4.3.2	Análise da oxidação seletiva através da seção transversal do aço 76	
4.3.3	Análise da oxidação seletiva através da superfície do aço	77
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	79
5.1	MICROESTRUTURA VIA MICROSCÓPIO ÓPTICO E FEG	79
5.2	OXIDAÇÃO SELETIVA.....	81
5.2.1	Caracterização superficial da oxidação seletiva.....	81
5.2.2	Caracterização dos Óxidos Superficiais por XPS.....	97
5.3	Análise Microestrutural da Oxidação Seletiva na Seção Transversal 106	
5.3.1	Efeito do PO na morfologia e localização da oxidação	106
5.4	Efetividade das diferentes técnicas de caracterização.....	112
5.4.1	Técnicas de quantificação de fases	112
5.4.2	Técnicas de caracterização da oxidação seletiva	113
5.5	Relações entre os resultados obtidos neste trabalho e a literatura 115	
6	CONCLUSÕES.....	117
6.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	119
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	120
	APÊNDICE A – Simulador de laboratório RHESCA	125

1 INTRODUÇÃO

O mercado automotivo mundial vem demandando materiais que possibilitem a produção de automóveis com maiores níveis de segurança, conforto, mais leves e, conseqüentemente, mais econômicos e menos poluentes. Diante deste cenário a siderurgia necessita oferecer aços com elevados valores de resistência mecânica e ductilidade. Com este cunho tecnológico, os aços TRIP (*Transformation Induced Plasticity* – Plasticidade induzida por transformação) se destacam por aliar resistência mecânica elevada e boas características de estampagem. Para que isso seja possível controlam-se as composições químicas destes aços juntamente com os ciclos de tratamentos térmicos (recozimento contínuo) para se obter uma microestrutura contendo uma fração de austenita retida em temperatura ambiente. Posteriormente, durante o processo de estampagem ocorre a transformação desta austenita retida em martensita, gerando um endurecimento do material, e conseqüente, o aumento de sua resistência mecânica (BHATTACHARYYA, SINGH, BHATTACHARYYA, RAY, & BHATTACHARJEE, 2013).

O aço TRIP utilizado na indústria automotiva é galvanizado para evitar problemas de corrosão que podem ocorrer quando aplicado na carroceria de automóveis. E, para isso, a condição superficial destes aços após o ciclo recozimento é de grande importância para a qualidade do revestimento obtido na galvanização a quente. Elementos de liga, Si, Al, Cr e Mn, adicionados ao aço, apesar de permitirem a obtenção das propriedades mecânicas desejadas, apresentam como efeito colateral a formação de uma oxidação seletiva na superfície das chapas de aço durante seu processamento no recozimento contínuo em linhas de galvanização. A presença desses óxidos, a segregação de elementos químicos ou a formação de precipitados, podem afetar as reações entre a interface do substrato (aço) com o revestimento (molhabilidade do Zn na superfície), provocando diversos defeitos no produto final.

Para evitar esta oxidação, controla-se a atmosfera do forno de recozimento, a partir da injeção de vapor de água na zona de aquecimento, aumentando o ponto de orvalho na região. Esta ação promove a formação de uma camada de óxido subsuperficial que, conseqüentemente, controla a formação de óxidos na superfície do aço. Apesar desta atmosfera protetora, ainda é possível a ocorrência de oxidação seletiva na superfície do aço durante o recozimento contínuo.

Neste contexto, o presente trabalho propõe caracterizar as propriedades mecânicas do aço galvanizado, analisar a sua microestrutura (identificação das fases presentes no aço), superfície e subsuperfície, quanto a formação de oxidação seletiva, utilizando para isso diferentes pontos de orvalho.

1.1 JUSTIFICATIVA

A oxidação seletiva dos elementos de liga do aço objeto do estudo, o TRIP780, é indesejada para um processo de galvanização uma vez que reduz a molhabilidade e aderência do revestimento durante a imersão a quente no banho de zinco em decorrência da não formação da camada inibidora ($Fe_2Al_5Zn_x$) em quantidade suficiente. Isto pode acarretar o desprendimento do revestimento durante o processamento do material e inviabilizar o seu uso. Somado a este fato, a superfície do produto pode ainda adquirir um aspecto não uniforme (PRABHUDEV, SWAMINATHAN, & ROHWERDER, 2011).

Nesse cenário, a motivação desta pesquisa é verificar o efeito do ponto de orvalho (Dew Point) na oxidação seletiva superficial e subsuperficial, através de ensaios de laboratório e técnicas de caracterização.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Estudar o efeito de diferentes pontos de orvalho (*Dew Point*) aplicados na seção de aquecimento em um ciclo de recozimento contínuo sobre a oxidação seletiva dos elementos de liga, (Si, Al, Cr e Mn, principalmente), presentes no aço TRIP780, através de simulação em laboratório.

1.2.2 Objetivo Específico

- a) Analisar e comparar a efetividade de diferentes técnicas de caracterização dos óxidos presentes na superfície e subsuperfície do aço TRIP780 em decorrência da variação do ponto de orvalho na oxidação seletiva do material.

- b) Avaliar as mudanças morfológicas e químicas da oxidação seletiva na superfície e subsuperfície com a alteração do ponto de orvalho.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 AHSS – AÇOS AVANÇADOS DE ALTA RESISTÊNCIA

Ao longo das últimas décadas a indústria automotiva tem incentivado o desenvolvimento de novos aços que combinem alta resistência mecânica à ductilidade para a fabricação de componentes de carrocerias mais leves, que resultam na redução do consumo de combustível. Estas ações contribuem para redução de emissões de gases que aumentam o efeito estufa.

A partir dos anos 90, o aumento da competitividade de aços com materiais de baixa densidade, como o alumínio, e a necessidade de atender as regulamentações governamentais, bem como atrair consumidores utilizando estratégias como design, qualidade, desempenho, manutenção e, principalmente, redução do consumo de combustível levou as indústrias siderúrgicas a formarem um consórcio internacional com o objetivo de desenvolver projetos e debater assuntos relacionados a produção e testes de desenvolvimento. A Tabela 1 mostra os principais projetos iniciados a partir da formação desse consórcio internacional.

Tabela 1 - Projetos definidos pelo consórcio internacional a fim de obter a redução de peso dos veículos.

Projeto	Objetivo
ULSAB (<i>Ultra Light Steel Auto Body</i>)	Concepção de estudo de carrocerias mais leves
ULSAC (<i>Ultra Light Steel Auto Closures</i>)	Concepção de habitáculos mais leves e resistentes que propiciassem maior segurança
ULSAS (<i>Ultra Light Steel Auto Suspensions</i>)	Concepção de suspensões mais leves
ULSAB-AVC (<i>Advanced Vehicle Concepts</i>)	Identificação de novas concepções na produção do veículo

Fonte: Adaptado de SILVEIRA, 2015.

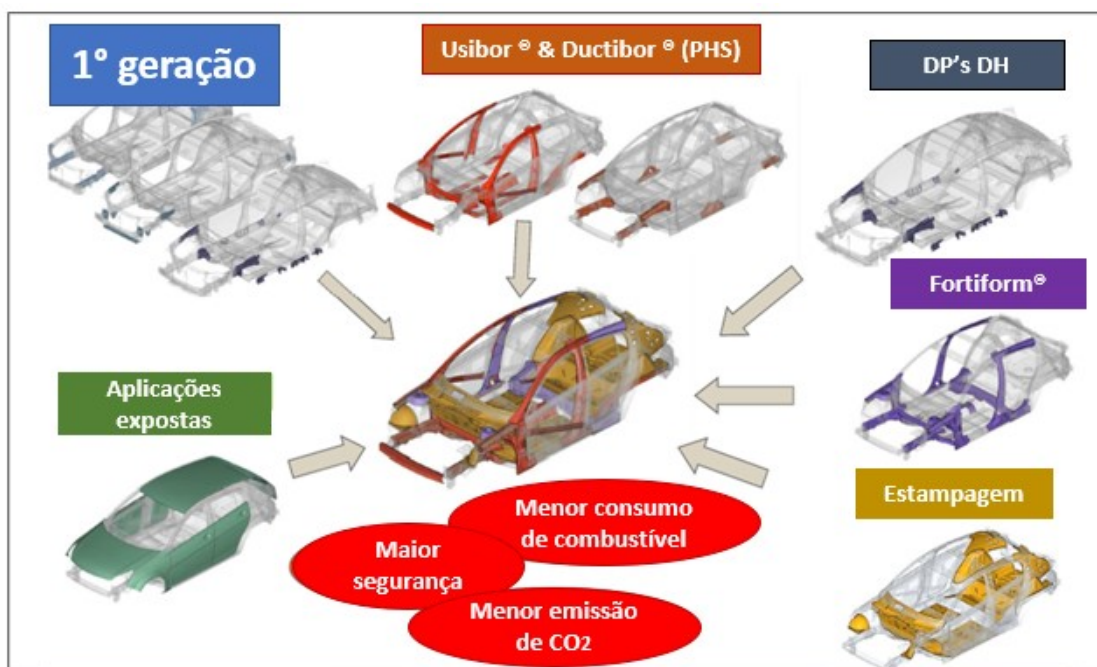
Os projetos desenvolvidos pelo consórcio permitiram a obtenção de uma estrutura de carroceria mais leve, segura, executável e acessível. Uma das principais contribuições para este processo foi o desenvolvimento de uma nova família de aços chamada de Aços Avançados de Alta Resistência (AHSS - *Advanced High Strength*

Steels). As propriedades desses aços são devidas a sua microestrutura multifásica que possibilitou a combinação de elevada resistência mecânica com ductilidade (KEELER; KIMCHI, 2017).

Outra importante força motriz para o desenvolvimento destes aços foram os requisitos de segurança dos veículos estabelecidos por entidades tal como a Latin NCAP, que avalia o nível de segurança oferecido pelos carros por meio de execução de *crash tests*. Os resultados obtidos são divulgados de forma pública e servem de referência para estimular as montadoras a investirem em novas tecnologias bem como incentivar os governos a utilizarem regulamentações visando a segurança do condutor e dos passageiros (LATIN NCAP, 2010).

Conferindo essas características, possibilitou-se a utilização desses materiais de alta resistência na produção de peças em projetos complexos. A Figura 1 exemplifica os locais onde os aços avançados de alta resistência comumente são utilizados na carroceria de um automóvel (cores marrom, azul e violeta).

Figura 1 - Locais de utilização dos aços avançados de alta resistência num automóvel.



Fonte: Adaptado de R&D Global ArcelorMittal, 2019.

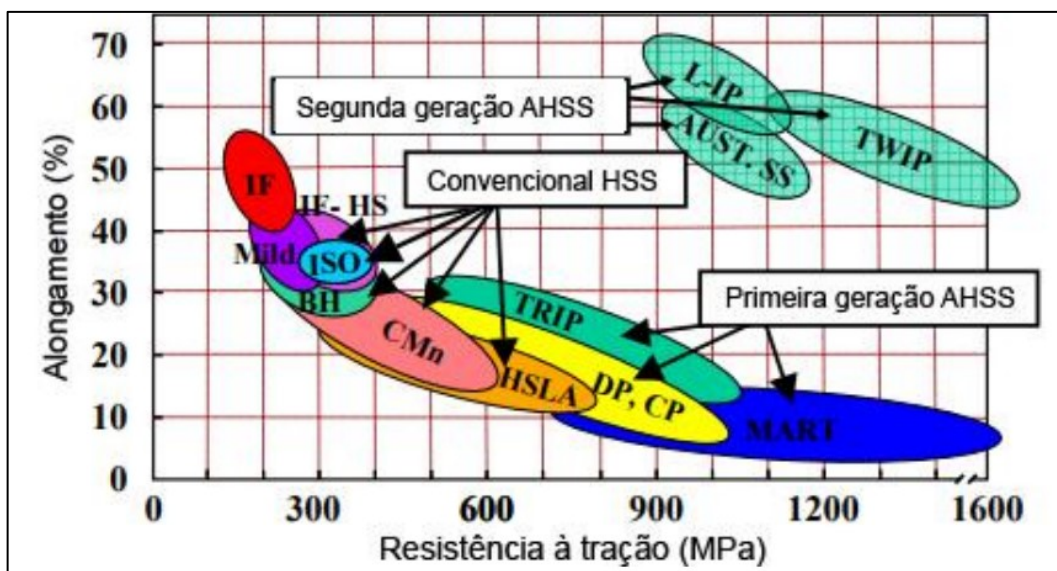
A ampla aplicação dos AHSS é o resultado das boas características de conformabilidade que eles apresentam. Características essas que são críticas e

dependem do alongamento elevado e do endurecimento por deformação. (FONSTEIN, 2015).

Portanto, a melhora das propriedades mecânicas voltadas para a conformação é obtida por AHSS multifásicos, como *Dual Phase*, TRIP (plasticidade induzida pela transformação) e aços CP (*complex phase*). Esses aços têm a microestrutura baseada em múltiplas fases, o que lhes proporciona características similares de conformabilidade dos aços convencionais (por exemplo, os aços de baixo carbono). Os aços avançados de alta resistência apresentam na sua microestrutura uma combinação entre as fases ferrita, martensita, bainita e austenita retida, que proporcionam elevada resistência associada a boa ductilidade. Esta combinação de propriedades mecânicas provém da composição química e do ciclo de recozimento com controle nas taxas de aquecimento e resfriamento.

Neste cenário, os aços AHSS são aqueles que oferecem as propriedades mais compatíveis com as exigências atuais da indústria automotiva. A Figura 2 mostra a variação do alongamento total (medida de ductilidade) em função do limite de resistência, das diferentes classes de aços.

Figura 2 - Variação do alongamento com o limite de resistência mecânica para várias classes de aços.



Fonte: OLIVEIRA, 2018.

Os AHSS são divididos em três subgrupos denominados como primeira, segunda e terceira geração. A primeira compreende os aços da classe *Dual Phase*,

TRIP, CP e MS (*Martensitic* – Martensíticos) e apresentam juntos propriedades mecânicas compreendidas entre 500 e 2000MPa de resistência à tração e alongamento podendo ultrapassar 30%. Entre os aços de segunda geração o mais abordado é o aço TWIP (*Twinning Induced Plasticity* - Transformação Induzida por Maclação) que dispõe de excelentes propriedades mecânicas, com valores próximos de 1400MPa de resistência à tração e alongamento acima de 60%. Entretanto, as dificuldades no processo de fabricação, os custos envolvidos devido aos elevados teores de elementos de liga e indesejáveis ocorrências de trincas retardadas, reduzem o interesse nesta categoria (BRANAGAN, 2016).

Visando preencher a lacuna de propriedades entre aços de primeira geração e de segunda geração e buscando solucionar os problemas inerentes ao processamento dos aços TWIP (2ª geração) e, conjuntamente, obter custos praticáveis de produção, estão sendo desenvolvidos os aços de terceira geração. O que difere da categoria antecessora é a possibilidade de uso de aços com menores teores dos elementos de liga e a aplicação de tecnologias de processo tal como a têmpera e partição (Q&P - *Quenching and Partitioning*) (SUN; WU; YANG; HUTCHINSON, 2018).

2.2 AÇOS TRIP – TRANSFORMATION INDUCED PLASTICITY

As primeiras observações do efeito TRIP (plasticidade induzida por transformação) foram registradas em 1937 por Günther Wassermann, no instituto Kaiser-Wilhelm für Metallforschung em Berlim, onde se percebeu um expressivo aumento no alongamento de ligas Fe-Ni, contendo um teor de Níquel de 50% em massa. Sendo esse incremento associado a transformação de fases no material. (WASSERMANN, 1937; MASSARI, 2008).

Zackay et al. (1967) constataram que essa transformação é decorrente da decomposição da austenita em martensita, durante a deformação, o que favorecia o aumento da ductilidade em aços austeníticos.

Anos mais tarde foram obtidas elevadas porcentagens de austenita retida em aços com aproximadamente 2% de silício, através de tratamentos térmicos de austêmpera por Tomita et al., (1984). e Matsumura et al., (1987).

As primeiras observações de austenita retida na microestrutura de um aço de alta resistência e baixa liga, mais especificamente em um aço *Dual Phase* (ferrítico-martensítico), foram reportadas por Matsumura et al., (1987).

De acordo com Matsumura et al. (1987), para serem obtidos elevados valores de alongamento em aços de alta resistência e baixa liga é necessário o aumento da fração volumétrica de austenita retida bem como da sua estabilidade.

Desde o início da década de 80 até o presente, várias pesquisas (Sugimoto et al., 1992; Hanzaki et al., 1995; Sugimoto et al., 1995; Hanzaki et al., 1997; Giralt et al., 1999; BLECK, 2002; FERRER, 2003; MASSARI, 2008) verificaram o efeito TRIP a partir da metaestabilidade da austenita retida em aços multifásicos de baixa liga contendo concentrações mais elevadas dos elementos Si, Al e Mn (entre 0,5 e 2,5 %). A partir dessa década os aços TRIP vem ganhando espaço no setor automotivo por possibilitar atingir os objetivos já explicitados de redução de peso dos automóveis, entre outros motivos. O que promove a sua grande aceitação são suas propriedades mecânicas, conferindo ao material boa ductilidade, podendo atingir valores de até 40% de alongamento, associado a uma alta resistência mecânica, podendo alcançar até 1100MPa (FONSTEIN, 2015).

A Tabela 2 apresenta as propriedades mecânicas dos aços TRIP especificadas na norma DIN EN 10346.

Tabela 2 - Propriedades mecânicas dos aços TRIP conforme especificação da norma DIN EN 10346.

Especificação norma DIN EN 10346	LE (MPa)	LR (MPa) Min	Al ₍₈₀₎ ⁽¹⁾ (%) min	BH ⁽²⁾ (MPa) min	n ₍₁₀₋₂₀₎ ⁽³⁾ min
HCT690T	400 - 520	690	23	40	0,19
HCT780T	450 - 570	780	21	40	0,16

Fonte: DIN EN 10346, 2009.

- (1) Al 80 mm %: Alongamento percentual após a fratura usando um corpo com comprimento de calibre L₀ = 80 mm (ISO 6892-1 tipo 2 (EN20x80)).
- (2) BH: A diferença encontrada no limite de escoamento entre uma condição de referência após uma pré-tensão de deformação plástica de 2% e a condição obtida após o tratamento térmico (170° C por 20 minutos).
- (3) Valor n = Coeficiente de encruamento do material.

As composições químicas dos aços TRIP, conforme especificação da norma DIN EN 10346, estão apresentadas na Tabela 3. O carbono é o principal elemento de liga pelo qual todas as transformações de fase são afetadas e através do qual a microestrutura final e as propriedades mecânicas são controladas. A concentração de carbono é o fator mais importante para estabilização da austenita, o que torna possível a presença de austenita retida em temperatura ambiente. (FERRER, 2003).

A nível mundial, há duas linhas de desenvolvimento e fabricação deste grau de aço. Uma delas com composição química contendo como principais elementos o C, Si e Mn. Onde os elementos de liga manganês e o silício têm um papel importante no controle da cinética das transformações de fase e, em particular, na estabilidade da austenita. E ambos os elementos aumentam a resistência do material através do endurecimento por solução sólida. (FERRER, 2003).

Outra linha de pesquisa é aquela que utiliza os elementos alumínio e fósforo para inibir a precipitação de cementita e, ambos conseqüentemente, podem substituir o silício (MINTZ, 2003). No entanto, diferentemente do silício, o alumínio não aumenta a resistência da ferrita. O fósforo, por sua vez, aumenta a resistência da ferrita (PICKLER, 1998). Um acréscimo em 0,1% (em peso) de fósforo aumenta 75 MPa na resistência da ferrita (PICKERING, 1978).

Tabela 3 - Composições químicas dos aços TRIP conforme especificação da norma DIN EN 10346.

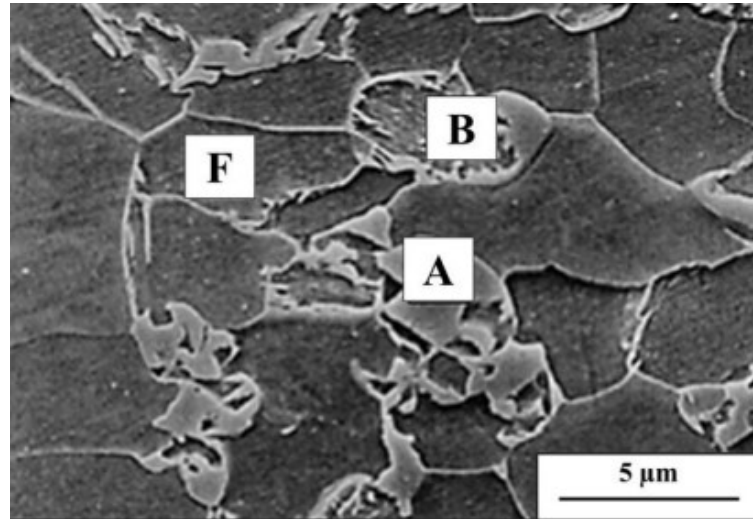
Especificação norma DIN EN 10346	C (%) Max	Si (%) Max	Mn (%) Max	P (%) Max	S (%) Max	Al (%)	Cr + Mo (%) Max	Nb + Ti (%) Max	V (%) Max	B (%) Max
HCT690T	0,24	2,00	2,20	0,080	0,015	0,015 a 2,0	0,60	0,20	0,20	0,005
HCT780T	0,25	2,20	2,50	0,080	0,015	0,015 a 2,0	0,60	0,20	0,20	0,005

Fonte: DIN EN 10346, 2009.

A microestrutura dos aços TRIP consiste em uma matriz ferrítica contínua com constituintes secundários dispersos, sendo eles a martensita e/ou bainita com presença de austenita retida em uma fração volumétrica superior a 5% (normalmente 8-16%). A presença de austenita retida favorece a boa conformabilidade do material, além de possibilitar uma maior absorção de energia durante a deformação. A austenita retida de forma estável em temperatura ambiente é obtida pelo enriquecimento da

austenita com carbono, devido à difusão deste a partir da ferrita, que constitui boa parcela na composição do aço TRIP (WANG, et al., 2017). A Figura 3 apresenta uma microestrutura típica dos aços TRIP.

Figura 3 - Microestrutura típica de aços TRIP. (F) Ferrita; (B) Bainita; (A) Austenita retida.

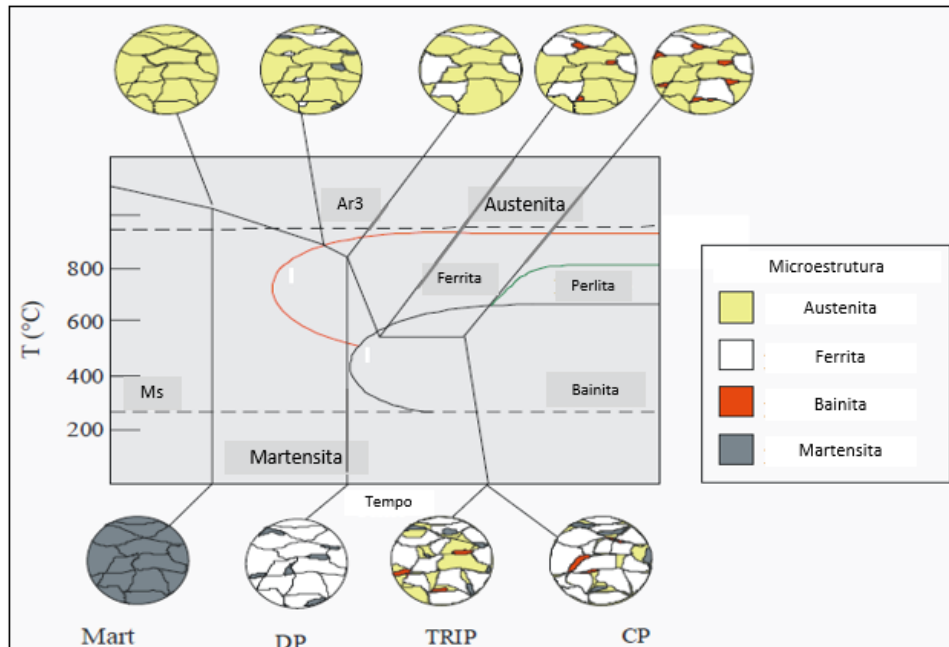


Fonte: Adaptado de AGUIAR, 2016.

Assim, o fator determinante para a obtenção dos aços TRIP é a presença de austenita retida na microestrutura final. Por isso o ciclo de recozimento destes aços deve ser projetado para possibilitar o enriquecimento de carbono na austenita durante as transformações das fases. A Figura 4 mostra as etapas do tratamento térmico e as microestruturas finais no aço TRIP comparando-o com outros aços AHSS de mesma geração (primeira). Observa-se que o aço é aquecido até atingir a temperatura de transformação austenítica ou intercrítica. Após o aquecimento e permanência na temperatura intercrítica, a taxa de resfriamento imposta ao material irá determinar as transformações das fases que ocorrerão. Para taxas de resfriamento mais moderadas (aplicadas aos aços TRIP), o tratamento térmico objetiva atingir a temperatura de transformação ferrítica e, posteriormente, a transformação bainítica. Sendo na temperatura bainítica onde ocorre a transformação parcial da austenita em bainita e, conseqüentemente, a segregação do carbono para a austenita remanescente. Após o resfriamento até a temperatura ambiente a microestrutura final do material é constituída de ferrita, bainita e austenita retida. É esta austenita remanescente

metaestável que dará origem à martensita durante a conformação (como será visto no próximo tópico).

Figura 4 - Comparativo de fases presentes nos aços AHSS de primeira geração.



Fonte: Adaptado de PAREZANOVIC, 2005.

2.2.1 Efeito TRIP

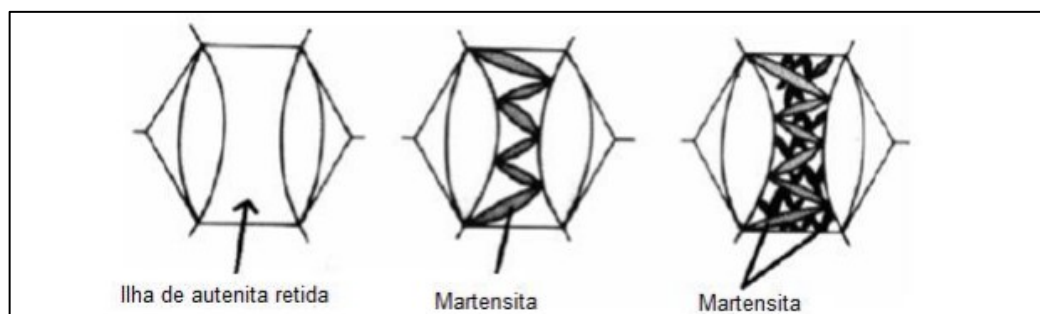
O efeito TRIP pode ser definido como o aumento da ductilidade a partir de uma transformação martensítica induzida por uma carga aplicada, ou seja, a partir de uma deformação plástica a austenita retida se transforma em martensita (CHATTERJEE, 2006).

Zackay et al. (1967) descreveram pela primeira vez esse efeito a partir de um estudo com aços inoxidáveis austeníticos submetidos a esforços de tração. Os pesquisadores verificaram a transformação da austenita para martensita durante a deformação a frio e a chamaram de efeito TRIP (*Transformation Induced Plasticity*).

Essa transformação proporciona, simultaneamente, uma ductilidade crescente, associada a uma elevada resistência mecânica. Propriedades essas que estão relacionadas a fração volumétrica de austenita retida, bem como sua estabilidade na temperatura ambiente.

A Figura 5 mostra a evolução esquemática da transformação martensítica a partir de uma ilha de austenita retida.

Figura 5 - Evolução esquemática da transformação martensítica a partir de uma ilha de austenita retida.



Fonte: Ferrer, 2003.

2.3 GALVANIZAÇÃO

As primeiras linhas industriais de galvanização por imersão a quente contínua para chapas de aço foram implementadas na década de 1930 na Europa e nos EUA. Desde então, esta tecnologia oferece uma alta produtividade e o benefício de uma definição precisa dos parâmetros do processo. Uma linha típica é mostrada esquematicamente na Figura 6.

A galvanização é um dos processos mais efetivos e econômicos empregados para proteger o aço contra a corrosão atmosférica.

Os processos de galvanização utilizados para a produção de chapas destinadas a indústria automotiva são: o de eletro galvanização e o de galvanização por imersão a quente. Os dois processos consistem em depositar uma camada de Zn ou liga a base de Zn, sobre o aço, para a sua proteção contra a corrosão.

No presente estudo será abordado somente o processo de galvanização por imersão a quente e destacando o revestimento Zn puro (GI).

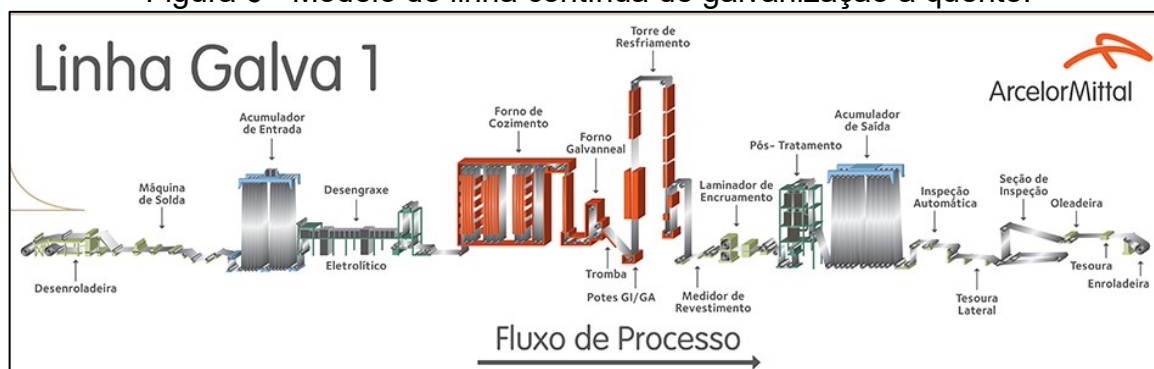
As chapas galvanizadas por imersão a quente são produzidas nas linhas de galvanização contínua (*Continuous Galvanizing Line - CGL*), sendo a matéria prima bobinas sem recozimento ou "*Full-Hard*" (laminada a frio). Antes de iniciar o processo, as bobinas passam por uma preparação das pontas das chapas e soldagem objetivando a união da chapa da bobina que está finalizando o processo com a próxima. Depois a chapa passa por uma limpeza superficial antes do recozimento

contínuo. A limpeza superficial tem por objetivo remover resíduos (óleos, graxas, partículas finas de Fe e óxidos) da superfície da bobina laminada a frio, de maneira a não afetar a posterior aderência do revestimento.

Os fornos de recozimento contínuo são constituídos das seções de preaquecimento, aquecimento, encharque e resfriamento, onde são empregados ciclos térmicos para obtenção das propriedades mecânicas desejadas. Após o ciclo de recozimento, a chapa entra no pote de Zn ($460 \pm 20^\circ\text{C}$), sem contato com o ar atmosférico, para a deposição do revestimento. Imediatamente, após a saída do pote, a chapa passa por uma “navalha” de nitrogênio pressurizado (equipamento utilizado para retirada da camada de Zn excedente, garantindo e determinando a espessura/peso da camada depositada, através de ajustes de vazão e pressão do gás, do ângulo e da distância da navalha em relação à chapa).

Em seguida, o material já galvanizado passa por um conjunto de resfriadores onde ocorre a completa solidificação do revestimento. Na mesma linha de produção, o material ainda passa por um laminador de encruamento para ajustes da planicidade, rugosidade e propriedades mecânicas. Após o laminador de encruamento, o material tem suas bordas aparadas para adequar a largura da bobina à solicitada pelo cliente, é inspecionado superficialmente e oleado.

Figura 6 - Modelo de linha contínua de galvanização a quente.



Fonte: Adaptado de R&D Global ArcelorMittal, 2019.

2.3.1 Banho de Zinco

A chapa de aço é imersa num banho de zinco saturado de ferro, que contém pequenas quantidades de alumínio (0,09 a 0,30% em peso) a uma temperatura de

aproximadamente (460 +/- 20°C). O tempo de imersão no banho de zinco é função tanto da velocidade da linha quanto da profundidade de imersão.

O diagrama, mais amplamente aceito, pelas bibliografias, para representar as reações que ocorrem no banho de zinco é o diagrama ternário Al-Fe-Zn, proposto por TANG (1995). A Tabela 4 reúne as principais características (composição química, estrutura cristalina, número de átomos por célula e teor de ferro) das fases Fe_xZn_y . A fórmula química e a estrutura cristalina dos compostos ternários intermetálicos de FeAl formados são mostrados na Tabela 5.

Tabela 4 - Principais características das fases FeZn.

Fase	Fórmula estrutural do cristal	Estrutura cristalina	Nº de átomos por célula	Teor de Fe (450 ° C) (Wt.%)
η - Zn		hexagonal	2	<0,03
ζ	FeZn ₁₃	monoclínica	28	5 – 6
δ	FeZn ₇	hexagonal	551 ± 5	7 – 12
Γ 1	FeZn ₄	FCC	408	17 – 19
Γ	Fe ₃ Zn ₁₀	BCC	52	23 – 28
α - Fe		BCC	2	95

Fonte: Adaptado de GUTMANN, 1994.

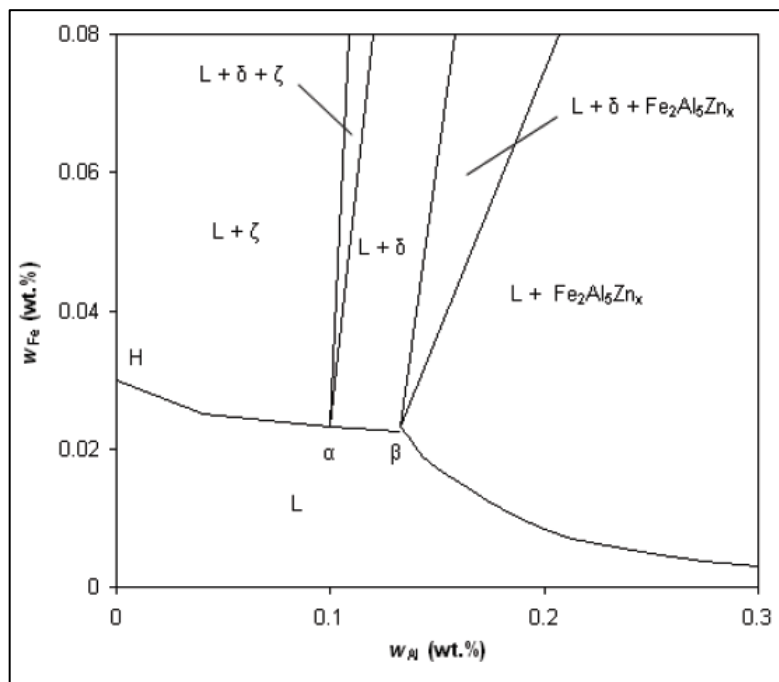
Tabela 5 - Características das fases FeAl.

Fase	Fórmula	Estrutura cristalina
Θ	FeAl ₃	Monoclínica
η	Fe ₂ Al ₅	Ortorrômbica
ζ	FeAl ₂	Romboédrica
A	FeAl	Cúbica de corpo centrado

Fonte: Adaptado de GUTMANN, 1994.

A região do diagrama de fases Al-Fe-Zn rica em zinco (Figura 7) tem sido muito utilizada nos estudos que envolvem galvanização. Dependendo da concentração de alumínio podem ser identificados três equilíbrios binários neste diagrama, ou seja, a fase líquida (L) com ζ , δ ou Fe₂Al₅Zn_x. Além disso, deve-se notar que a solubilidade do ferro no zinco líquido diminui substancialmente para um teor de Al acima de 0,2% em peso.

Figura 7 - Detalhamento do diagrama de fases Al-Fe-Zn a 450 ° C, na região rica em zinco.



Fonte: TANG, 2000.

2.3.2 Formação da Camada Intermetálica

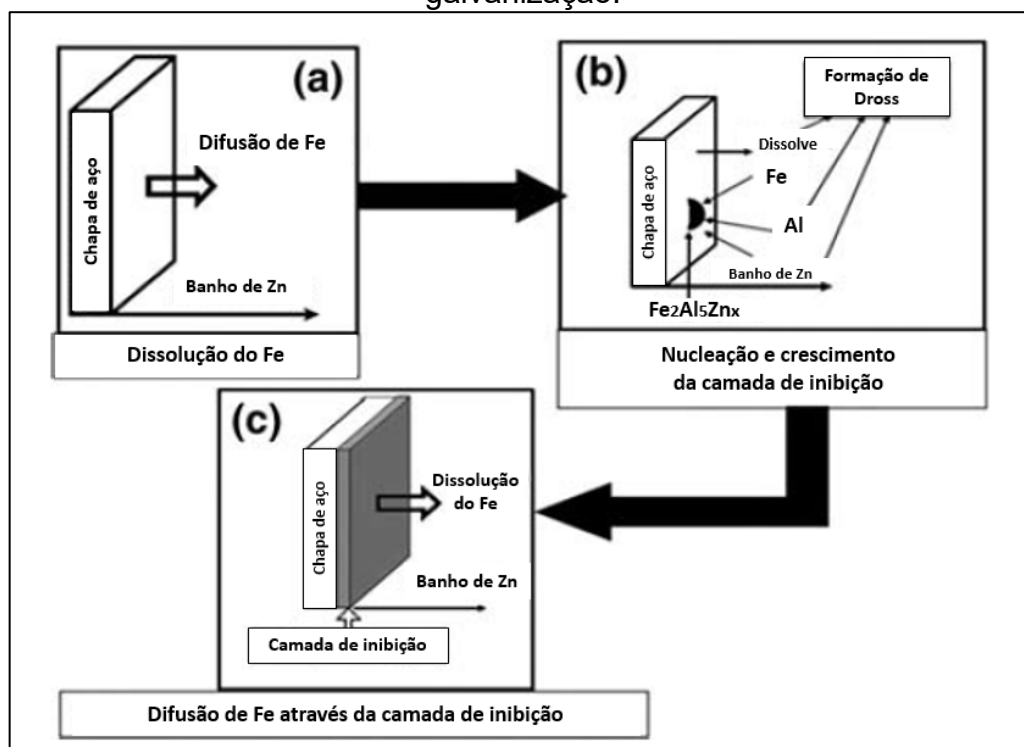
Como mencionado no item anterior, o banho de zinco possui pequenas quantidades de alumínio (0,09 a 0,30% em peso). Essa adição é realizada para a formação da camada intermetálica ($\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$). Pois, caso não houvesse esse teor de alumínio disponível no banho de zinco, a reação iria ocorrer entre o ferro e o zinco (ferro proveniente da chapa de aço), formando fases intermetálicas Fe-Zn, que causam fragilização e tem baixa aderência na superfície do material. Assim, o controle e a qualidade do revestimento de Zn dependem fortemente da formação da camada intermetálica ($\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$) (PRABHUDEV et al., 2011).

Durante o processo de galvanização a quente, ocorrem várias reações no momento que a chapa de aço é mergulhada no pote de zinco, sendo muitas delas simultâneas: “(1) molhamento do substrato sólido por zinco líquido, (2) difusão do Fe presente na chapa de aço para o banho de Zn (3) solidificação isotérmica de compostos intermetálicos a base dos elementos presentes na camada intermetálica (Fe, Al e Zn), (4) formações de fases difusionais de estado sólido e (5) solidificação da liga de Zn líquida” (MARDER, 2000).

A frente de transformação muitas vezes torna-se instável e, portanto, não é governada pela termodinâmica em estado de equilíbrio. Então, para se obter as fases de equilíbrio entre os elementos Zn, Fe e Al, o banho de Zn deve estar na temperatura de aproximadamente 460°C (+/- 20°C), e com o percentual de Al controlado (de acordo com a quantidade de Al no banho formam-se diferentes fases no revestimento). Com isso, para o teor de Al <0,10% em peso, a fase em equilíbrio com o líquido é a zeta (ζ); para o teor de Al entre 0,10 e 0,14% em peso, a fase em equilíbrio com o líquido é a delta (δ); por fim, quando o teor de Al for superior a 0,14%, a fase em equilíbrio com o líquido é $Fe_2Al_5Zn_x$ (η) (MARDER, 2000).

A Figura 8 representa as etapas do processo de formação da fase intermetálica, onde (a) o ferro se dissolve, rapidamente, na superfície da tira, aumentando a concentração de ferro na interface da fase líquida; e (b) o alumínio forma uma camada intermetálica composta de alumínio-ferro estável na interface do revestimento, devido à sua maior cinética em relação ao ferro. Esta camada intermetálica (camada de inibição (c)) adere à matriz e ao revestimento, sem afetar a conformabilidade da chapa (SONG, 2012; MANDAL et al., 2009).

Figura 8 - Representação esquemática das reações que ocorrem no processo de galvanização.

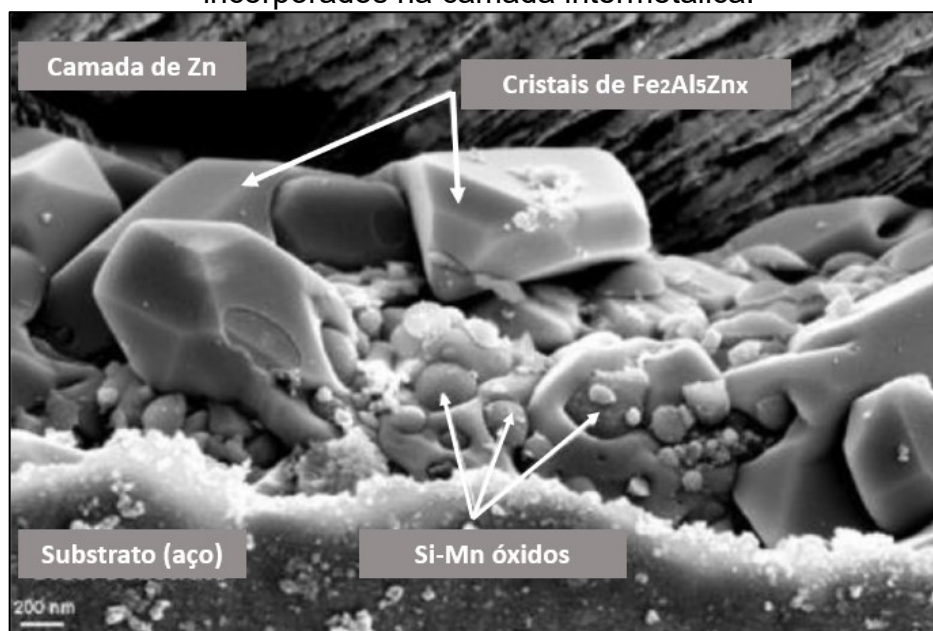


Fonte: Adaptado de MANDAL et al., 2009.

No processo de galvanização contínua por imersão a quente, além do controle da composição química do banho de zinco, a qualidade superficial do aço é um dos fatores determinantes para que o revestimento esteja aderido à superfície do material. Nos aços com adição de elementos de liga, a formação da camada intermetálica é, frequentemente, dificultada pela presença de um filme de óxidos na superfície do material. Hsu et al. (2013) mostraram que a qualidade do revestimento de zinco está relacionada com a formação e cobertura da superfície da chapa metálica pela camada intermetálica. Foi verificado que uma taxa de cobertura da superfície superior a 70% leva a uma boa qualidade de revestimento. Entretanto, quando a formação da camada intermetálica está em apenas 30% da superfície do aço, ou seja, existe grandes áreas não revestidas, se tem uma má qualidade do revestimento.

Sagl et al. (2013) mostraram que a camada intermetálica em um aço *Dual Phase* (1,82% Mn, 0,02% Si, 0,032% Al e 0,083% C) consistia em uma mistura de cristais de $Fe_2Al_5Zn_x$ e partículas de óxidos de Si-Mn, Figura 9. As análises de perfis de oxigênio realizadas por GDOES revelaram a presença de óxidos em toda a camada de inibição, o que pode ocasionar defeitos relacionados a aderência do revestimento.

Figura 9 - Seção transversal aço Dual Phase mostrando partículas de óxidos incorporados na camada intermetálica.



Fonte: Adaptado de SAGL et al., 2013.

2.4 OXIDAÇÃO SELETIVA

Os elementos de liga adicionados nos aços avançados de alta resistência, com a finalidade de obter as propriedades mecânicas desejadas, podem ocasionar defeitos no revestimento da superfície após a galvanização, devido a uma baixa molhabilidade entre o zinco líquido e o aço. (Mochizuki et al., 1998; MARDER, 2000; CVIJOVIĆ, 2006). Muitos estudos, realizados até o momento, permitiram identificar a natureza e as origens desses defeitos de revestimento. Durante o tratamento térmico de recozimento do processo de galvanização industrial, os óxidos de ferro são reduzidos, mas os elementos de liga contidos no aço (Mn, Si, Al, etc.) segregam à superfície e formam partículas ou filmes de óxido, (Swaminathan et al., 2007; Ollivier-Leduc et al., 2010). Esse fenômeno, chamado oxidação seletiva, é a causa da falta de aderência do revestimento.

A natureza desses óxidos pode ser complexa e depende da composição do aço, das condições de recozimento (ponto de orvalho, temperatura de recozimento, tempo) (LEDUC, 2009). Mas a compreensão dos mecanismos de nucleação e crescimento desses óxidos é essencial para controlar a formação da camada intermetálica e revestimento na superfície do aço.

Os efeitos de muitos parâmetros do recozimento foram estudados para melhor identificar os que são fundamentais na oxidação seletiva. Em geral, as condições de recozimento estudadas foram baseadas nas utilizadas pela indústria. A composição química da atmosfera (% N₂ e % H₂) e os valores de ponto de orvalho são os mais discutidos por apresentarem maior influência na oxidação seletiva.

2.4.1 Aspectos Termodinâmicos

De acordo com Gibbs, a estabilidade de uma fase presente em um sistema multifásico é limitada em relação à composição, temperatura e pressão. Em processos, nos quais ocorre oxidação em altas temperaturas, geralmente, a temperatura e a pressão são constantes, sendo a variação da energia livre de Gibbs (G) a força motriz para a reação de oxidação (equação 1).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

Onde:

ΔG = variação de energia livre de Gibbs (J/mol);

ΔH = variação de entalpia (J/mol);

T = temperatura absoluta em K;

ΔS = variação de entropia (J/K.mol).

A oxidação de um metal pelo oxigênio molecular é dada pela equação 2.



A constante de equilíbrio para esta reação pode ser calculada pela equação 3.

$$K = \frac{a_{Me_xO_y}}{a_{Me}^x \cdot (P_{O_2})^{\frac{y}{2}}} \quad (3)$$

Onde:

K = constante de equilíbrio à temperatura constante;

$a_{Me_xO_y}$ = atividade do óxido metálico;

a_{Me}^x = atividade do metal;

P_{O_2} = pressão parcial de oxigênio.

Para uma reação química a energia livre de Gibbs de formação pode ser calculada pela equação 4.

$$\Delta G_R = \Delta G_R^0 + R \cdot T \ln K \quad (4)$$

Onde:

ΔG_R = energia livre de Gibbs de formação (J/mol);

ΔG_R^0 = energia livre de Gibbs de formação padrão (J/mol) na temperatura de 273 K e 1 bar de pressão;

R = constante universal dos gases em unidades apropriadas;

T = temperatura absoluta em graus Kelvin;

K = constante de equilíbrio à temperatura constante.

O valor da energia livre de Gibbs de formação indica a direção da reação. Quando a reação está em equilíbrio o valor de ΔG_R é zero, quando $\Delta G_R < 0$ a reação ocorre na direção dos produtos e, finalmente, quando $\Delta G_R > 0$ a reação irá ocorrer na direção oposta. Portanto, em equilíbrio, quando $\Delta G_R = 0$ (equação 5):

$$\Delta G_{R^0} = -RT \cdot \ln K \quad (5)$$

Considerando como unitárias as atividades das fases sólidas e substituindo a equação 3 na equação 5 tem-se que (equação 6):

$$\Delta G_{R^0} = -RT \cdot \ln(p_{O_2})^{\frac{y}{2}} \quad (6)$$

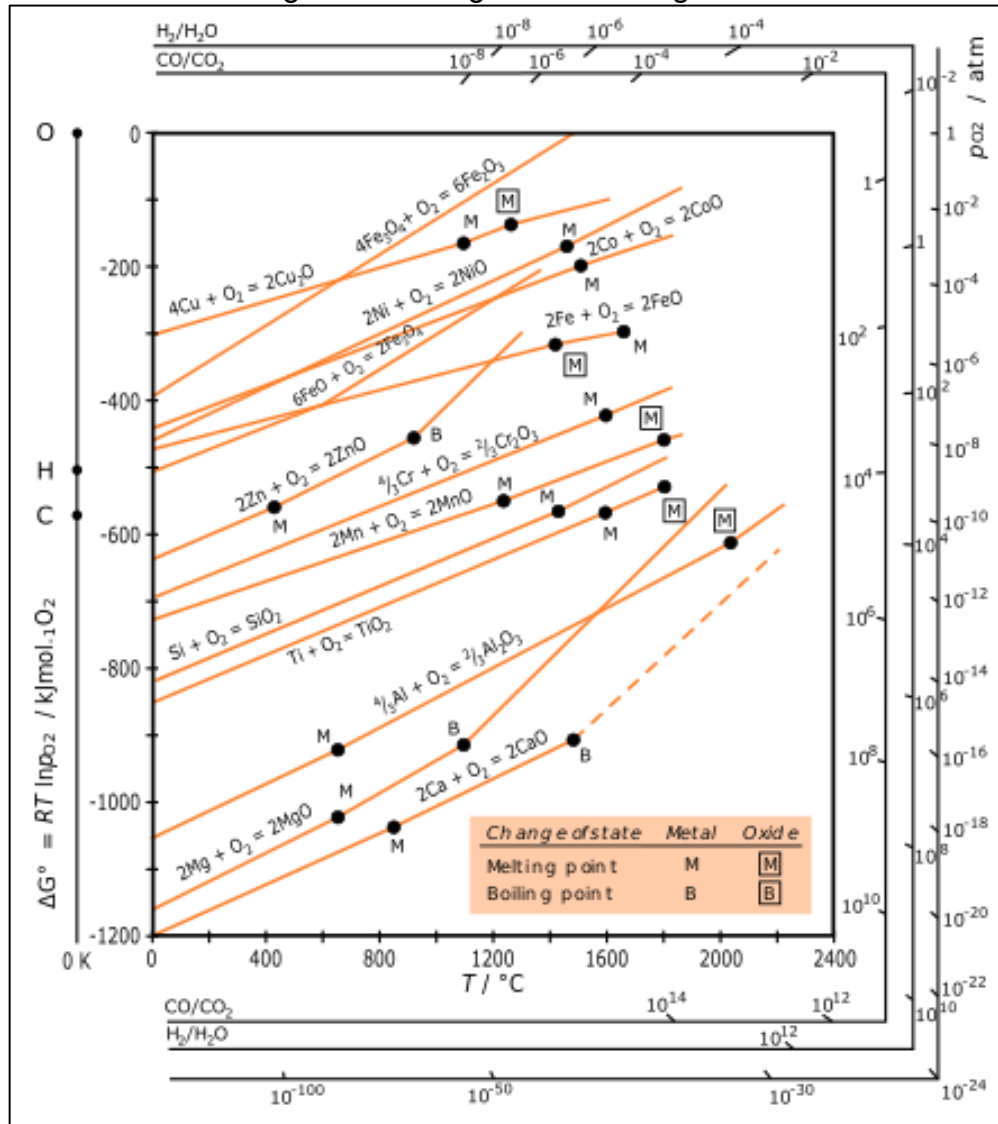
Na oxidação seletiva, dependendo da temperatura e pressão parcial de oxigênio, o elemento menos nobre da liga é preferencialmente oxidado. Sua concentração na liga também é um fator determinante. Neste caso, será formado uma camada de óxido frequentemente protetiva, que contém apenas uma fase. Uma maneira de verificar a influência de afinidades em diferentes pressões parciais de oxigênio (P_{O_2}) e diferentes temperaturas (T) é através do diagrama de Ellingham, no qual a oxidação seletiva pode ser mais bem analisada (Figura 10).

O diagrama relaciona a energia livre de Gibbs (ΔG) com a temperatura. A curva $\Delta G \times T$ é linear, onde ΔS é a inclinação da curva e ΔH é o coeficiente linear dela. Quando ocorre mudança de fase do metal ou óxido, a entropia do sistema irá mudar, provocando uma mudança na inclinação da curva, marcadas pelos pontos M e B. A posição de uma dada reação no diagrama mostra a estabilidade do óxido em função da temperatura (GASKELL, 2003).

Sendo assim, as curvas mais abaixo vão se tornando progressivamente mais reativas, e os metais são mais facilmente oxidados. A escala P_{O_2} no lado direito do diagrama permite determinar a pressão parcial de oxigênio em equilíbrio com o metal e seu óxido em uma temperatura. Desta forma, se a pressão parcial de oxigênio do sistema for maior que o valor de equilíbrio o metal será oxidado e se for menor o óxido

será reduzido. Isto, explica a causa de ocorrerem oxidações preferenciais dos elementos Al, Si e Mn ao invés do óxido de ferro nos aços de alta resistência (SWAMINATHAN, 2007).

Figura 10 - Diagrama de Ellingham.



Fonte: SWAMINATHAN, 2007.

A pressão parcial de equilíbrio de oxigênio para a formação de um óxido M_xO_y pode ser obtida diretamente a partir do diagrama de Ellingham traçando-se uma reta desde a origem “•” (marcada na linha vertical à esquerda) até a temperatura de interesse na abscissa do gráfico. A leitura é feita na escala à direita (p_{O_2}) a partir da interseção da linha traçada e a linha da energia livre de Gibbs do elemento químico oxidado que se deseja avaliar. Da mesma forma, os valores das relações H_2/H_2O e

CO/CO₂ podem ser calculados traçando-se uma linha a partir das origens “H” e “C” (PAREZANOVIĆ, 2005).

A energia livre de Gibbs de formação padrão também pode ser calculada pela diferença entre a soma das energias livre padrão dos produtos e a soma das energias livre padrão dos reagentes (PAREZANOVIĆ, 2005), equação 7.

$$\Delta G_R^0 = \sum_i \nu_i \Delta G_{prod,i}^0 - \sum_i \nu_i \Delta G_{reag,i}^0 \quad (7)$$

Onde:

ν_i = coeficientes estequiométricos.

SWAMINATHAN (2007) calculou a pressão parcial de oxigênio para as reações de oxidação dos elementos específicos. O principal agente oxidante durante o recozimento provém da dissociação da água presente na atmosfera do forno. Como tipicamente a atmosfera protetora empregada em fornos de recozimento é formada pelos gases H₂ e N₂ (HN), a absorção de oxigênio da atmosfera devido à dissociação de H₂O pode ser descrita pela equação 8.



A constante de equilíbrio para a dissociação de água é dada pela equação 9.

$$K_l = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{0,5}} \quad (9)$$

Onde:

P_{H_2O} = pressão parcial de vapor d'água;

P_{H_2} = pressão parcial de hidrogênio;

P_{O_2} = pressão parcial de oxigênio.

A pressão parcial de vapor d'água em um gás é geralmente descrita pelo ponto de orvalho, que é a temperatura na qual a primeira gota de água líquida ou o primeiro núcleo de gelo se forma quando a atmosfera é resfriada com a pressão

parcial de vapor de água constante. Sabendo-se do teor de água pode-se determinar o teor de oxigênio da atmosfera em qualquer temperatura através do equilíbrio químico entre o vapor de água, o oxigênio gasoso e o hidrogênio (equação 8) (SWAMINATHAN, 2007). Huin et al. (2005) ajustaram as seguintes equações utilizando resultados experimentais para o cálculo da pressão de vapor saturado de água (P_{H_2O}) em um ponto de orvalho específico.

$$\log P_{H_2O} = \frac{9,80PO}{273,15 + PO} - 2,22 \quad (10)$$

(quando $PO \leq 0^\circ C$)

$$\log P_{H_2O} = \frac{7,58PO}{240 + PO} - 2,22 \quad (11)$$

(quando $PO > 0^\circ C$)

Onde:

PO = ponto de orvalho.

De acordo com SWAMINATHAN (2007), a pressão parcial de oxigênio (P_{O_2}) na atmosfera do forno de recozimento pode ser obtida através da equação 12.

$$\frac{1}{2} \log P_{O_2} = 3,00 - \frac{13088}{T} + \log \left(\frac{P_{sat} H_2O}{pH_2} \right) \quad (12)$$

Considerando que a maioria das atmosferas protetoras dos fornos de recozimento é composta por 5% H_2 e 95% N_2 na pressão de 1bar, a pressão parcial de hidrogênio será $pH_2 = 0,05bar$. Dessa forma, a pressão parcial de oxigênio pode ser calculada para vários pontos de orvalho. Na Tabela 6 são mostrados estes valores calculados para uma atmosfera a $820^\circ C$ (SWAMINATHAN, 2007).

SWAMINATHAN (2007) também calculou as pressões parciais de equilíbrio de oxigênio (pO_2) necessárias para ocorrer oxidação de diversos elementos na temperatura de $820^\circ C$, conforme mostrado na Tabela 7.

Tabela 6 - Pressão parcial de equilíbrio de oxigênio calculada em 820°C para vários pontos de orvalho de uma atmosfera formada por 5% H₂ e 95% N₂.

Ponto de orvalho (°C)	Pressão parcial de equilíbrio de oxigênio na temperatura de 820°C (1 bar)
-79	$1,43 \times 10^{-28}$
-59	$5,87 \times 10^{-26}$
-39	$8,39 \times 10^{-24}$
-29	$9,05 \times 10^{-23}$
0	$1,89 \times 10^{-20}$

Fonte: SWAMINATHAN, 2007.

Tabela 7 - Pressão parcial de equilíbrio de oxigênio calculada para ocorrência de oxidação de diversos elementos na temperatura de 820°C.

Reações de oxidação	Pressão parcial de equilíbrio de oxigênio para na temperatura de 820°C (1 bar)
$4/3\text{Al} + \text{O}_2 = 2/3\text{Al}_2\text{O}_3$	$4,46 \times 10^{-43}$
$\text{Ti} + \text{O}_2 = \text{TiO}_2$	$2,25 \times 10^{-36}$
$\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$	$7,75 \times 10^{-35}$
$4/3\text{B} + \text{O}_2 = 2/3\text{B}_2\text{O}_3$	$4,09 \times 10^{-32}$
$2\text{Mn} + \text{O}_2 = 2\text{MnO}$	$7,23 \times 10^{-30}$
$4/3\text{V} + \text{O}_2 = 2/3\text{V}_2\text{O}_3$	$1,24 \times 10^{-30}$
$4/3\text{Cr} + \text{O}_2 = 2/3\text{Cr}_2\text{O}_3$	$7,03 \times 10^{-28}$
$2\text{Fe} + \text{O}_2 = 2\text{FeO}$	$3,69 \times 10^{-19}$
$4/5\text{P} + \text{O}_2 = 2/5\text{P}_2\text{O}_5$	$2,34 \times 10^{-19}$

Fonte: SWAMINATHAN, (2007).

Comparando-se os resultados das Tabelas 06 e 07 nota-se que, na temperatura de 820°C para pontos de orvalho entre 0°C e -79°C, termodinamicamente ocorrerá redução de óxidos de Fe dentro do forno de recozimento. Por outro lado, os cálculos mostram que não se obtém condições de tratamento térmico nas quais a oxidação dos elementos Al, Mn, Si, etc. seriam evitadas.

2.4.2 Aspectos Cinéticos

Os cálculos termodinâmicos permitem prever os possíveis óxidos a serem formados durante o recozimento pelo cálculo da pressão parcial de equilíbrio de oxigênio, enquanto a energia livre de Gibbs de formação pode determinar a estabilidade desses óxidos. No entanto, devido às elevadas velocidades de aquecimento empregadas nos ciclos de recozimento industriais, fatores cinéticos possuem relevância considerável para determinar o mecanismo de crescimento de óxidos no aço. A cinética da oxidação pode ser dividida nas seguintes etapas:

- Transporte de gás através da superfície da amostra;
- Reação na superfície;
- Nucleação e crescimento da camada de óxido controlado pela difusão no estado sólido.

Os processos que controlam as duas primeiras etapas são o transporte do agente oxidante e a reação na superfície do metal ou de uma película fina de óxido, respectivamente. Estes processos são independentes da espessura da camada de óxido e para eles se utiliza de uma relação linear mostrada pela equação 13 (PAREZANOVIĆ, 2005).

$$\frac{\Delta m}{A} = k_l \cdot t \quad (13)$$

Onde:

Δm = variação de massa na área superficial A;

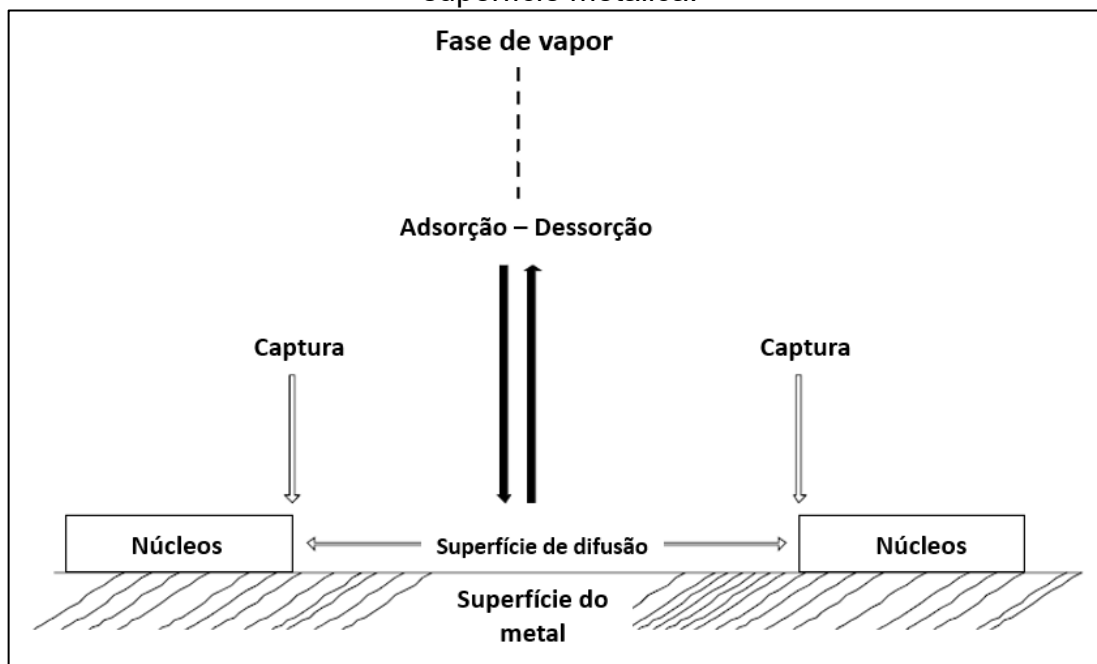
A = área superficial;

k_l = constante linear;

t = tempo.

Quando a superfície metálica se torna saturada em oxigênio, uma pequena quantidade de oxigênio adicional será necessária para nuclear o óxido, conforme esquematizado na Figura 11.

Figura 11 - Modelo esquemático para nucleação e crescimento de óxido na superfície metálica.



Fonte: Adaptado de PAREZANOVIĆ, (2005).

Posteriormente, um filme de óxido é formado e a cinética da oxidação é controlada pela difusão nesta camada que tem um comportamento parabólico (equação 14). O óxido cresce lateralmente até que a superfície seja recoberta com uma fina película, conforme esquematizado na Figura 11 (PAREZANOVIĆ, 2005).

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = k_p \cdot t \quad (14)$$

Onde:

k_p = constante parabólica.

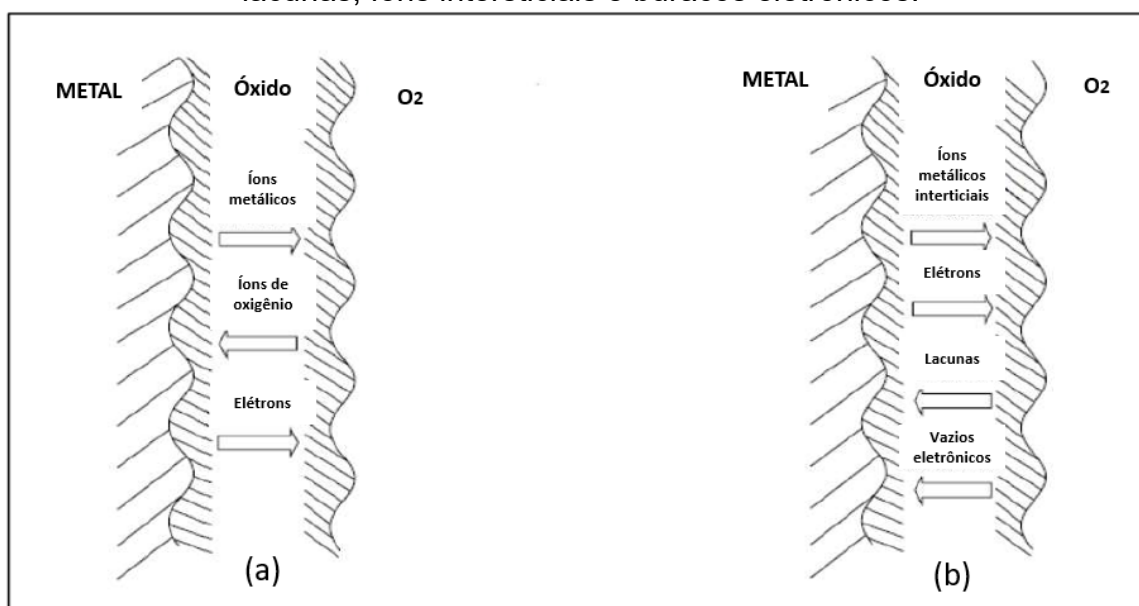
WAGNER (1933), desenvolveu um trabalho teórico que descreve o crescimento parabólico da camada de óxido. Nesta teoria as seguintes considerações foram feitas:

- O óxido formado é denso, não poroso e bem aderido à superfície do metal;
- O oxigênio tem solubilidade limitada somente no metal;
- Não existem efeitos de carga espacial nas interfaces metal/óxido ou gás/óxido que possam limitar a condução elétrica no local;

- Em todos os pontos o equilíbrio termodinâmico local é estabelecido.

O pressuposto básico desta teoria é de que a difusão de cátions e/ou ânions está associada com o transporte de elétrons através do óxido, o que é fator determinante para a ocorrência da oxidação global. PAREZANOVIĆ (2005) propôs dois processos de migração iônica, conforme esquematizado na figura 12.

Figura 12 - (a) Migração iônica através de difusão de uma camada densa e monofásica de óxido. (b) Migração iônica por difusão através de defeitos como lacunas, íons intersticiais e buracos eletrônicos.



Fonte: Adaptado de PAREZANOVIC, 2005.

A difusão de cátions e ânions é determinante para a velocidade de crescimento do óxido, que é função da mobilidade dos íons. A força motriz para a difusão de íons é o gradiente de potencial químico, proveniente da diferença entre as pressões parciais de oxigênio presente no óxido e na atmosfera em contato com superfície externa do óxido. Considerando este mecanismo o crescimento do óxido varia parabolicamente com o tempo (WAGNER, 1933).

Segundo PAREZANOVIĆ (2005), o crescimento simultâneo de vários óxidos ocorre pela difusão em contornos de grãos, discordâncias e pela porosidade do óxido, que são caminhos de rápida difusão. Estima-se que a energia de ativação para a difusão nos contornos de grãos seja cerca de metade do valor da energia de ativação para a difusão no interior dos grãos.

2.4.3 Oxidação Seletiva Interna e Externa

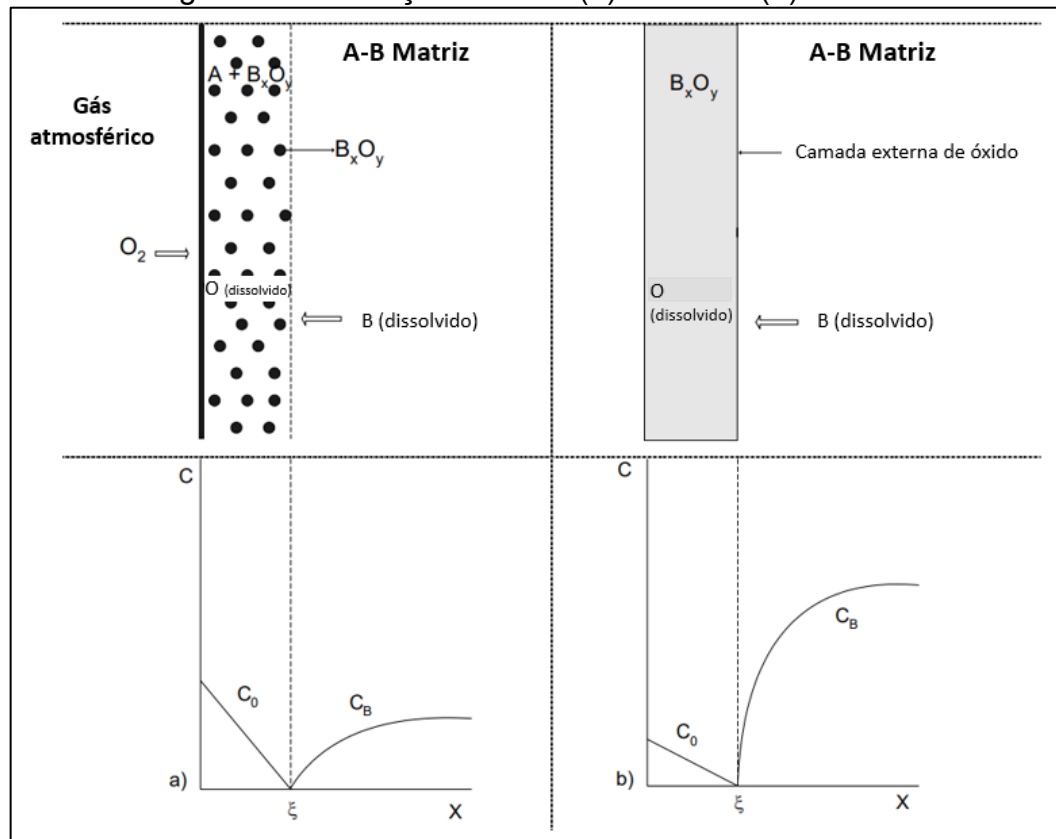
A oxidação seletiva, como mencionado, pode ocorrer de dois modos, interna ou externa (subsuperficial ou superficial). Os mecanismos que determinam a localização da oxidação seletiva são controlados pelo grau de difusão do elemento químico (Mn, Si, Al, Cr, etc.) no substrato, pela composição química do material e pelas condições de processo, sendo esta última controlada pelo ponto de orvalho e pressão parcial resultante de oxigênio (SPIEGEL & SWAMINATHAN, 2007).

A composição química do aço tem grande importância para determinação da oxidação (interna ou externa) dos elementos químicos presentes. Cada elemento químico possui diferente afinidade com o oxigênio favorecendo sua atração e ligação com este (ver diagrama de Ellingham – Figura 10). E a porcentagem de elementos de liga adicionados interfere nos óxidos formados e suas covariações (SPIEGEL & SWAMINATHAN, 2007). Além da força de atração com o oxigênio, cada elemento possui uma taxa de difusão característica que dependerá dentre outros fatores, do tamanho do átomo (ou seja, quanto menor o raio atômico mais facilmente ele se desloca pela rede cristalina) (Cho et al., 2014).

A oxidação interna é um caso especial de oxidação seletiva, ela ocorre quando o oxigênio se difunde para o interior do material e causa a precipitação subsuperficial dos óxidos de um ou mais elementos de liga. Isto ocorre, pois a solubilidade de oxigênio na superfície e a difusividade do oxigênio são independentes da concentração de soluto, desse modo, este se difunde para o interior do material. A Figura 13 (a) mostra esquematicamente a oxidação interna para a liga AB. Nesta o oxigênio se difunde através da superfície do metal, reage e precipita como óxido B_xO_y . Isso indica que o produto da concentração e da difusividade de oxigênio deve ser maior que o do elemento B.

Para o caso de oxidação externa, Figura 13 (b) a concentração de B é suficientemente alta e a difusão externa de B ocorre ao contrário da difusão de oxigênio. O enriquecimento de óxidos B_xO_y formados logo abaixo da superfície mostra que a permeação de oxigênio é muito menor que a do soluto B.

Figura 13 - Oxidação seletiva (a) interna e (b) externa.



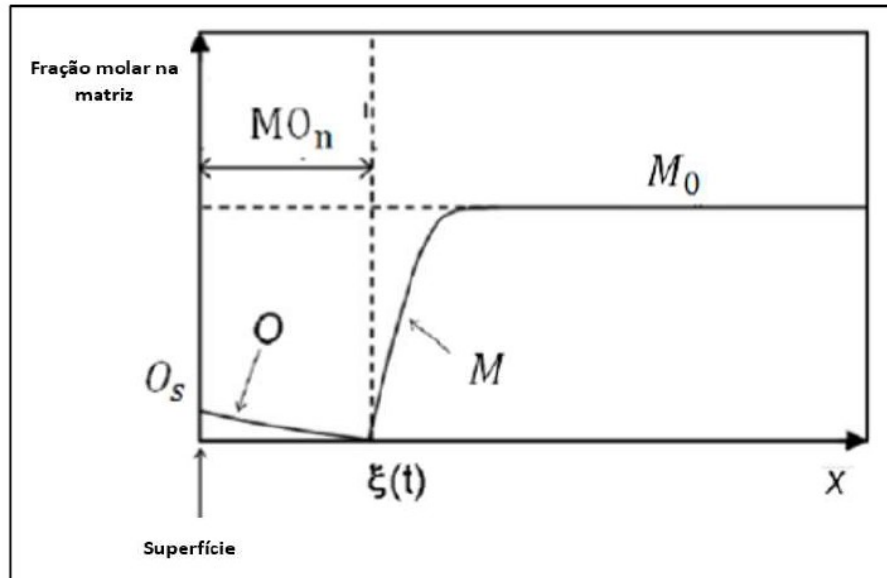
Fonte: Adaptado de PAREZANOVIC, 2005.

Ao utilizar a 2ª lei de Fick em uma dimensão numa única liga binária, WAGNER (1959) foi capaz de propor o primeiro modelo para a oxidação interna durante um tratamento térmico isotérmico (temperatura constante em um sistema fechado, o que permite trocas de energia, mas não de matéria). O modelo de Wagner é baseado em várias suposições:

- Presença de um elemento oxidado;
- A liga estudada é uma liga binária;
- Sem presença de camada externa de óxido;
- O produto de solubilidade do óxido resultante (MO_n) é muito baixo;
- A reação $O_2 \rightleftharpoons 2O_{ads}$ atinge o estado de equilíbrio na superfície;
- A nucleação e o crescimento do óxido são rápidos.

A Figura 14 ilustra a teoria do modelo proposto por Wagner.

Figura 14 - Evolução da fração molar de oxigênio dissolvido, O, na zona $0 \leq x \leq \xi(t)$ e de M na zona $x \geq \xi(t)$ em função de x.



Fonte: Adaptado de Ollivier Leduc et al., 2009.

Com $\xi(t)$ a frente de oxidação, as equações usadas no modelo de Wagner são:

$$\frac{\partial O(x, t)}{\partial t} = D_o \frac{\partial^2 O(x, t)}{\partial x^2} \quad (15)$$

(quando $0 \leq x \leq \xi(t)$)

$$\frac{\partial M(x, t)}{\partial t} = D_M \frac{\partial^2 M(x, t)}{\partial x^2} \quad (16)$$

(quando $x \geq \xi(t)$)

Onde:

x = distância da superfície;

O = frações molares de oxigênio na matriz;

M = frações molares do elemento na matriz;

D_o = coeficiente de difusão do oxigênio na liga;

D_M = coeficiente de difusão do elemento na liga.

Duas regiões podem ser identificadas neste modelo. Uma se refere a localização em $0 \leq x \leq \xi(t)$ e nesta zona, M é oxidado em MO_n com sua concentração

igual a 0 e a concentração de oxigênio diminuindo para 0 da superfície para $\xi(t)$. A outra região está localizada em $x \geq \xi(t)$ e é o local da difusão do elemento M. A concentração de oxigênio dissolvido é 0 e a concentração M passa de 0 na frente da oxidação para a concentração do elemento M na liga (sendo M o elemento químico na matriz).

O modelo possui duas condições iniciais:

$$O(x,0) = 0 \quad \text{e} \quad M(x,0) = M_0, \quad (17) \quad (18)$$

para $x > 0$

Considerando M_0 a fração molar do elemento M na matriz.

O modelo também possui condições de contorno em $x = 0$, $x = \xi(t)$ e $x \rightarrow +\infty$:

$$O(\xi(t),t) = M(\xi(t),t) = 0 \quad \text{e} \quad -D_O \frac{\partial O(\xi(t)^-,t)}{\partial x} = nD_M \frac{\partial M(\xi(t)^+,t)}{\partial x} \quad (19)$$

$$O(0,t) = O_s \quad (20)$$

$$\text{e } M(\infty,t) = M_0 \text{ para } t > 0 \quad (21)$$

Onde:

O_s = fração molar de oxigênio dissolvido na superfície.

A condição apresentada nas equações acima representa o fato de que os fluxos de oxigênio e M (elemento presente na liga) são totalmente consumidos pela formação do óxido MO_n .

Além disso, considerou-se que a cinética ocorre através da difusão no estado sólido, a profundidade de penetração da zona de oxidação interna ζ (em uma liga AB, onde B é um soluto diluído, que forma um óxido muito estável) foi definida por WAGNER (1959) de acordo com a equação 22.

$$\zeta = \left(\frac{2N_0^{(s)} D_0}{vN_B^{(0)}} t \right)^{\frac{1}{2}} \quad (22)$$

Onde:

$N_0^{(s)}$ = solubilidade de oxigênio em A (fração atômica);

v = parâmetro estequiométrico do óxido;

D_0 = coeficiente de difusão do oxigênio na liga;

$N_B^{(0)}$ = concentração inicial de soluto;

t = tempo.

2.4.3.1 *Efeito do ponto de orvalho na oxidação externa superficial*

Bellhouse e McDermid (2011) investigaram a influência do ponto de orvalho no comportamento da oxidação seletiva em um aço TRIP C-Mn-Al. As análises foram realizadas utilizando FEG, XPS e AUGER, a fim de estabelecer uma relação entre a morfologia e a composição química dos óxidos.

Estas análises revelaram uma mistura de filmes de óxidos ricos em Al, distribuídos de maneira descontínua. E o MnO com morfologia de nódulos na superfície (Figura 15 (a)). Esta microestrutura foi obtida em uma amostra recozida numa atmosfera de gás $N_2 + 20 \text{ vol. } \% H_2$ com ponto de orvalho de -53°C .

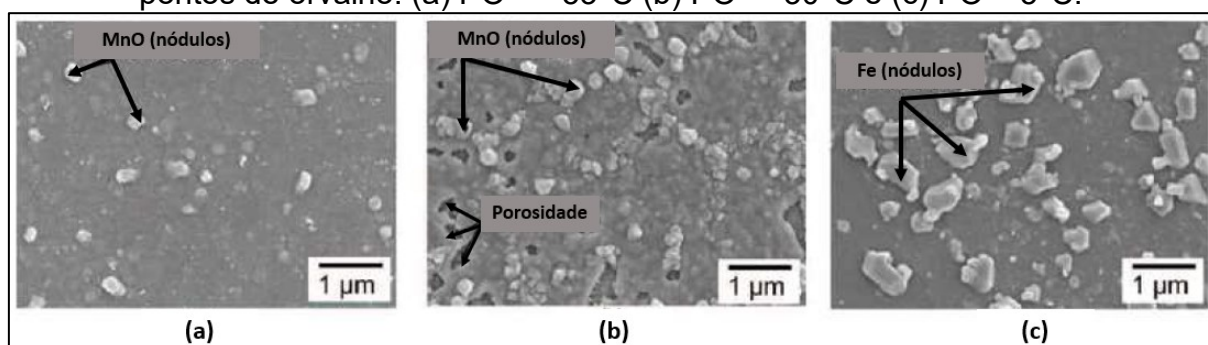
Amostras tratadas termicamente, na mesma atmosfera gasosa mencionada, e com ponto de orvalho de -30°C , exibiram numerosos óxidos nodulares localizadas nos contornos de grão do substrato, que foram identificados como partículas de MnO, Figura 15 (b). Além disso, o Mn formou óxidos (morfologia de película) simples ou associados de Al-Mn. (Bellhouse e McDermid (2011)). Com ponto de orvalho mais positivo (PO = 5°C , Figura 15 (c)), a superfície passa a apresentar nódulos com composição química rica em Fe.

Adições de 0,3 - 0,5% de Si em aços TRIP C-Mn-Al, resultaram em óxidos ricos em Si adicionalmente aos óxidos de Mn e/ou Al na superfície do aço. Por exemplo, Liu et al. (2011) observaram na oxidação externa (superficial) a formação dos óxidos $MnSiO_3$ e Mn_2SiO_4 após recozimento em atmosfera gasosa com ponto de orvalho de -30°C .

Blumenau et al. (2010) também encontraram nas suas análises óxidos mistos de Mn-Al-Si superficiais para esse mesmo ponto de orvalho por meio de GDOES e EDS.

Gong (2009) realizou uma caracterização detalhada dos óxidos seletivos formados em condições industriais (temperatura de recozimento de 827°C com ponto de orvalho de -25°C durante 120s) em um aço TRIP C-Mn-Al com 0,3% em peso de Si. A superfície do material foi coberta por partículas (~50nm) e filmes (espessura entre 4 e 11nm) de óxidos. A caracterização por TEM revelou que a composição dos óxidos externos não é estequiométrica. As partículas de óxido foram identificadas como uma mistura de $X\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ ($1 \leq X \leq 3$) e $X\text{MnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ($X \geq 1$). A composição química da película de óxido foi, ligeiramente, diferente das partículas.

Figura 15 - Morfologias observadas por FEG dos óxidos formados com diferentes pontos de orvalho. (a) PO = - 53°C (b) PO = -30°C e (c) PO = 5°C.



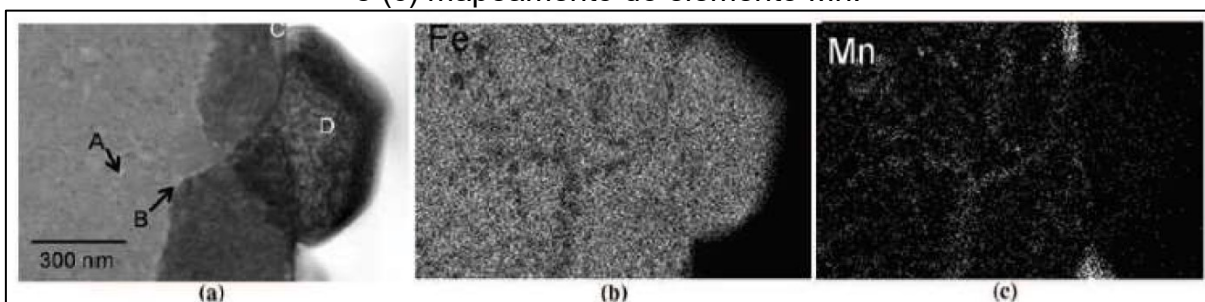
Fonte: Adaptado de Bellhouse e McDermid, (2011).

Para altos valores de ponto de orvalho ($> 0^\circ\text{C}$), conforme estudos de Bellhouse e McDermid (2011), Mahieu (2004), Liu et al. (2011) e Sagl et al. (2014), o enriquecimento da superfície da chapa de aço pelo elemento Mn aumentou significativamente. Ambos os estudos revelaram a formação de numerosas partículas de MnO externas.

Além disso, Bellhouse e McDermid (2011) mostraram que além das partículas de MnO grosseiras, nódulos de Fe metálico se formaram na superfície do aço. A análise pode ser observada através do mapeamento por TEM e EDS, dos elementos Fe e Mn indicados na figura 16. Com efeito, a análise de EDS no ponto D evidenciou 98,2% de Fe, enquanto a composição química no ponto C corresponde ao óxido MnO (Figura 16 (a)). Os autores sugeriram que a formação de nódulos metálicos de Fe foi

devido à ocorrência de oxidação interna. Eles supuseram que, uma vez que, os volumes molares de óxidos internos são significativamente maiores do que o da ferrita ou austenita (Tabela 8), as regiões de oxidação interna são submetidas a deformações na rede cristalina. Conseqüentemente, o ferro metálico migraria para a superfície para acomodar as tensões e então formar os nódulos.

Figura 16 - Mapeamento por STEM (EDS) em uma seção transversal dos nódulos formados na superfície (a) imagem de campo claro (b) mapeamento do elemento Fe e (c) mapeamento do elemento Mn.



Fonte: Bellhouse e McDermid, (2011).

Tabela 8 - Volumes molares de diferentes óxidos e as matrizes de aço.

	MnO	Al ₂ O ₃	ferrita	austenita
V _m (cm ³ /mol)	13,221	25,575	7,0918	7,299

Fonte: Bellhouse e McDermid, (2011).

Liu et al. (2011) relataram a formação de Mn₃(PO₄)₂ durante o recozimento em atmosfera controlada com alta pressão parcial de oxigênio (ponto de orvalho de 10°C) em um aço TRIP C-Mn-Al com 0,04% em peso de P. A morfologia do óxido de Mn-P-O foi nodular como a do MnO.

Por outro lado, Sagl et al. (2014) observaram que a concentração de Al na superfície do aço diminui com o aumento da pressão parcial de oxigênio na atmosfera de recozimento. E foi observado que o enriquecimento de Mn na superfície foi elevado nessas condições. Porém, o estudo não relatou a composição química dos óxidos externos.

2.4.3.2 Efeito do ponto de orvalho na oxidação interna e sub superficial

Os estudos realizados sobre oxidação interna de aços TRIP ligados aos elementos C-Mn-Al (GONG (2009), Maki et al. (2003), Li et al. (2008) e Staudte et al. (2011), observaram que, em geral, a oxidação interna de Al ocorreu em atmosfera de recozimento com ponto de orvalho superior a -30°C .

A partir da análise de DRX, Maki et al. (2003) concluíram que o Al precipitou como Al_2O_3 interno com ponto de orvalho de -30°C e de $+10^{\circ}\text{C}$.

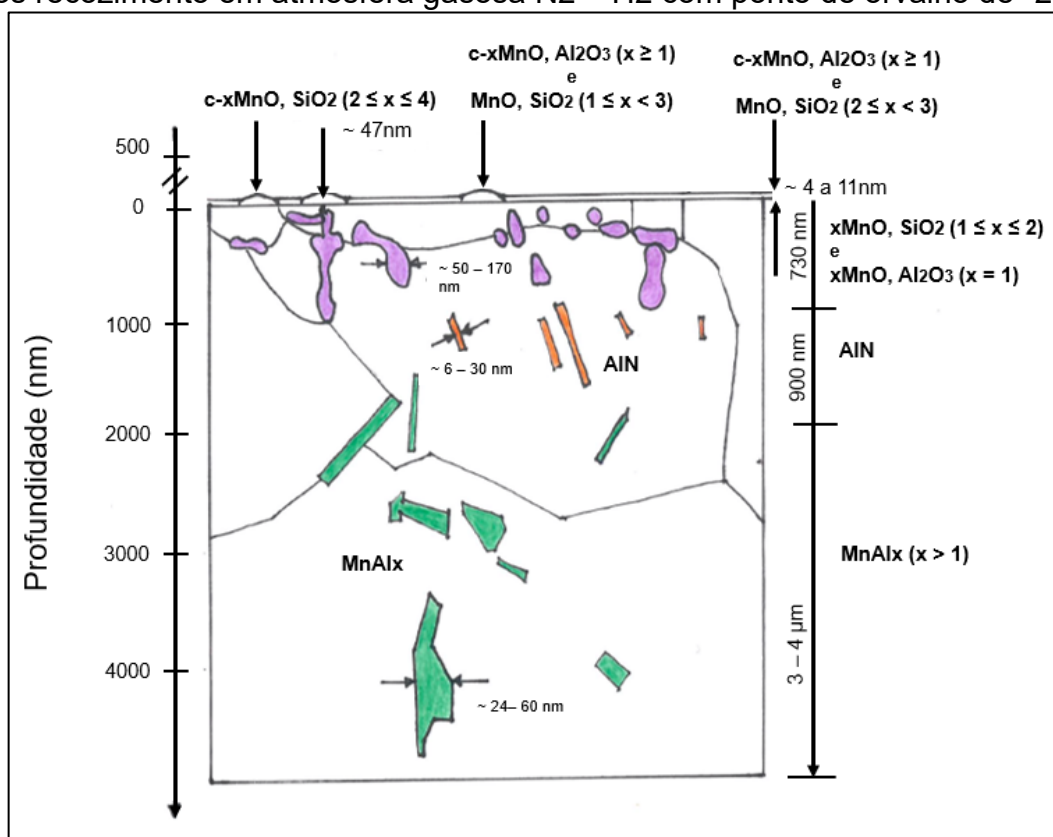
Alguns autores como GONG (2009) e Li et al. (2008) investigaram a composição e os sítios de nucleação dos óxidos internos por meio de TEM juntamente com a análise EDS. GONG (2009) mostrou que a oxidação seletiva interna de um aço TRIP ligado ao C-Mn-Al com 0,3% em peso de Si, recozido em uma atmosfera com ponto de orvalho de -25°C , consistia em três zonas diferentes, conforme detalhado na Figura 17.

Observa-se na Figura 17 até uma profundidade de aproximadamente 730nm abaixo da superfície a presença de partículas de óxido intergranulares com um diâmetro entre 50 e 170nm, identificados como $x\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ cristalino ($1 \leq x \leq 3$) e $x\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ($x=1$). Nas profundidades de 730nm até $1,7\mu\text{m}$ abaixo da superfície, notou-se nitretos intragranulares isolados em forma de agulhas (AlN) medindo entre 6 e 30nm de diâmetro e entre 150 e 700nm de comprimento. Para as maiores profundidades, entre $1,7\mu\text{m}$ e $5,7\mu\text{m}$, observou-se compostos intermetálicos semelhantes a agulhas de MnAl_x ($x>1$).

O estudo de GONG (2009) propôs o seguinte mecanismo para a formação seletiva de óxidos. Nas condições de recozimento estudadas, a difusão dos elementos de liga Mn, Al e Si em direção à superfície é mais rápida que a difusão de oxigênio para dentro do aço. Conseqüentemente, durante a primeira etapa do processo de oxidação seletiva, Mn, Si e Al são oxidados na superfície na forma de óxidos estáveis como $x\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ ($1 \leq x \leq 3$) e $x\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ($x \geq 1$).

Subseqüentemente, o oxigênio se difunde para o interior do aço, formando os mesmos óxidos. Além das reações de formação de AlN que ocorre devido à falta de oxigênio nessa zona e à difusão de nitrogênio para o interior do aço.

Figura 17 - Representação esquemática da oxidação seletiva do aço TRIP C-Mn-Al após recozimento em atmosfera gasosa $N_2 + H_2$ com ponto de orvalho de $-25^\circ C$.

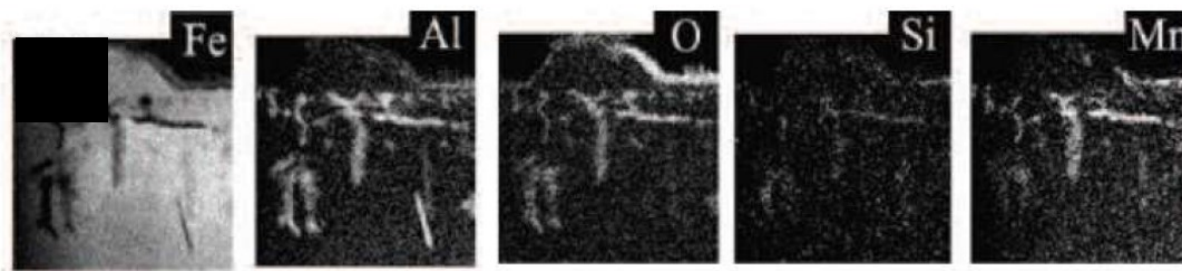


Fonte: Adaptado de GONG, (2009).

Li et al. (2008) também relataram uma oxidação interna em camadas. Na zona superior houve formação de óxidos ricos em Fe-Mn-Si-O, enquanto na segunda camada se formaram óxidos com maior teor de Al, Mn e O, com Si em menores quantidades como visto na Figura 18. Vale ressaltar que os óxidos mais profundos são compostos essencialmente por Al e O.

Semelhante às observações de GONG (2009), partículas no formato de agulhas de AlN também foram observadas por Li et al. (2008).

Figura 18 - Mapeamento elemental mostrando a estrutura dos óxidos de Al-O e Mn-Si-O.



Fonte: Li et al., (2008).

2.4.4 Efeito da Temperatura na Formação Seletiva de Óxidos

MAHIEU (2004) mostrou uma dependência da temperatura de recozimento na oxidação seletiva em baixos valores de ponto de orvalho (-30°C). Três temperaturas, 700, 850 e 950°C , foram estudadas, e tanto a morfologia quanto a composição química dos óxidos foram alteradas pelas diferentes temperaturas de recozimento.

A superfície das amostras recozidas a 700°C apresentou óxidos ricos em Mn-Al isolados na forma de partículas, as quais desapareceram após o recozimento a 850°C . Um enriquecimento significativo de Al e Al_2O_3 , foi observado quando a temperatura de recozimento foi elevada para 950°C .

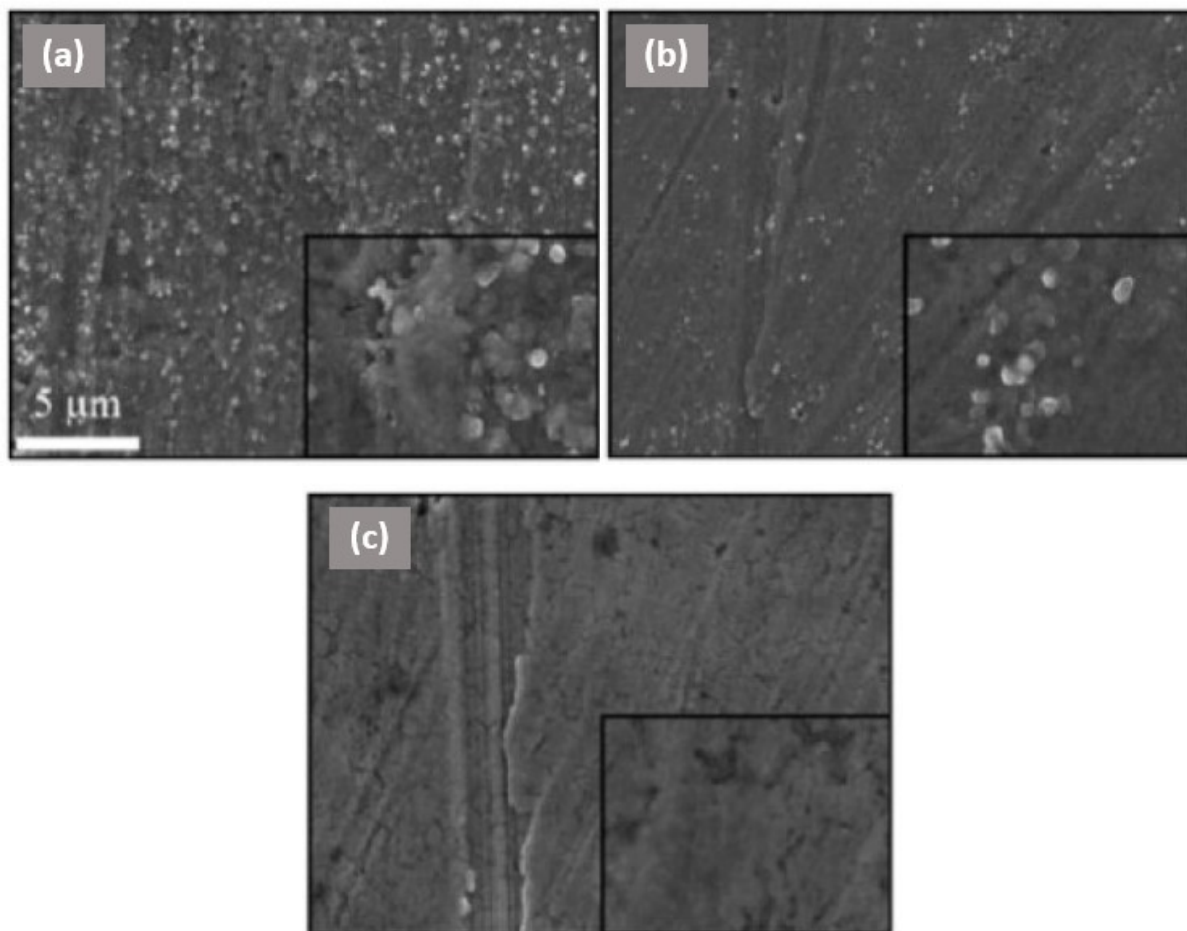
Por outro lado, o comportamento da oxidação seletiva não foi afetado pela temperatura quando o recozimento foi realizado com ponto de orvalho de 0°C .

2.4.4.1 Oxidação seletiva em aços Fe-Mn-Al

Os aços TRIP Fe-Mn-Al foram estudados por vários pesquisadores ao longo das últimas décadas. Estes aços, principalmente contendo menos de 1% em peso de C, 1,5 - 2% em peso de Mn, 1 - 2% em peso de Al e 0,02-0,5% em peso de Si.

Para esses aços Fe-Mn-Al onde se utilizou pontos de orvalho $\leq 20^{\circ}\text{C}$, pode-se verificar: óxidos externos ricos em Al (Maki et al. 2014). Drillet et al. (2004) também observaram com TEM que em pontos de orvalho $\leq 35^{\circ}\text{C}$, os óxidos formam camadas finas de alumina ou MnAl_2O_4 . Com ponto de orvalho menor que -20°C , Liu et al. (2017) também observaram uma mistura de filme de óxidos de Mn e Al (Figura 19).

Figura 19 - Micrografias (SEM) da superfície do aço TRIP (Mn-Al) com três pontos de orvalho diferentes durante o aquecimento: (a) -10°C , (b) -20°C e (c) -50°C .



Fonte: Adaptado de Liu et al., (2017).

Em seu estudo, Teng et al. (2011) determinaram que os óxidos externos que se formaram com ponto de orvalho de -60°C eram uma mistura de vários óxidos de Mn, Al e Si: MnO , SiO_2 , Mn_2SiO_4 , Al_2O_3 e MnAl_2O_4 . A -30°C , eles identificaram óxidos de Mn ou Al-Mn semelhantes a filmes, juntamente com partículas de MnO localizadas nos limites dos grãos.

A Tabela 9 mostra a relação dos estudos citados no decorrer da revisão bibliográfica envolvendo a caracterização dos óxidos formados na superfície de aços TRIP ligados ao Al. Observa-se que todos os autores observaram a formação de óxido dos elementos Mn, Al e Si (em suas diferentes estequiometrias), mas não a formação de óxidos com os outros possíveis elementos da liga do aço. Isso porque os elementos Al, Mn e Si possuem baixa energia de formação de acordo com o diagrama de Diagrama de Ellingham.

Tabela 9 - Resultados dos estudos realizados envolvendo oxidação seletiva dos aços C-Mn-Al.

Composição química do aço	Temperatura (°C) e tempo de encharque (s)	PO (°C)	Óxidos externos analisados/caracterizados	Análises	Autores
C = 0,2% Mn = 1,5% Al = 1,5% Si = 0,02%	862°C 120s	-53 -30 +5	2O ₃ , MnO, MnAl ₂ O ₄ Al ₂ O ₃ , MnO MnO	XPS e EDS (TEM)	Bellhouse e McDermid (2011)
C = 0,18% Mn = 1,5% Al = 1,7% Si = 0,02%	850°C 120s	-30 0	MnAl ₂ O ₄ , Al ₂ O ₃ MnO	XPS, EDS e GDOES	Maki et al. (2003) Mahieu (2004)
C = 0,24% Mn = 1,7% Al = 1,5%	800°C 60s	-25	Mn-Al-Si-óxidos, MnO	EDS e GDOES	Blumenau et al. (2010)
C = 0,16% Mn = 2,0% Al = 1,0% Si = 0,3%	827°C 120s	-25	xMnO + SiO ₂ (1≤x≤3) xMnO + Al ₂ O ₃ (x≥1)	TEM	Gong (2009)
C = 0,4% Mn = 1,6% Al = 1,5% Si = 0,5% P = 0,04%	800°C 180s	-30 +10	MnSiO ₃ , Mn ₂ SiO ₄ MnAl ₂ O ₄ Mn ₃ (PO ₄) ₂	XPS e EDS (TEM)	Liu et al. (2011)
C = 0,15% Mn = 1,5% Al = 1,5% Si = 0,3%	820°C 120s	-30	Mn-Si-Al-O	EDS (TEM)	Li et al. (2008)
Mn = 1,8% Al = 1,0% Si = 0,3%	800°C 60s	-50 -30 +10	Mn-Si-Al-O	FEG e XPS	Sagl et al. (2014)
C = 0,17% Mn = 1,5% Al = 1,3% Si = 0,15%	820°C 90s	-60 -30	MnO, SiO ₂ , Mn ₂ SiO ₄ , Al ₂ O ₃ e Mn ₂ AlO ₄	XPS, GDOES e TEM	Teng et al. (2014)

Fonte: O autor.

3 TÉCNICAS UTILIZADAS PARA CARACTERIZAÇÃO DA OXIDAÇÃO SELETIVA

Nesse capítulo, são descritos os ensaios utilizados no presente estudo para caracterização da superfície e subsuperfície das amostras de aço TRIP - HCT780T (ligado ao Al).

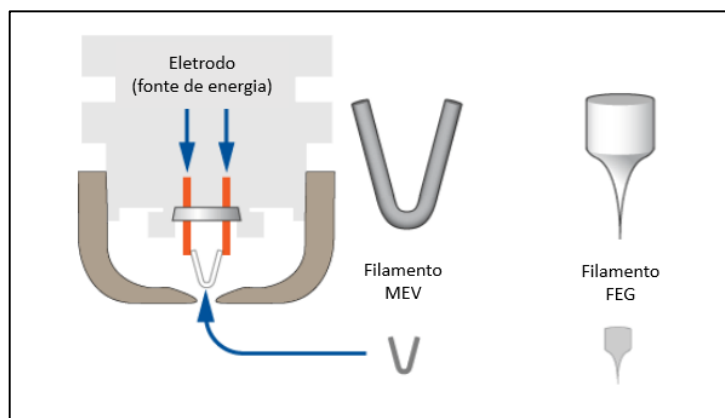
3.1 MICROSCÓPIO ELETRÔNICO (MEV e FEG)

A microscopia eletrônica de varredura é uma ferramenta de caracterização utilizada rotineiramente para análise de materiais sólidos, com foco na observação e estudo da microestrutura e morfologia das fases, podendo obter ampliações acima de 50.000 vezes e em alta resolução (nitidez que permite avaliar detalhes (>1 nm) da amostra.

A resolução de um microscópio de varredura depende basicamente do diâmetro do feixe de elétrons e da corrente utilizada, que são controlados pelo filamento do equipamento e é esse o componente que diferencia o MEV do FEG.

O MEV utiliza filamento de tungstênio com formato em V, que é aquecido por uma fonte de energia e mantida em um elevado potencial negativo, que faz com que elétrons do filamento serem emitidos. Em condições normais de operação a área de emissão é da ordem de $100 \times 150 \mu\text{m}$. Por sua vez, o FEG utiliza um filamento de monocristal de tungstênio, com uma de suas extremidades terminando em forma de cone com ponta de dimensões inferiores a 100 nm, proporcionando uma corrente entre 100 e 1000 vezes mais intensa e um diâmetro do feixe menor do que o obtido pelo filamento utilizado no MEV. Essas diferenças no feixe aumenta a resolução do equipamento. Na Figura 20 pode-se observar a diferença entre os filamentos do MEV e do FEG.

Figura 20 - Comparação entre os filamentos utilizados no MEV e no FEG.



Fonte: Adaptado de RAMOS, 2017.

O princípio de funcionamento (Figura 21) é o mesmo para ambos os equipamentos. Iniciando com a geração de um feixe de elétrons, que é direcionado para atingir a superfície da amostra e interagir com os seus átomos, realizando uma varredura ponto a ponto ao longo da área superficial, produzindo elétrons e fótons que podem ser coletados por detectores e convertidos em um sinal de vídeo (do qual as imagens são capturadas).

Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. Os elétrons secundários fornecem imagens da topografia da superfície da amostra e permitem a obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagens característica da variação da composição química (diferença de contraste na imagem). A Figura 22 apresenta esquematicamente as interações do feixe de elétrons do microscópio eletrônico com a amostra.

Os principais componentes são:

Filamento: como mencionado no início do tópico 3.1.

Cilindro de Wehnelt: O cilindro de Wehnelt atua no sentido de focar os elétrons emitidos pelo filamento para dentro do canhão e de controlar a quantidade de elétrons emitidos pelo filamento.

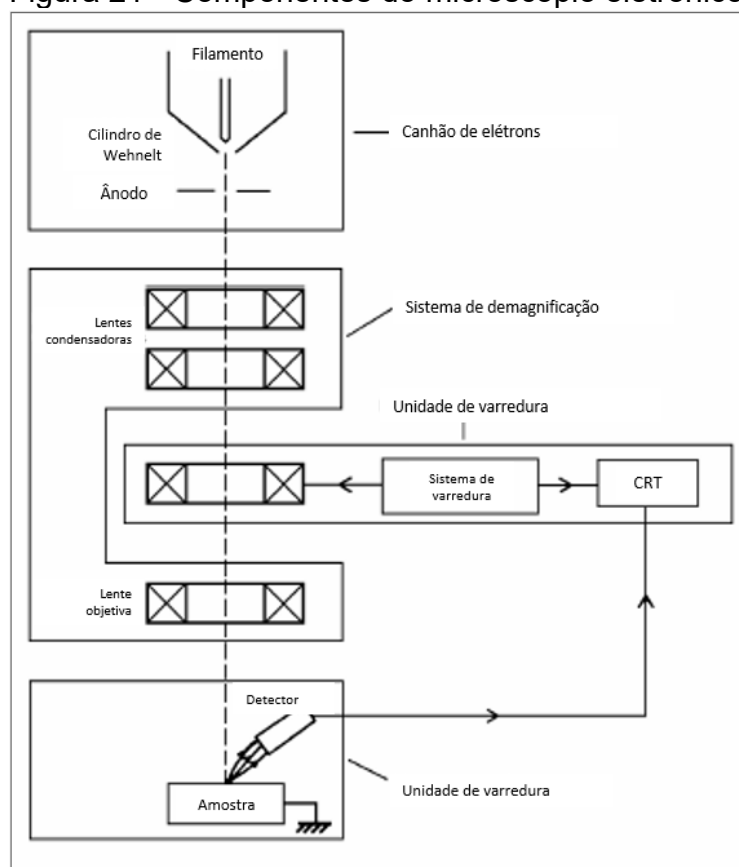
Ânodo: Entre o filamento e o ânodo há uma superfície equipotencial que atua no sentido de acelerar o feixe de elétrons do cátodo (maior potencial) para o ânodo (menor potencial). O furo no ânodo permite que somente uma fração dos elétrons emitidos continuem em direção ao interior da coluna (direção da amostra).

Sistema de lentes: O objetivo do sistema de lentes, situado logo abaixo do canhão de elétrons (composto pelo filamento, cilindro de Wehnelt e ânodo), é o de demagnificar a imagem do “crossover” (diâmetro de 10 a 50 μ m no caso das fontes termiônicas) para um tamanho final de 1nm a 1 μ m ao atingir a amostra. Isto representa uma demagnificação da ordem de dez mil vezes. No caso do sistema de emissão eletrostáticas, como o tamanho da fonte já é pequeno, essa redução é da ordem de 10 a 100 vezes.

Lentes condensadoras: São utilizadas para alinhar e diminuir o diâmetro do feixe de elétrons (as condensadoras são normalmente refrigeradas a ar).

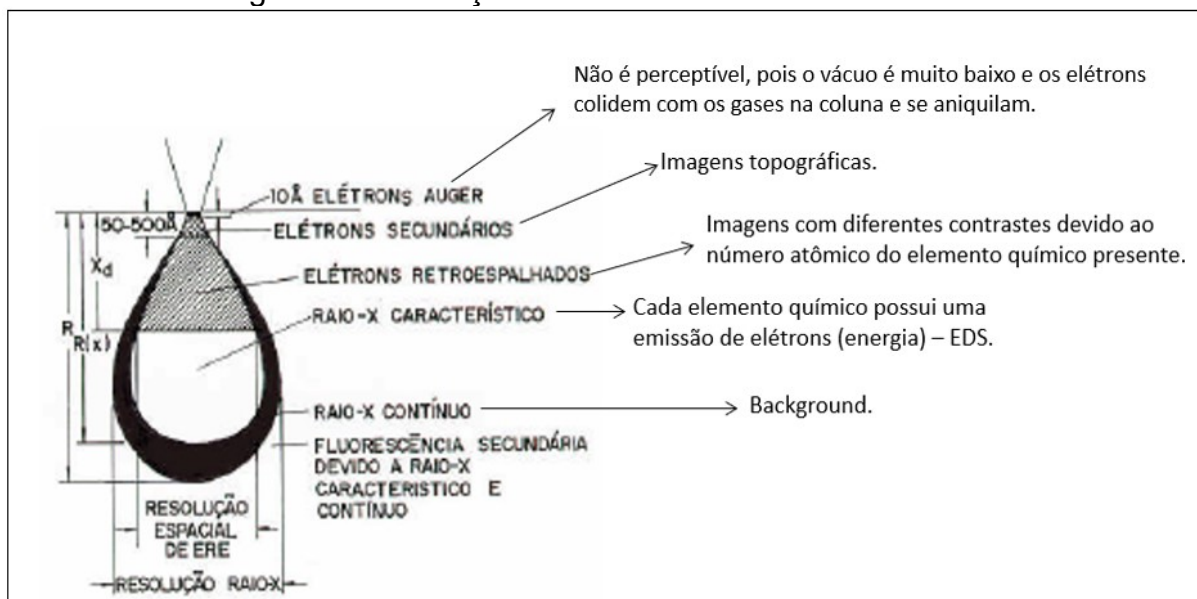
Lente objetiva: O principal objetivo é o de focar a imagem variando a distância focal do feixe ao longo do eixo óptico (eixo Z) da coluna.

Figura 21 - Componentes do microscópio eletrônico.



Fonte: MALISKA, A. M., (acesso 2021).

Figura 22 - Interação feixe de elétrons com a amostra.



Fonte: Adaptado de UFSCar, 2021.

Foi selecionado FEG nesse estudo por causa da alta resolução.

3.2 EDS (ESPECTROSCOPIA DISPERSIVA DE RAIOS-X)

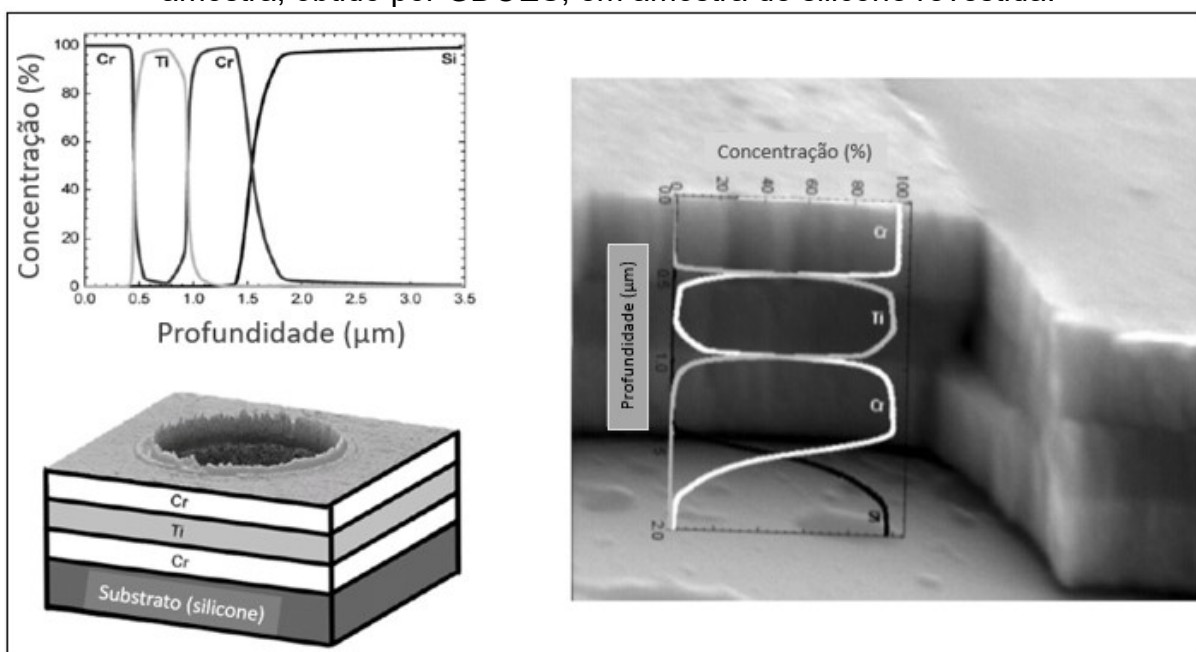
A espectroscopia dispersiva de raios-x é uma análise que está associada a microscopia eletrônica através de um detector específico. O princípio de funcionamento consiste em que o feixe de elétrons gerado no FEG (caso específico deste trabalho) interage com a amostra, excitando os elétrons, que mudam de nível energético. Quando esses elétrons retornam à sua posição inicial (posição anterior a interação com o feixe), certa quantidade de energia é liberada e emitida com um comprimento de onda característico para cada elemento químico. Assim, um detector instalado na câmara de vácuo do FEG mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um átomo possuem energias singulares consegue-se identificar quais são os elementos presentes na amostra (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

A análise de EDS pode ser realizada de maneira pontual na amostra, ou através de mapeamento da distribuição de elementos químicos, gerando mapas composicionais dos elementos desejados (denominado de mapeamento de raios-x), permitindo que se correlacione a metalografia óptica ou eletrônica com as micro composições químicas.

3.3 GDOES (ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA POR DESCARGA LUMINESCENTE)

A espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente é uma técnica amplamente utilizada para análises qualitativas e quantitativas dos elementos químicos presentes no perfil da amostra, desde a sua superfície até uma profundidade de alguns décimos de milímetros, permitindo obter a concentração dos elementos presentes neste perfil, com uma resolução de alguns nanômetros. A Figura 23 ilustra uma análise realizada com GDOES, em amostra de silicone, coberta por três camadas de igual espessura ($0,5\mu\text{m}$), sendo essas depositadas na seguinte ordem de composição: Cr; Ti; Cr.

Figura 23 - Exemplo de um perfil de concentração em relação a espessura da amostra, obtido por GDOES, em amostra de silicone revestida.



Fonte: Adaptado de Escobar Galindo, E. Forniès, J. M. Albella, (2005).

A análise de GDOES é realizada através das linhas de emissão óptica de um plasma de descarga luminescente gerado entre dois eletrodos numa câmara de vácuo. Quando em um gás em baixa pressão é aplicado um campo elétrico, ele se ioniza (íons e elétrons livres serão formados) e emite luz. Tem-se então o plasma.

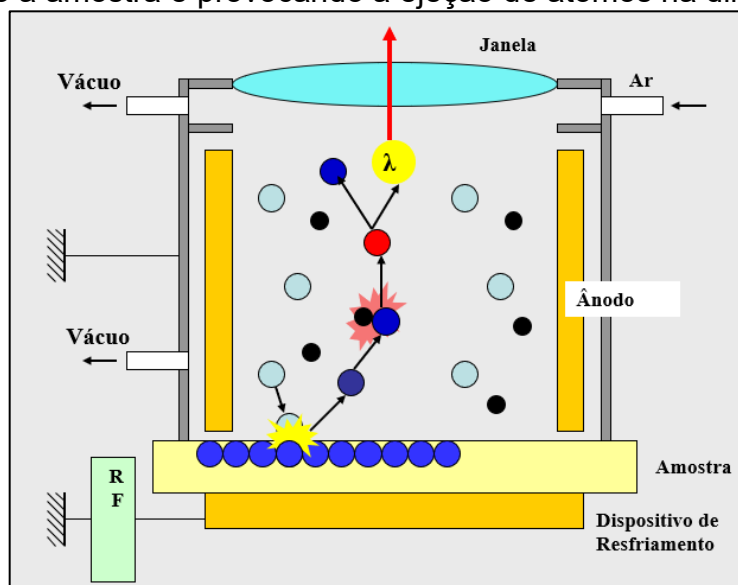
No equipamento, o plasma é gerado entre os dois eletrodos (canhão e anodo) por meio de uma fonte de corrente contínua negativa cuja tensão (entre 0 e -700 V) e

corrente são lidas nos respectivos medidores. Na placa inferior do canhão, a amostra de metal é presa, constituindo o próprio alvo. O gás de formação do plasma, normalmente se utiliza argônio ultrapuro (pureza de 99,9993%), é admitido na câmara através de fluxômetros de massa eletrônicos de precisão. Assim a superfície da amostra é bombardeada continuamente por íons de argônio (*sputtering*), o que promove a remoção uniforme de camadas atômicas (IFI UNICAMP, 2022).

Os átomos removidos são ionizados em plasma, emitindo energia na forma de luz característica. A luz emitida pela amostra passa por tubos fotomultiplicadores que quantificam a intensidade das linhas (comprimentos de onda) espectrais. Cada elemento na amostra tem o seu espectro característico e o seu comprimento de onda específico, o que permite a sua identificação (HORIBA, 2010).

A Figura 24 ilustra o princípio de funcionamento do equipamento GDOES.

Figura 24 - Princípio de interação dos íons gerados pelo campo elétrico da fonte bombardeando a amostra e provocando a ejeção de átomos na direção do ânodo.



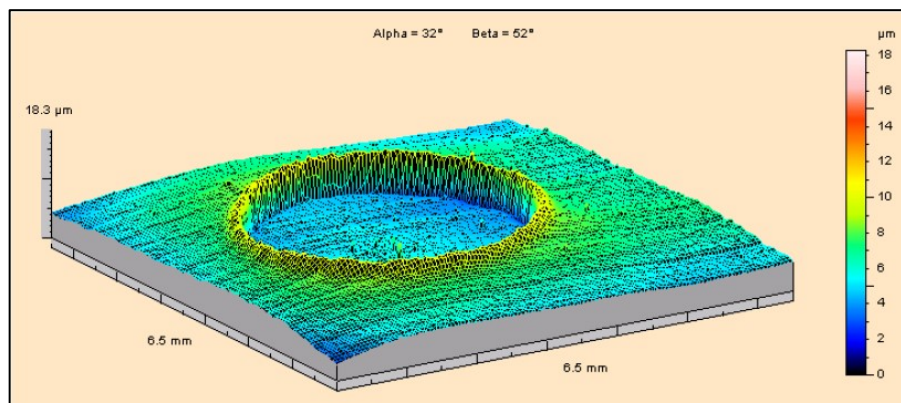
Fonte: Adaptado de HORIBA, 2021.

As desvantagens do GDOES são (GAUGLITZ; VO-DINH, 2003):

- Necessidade de padrões de calibração, que não estão disponíveis para todos os elementos e faixas de concentração.
- É um ensaio destrutivo, portanto, danifica a amostra.

Um exemplo da cratera formada na superfície de uma amostra após ensaio é apresentado na figura 25.

Figura 25 - Ilustração de cratera formada na superfície da amostra após ensaio de GDOES.



Fonte: Manual GD-Profilor HORIBA, 2010.

3.4 AUGER (ESPECTROSCOPIA POR ELÉTRON)

Quando um átomo é ionizado pela ejeção de um elétron de uma camada interna, este átomo tende a se excitar pela transição de um elétron de uma camada intermediária para ocupar esta vacância. Esta transição pode produzir a emissão de um fóton de raio-X característico ou a emissão de outro elétron de uma camada mais externa que absorveu o fóton. Este elétron emitido é chamado de elétron AUGER, que possui uma energia característica do átomo. MALISKA, (acesso 2019).

Os elétrons AUGER e os raios-X característicos podem ser medidos simultaneamente, fornecendo informações sobre a composição da amostra. A maior diferença entre esses sinais está na sua profundidade de emissão. Tanto o raio-X como o elétron AUGER são resultantes de ionizações de camadas interna, entretanto a propagação do raio-X e do elétron AUGER pela amostra é diferente. O raio-X ao se propagar pela amostra tem baixa probabilidade de sofrer espalhamento inelástico, de tal maneira que os raios-X que não são totalmente absorvidos por efeito fotoelétrico atingem a superfície sem mudança de energia. Logo, esses raios-X fornecem informações sobre os átomos que os emitiu, independente da profundidade do volume de interação MALISKA, (acesso 2019).

No caso do elétron AUGER, a probabilidade que ocorra espalhamento inelástico com perda de energia é muito grande, de tal maneira que ele se propaga pela amostra irá perdendo energia e, conseqüentemente, não pode ser usado para identificar o átomo de onde foi emitido. Somente elétrons AUGER de uma região muito

superficial (1-2 nm) com energia entre 50 eV - 1 keV podem ser ejetados da amostra sem variação de energia. Os demais (mais profundos) podem escapar da amostra, mas sua energia é tão baixa que formarão a radiação de fundo *background*. LASMAT, (2018).

Assim, a espectroscopia AUGER fornece informações da amostra na profundidade de aproximadamente 1nm em média, independente do volume de interação. Já a espectroscopia de raios-X fornece informações de 1 µm ou mais de profundidade.

3.5 XPS (ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS-X)

Existem várias técnicas de análise de superfícies que empregam a interação de fótons, elétrons, íons ou átomos com as superfícies de materiais. A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (*X-ray photoelectron spectroscopy*) é uma das técnicas analíticas mais usadas na caracterização de superfícies, sendo empregada na análise de vários tipos de amostras. O XPS pode analisar metais, polímeros, cerâmicas, compósitos e semicondutores; na forma de lâminas, fibras, pós, partículas ou filmes (NASCENTE, 2010).

Os fundamentos da técnica de XPS estão relacionados ao desenvolvimento da teoria da dualidade partícula-onda e possuem sua origem nas investigações do efeito fotoelétrico. O efeito fotoelétrico é um fenômeno no qual elétrons são emitidos da matéria (metálica ou não metálica, líquida ou gasosa) após a interação com a radiação eletromagnética que podem ser raios X, luz visível ou outra (MENDES, 2011). Na espectroscopia de fotoelétrons, uma fonte de radiação eletromagnética é usada para ejetar os elétrons da amostra. Dois tipos de fontes convencionais de fótons são usados: uma lâmpada de descarga de hélio, que produz radiação ultravioleta ($h\nu = 21,2$ e $40,8$ eV, para He I e He II, respectivamente), dando origem à espectroscopia de fotoelétrons excitados por ultravioleta (*ultraviolet photoelectron spectroscopy* – UPS), e raios X mole ($h\nu = 1253,6$ e $1486,6$ eV para as linhas de $K\alpha$ do magnésio e do alumínio), usados no XPS. Para a análise de superfícies, XPS é muito mais importante que o UPS, pois é mais específico para os elétrons de valência (NASCENTE, 2010).

Quando uma superfície é irradiada com raios X de energia $h\nu$, os fotoelétrons são emitidos através da energia cinética. Para que ocorra a foto emissão, a energia do elétron que será ejetado do sólido deve ser maior que a barreira de potencial da

superfície, que é obtida pela função trabalho φ (RODRIGUES, 2014), mostrada na equação 23.

Equação de função trabalho φ :

$$E_k = h\nu - |E_B| - \varphi \quad (23)$$

Onde: E_k é a energia cinética do fotoelétron emitido, h é a constante de Planck, ν é a frequência de energia radiante, $h\nu$ é a energia do fóton incidente, E_B é a energia de ligação do fotoelétron com respeito ao nível de Fermi da amostra e φ é a função trabalho do espectrômetro. Como os níveis de energia são quantizados, os fotoelétrons possuem uma distribuição de energia cinética que consiste em picos discretos, associados às camadas eletrônicas do átomo fotoionizado. A identificação dos elementos presentes na superfície é feita diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos dos fotoelétrons. A intensidade (área integrada do pico fotoelétrico) é proporcional ao número de átomos no volume detectado, permitindo, assim, obter informações sobre a composição da superfície (NASCENTE, 1998).

Para a identificação dos picos é utilizada a notação espectroscópica dos níveis eletrônicos. Nesta notação considera-se primeiramente o número quântico principal n , com $n = 1, 2, 3, \dots$, para a camada eletrônica K, L, M, ... Em segundo lugar é identificado o momento angular orbital l através das letras, s, p, d, ..., para $l = 0, 1, 2, \dots$, respectivamente. Em terceiro lugar, é identificado o momento angular total do elétron j , onde $j = l + s$, sendo l o momento angular orbital e s o momento de spin do elétron (RODRIGUES, 2011).

A posição exata de um pico fotoelétrico indica o estado químico do átomo emissor. As energias de ligação dos níveis dos átomos são suficientemente afetadas pelo seu ambiente químico (ou seja, estado de oxidação, sítios da rede, estrutura molecular, etc.) que provocam um deslocamento de 0,1 a 10 eV nas energias dos fotoelétrons. Estes 50 deslocamentos químicos se devem às variações na blindagem eletrostática sofridas pelos elétrons quando os elétrons de valência do átomo de interesse são atraídos ou repelidos.

Considerando-se o mesmo elemento em dois estados químicos, a diferença entre as energias de ligação (referentes ao nível de vácuo) é dada pela diferença entre as energias cinéticas. Entretanto, vários efeitos influenciam o deslocamento das energias medidas dos fotoelétrons, tais como: o carregamento nas superfícies

isolantes e a variações na função trabalho, e ainda não há uma única teoria que explique completamente os deslocamentos químicos (FADLEY, 1978), de forma que a interpretação desses deslocamentos é feita comparando-se as energias de ligação do material analisado com os padrões (NASCENTE, 1998).

Os picos fotoelétricos aparecem no espectro sobre um fundo (background) de elétrons secundários e a presença de um buraco após a ionização afeta a distribuição dos elétrons emitidos, levando a deslocamentos, separação dos picos e o surgimento de picos satélites (FADLEY, 1978). Após a fotoionização, há sempre a probabilidade finita de que o íon resultante permaneça em um estado excitado, poucos elétrons-volts acima do estado fundamental. O fotoelétron resultante sofre perda em energia cinética, que corresponde a diferença de energia entre o estado fundamental e o excitado, causando o surgimento no espectro de uma linha satélite a uma energia de ligação pouco maior que aquela do pico principal (FADLEY, 1978).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo foi desenvolvido com base em vários procedimentos experimentais, conforme detalhado a seguir, a fim de analisar o efeito de três pontos de orvalho diferentes na oxidação seletiva de um aço TRIP - HCT780T (ligado ao Al), que ocorre durante o processo de recozimento contínuo. Estes experimentos foram realizados em laboratório, simulando condições de um recozimento industrial, sendo que para todas as amostras foi mantido os parâmetros do ciclo de recozimento (tempo e temperatura) e variando apenas os pontos de orvalho da atmosfera do forno.

4.1 MATERIAL UTILIZADO

O material estudado neste trabalho foi um aço TRIP - HCT780T (ligado ao Al), o qual foi produzido em escala industrial (etapas de aciaria e laminação a quente, na planta da ArcelorMittal Tubarão; e a etapa de laminação a frio na planta da ArcelorMittal Vega).

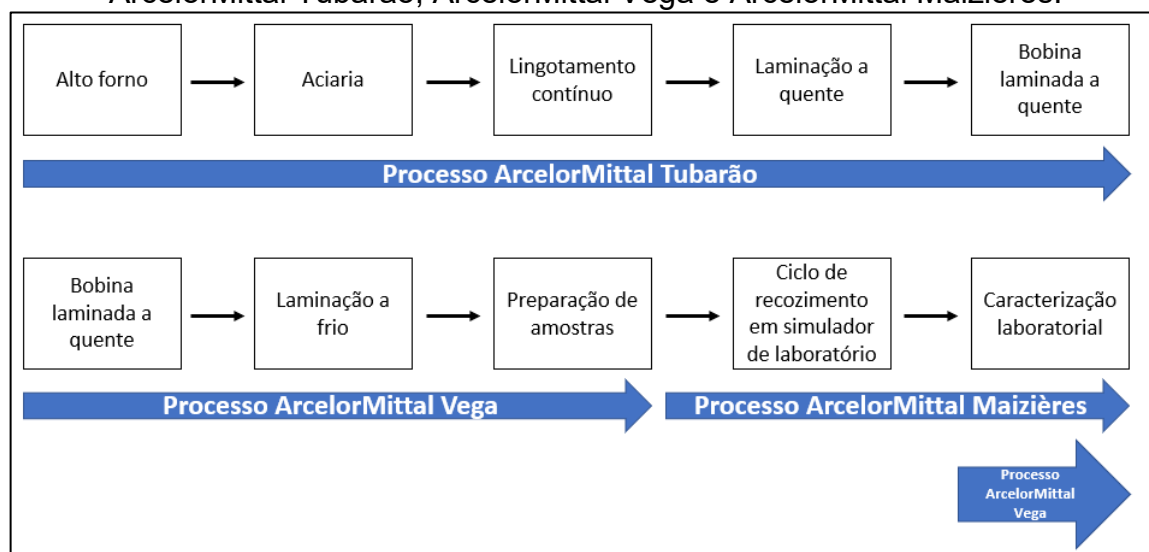
A bobina foi laminada a quente até a espessura de 3,3 mm, e posteriormente sofreu uma redução de aproximadamente 55% no processo de laminação a frio, resultando em uma bobina, sem recozimento (Full Hard), de 1,5 mm de espessura.

Posteriormente, a partir da bobina laminada a frio, foram retiradas amostras para realização dos ciclos de recozimento em um simulador de laboratório localizado no Centro de Pesquisa da ArcelorMittal localizado em Maizières (França).

As etapas realizadas na ArcelorMittal Tubarão (*Upstream*) e ArcelorMittal Vega (*Downstream*) e ArcelorMittal Maizières (R&D) são mostradas de forma esquemática na Figura 26.

O aço TRIP estudado possui adição dos elementos de liga Al e Mn, conforme discutido nos capítulos anteriores. As concentrações dos elementos de liga utilizadas foram função das propriedades mecânicas finais desejadas para este material. A composição química do aço estudado (HCT780T) analisada por espectroscopia de emissão ótica é mostrada na Tabela 10.

Figura 26 - Fluxo de Produção do aço HCT780T (ligado ao Al), nas plantas da ArcelorMittal Tubarão, ArcelorMittal Vega e ArcelorMittal Maizières.



Fonte: O autor.

Tabela 10 - Composição química analisada por espectroscopia de emissão ótica das chapas de aço HCT780T utilizadas no estudo (% em peso).

Aço	C (%)	Si (%)	Mn (%)	Al (%)	S (%)	P (%)	Cu (%)
HCT780T	0,20	0,27	1,9	1,45	0,002	0,015	0,02

Fonte: O autor.

4.2 TRATAMENTO TÉRMICO

As amostras retiradas das bobinas laminadas a frio para simulação laboratorial do tratamento térmico de recozimento tinham 100 x 300 x 1,5 mm, (Figura 27), cada uma delas, no sentido da laminação a frio, ou seja, sentido longitudinal.

O ciclo de tratamento térmico utilizado nas amostras do estudo é uma réplica das temperaturas e tempos utilizados no processo produtivo da linha de galvanização contínua #1 da ArcelorMittal Vega (cujo ciclo é apresentado pela Figura 28).

Para realização do tratamento térmico, foi utilizado um simulador de laboratório RHESCA da IWATANI (Figura 29), variou-se o ponto de orvalho em três diferentes valores, sendo eles: -40°C, -20°C e -5°C, nas regiões de aquecimento e encharque para avaliar o seu efeito na oxidação seletiva do aço. Todos os parâmetros operacionais, como fluxos de gás, ponto de orvalho (PO), taxas de aquecimento/resfriamento, temperatura, condução da amostra, limpeza, são

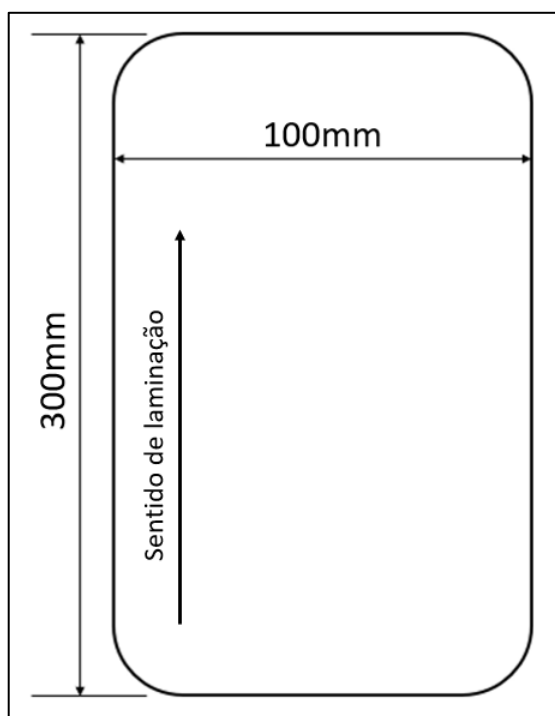
programados e monitorados através de um software fornecido pela empresa construtora do equipamento.

O ciclo térmico mostrado na Figura 28 foi utilizado em todas as amostras, variando apenas os valores do ponto de orvalho. A temperatura de recozimento foi monitorada por meio de um termopar acoplado ao equipamento RHESCA.

O ciclo térmico incluiu as seguintes etapas:

- Aquecimento a uma taxa de $2,2\text{ }^{\circ}\text{C/s}$, até atingir a temperatura de 830°C .
- Permanência (encharque) na temperatura de 830°C por 120s.
- Resfriamento até a temperatura de 460°C com uma taxa de $21,6^{\circ}\text{C/s}$.
- Manutenção na temperatura de 460°C por 64s (equalização).
- Resfriamento à temperatura ambiente com uma taxa de $8,5\text{ }^{\circ}\text{C/s}$.

Figura 27 - Dimensão das amostras submetidas ao ciclo de tratamento térmico em um simulador de laboratório.



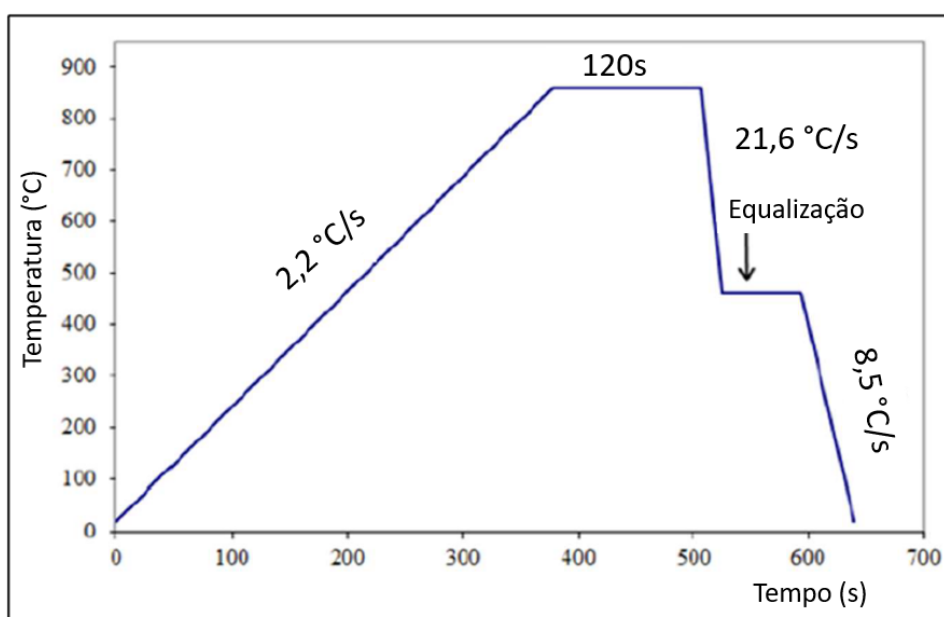
Fonte: O autor.

Nas três primeiras etapas (1° etapa: aquecimento até 830°C ; 2° etapa: permanência na temperatura de 830°C ; 3° etapa: resfriamento até a temperatura de equalização de 460°C), utilizou-se uma atmosfera de $\text{N}_2 + 3\% \text{ vol. } \% \text{ de H}_2$ para os três diferentes pontos de orvalho do estudo (-40 , -20 e -5°C).

Durante o resfriamento, até a temperatura ambiente, a atmosfera de gás de proteção foi alterada para $N_2 + 12 \text{ vol. } \% \text{ de } H_2$ com ponto de orvalho de -40°C , para todos os experimentos realizados (por ser uma etapa do ciclo de tratamento térmico que não é afetada pela formação de oxidação seletiva).

O ponto de orvalho foi controlado pela pulverização de vapor d'água (potável, PH entre 6,0 e 9,5), e seu valor monitorado continuamente com um higrômetro capacitivo (VAISALA DMT 347). O sensor de umidade foi posicionado na entrada do tubo de quartzo do simulador. É importante mencionar também que antes de cada experimento de recozimento, a mistura gasosa sofreu purga por 10 minutos para garantir a estabilização do ponto de orvalho visado no forno.

Figura 28 - Ciclo de tratamento térmico de recozimento utilizados nas amostras de aço TRIP.



Fonte: O autor.

Figura 29 - Simulador de tratamento térmico de galvanização RHESCA.



Fonte: ArcelorMittal R&D, 2019.

4.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

A Tabela 11 mostra as análises realizadas na caracterização das amostras obtidas com os diferentes pontos de orvalho. Nas subseções a seguir, são apresentados os procedimentos experimentais utilizados e suas principais características.

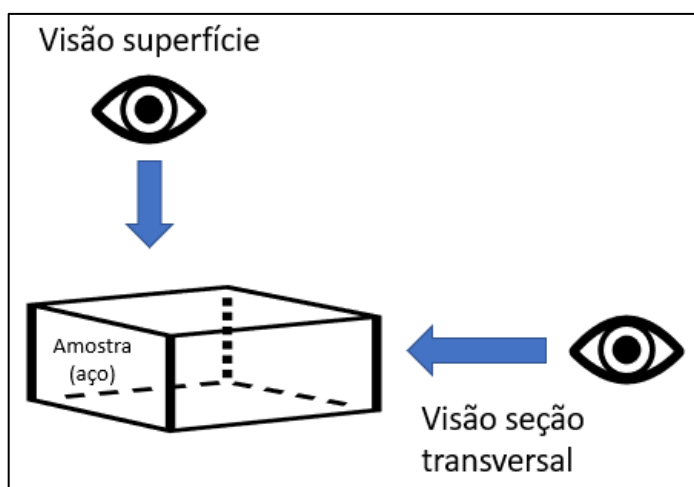
Tabela 11 - Análises utilizadas para caracterização no presente trabalho.

Técnicas de caracterização						
PO (°C)	Microscópio Óptico (seção transversal)	FEG (seção transversal)	FEG (superfície)	AUGER (superfície)	GDOES (superfície)	XPS (superfície)
-40		X	X	X	X	X
-20	X	X	X	X	X	X
-5		X	X		X	X

Fonte: O autor.

A análise de seção transversal via FEG foi utilizada em dois ensaios. Uma para identificação da microestrutura e quantificação das fases. E outra para analisar os óxidos presentes nas amostras, em relação a suas morfologias e profundidade. No ensaio de superfície foi avaliado a presença de óxidos no topo da amostra. A Figura 30 mostra as posições de análise da amostra em relação ao ensaio da seção transversal e superfície.

Figura 30 - Análise de seção transversal e superfície.



Fonte: O autor.

4.3.1 Microestrutura do Aço

As análises microestruturais foram realizadas utilizando um microscópio óptico da marca Zeiss (Imager. A1m), e FEG da marca JEOL (JSM-IT700HR).

A análise microestrutural foi realizada somente na amostra com ponto de orvalho igual a -20°C , devido ao ciclo de tratamento térmico (tempo e temperatura) ser igual para todos os experimentos, havendo somente a variação de ponto de orvalho. Este fato faz com que as microestruturas do material não tenham variações significativas.

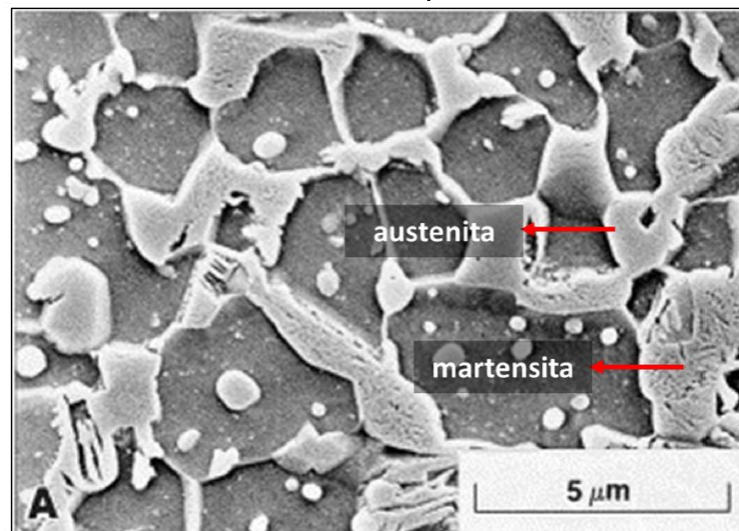
A preparação metalográfica envolveu embutimento a quente da amostra na seção transversal, lixamento (na sequência 100, 320, 800 e 1200 mesh) e, posterior polimento com pasta de diamante de $1,5\mu\text{m}$ e $\frac{1}{4}\mu\text{m}$.

Para microscopia óptica utilizou-se o reagente Klemm (solução de 330g de tiosulfato de sódio em 100 ml de água destilada aquecida (aproximadamente 40°C);

mais 2g de metabissulfito de potássio). O reagente tem que ser utilizado imediatamente após a sua preparação. Com esse reagente a ferrita apresenta coloração azulada, a martensita escurecida e a austenita branca VANDER VOORT, (1984).

Na análise do aço TRIP utilizando o FEG, para diferenciar a austenita retida da martensita, foi realizado um tratamento térmico de revenido a uma temperatura de 200°C por um período de 2 horas. Nesse caso a martensita se distingue da austenita retida pela precipitação de carbonetos devido ao seu revenimento, com isso, a martensita apresenta uma “textura rugosa” (GIRAULT, 1998). A Figura 31 mostra a diferenciação obtida após tratamento térmico de revenido.

Figura 31 - Diferença entre austenita e martensita no aço TRIP780 por FEG, após o revenido a 200°C e ataque com Nital 4%.



Fonte: Adaptada de Girault et al., (1998).

Para quantificar as fases presentes na amostra, optou-se pelo método da grade (referência a norma ASTM Internacional, E 562–02), conforme a descrição do procedimento de medição:

- 1) Preparar a amostra de acordo com o procedimento de análise metalográfica (lixamento, polimento e ataque com a solução Nital 4%);
- 2) Metalografia via FEG (ampliação de 2500x);
- 3) Abrir a imagem no software de análise de imagens do microscópio (AxioVision Rel. 4.6);

- 4) Colocar a grade sobre a imagem, 48 x 32 = 1536 pontos conforme mostra a Figura 32 (marcações em branco é o centro da fase e em verde é o contorno);
- 5) Contar na grade o número de pontos que interceptam as fases;
- 6) Cálculo do percentual das fases (equação 23):

$$Fase (\%) = \left(\frac{x + \frac{Z}{2}}{Y} \right) \times 100$$

23

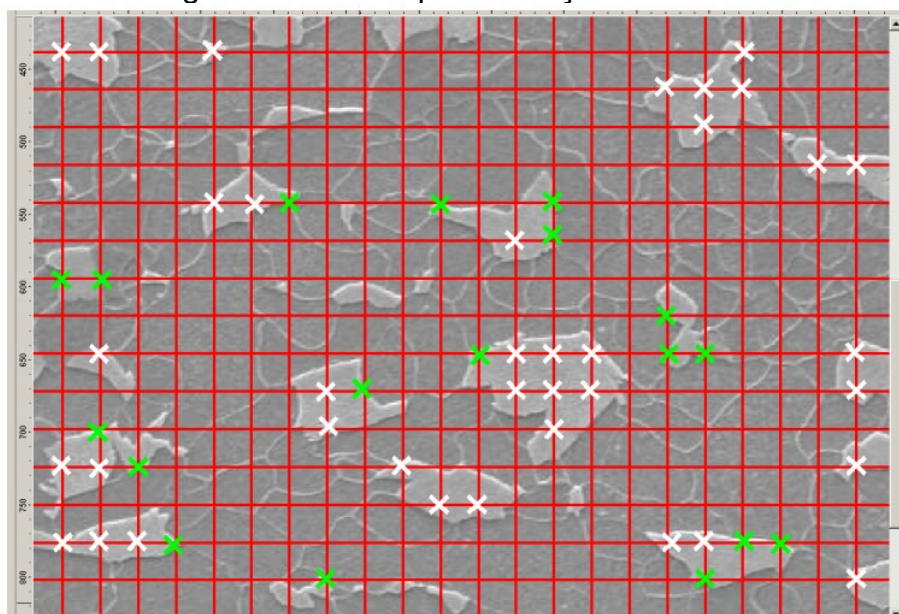
Onde:

x = contagem das marcações no centro da fase

Z = contagem das marcações no contorno da fase

Y = total de interseções

Figura 32 - Grade para medição das fases.



Fonte: O autor.

4.3.2 Análise da oxidação seletiva através da seção transversal do aço

A análise da oxidação seletiva na seção transversal do material foi iniciada com deposição de uma camada de níquel com uma espessura de cerca de 300 nm por PVD (deposição física de vapor) usando dispositivo Emitech K575X, para proteger os óxidos nos próximos passos da preparação da seção transversal.

Na sequência, as amostras foram polidas por feixe de íons de argônio em um dispositivo Cross Polisher JEOL SM-09010, utilizando uma tensão de aceleração de 6kV durante 5h.

As amostras (polidas, e sem ataque químico) foram caracterizadas em um microscópio eletrônico de varredura (FEG, JEOL JSM-IT700HR) equipado com um detector de elétrons retroespalhados, a uma tensão de aceleração de 10kV e distância de trabalho de 8,5 mm.

Essa análise foi realizada em uma amostra representativa de cada ponto de orvalho utilizado no experimento (-5°C, -20°C e -40°C).

4.3.3 Análise da oxidação seletiva através da superfície do aço

Para a observação da formação de oxidação seletiva na superfície das amostras foram realizados uma série de ensaios que se complementam. Esses ensaios são descritos a seguir.

Para todas as análises as amostras foram preparadas da mesma maneira (através de limpeza por ultrassom em um banho de acetona e posterior secagem com nitrogênio).

FEG: Utilizado o microscópio eletrônico de varredura (FEG, JEOL JSM-IT700HR) equipado com um detector de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS, modelo Oxford ULTIM MAX 65). Para obtenção das imagens foi selecionado o modo de elétron secundário, utilizando uma tensão de aceleração de 10kV, e distância de trabalho entre 10 e 15 mm. Para o mapeamento de raios X, foi usado o modo elétrons retroespalhados, tensão de aceleração de 5kV e tempo de captura de 2 horas, para análise dos elementos presentes na oxidação seletiva na superfície das amostras.

A análise foi realizada em regiões de uma amostra representativa de cada ponto de orvalho utilizado no experimento (-5°C, -20°C e -40°C).

GDOES: Perfis de profundidade elementar de elementos químicos foram obtidos por meio de Espectroscopia de Emissão Óptica de Descarga Glow (GDOES), modelo GD PROFILER2 da Horiba Jobin Yvon.

As medições foram realizadas no modo de radiofrequência (RF) com potência de 30 W a uma pressão de 650 Pa durante 300 segundos, utilizando ânodo que delimita a área de análise em diâmetro de 4 mm.

A análise foi realizada em regiões de uma amostra representativa de cada ponto de orvalho utilizado no experimento (-5°C, -20°C e -40°C).

XPS: A análise por XPS foi realizada em uma amostra representativa de cada ponto de orvalho estudado (-5°C, -20°C e -40°C). Utilizando o equipamento THERMO K-alpha+ com fonte monocromática Al K α e os parâmetros: ângulo de detecção = 90°, profundidade de análise menor de 10 nm, área do medidor = 400 μm^2 , com todos os elementos podendo ser detectados (exceto H e He), a análise foi realizada em caráter quantitativo para determinação das ligações químicas presentes em cada amostra.

Espectroscopia por elétron **AUGER:** Os ensaios foram realizados em um equipamento JEOL JAMP 9050F, e os resultados interpretados utilizando o banco de dados da biblioteca do software JEOL JAMP9500F, para análise em uma amostra representativa dos pontos de orvalho de -20°C e -40°C (a amostra com PO de -5°C não foi utilizada devido a sua semelhança com a amostra de PO -20°C).

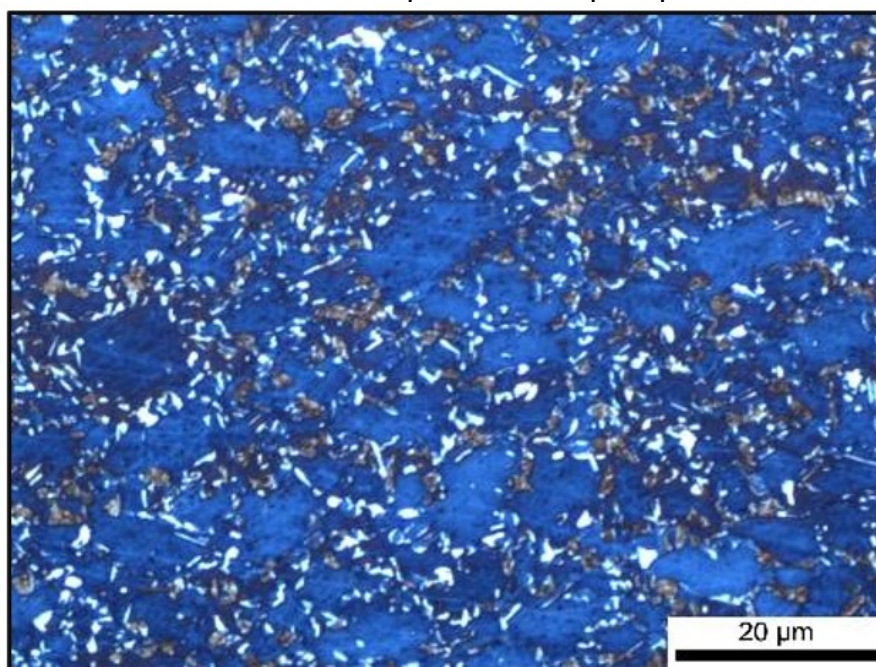
Importante ressaltar que antes das amostras serem analisadas pelas técnicas mencionadas, elas ficaram guardadas em dessecador de laboratório, com controle de temperatura e umidade, preservando as características das amostras após o recozimento.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 MICROESTRUTURA VIA MICROSCÓPIO ÓPTICO E FEG

As Figuras 33 e 34 mostram as fases presentes na amostra selecionada para caracterização (PO = -20°C). Observa-se através da análise realizada por microscopia óptica (Figura 33) a presença das fases ferrita na coloração azulada, martensita escurecida com coloração próxima a cor marrom/preto, e austenita com coloração clara, típicas do aço HCT780T recozido.

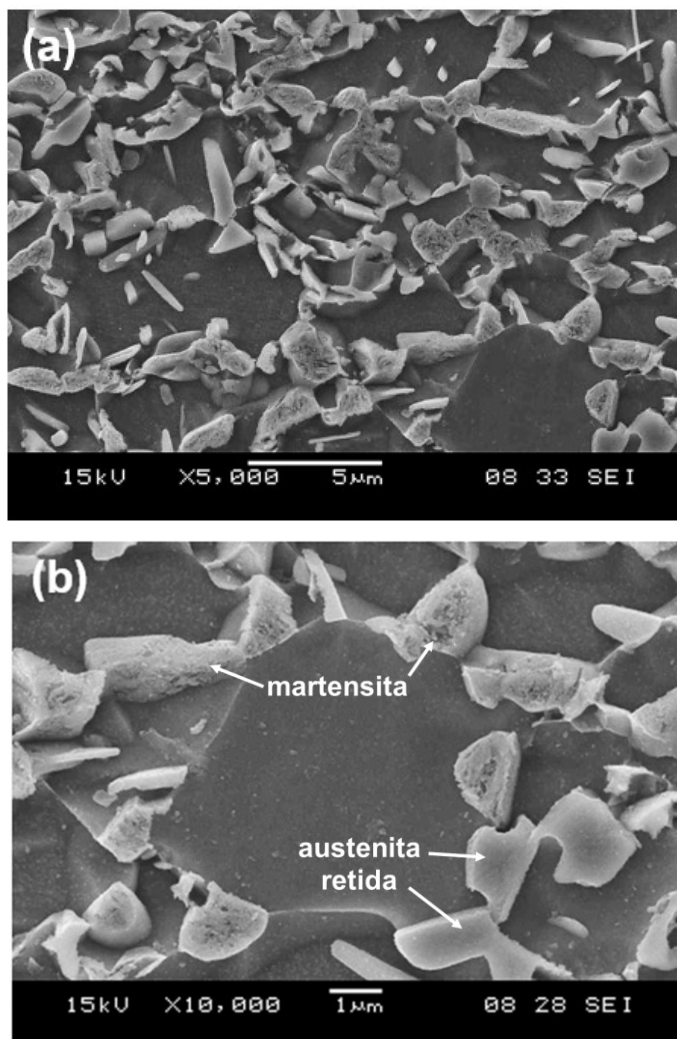
Figura 33 - Microestrutura típica do aço TRIP780 recozido. No caso, amostra com PO -20°C obtida por microscopia óptica.



Fonte: O autor.

A Figura 34 (a) mostra a microestrutura observada por FEG. Nota-se (b) a martensita com aspecto rugoso e a austenita retida com aspecto liso e contínuo.

Figura 34 - Microestrutura da amostra do aço TRIP780 recozida com PO -20°C observada por FEG (a) e micrografia com maior ampliação (b).



Fonte: O autor.

A Tabela 12 mostra a porcentagem de fases na amostra do aço HCT780T recozida com PO -20°C. As porcentagens de fases, morfologia, tipo e tamanho dos microconstituintes presentes estão adequados ao aço HCT780T recozido, para alcançar as propriedades mecânicas especificadas pela norma (resistência mecânica aliada a ductilidade do material).

Tabela 12 - Quantificação de fases do aço HCT780T.

Fase	Ferrita (%)	Martensita (%)	Austenita (%)	Outros (%) ¹
Média (%)	76	9	13	2
Desvio padrão	0,76	0,85	0,90	0,09

(1) Bainita, carbonetos e perlita

Fonte: O autor.

5.2 OXIDAÇÃO SELETIVA

5.2.1 Caracterização superficial da oxidação seletiva

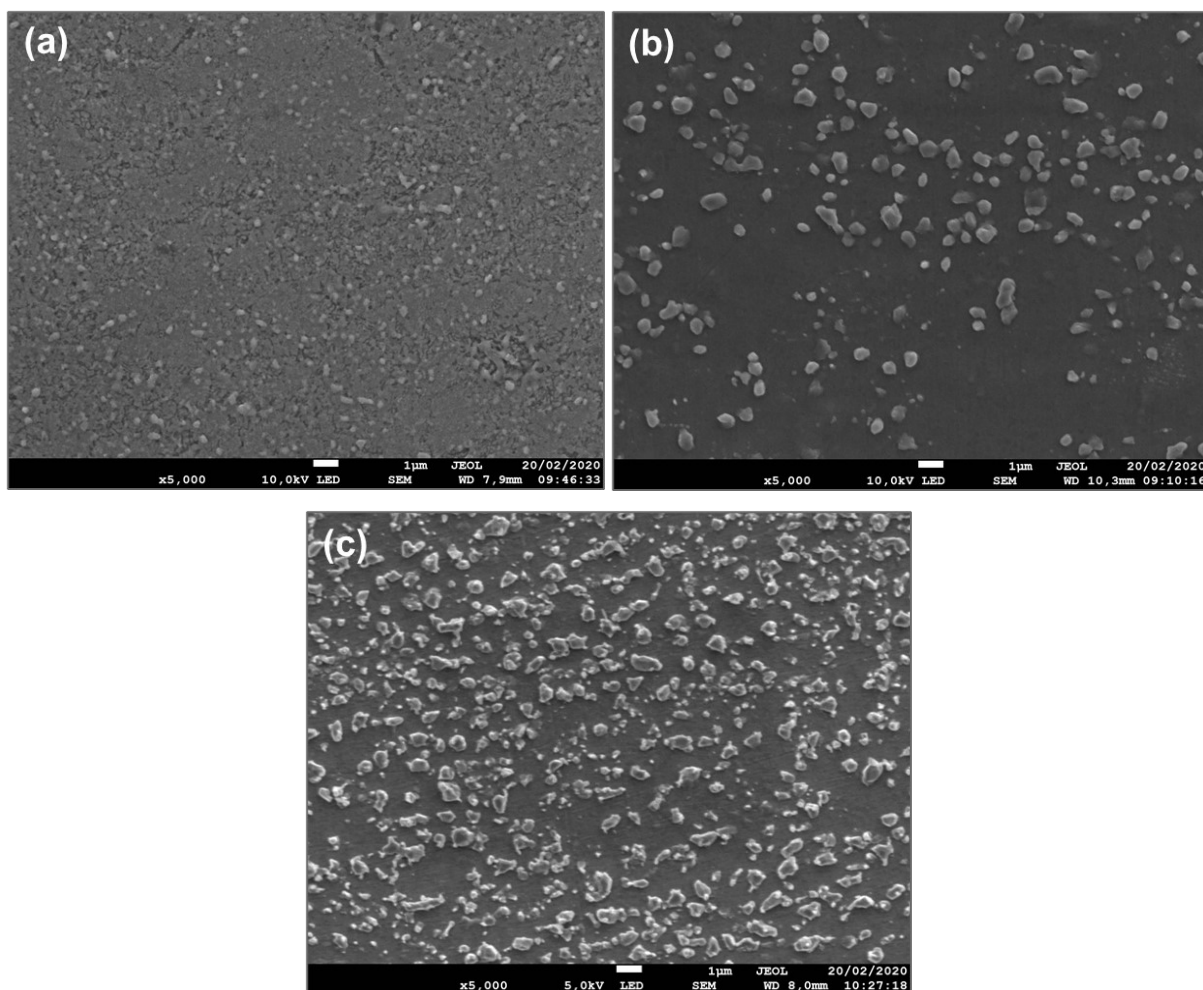
A Figura 35 mostra as microestruturas das superfícies das amostras do aço, após ciclo de tratamento térmico com diferentes POs, (-40, -20 e -5 ° C), obtidas por FEG. É possível observar que a amostra recozida com baixo PO (-40 °C) tem uma morfologia relativamente lisa, cobrindo quase a totalidade da superfície do aço.

Para os valores de PO mais elevados (-20°C e -5°C), observou-se uma alteração na superfície do aço, onde o óxido formado deixou de ser predominantemente um filme que recobria grande parte dessa superfície, começando a ser observadas partículas de morfologia esférica a facetadas, com tamanho variável. Sendo que, quanto mais elevado o valor de PO, maior a presença dessas partículas na superfície do aço. A Tabela 13 mostra a quantificação das partículas por área e o tamanho médio delas.

Para complementar a avaliação da superfície, as amostras com PO de -40°C e -20°C foram analisadas por AUGER (a amostra com PO de -5°C não foi utilizada devido a sua semelhança com a amostra de PO -20°C, em relação a presença das partículas facetadas).

Para o PO de -40°C, os espectros foram obtidos em pontos aleatórios na superfície da amostra, devido a morfologia da superfície ser contínua. A Figura 36 (a) mostra a superfície da amostra em menor ampliação. E a Figura 36 (b) mostra a superfície em maior ampliação, sendo possível observar regiões com a presença dos seguintes elementos: ponto rosa = O e Mn; ponto vermelho = O, Mn, Fe e Al; ponto amarelo = O, Mn, Al e Si; ponto verde = O, Mn e Al; ponto azul = todos os elementos juntos (O, Mn, Fe, Al e Si). Os espectros obtidos de cada ponto descrito se encontram na Figura 36, abaixo das microestruturas.

Figura 35 - Óxidos formados na superfície das amostras após recozimento com diferentes pontos de orvalho, observados por FEG. (a) PO = - 40°C (b) PO = - 20°C e (c) PO = -5°C.



Fonte: O Autor.

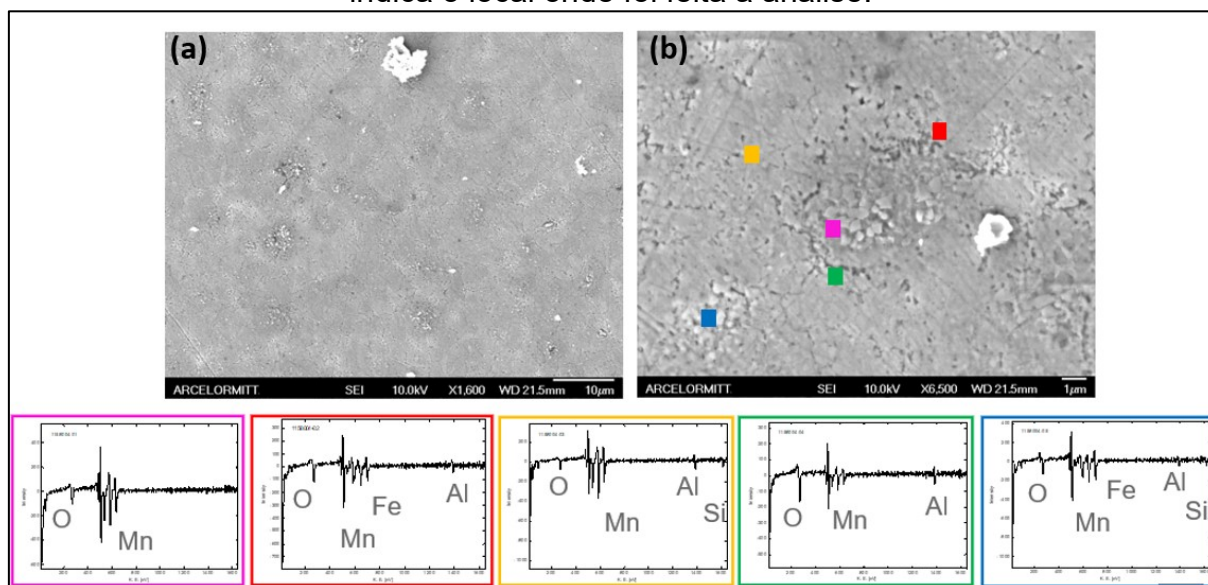
Tabela 13 - Quantificação e medição das partículas na superfície das amostras.

PO	Número de partículas na área da imagem (360µm ²)	Tamanho (µm) média
-40°C	-	-
-20°C	198	0,60
-5°C	362	0,45

Fonte: O autor.

Notou-se que o elemento Fe para PO = -40°C foi pouco detectado de maneira isolada, o que sugere sua baixa disponibilidade na superfície da amostra.

Figura 36 - (a) e (b) Microestrutura da amostra recozida com DP -40°C indicando os pontos analisados por AUGER e os espectros obtidos. A cor que envolve o espectro indica o local onde foi feita a análise.



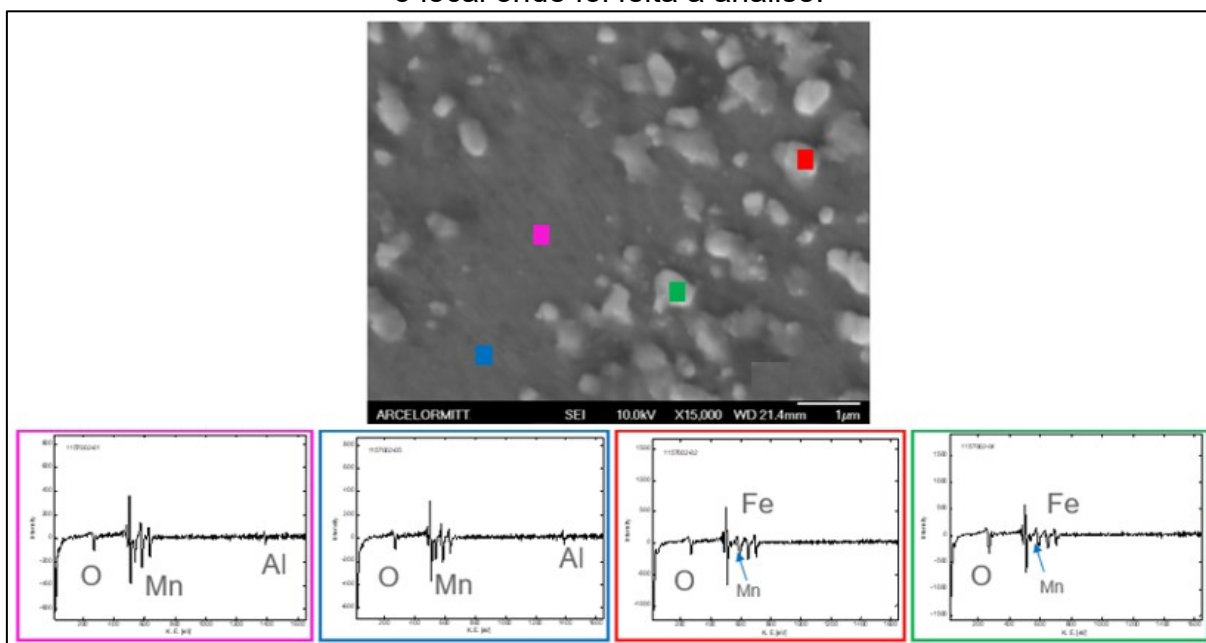
Fonte: Autor e equipe ArcelorMittal R&D Mézières, (2021).

A Figura 37 mostra a microestrutura da superfície da amostra PO -20°C e indica o local onde foram realizadas as análises AUGER nas partículas facetadas. Nota-se que os pontos sinalizados na cor rosa e azul, na região lisa da superfície da amostra, apresentaram os elementos O, Mn e Al. E os pontos na cor vermelho e verde, na região das partículas facetadas, apresentaram os elementos O, Mn e Fe.

Conforme as análises, a detecção realizada pontualmente nas partículas facetadas e de coloração clara na amostra PO -20°C, indicam a formação de nódulos de Fe, sugerindo a ocorrência de oxidação interna como observado por Bellhouse e McDermid (2011).

Pode-se supor que a medida que o PO aumenta (-20 e -5°C), maior é a quantidade de partículas compostas por Fe livre na superfície do aço. Este fato pode ser correlacionado com uma melhora da condição superficial do aço para obtenção do revestimento na galvanização a quente, estando o Fe disponível para a formação da camada intermetálica que aumenta a aderência do zinco na superfície do aço.

Figura 37 - Microestrutura da amostra recozida com DP -20°C indicando os pontos analisados por AUGER e os espectros obtidos. A cor que envolve o espectro indica o local onde foi feita a análise.



Fonte: Autor e equipe ArcelorMittal R&D Mézières, (2021).

5.2.1.1 Distribuição dos elementos de liga em função da distância da superfície obtida por GDOES

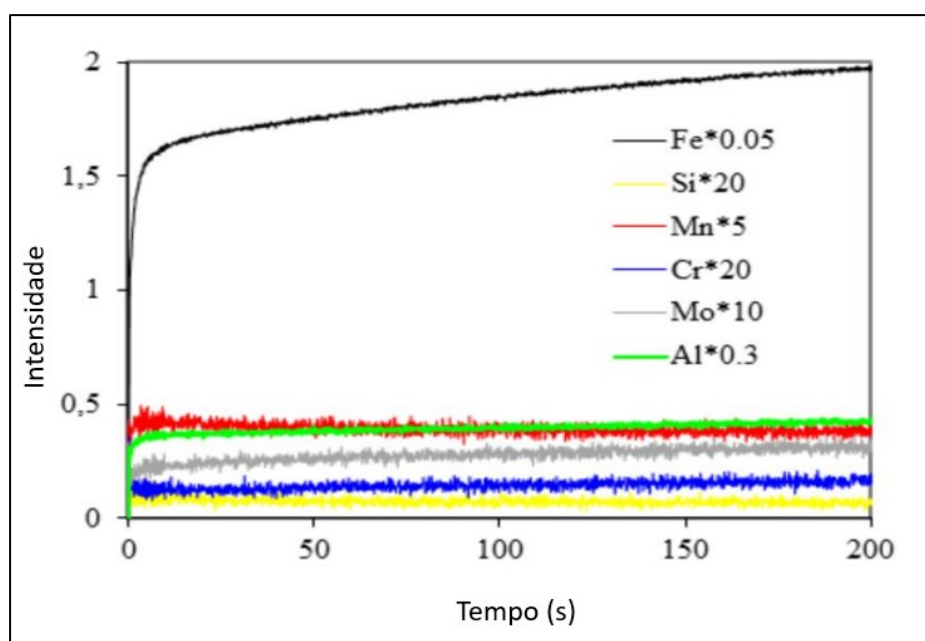
As figuras 38 a 45 apresentam o efeito do PO na distribuição dos elementos Al, Mn e Si em função da distância da superfície (tempo de análise), obtidos por GDOES. Além desses elementos principais, foram evidenciadas associações deles com outros elementos (como N e Cr), o que se supõe a afinidade e energia para formação de óxido(s) e/ou compostos entre eles.

A análise por GDOES não permite avaliar o composto formado, ela apresenta somente a avaliação (intensidade) isolada de cada elemento. Portanto, as análises sobre os compostos formados, a partir dos resultados de GDOES, são apenas suposições baseadas no diagrama de Ellingham e nos óxidos observados na literatura em condições similares de experimento.

As figuras desse subcapítulo apresentam um ajuste dos valores de intensidades dos elementos analisados, através da multiplicação (apresentada pelo símbolo *) do valor detectado pelo ensaio por um número (fator de ajuste) para melhor apresentação e interpretação visual. O fator de multiplicação está descrito nas legendas dos ensaios.

Com intuito de evidenciar que a oxidação seletiva dos elementos de liga não ocorreu antes do ciclo de recozimento foi realizada uma análise, por GDOES, em uma amostra de material laminado a frio. A Figura 38 mostra essa análise. Ela indica que a composição química é constante da superfície do aço (tempo de erosão = 0) em direção ao centro da espessura das amostras (tempo de erosão > 0), não apresentando picos dos elementos de liga com relação a uma possível oxidação seletiva. Esta é uma informação relevante para a avaliação do comportamento da oxidação seletiva nas demais amostras após ciclo de recozimento com diferentes PO.

Figura 38 - Distribuição dos elementos químicos (Fe, Si, Mn, Cr, Mo e Al) em função da distância da superfície na amostra do material laminado a frio, obtida por GDOES



Fonte: O autor.

5.2.1.1.1 Distribuição do Al

A Figura 39 apresenta a distribuição do Al em função da distância da superfície para cada amostra analisada (PO = -40, -20 e -5°C), sendo que quanto maior a intensidade, maior é a concentração do elemento.

Para a amostra de -40°C (linha verde), nota-se quatro picos de concentração de Al. O primeiro e segundo pico sequenciados, logo na subsuperfície. O terceiro pico, e de maior intensidade, se apresenta a aproximadamente 41 segundos de análise (o equivalente a distância de aproximadamente 0,2 a 0,4 μm da superfície). E o quarto

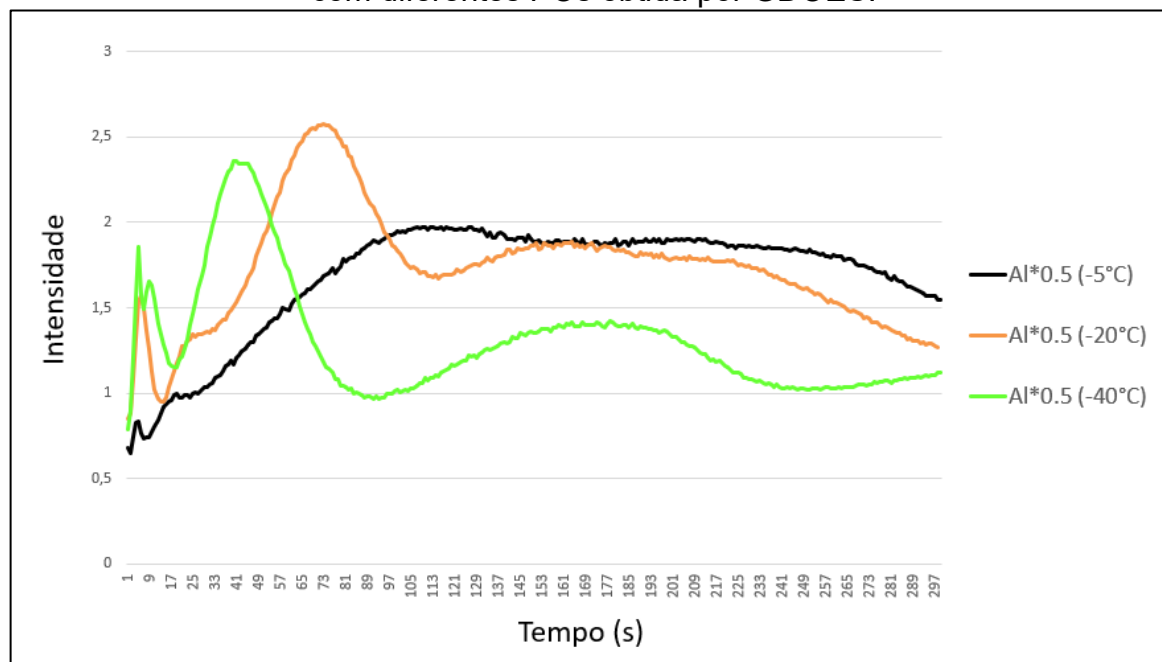
pico, de menor intensidade, foi observado entre os tempos de análise de aproximadamente 105 a 225 segundos (equivalente a distância da superfície de aproximadamente 1,0 a 2,0 μm).

Para a amostra de -20°C (linha laranja), observa-se apenas um pico logo na superfície e de menor intensidade quando comparado a amostra de -40°C . Já o segundo pico observado, está a uma maior distância da superfície (aproximadamente 0,4 a 0,7 μm), e com maior intensidade. O que pode corresponder ao deslocamento da oxidação seletiva de superficial/subsuperficial para o interior da amostra. E o terceiro pico com início de elevação da intensidade em 121 segundos e diminuição a quase 300 segundos (equivalente a distância da superfície de aproximadamente 1,0 a 2,5 μm).

A amostra de -5°C (linha preta), apresenta o primeiro pico logo na subsuperfície (equivalente com a mesma posição das amostras de -40 e -20°C , porém com menor intensidade). O segundo pico com leve incremento de intensidade em 20 segundos de análise (aproximadamente 0,3 μm de distância da superfície). E a partir desse segundo pico, a intensidade do Al vai subindo gradativamente, formando um terceiro pico para um longo tempo de análise. Este pico é de maior intensidade quando comparado com os demais PO nessa profundidade (intensidade máxima do pico entre aproximadamente 0,8 e 1,2 μm de distância da superfície).

Comparando as três curvas da Figura 39 pode-se perceber um sensível deslocamento da oxidação seletiva do Al para o interior da amostra com o aumento do PO.

Figura 39 - Distribuição do Al em função da distância da superfície das amostras com diferentes POs obtida por GDOES.



Fonte: O autor.

Algumas considerações gerais sobre a Figura 39 podem ser realizadas, como descrito a seguir:

- O primeiro pico foi observado em todas as amostras, possivelmente corresponde à primeira zona de oxidação interna das amostras.

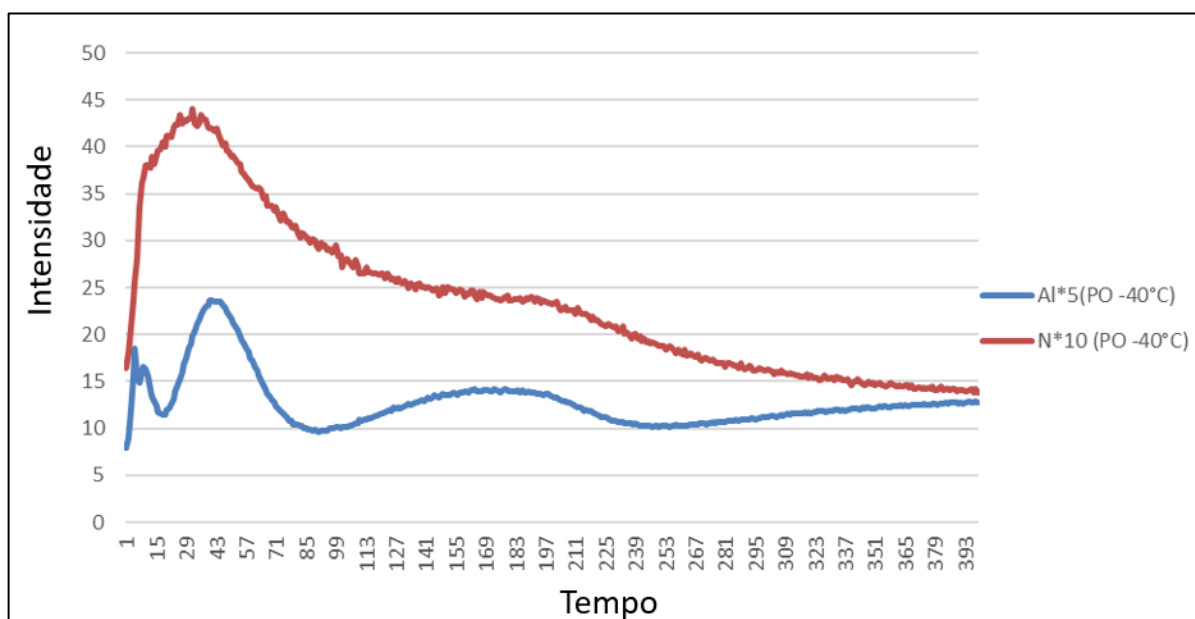
- Para amostra de PO = -40°C, um segundo pico foi observado a uma distância muito pequena do primeiro, o que sugere que a oxidação interna nessa amostra ocorreu em duas etapas muito próximas a superfície.

- Para as três amostras analisadas, os picos mais distantes da superfície podem estar associados não apenas a oxidação interna do Al, mas também a formação de nitretos (Figuras 40, 41 e 42), como também observado por Li et al. (2008) e GONG (2009). Sendo que a amostra com PO -40°C apresentou a intensidade do elemento N mais elevada, que pode estar relacionado à falta de oxigênio nessa zona mais profunda, e à difusão de nitrogênio para o interior do aço.

- Para a amostra de PO = -20°C, o primeiro pico logo abaixo da superfície, como um segundo pico, ainda de maior intensidade quando comparado com o primeiro, podem estar associados ao elemento Cr. Este fato é baseado na observação de uma elevação na intensidade em região próxima nos perfis de GDOES de Cr e Al apresentados na Figura 43.

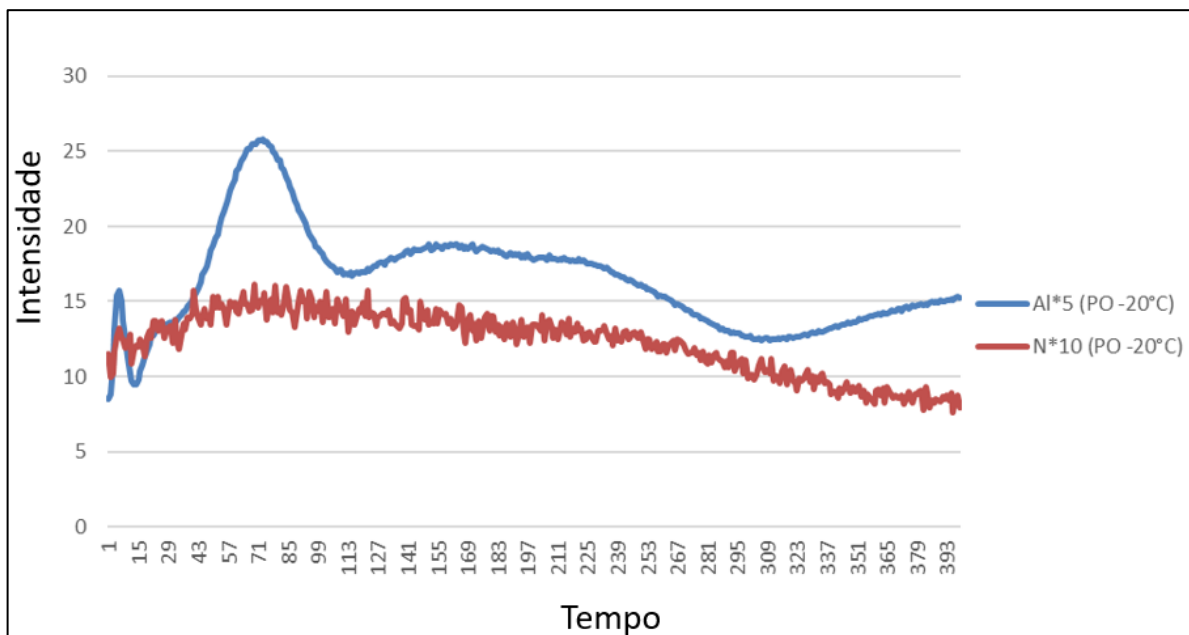
- Para a amostra de PO = -5°C , o primeiro pico logo abaixo da superfície coincide com picos de intensidade significativa também dos elementos Mn e Cr. Logo após essa região as intensidades diminuem e um segundo pico de intensidade do Al para esse PO vem a ocorrer novamente associado com o Cr, como pode ser observado na Figura 44.

Figura 40 - Distribuição dos elementos Al e N em função da distância da superfície da amostra com PO -40°C obtida por GDOES.



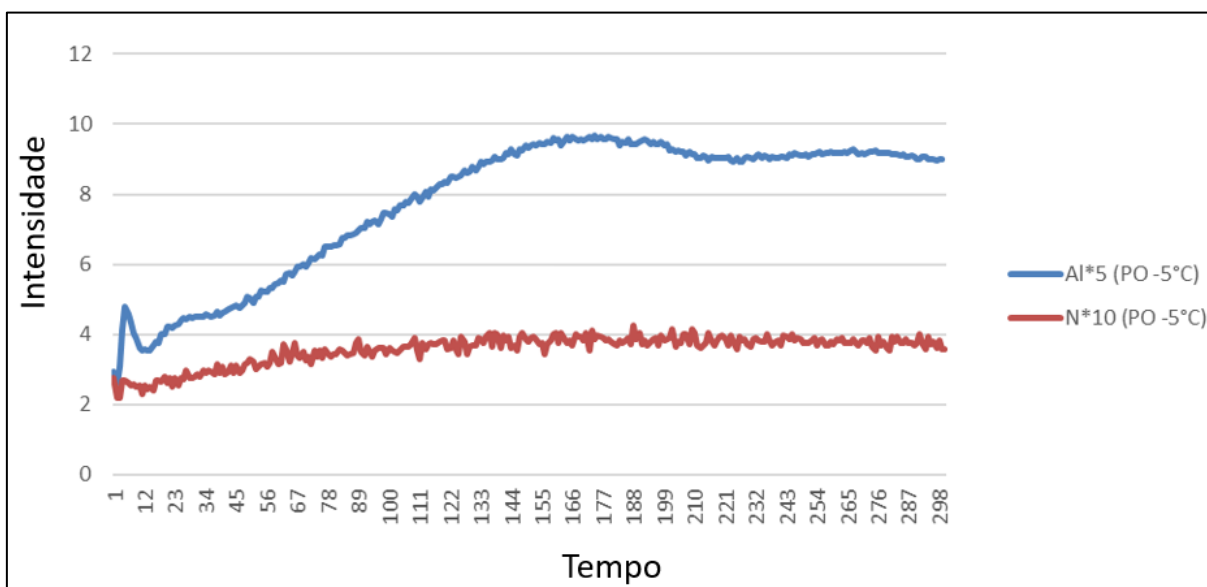
Fonte: O autor.

Figura 41 - Distribuição dos elementos Al e N em função da distância da superfície da amostra com PO -20°C obtida por GDOES.



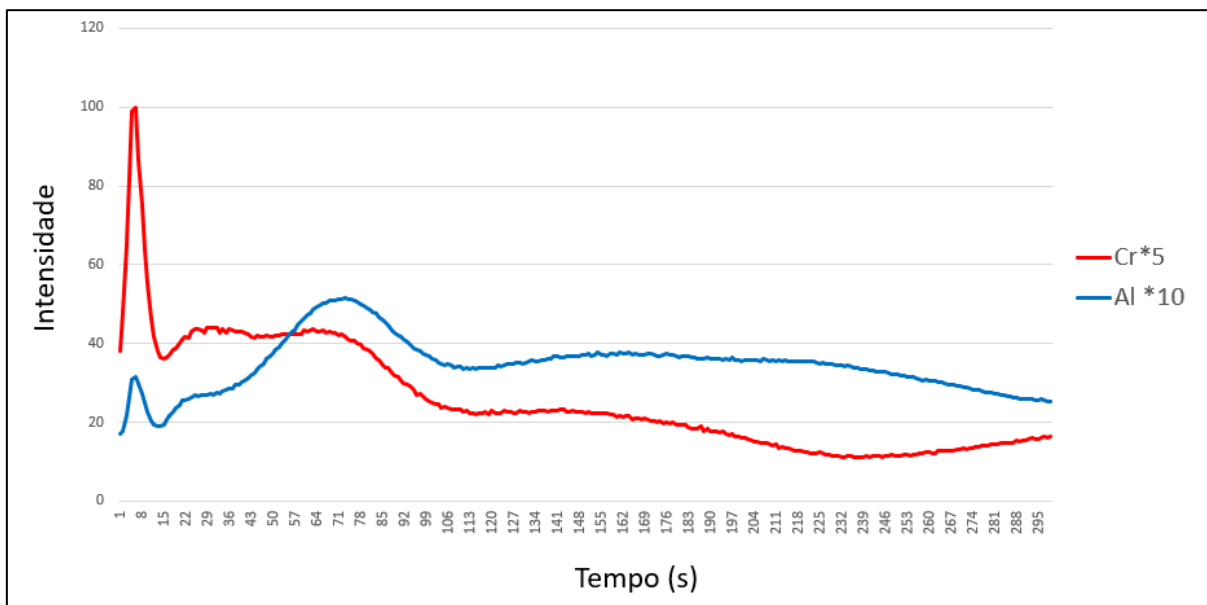
Fonte: O autor.

Figura 42 - Distribuição dos elementos Al e N em função da distância da superfície da amostra com PO -5°C obtida por GDOES.



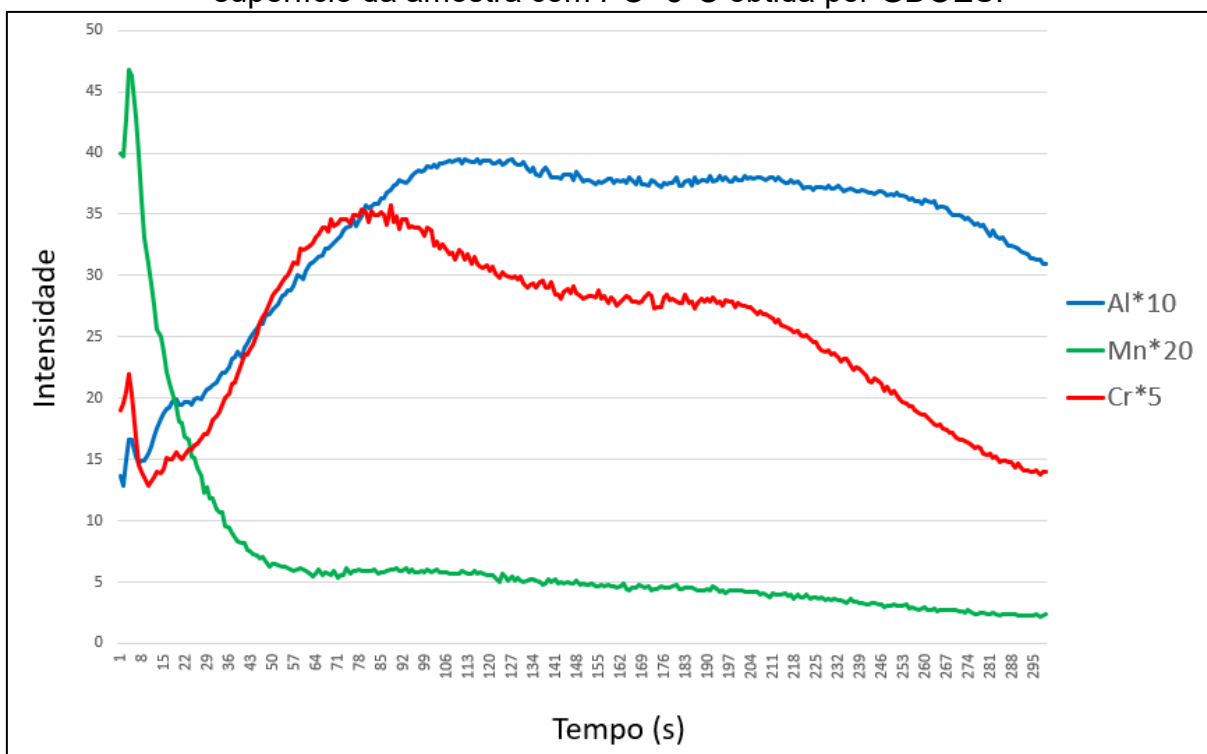
Fonte: O autor.

Figura 43 - Distribuição dos elementos Al e Cr em função da distância da superfície da amostra com PO -20°C obtida por GDOES.



Fonte: O autor.

Figura 44 - Distribuição dos elementos Al, Mn e Cr em função da distância da superfície da amostra com PO -5°C obtida por GDOES.



Fonte: O autor.

5.2.1.1.2 Distribuição do Mn

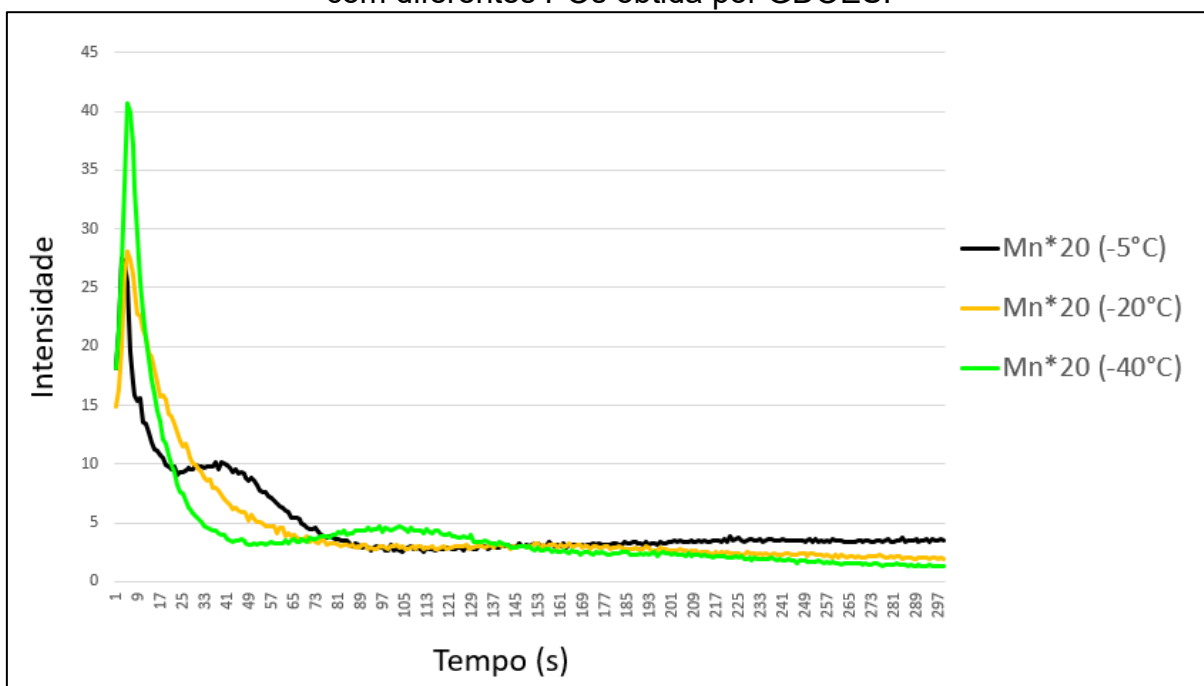
Ao considerar os diferentes PO para comparações (Figura 45), nota-se:

- Para a amostra de PO de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, um pico estreito e de intensidade muito alta é observado na superfície da amostra. Esse pico vai diminuindo de intensidade conforme a análise avança para o interior da amostra. E um segundo pico, com intensidade muito menor ocorre em 90 segundos de análise (aproximadamente $0,7\text{ }\mu\text{m}$ de distância da superfície). A partir desse pico o Mn segue o teor em massa do aço (composição química do aço).

- Para amostra de PO de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, é observado apenas um pico, localizado na superfície externa/subsuperfície.

- A amostra de PO de $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, quando comparada com as demais, apresenta menor intensidade no pico presente na superfície externa/subsuperfície. Um segundo pico pode ser observado em maiores distâncias da superfície da amostra, em 40 segundos de análise (aproximadamente $0,35\text{ }\mu\text{m}$ de distância da superfície). Que possivelmente corresponde a difusão do Mn para o interior da amostra.

Figura 45 - Distribuição do Mn em função da distância da superfície das amostras com diferentes POs obtida por GDOES.



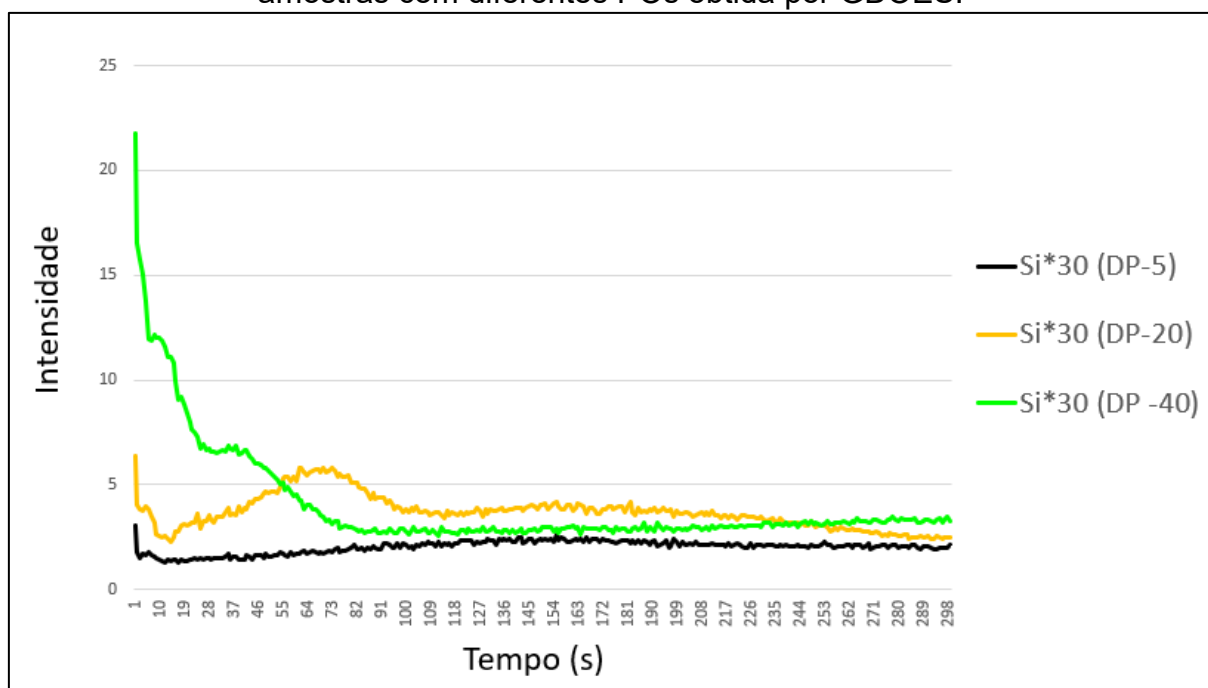
Fonte: O autor.

É sensível o enriquecimento do elemento Mn na superfície/subsuperfície para todas as condições, o que sugere a formação de numerosas partículas de MnO na superfície externa das amostras. Partículas também observadas por Bellhouse e McDermid (2011), Liu et al. (2011) e Sagl et al. (2014)).

5.2.1.1.3 Distribuição do Si

Pode-se observar na Figura 46 que a superfície do aço foi enriquecida de Si para a amostra PO -40°C. E nas amostras com PO de -20 e -5°C, houve a diminuição significativa da intensidade de Si na superfície/subsuperfície do aço.

Figura 46 - Distribuição do elemento Si em função da distância da superfície das amostras com diferentes POs obtida por GDOES.



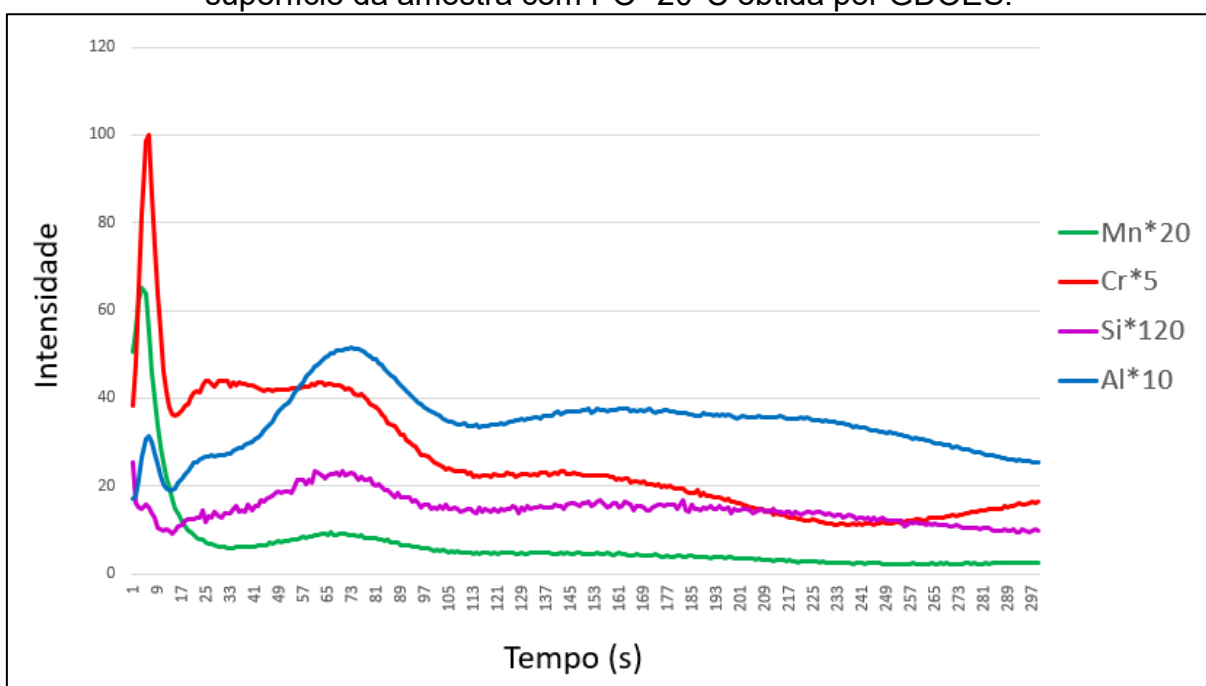
Fonte: O autor.

Ao considerar as amostras recozidas com PO de -20 e -40°C, nota-se:

- Para amostra de PO -20 °C, os elementos Mn, Cr e Al também estão presentes no primeiro pico localizado na superfície/subsuperfície da amostra. Um segundo pico de Si, com intensidade similar ao primeiro, pode ser observado em maiores distâncias da superfície da amostra, em 55 segundos de análise (aproximadamente 0,45 µm de distância da superfície). (Figura 47).

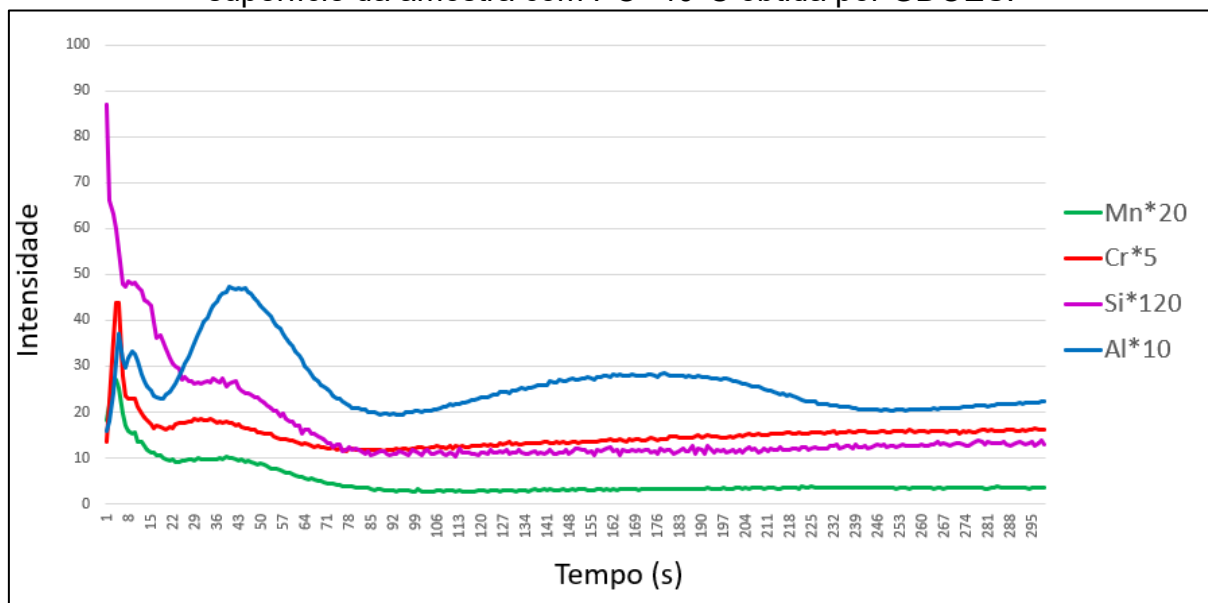
- Para a amostra de PO de -40°C , um pico de elevada intensidade e muito nítido é observado na superfície externa, que coincide com os picos dos elementos Mn, Cr e Al (Figura 48). Conforme aumenta a profundidade da análise, picos menores podem ser observados. Um deles em 8 segundos de análise (aproximadamente $0,07\ \mu\text{m}$ de distância da superfície) que também coincide com os picos dos elementos Cr e Al e outro com tempo de 40 segundos ($0,35\ \mu\text{m}$ de distância da superfície), de menor intensidade, que coincide com picos dos elementos Mn, Cr e Al.

Figura 47 - Distribuição dos elementos Si, Mn, Cr e Al em função da distância da superfície da amostra com PO -20°C obtida por GDOES.



Fonte: O autor.

Figura 48 - Distribuição dos elementos Si, Mn, Cr e Al em função da distância da superfície da amostra com PO -40°C obtida por GDOES.



Fonte: O autor.

A composição química do aço tem grande importância para determinação da oxidação seletiva. Pois cada elemento químico possui diferente afinidade com o oxigênio, favorecendo sua atração e ligação. Mas, como todas as amostras possuem a mesma composição química no presente estudo, o mecanismo que determina a localização da formação da oxidação seletiva é a pressão parcial resultante de oxigênio (PO).

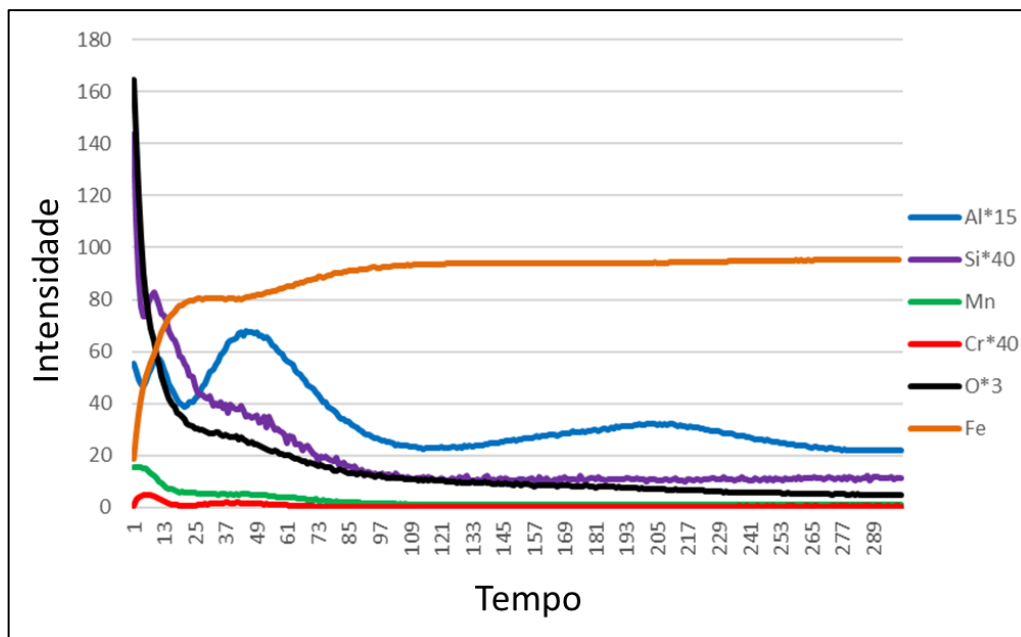
Observando as variações de deslocamento, quantidade e intensidade dos picos de cada elemento analisado ao longo das espessuras em relação aos POs estudados (Figuras 49 a 51), pode-se afirmar que:

- Para valor mais negativo de PO (-40°C), a difusão dos elementos de liga Mn, Al, Cr e Si acontece em direção à superfície de maneira mais rápida que a difusão de oxigênio para o interior do aço, favorecendo a formação da oxidação seletiva mais próxima ou na superfície do material.

- Pode-se também relatar que a oxidação seletiva ocorre em camadas. Onde através das análises foi possível identificar que na região de superfície/subsuperfície houve formação de óxidos ricos em Mn e Si, enquanto nas regiões mais internas se formaram óxidos compostos essencialmente por Al (maiores intensidades de pico).

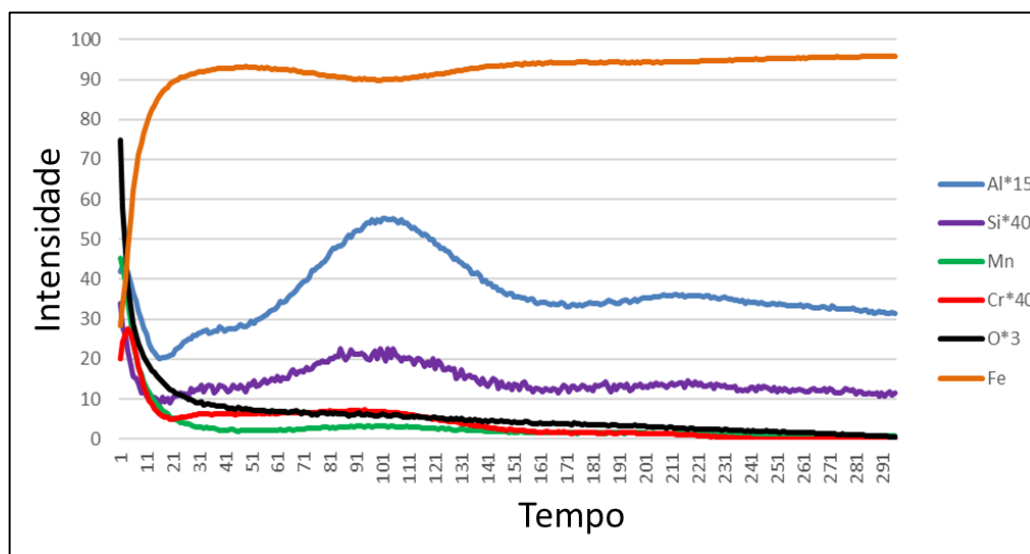
- A intensidade do elemento Fe aumenta com o aumento do PO, evidenciando a sua maior concentração e disponibilidade na superfície do aço.

Figura 49 - Distribuição dos elementos Fe, Mn, Cr, Si, Al e O em função da distância da superfície da amostra com ponto de orvalho -40°C obtida por GDOES.



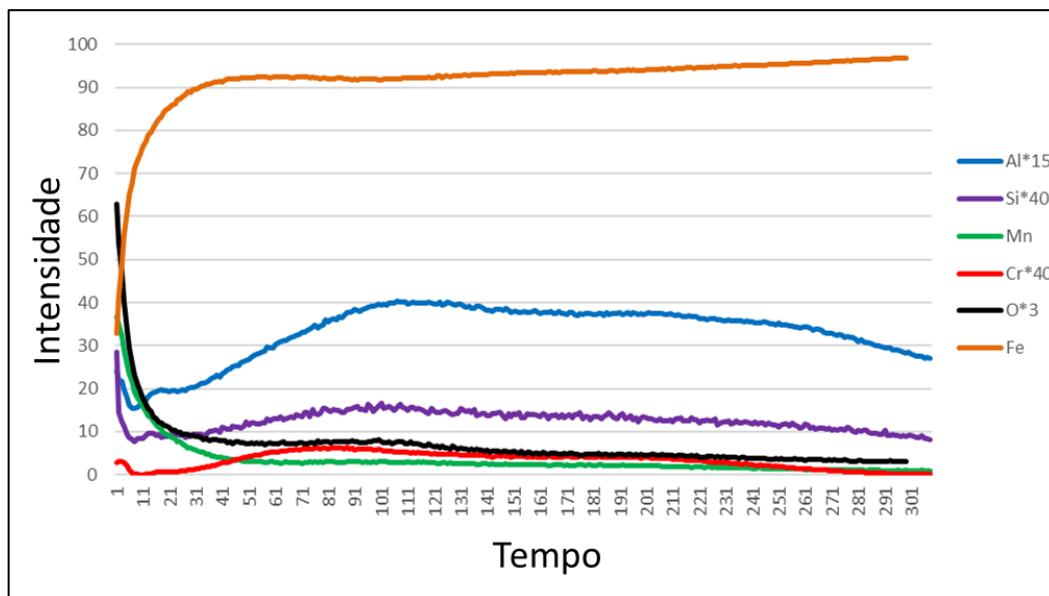
Fonte: O autor.

Figura 50 - Distribuição dos elementos Fe, Mn, Cr, Si, Al e O em função da distância da superfície da amostra com ponto de orvalho -20°C obtida por GDOES.



Fonte: O autor.

Figura 51 - Distribuição dos elementos Fe, Mn, Cr, Si, Al e O em função da distância da superfície da amostra com ponto de orvalho -5°C obtida por GDOES.

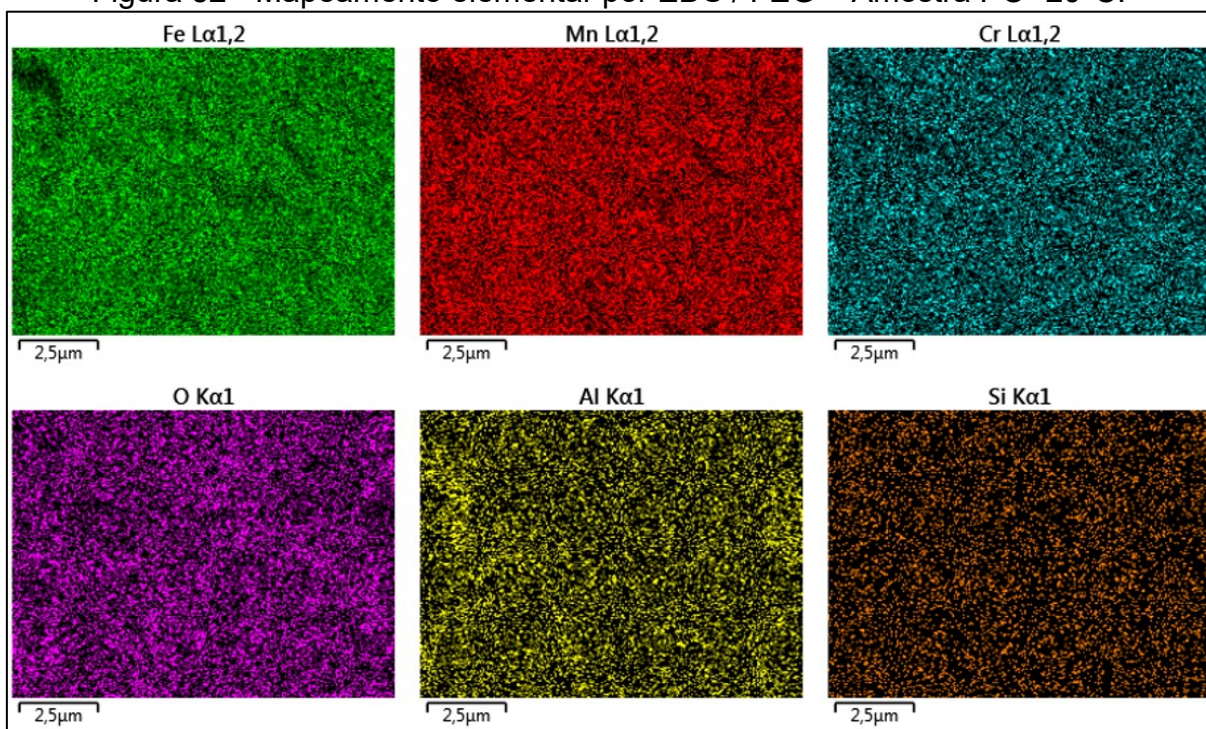


Fonte: O autor.

5.2.1.1.4 Mapeamento elementar por EDS

Nas amostras estudadas foram realizadas análises por EDS/FEG para avaliar a distribuição dos elementos químicos na superfície das amostras. Entretanto, os mapeamentos elementares para todos os POs estudados (-40 , -20 e -5°C) não apresentaram nenhuma diferença significativa entre as concentrações dos elementos analisados. Acredita-se que isso se deve à falta de resolução obtida. A Figura 52 ilustra os resultados da análise para uma amostra representativa de superfície, no caso para PO de -20°C .

Figura 52 - Mapeamento elemental por EDS / FEG – Amostra PO -20°C.



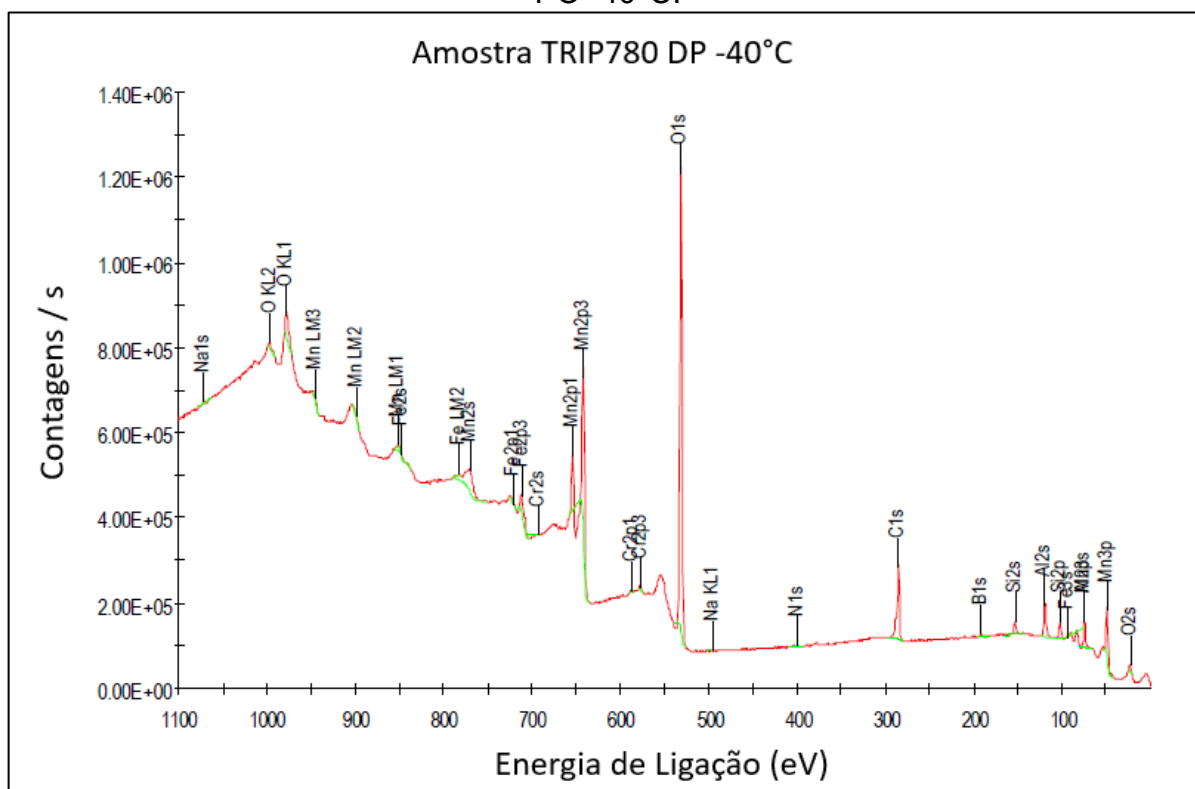
Fonte: O autor.

5.2.2 Caracterização dos Óxidos Superficiais por XPS

Os espectros gerais, obtidos por XPS, da superfície das amostras recozidas com PO de -40, -20 e -5 °C são mostrados nas Figura 53 a 55, respectivamente. Esses espectros mostram a energia de ligação dos elétrons detectados nas amostras. Observa-se em todas as amostras que mais de um pico para um determinado elemento foi detectado (como por exemplo os elementos Mn, Al, Fe, Cr e Si). Sendo as suas intensidades (área integrada sob o pico fotoelétrico) proporcionais à quantidade dos átomos no volume detectado, permitindo, assim, a análise semiquantitativa dos compostos presentes nas superfícies das amostras.

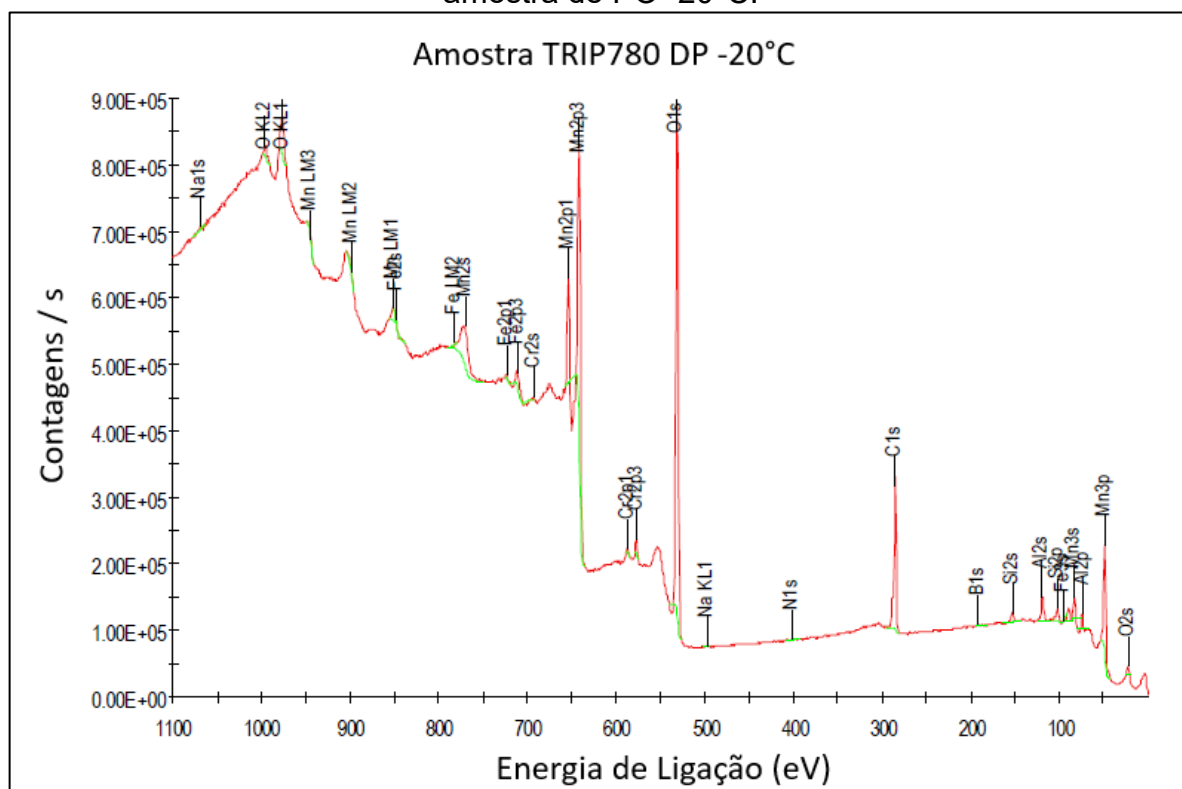
A identificação do tipo de orbital (s, p, d ou f) também ilustrado ao lado do símbolo do elemento, corresponde ao orbital do qual o fotoeltron foi emitido. Sendo s o orbital mais externo e o f o mais próximo do núcleo do átomo.

Figura 53 - Espectro geral, obtido por XPS, da região de superfície da amostra de PO -40°C.



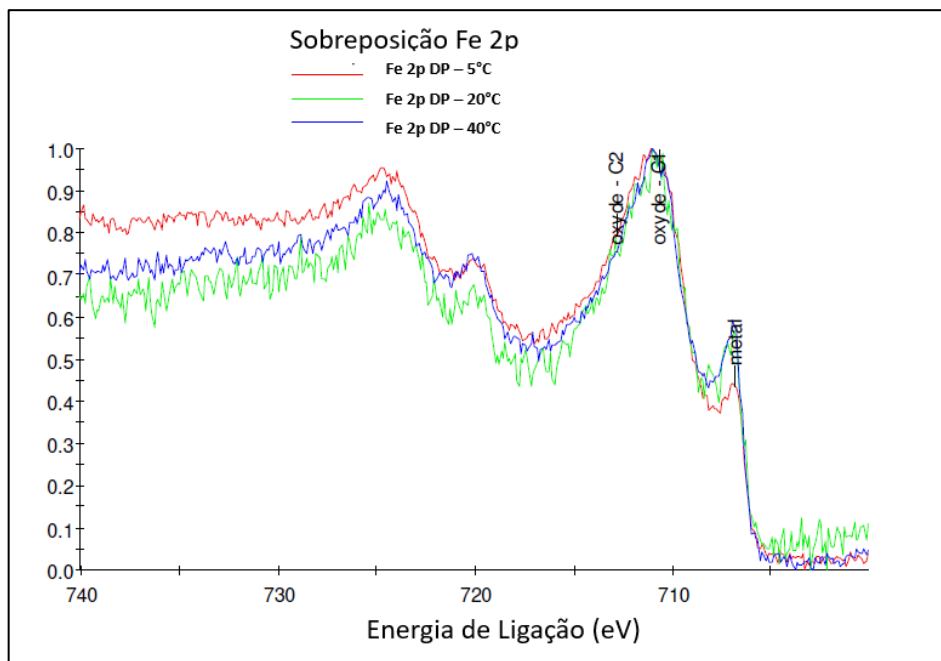
Fonte: Autor e equipe ArcelorMittal R&D Mézières, (2021).

Figura 54 - Espectro geral, obtido por XPS, da região de superfície da amostra de PO -20°C.



Fonte: Autor e equipe ArcelorMittal R&D Mézières, (2021).

Figura 56 - Espectro, obtido por XPS, do elemento Fe nas amostras com os POs estudados.



Fonte: Autor e equipe ArcelorMittal R&D Mézières, (2021).

As proporções da forma oxidada e da forma metálica, obtidas pela decomposição dos picos de energia de ligação do Fe por XPS (expressas como porcentagem da forma em relação à área total do pico), são mostradas na Tabela 14. Observa-se que para o PO mais negativo (-40°C) o Fe possui maior concentração da forma oxidada quando comparado com POs mais positivos (-20 e -5°C).

Tabela 14 - Proporções da forma oxidada e metálica obtidas pelo pico de Fe (2p).

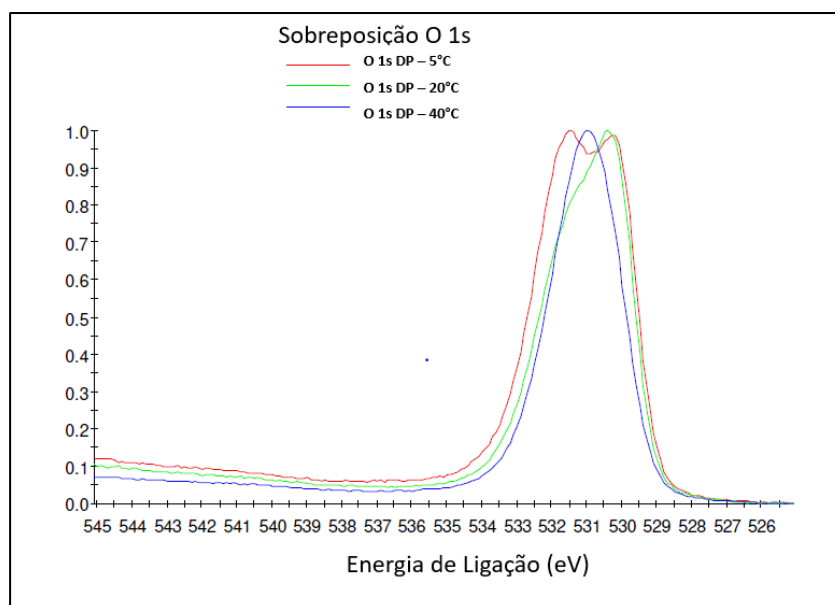
	Forma oxidada	Forma metálica
TRIP 780 PO = -40°C	80	20
TRIP 780 PO = -20°C	77	23
TRIP 780 PO = -5°C	72	28

Fonte: Autor e equipe ArcelorMittal R&D Mézières, (2021).

A Figura 57 mostra a ampliação da região de energia de ligação entre 525 e 545 eV, que corresponde a região do elemento O (1s) nos espectros obtidos por XPS. Observa-se que as amostras de POs -5 e -20°C apresentam um pico de energia de ligação em 530,3 eV, que correspondente à forma de óxidos metálicos. A amostra de PO -40°C apresenta um único pico com energia de ligação próxima de 531,5 eV, que corresponde as ligações O/C, Si-O, BO. E o pico de energia de ligação próximo de

532,5 eV refere-se a amostra de PO -5°C, também correspondendo as ligações O/C, Si-O, BO.

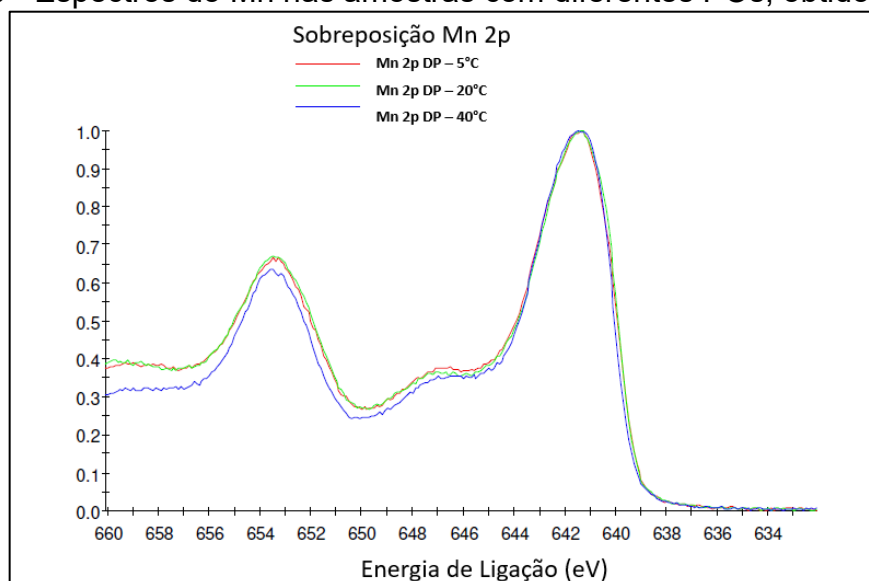
Figura 57 - Espectros do O nas amostras com diferentes POs, obtidos por XPS



Fonte: Autor e equipe ArcelorMittal R&D Mézières, (2021).

A Figura 58 mostra a ampliação da região de energia de ligação entre 630 e 660 eV, que corresponde a região do elemento Mn nos espectros obtidos por XPS. Observa-se que ocorreram dois picos de energia de ligação nas mesmas posições para todos os POs analisados. O pico 2p_{3/2} do Mn tem energia de ligação de 641,5eV, que corresponde a uma forma oxidada e o outro pico é observado em 647 eV que corresponde, especificamente, ao óxido MnO.

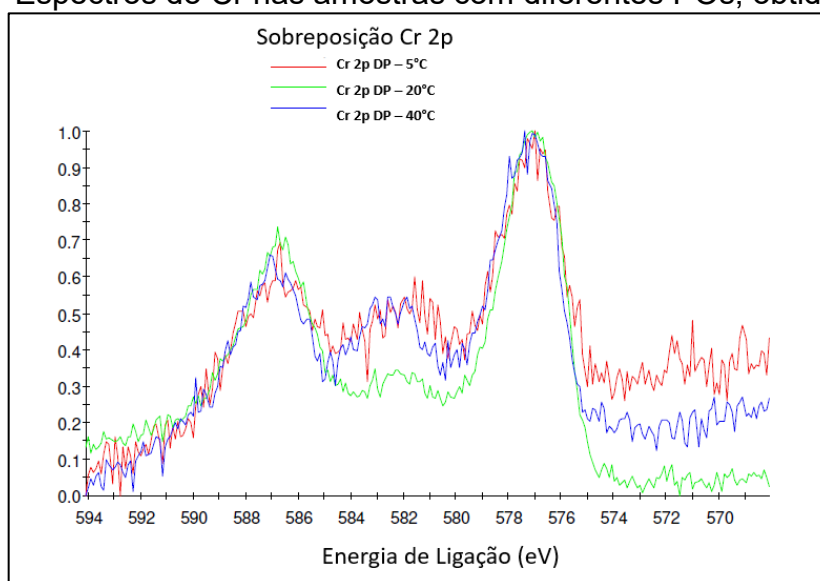
Figura 58 - Espectros do Mn nas amostras com diferentes POs, obtidos por XPS.



Fonte: Autor e equipe ArcelorMittal R&D Mézières, (2021).

A Figura 59 apresenta a ampliação da região de energia de ligação entre 570 a 594 eV, que corresponde a região do elemento Cr nos espectros obtidos por XPS. O maior pico de energia de ligação para todos os POs analisados é o de Cr (2p), observado em 577 eV, que corresponde a um óxido (Cr_2O_3 e/ou outro grau de oxidação (+4 ou +5)). Evidenciando que houve a formação do mesmo óxido de Cr na superfície de todas as amostras.

Figura 59 - Espectros do Cr nas amostras com diferentes POs, obtidos por XPS.

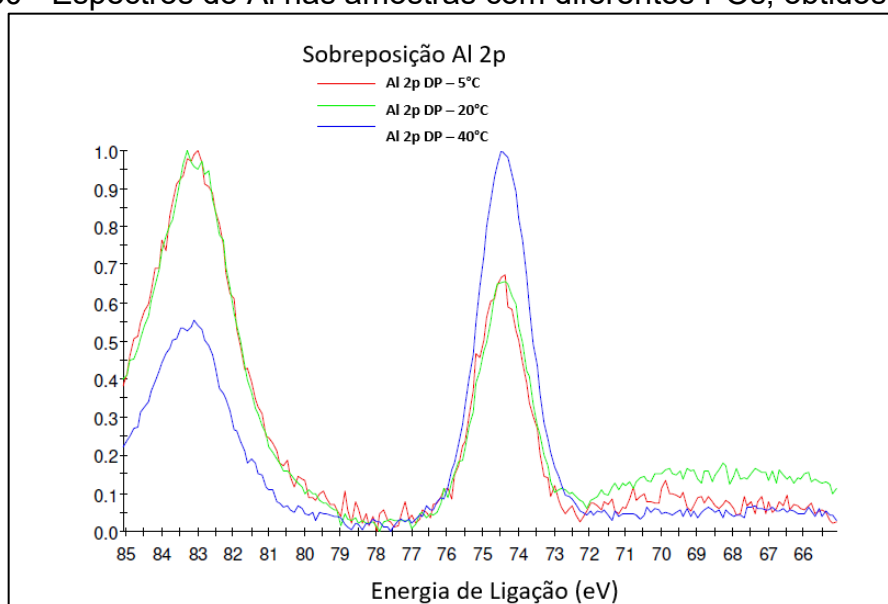


Fonte: Autor e equipe ArcelorMittal R&D Mézières, (2021).

A Figura 60 apresenta a ampliação da região de energia de ligação entre 65 e 85 eV, que corresponde a região do Al nos espectros obtidos por XPS. O principal pico de energia de ligação para 2p do Al em todos os POs analisados é observado em 74,5 eV, que corresponde a um óxido.

Todos os POs apresentam a mesma energia de ligação em 74,5 eV, mas a condição de maior intensidade nesse pico é a de PO mais negativo (-40°C), ou seja: é a que apresentou maior oxidação do alumínio. E para a energia de ligação de 83,5 eV, não foi possível a caracterização do óxido formado.

Figura 60 - Espectros do Al nas amostras com diferentes POs, obtidos por XPS.



Fonte: Autor e equipe ArcelorMittal R&D Mézières, (2021).

A Tabela 15 mostra a composição química de uma área representativa de profundidade de análise a partir da superfície menor que 10nm, e com área do medidor de 400 μm^2 (conforme configurações do equipamento), expressas em % atômico. Esta análise foi realizada dentro do limite de sensibilidade e precisão do XPS, que é de 0,1 a 0,5% atômico.

Analisando a tabela 15 pode-se observar que quanto mais negativo o PO (-40°C), maior é a concentração dos elementos O, Al e Si na superfície. Este enriquecimento indica que quanto mais negativo o PO (-40°C) maior é a formação seletiva de óxidos de Al e Si na superfície do material.

Para valores mais elevados de PO (-20 e -5°C), observa-se que os teores desses elementos (O, Al e Si) começam a diminuir, indicando possível transição de oxidação externa (superficial) para interna (subsuperficial).

Pode-se notar também uma maior concentração de Fe na superfície das amostras com a elevação do PO e que o Mn, independente do PO, sempre está presente em elevado teor na superfície das amostras.

Tabela 15 - Composição química (% atômica) superficial obtida por XPS.

Amostra	C	O	Mn	Fe	Cr	Al	Si	Nb	B	N	Na	P	S	K	Cl
PO = -5°C	32,2	43,4	13,5	3,5	0,3	3,6	1,5	T	1,0*	0,4	0,1	0,4	-	-	0,1
PO = -20°C	29,0	43,4	17,4	2,7	0,8	4,6	2,0	T	1,1	0,2	-	-	-	T	T
PO = -40°C	16,7	50,4	13,9	1,5	0,5	9,5	3,3	T	2,6	0,1	T	-	0,2	0,1	-

Fonte: Autor e equipe ArcelorMittal R&D Mézières, (2021).

T = traços (concentrações < 0,1% at.)

* conteúdo superestimado devido à interferência entre os picos B 1s e P 2s

5.2.2.1 Indexações dos resultados de XPS para a oxidação seletiva

A indexação dos padrões analisados revelou a presença dos óxidos MnO e MnAl₂O₄ em todas as superfícies das amostras analisadas. Os picos correspondentes aos óxidos foram indexados usando os arquivos PDF nº 01-075-0626 para MnO e nº 029-0880 para MnAl₂O₄ do banco de dados PDF-2/Release 2002.

Através dos resultados obtidos das três amostras, foi observado:

- Houve a formação de óxidos ricos em Mn (possivelmente MnO e MnAl₂O₄), como apresentado acima.

- Os elementos Mn, Al e Cr estão inteiramente na forma de óxido.

- O Fe também foi detectado na forma metálica.

- Houve a detecção dos elementos Si (na forma de silicone) e B (borato), bem como vestígios dos elementos Nb e N, porém, este fato pode ter sido devido a uma falha na análise desses elementos, o que necessitaria de novos ensaios para confirmação desses resultados. Infelizmente, não foi possível realizar novas análises.

Uma informação relevante e específica da amostra de PO = -40° C quando comparada com as outras duas amostras analisadas, foi a observação da razão Al/Mn duas vezes maior (~0,68 e ~0,26), ou seja, uma maior concentração de elemento alumínio para PO mais negativo (Tabela 16).

Tabela 16 - Razão Al/Mn das amostras analisadas por XPS.

Amostra	Razão Al/Mn
PO = -40°C	0,68
PO = -20°C	0,26
PO = -5°C	0,26

Fonte: O autor.

A maior presença Al na superfície da amostra com menor PO pode estar relacionada com a sua maior afinidade (diagrama de Ellingham – Figura 10), combinada com a baixa pressão parcial do oxigênio para PO -40°C, o que facilita a difusão do Al para a superfície do aço.

5.3 Análise Microestrutural da Oxidação Seletiva na Seção Transversal

5.3.1 Efeito do PO na morfologia e localização da oxidação

Para caracterizar a morfologia dos óxidos e sua localização em relação à superfície do aço, foram realizadas análises por FEG no modo elétrons retroespalhados (para aumentar o contraste em relação ao número atômico de cada elemento químico), na seção transversal das amostras com os diferentes POs estudadas (-40, -20 e -5°C).

A Figura 61 mostra as imagens representativas da seção transversal referente a amostra com PO de -40°C, obtidas por FEG. Observa-se a região de superfície da amostra de forma plana, sem qualquer partícula visível que indique oxidação seletiva na amostra. Isso devido ao foco dado em analisar através da seção transversal apenas a subsuperfície das amostras, e então não aplicando uma metodologia de preparação e análise que permitisse identificar com precisão filmes/películas de óxidos formados na superfície.

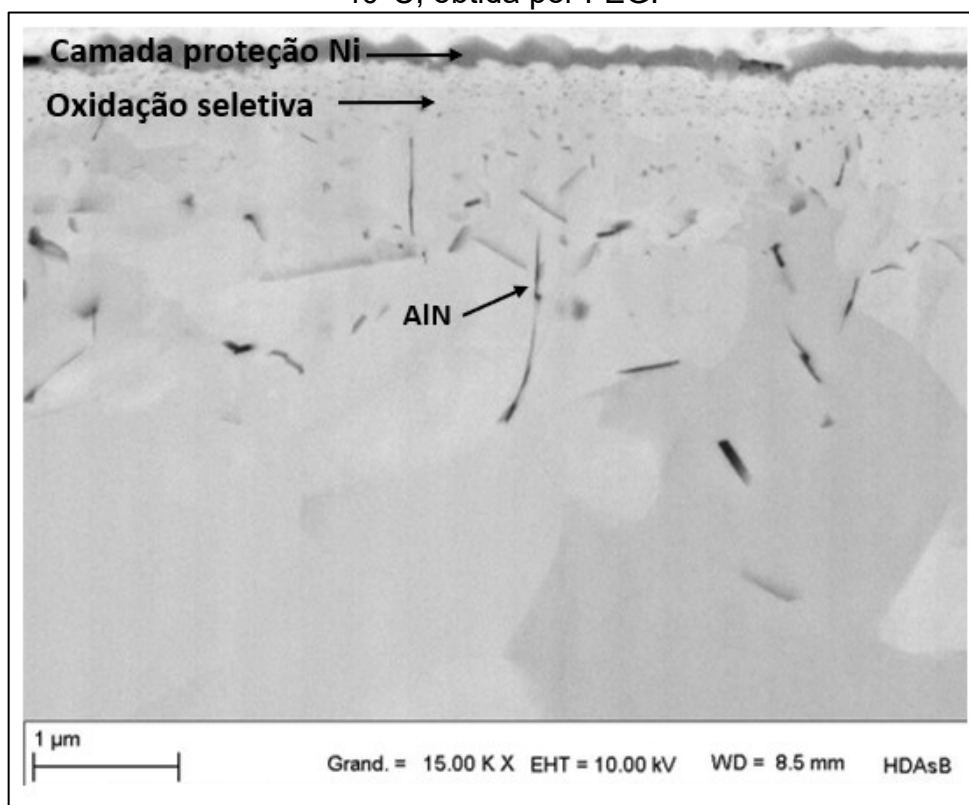
Embora, não tenham sido analisado filmes de óxidos na superfície da amostra por FEG, os resultados de GDOES, apresentados na seção 5.2.1.1, mostraram uma alta concentração de Al, Mn e Si na superfície do aço que foi associada à sua oxidação seletiva. Além disso, LIU et al. (2011) observaram a presença de filmes de óxidos ($MnSiO_3$ e Mn_2SiO_4) em condições de PO e grau de aço semelhantes (aço TRIP780 ligado ao Al, com adições de 0,3 – 0,5% de Si, e PO -30°C). Isto indica que houve a

formação de filmes de óxidos na superfície da amostra, mesmo que não tenha sido observado por FEG.

Analisando a subsuperfície da amostra com PO de -40°C , alguns óxidos internos com morfologia globular (média de 30 a 50 nm de diâmetro) podem ser observados (até profundidade de aproximadamente $1,0\ \mu\text{m}$). Com base nas análises de GDOES, esses óxidos são compostos por vários elementos químicos, com um elevado teor de Al, Mn e Si. Segundo GONG (2009), nas condições de recozimento dessa amostra, a difusão dos elementos de liga Mn, Al e Si em direção à superfície é mais rápida que a difusão de oxigênio para o interior do aço. Conseqüentemente, durante a primeira etapa do processo de oxidação seletiva, Mn, Si e Al são oxidados na superfície e subsuperfície, formando óxidos estáveis $x\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ ($1\leq x\leq 3$) e $x\text{MnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x\geq 1$).

Deve-se notar que logo abaixo da oxidação seletiva a amostra apresenta partículas em forma de agulhas (podendo medir de aproximadamente $0,25\ \mu\text{m}$ a $1\ \mu\text{m}$), identificadas como nitretos de Al (AlN). Nitretos de alumínio também foram observados por GONG (2009) e Li et al. (2011).

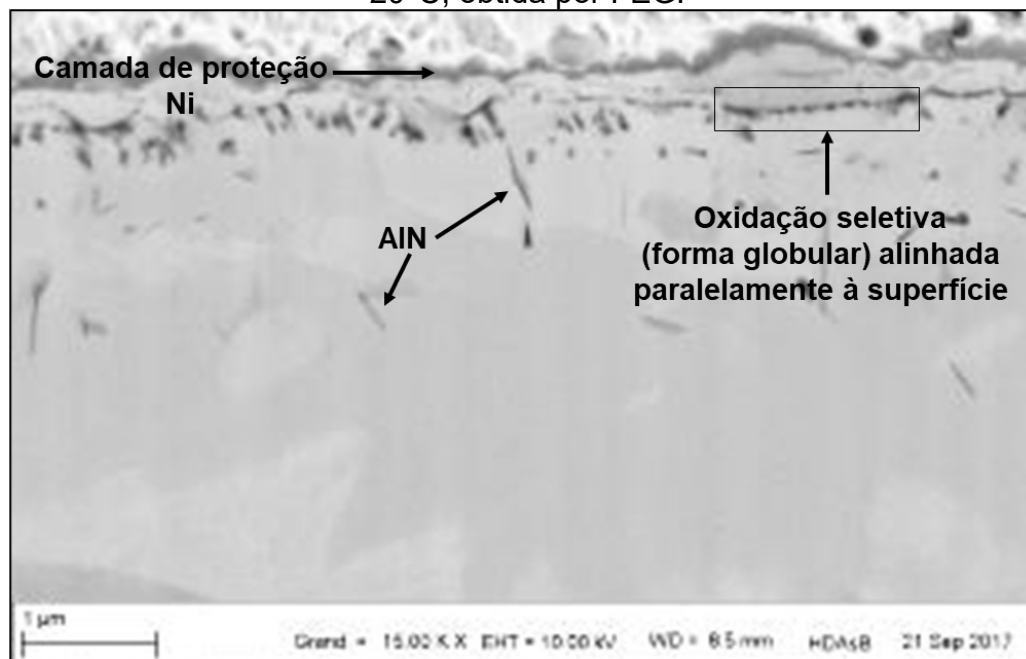
Figura 61 - Microestrutura da seção transversal da amostra recozida com PO igual a -40°C , obtida por FEG.



Fonte: Autor e equipe ArcelorMittal R&D Mézières, (2021).

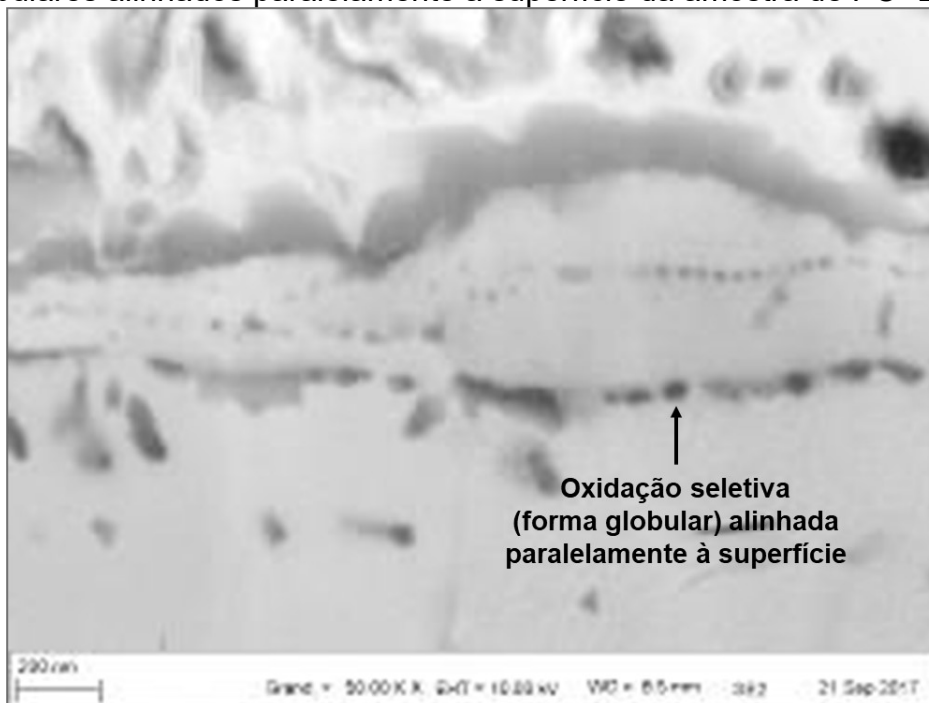
Ao aumentar o PO para -20°C (Figuras 62 e 63), a oxidação interna foi mais intensa do que na condição de menor PO (-40°C). Houve a formação de uma primeira zona de óxidos globulares muito pequenos (entre 30 e 50 nm de diâmetro) e uma segunda, mais profunda (entre 0,4 e 0,7 µm de profundidade a partir da superfície), com óxidos globulares maiores (média de 70 nm de diâmetro) e alinhados paralelamente à superfície. Partículas de nitretos de Al (AlN) também foram observadas, porém, em menores proporções quando comparado com a amostra de PO = -40°C .

Figura 62 - Microestrutura da seção transversal da amostra recozida com PO igual a -20°C , obtida por FEG.



Fonte: Autor e equipe ArcelorMittal R&D Mézières, (2021).

Figura 63 - Detalhe, da região marcada na figura 56, constituída de óxidos globulares alinhados paralelamente à superfície da amostra de PO -20°C .

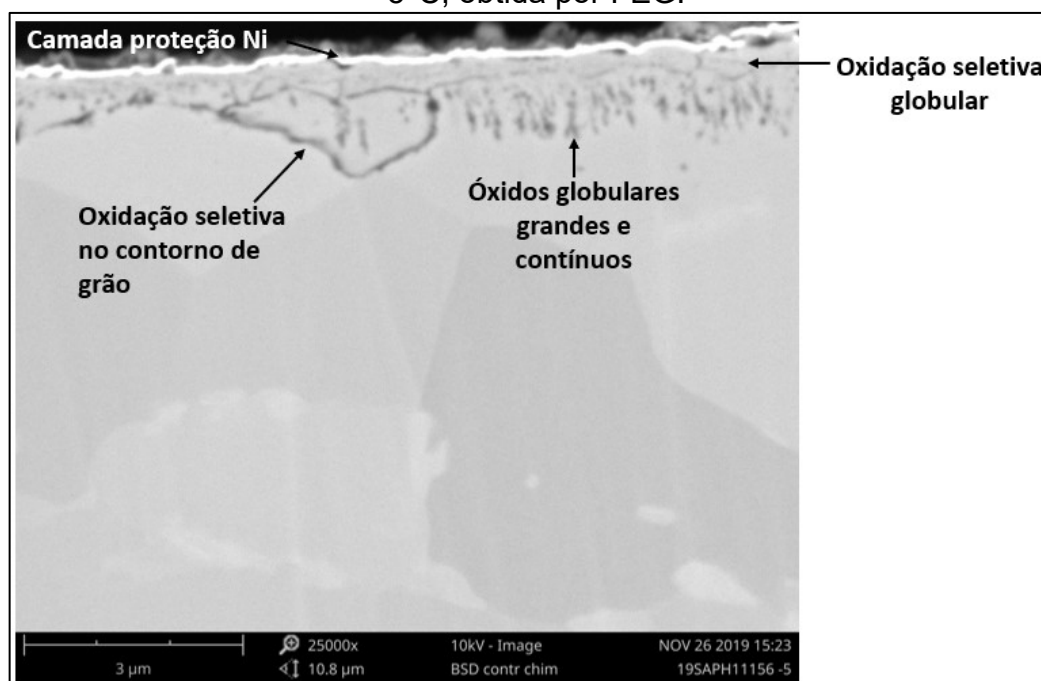


Fonte: Autor e equipe ArcelorMittal R&D Mézières, (2021).

Para o PO de -5°C (Figura 64), a região de oxidação seletiva logo abaixo da superfície aumenta. A primeira camada de oxidação seletiva, possui óxidos globulares de tamanho pequeno, que alcançam profundidade de até $0,8\ \mu\text{m}$. A segunda camada alcança profundidade média de $1,2\ \mu\text{m}$, com óxidos globulares mais contínuos e maiores, que cresceram ao longo dos contornos de grão em direção à superfície do aço.

É perceptível também que a oxidação intergranular se estende mais profundamente do que no interior dos grãos. Isto é devido as maiores taxas de difusão do oxigênio e elementos de liga nos contornos de grão (região de alta energia) do que no interior dos grãos.

Figura 64 - Microestrutura da seção transversal da amostra recozida com PO igual a -5°C , obtida por FEG.



Fonte: Autor e equipe ArcelorMittal R&D Mézières, (2021).

A Figura 65 mostra a comparação esquemática das partículas observadas ao longo da espessura do material para os diferentes pontos de orvalho, detalhando a morfologia, tamanho e profundidade. Pode-se observar que para o menor valor de PO (-40°C) (Figura 65 (a)) a oxidação seletiva ocorre de maneira contínua e dispersa desde a superfície do material, a seguir ocorre a formação de AlN .

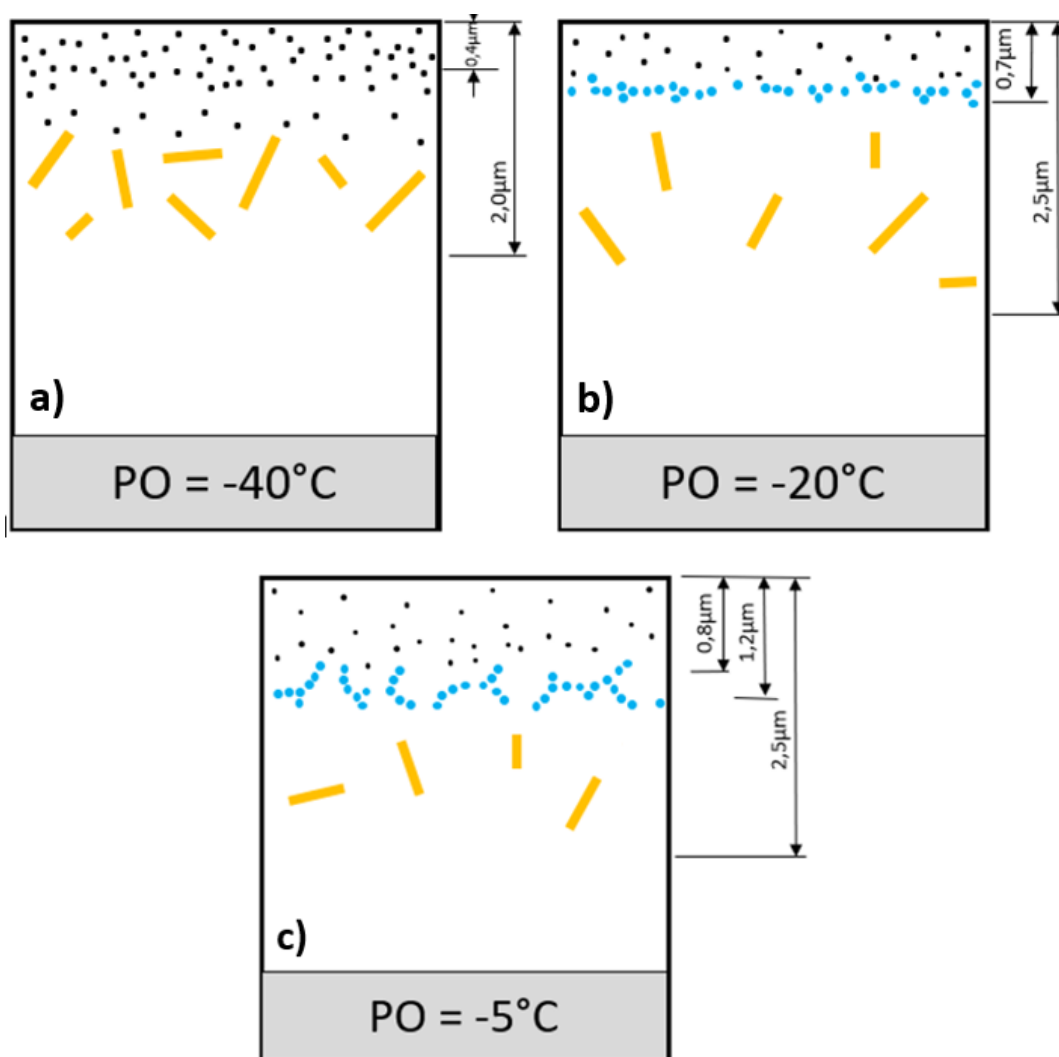
Aumentando o valor de PO para -20°C (Figura 65 (b)), a oxidação seletiva se apresentou de maneira mais intensa (aglomerado de partículas) em regiões mais

profundas da amostra (aproximadamente $0,7 \mu\text{m}$ de profundidade a partir da superfície) e com aumento do tamanho das partículas (de 40 nm em PO -40°C , para 70 nm em PO -20°C (valores médios)).

Para valor ainda maior de PO (-5°C) (Figura 65 (c)), a oxidação seletiva atingiu uma distância mais profunda em relação a superfície da amostra (aproximadamente $0,8$ a $1,2 \mu\text{m}$), com partículas de tamanho similar as de PO -20°C . Porém, a presença dessas é mais intensa nos contornos de grãos.

As amostras de PO -20 e -5°C apresentam menores proporções de nitretos de Al (AlN) quando comparadas com a amostra de -40°C .

Figura 65 - Comparação esquemática entre as partículas observadas ao longo da espessura do material para os diferentes pontos de orvalho, detalhando a morfologia, tamanho e profundidade. (a) PO -40°C ; (b) PO -20°C ; (c) PO -5°C .



Fonte : O Autor.

5.4 Efetividade das diferentes técnicas de caracterização

A caracterização da oxidação seletiva nos aços TRIP é complexa devido ao elevado número de elementos de liga presente no aço, aos parâmetros de processo, a metodologia de preparação das amostras, parâmetros de ensaio e limitações das técnicas de análise. Por esses motivos, as técnicas utilizadas devem ser complementares para que resulte em uma caracterização confiável e adequada.

Diante deste fato, se torna importante avaliar as técnicas utilizadas na caracterização das amostras com diferentes POs quanto ao que cada uma apresentou, a efetividade e os resultados obtidos, o que será apresentado a seguir.

5.4.1 Técnicas de quantificação de fases

A análise quantitativa das fases presentes no aço foi realizada inicialmente por microscopia óptica, onde se obteve ampliação máxima de 1000 vezes, utilizando um ataque colorido. Esse ataque permitiu diferenciar a coloração das fases presentes pela ocular do microscópio. Entretanto, não foi possível obter contraste suficiente entre as cores azul, marrom e preto, que representavam as fases presentes, quando se procurava quantificar pelo software analisador de imagem AxioVision. Esse fato fez com que houvesse sobreposição das quantificações, o que impossibilitou se ter um resultado confiável.

Devido a esse motivo, para facilitar e permitir usar um software analisador de imagens na quantificação das fases foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (FEG), que permite maiores ampliações. Entretanto, o ataque utilizado para microscopia óptica, que só tingia com diferentes cores as fases presentes no aço, não permitiu se ter contraste entre as fases quando se utiliza o FEG. Esse fato fez com que houvesse necessidade de empregar outra técnica de preparação das amostras para diferenciar a martensita da austenita. Essa técnica consistiu em revenir a amostra e depois realizar o polimento e um ataque químico com nital (Girault et al., 1998). Com essa preparação da amostra foi possível realizar a quantificação das fases, utilizando o método da grade.

5.4.2 Técnicas de caracterização da oxidação seletiva

A caracterização superficial necessitava não apenas de análises de imagem, mas principalmente de informações químicas (distribuição dos elementos químicos e compostos formados) para que o resultado obtido fosse mais preciso e adequado.

O ensaio por FEG apresentou imagens em alta resolução, permitindo a verificação da morfologia e distribuição dos óxidos. Portanto, o objetivo para uso do FEG foi totalmente alcançado.

A análise das imagens obtidas possibilitou observar a diferença de morfologia das partículas formadas nas diferentes amostras, permitindo se ter uma boa orientação para a realização da análise por AUGER, aplicando a técnica pontualmente nas regiões de interesse. O resultado obtido foi a detecção dos elétrons AUGER na superfície da região analisada (profundidade de detecção entre 1 e 2nm). Os resultados esperados (composição química das regiões) foram alcançados. Porém, outras análises (outros equipamentos e métodos) de superfície continuaram a ser realizadas até que se obtivesse as energias de ligação para caracterização dos compostos (óxidos).

A análise por GDOES continuou a contribuir dentro das expectativas com resultados da distribuição dos elementos químicos em relação a profundidade da amostra (distância da superfície). Pois além da caracterização superficial, o ensaio também proporcionou a análise com avanço em alguns microns de profundidade. Essa análise foi extremamente importante para avaliar a influência do PO na migração da oxidação seletiva superficial para o interior do material.

Porém, não foi possível afirmar quais foram os compostos formados utilizando apenas o GDOES, uma vez que o ensaio apresenta a intensidade isolada de cada elemento. A partir disso foram realizadas análises por XPS na superfície das amostras (profundidade máxima de análise da técnica é de 10 nm) para obtenção da indexação dos picos nos espectros obtidos, permitindo a identificação dos óxidos formados.

A análise por EDS /FEG para mapeamento dos elementos químicos presentes na superfície do aço por raios-X não apresentou resultados satisfatórios. Pois, não foram observadas diferenças nas concentrações dos elementos químicos entre as diversas regiões dos mapas obtidos.

O ensaio de seção transversal por FEG para analisar a morfologia e distribuição dos óxidos em relação a profundidade das amostras apresentou

resultados satisfatórios, porém, notou-se maior dificuldade de obtenção de imagens nítidas e em alta resolução em maiores ampliações (por exemplo a Figura 63).

Considerando todas as técnicas e análises realizadas para elaboração desse estudo pode-se verificar que existe dependência das técnicas de caracterização superficial com a as técnicas de caracterização da seção transversal das amostras. Pois os resultados se complementam.

A tabela 17 apresenta de maneira sucinta a análise da efetividade das técnicas utilizadas na caracterização das amostras com diferentes PO para o presente estudo.

Tabela 17 - Técnicas de caracterização utilizadas em função da efetividade dos resultados para o estudo.

Região de análise	Equipamento	Amostras	Resultados esperados	Resultados obtidos	Efetividade
Seção transversal	Microscopio optico	PO -20°C	Identificação e quantificação das fases do aço	Identificação das fases: ferrita, martensita, austenita retida	Forneceu informações parciais
Seção transversal	FEG	PO -20°C	Identificação e quantificação das fases do aço	Identificação e quantificação das fases: ferrita, martensita, austenita retida	Atendeu ao resultado esperado
Superfície	EDS	PO -40°C PO -20°C PO -5°C	Mapeamento da composição química	Espectro de raios x sem resolução	Não atendeu ao resultado esperado por não apresentar resolução suficiente para identificar o elemento químico presente por região
Seção transversal	FEG	PO -40°C PO -20°C PO -5°C	Morfologia e distribuição dos óxidos	Imagens em alta resolução (verificação da morfologia e distribuição dos óxidos)	Apresentou dificuldades de obtenção de imagens nítidas (alta resolução) para maiores ampliações (50000x)
Superfície	FEG	PO -40°C PO -20°C PO -5°C	Morfologia e distribuição dos óxidos	Imagens em alta resolução (verificação da morfologia e distribuição dos óxidos)	Atendeu ao resultado esperado, apresentando imagens nítidas (alta resolução)
Superfície	GDOES	PO -40°C PO -20°C PO -5°C	Presença dos elementos químicos ao longo da profundidade da amostra	Gráficos de intensidade do elemento químico versus tempo (profundidade da amostra)	Atendeu ao resultado esperado
Superfície	XPS	PO -40°C PO -20°C PO -5°C	Indexação dos picos nos espectros para identificação do óxido	Espectros com picos visíveis	Apresentou bons resultados, mas não foi possível identificar todos os óxidos (ex.: Al e Si)

Superfície	AUGER	PO -40°C PO -20°C	Identificação dos elementos químicos	Espectros com identificação (picos) de cada elemento químico presente na superfície das amostras	Atendeu ao resultado esperado
------------	-------	----------------------	--------------------------------------	--	-------------------------------

Fonte: O Autor.

5.5 Relações entre os resultados obtidos neste trabalho e a literatura

Retomando a Tabela 9 como referência de estudos envolvendo oxidação seletiva em aços TRIP ligados aos elementos C-Mn-Al, a Tabela 18 apresenta as relações entre os resultados obtidos no presente estudo com a literatura. A comparação direta das caracterizações não é possível de se realizar, uma vez que as condições de processamento das amostras da revisão bibliográfica em relação as amostras desse estudo não são idênticas. Porém, é possível verificar as similaridades entre as referências e os resultados do presente estudo.

Dentro dessas similaridades, três revisões bibliográficas identificaram seu(s) óxido(s) como sendo composto(s) pelos elementos Mn-Al-Si-O (abrangendo a possibilidade de combinações desses elementos para a formação de todos os óxidos possíveis). Havendo similaridade dos elementos químicos com os resultados do presente estudo, gerando a possibilidade de correlação dos óxidos analisados nas amostras serem: MnO e/ou MnAl₂O₄.

O elemento Cr não foi encontrado na composição dos óxidos das revisões bibliográficas, porém, nas amostras do presente estudo ele também está presente na formação da oxidação seletiva.

Tabela 18 Correlação dos resultados obtidos no presente estudo com a bibliografia sobre oxidação seletiva dos aços TRIP ligado aos elementos C-Mn-Al.

Referências da revisão bibliográfica						Resultados do presente estudo			
Composição do aço	Temperatura (°C) e tempo de encharque (s)	PO (°C)	Óxidos externos (superficial) analisados/caracterizados	Equipamento	Autores	Composição do aço	Óxidos superficiais evidenciados via XPS	Elementos químicos encontrados na superfície das amostras	Elementos químicos encontrados na subsuperfície das amostras
C = 0,2% Mn = 1,5% Al = 1,5% Si = 0,02%	862°C 120 s	-53 -30 +5	2O ₃ , MnO , MnAl₂O₄ Al ₂ O ₃ , MnO MnO	XPS e EDS (TEM)	Bellhouse e McDermid (2011)	C = 0,2% Mn = 1,9% Al = 1,45% Si = 0,27%	MnO e MnAl₂O₄ e mais outros picos não caracterizados de elementos oxidados (Al-Si-Cr-Fe)	Mn-Al-Si-Cr-O	Mn-Al-Si-Cr-N-O
C = 0,18% Mn = 1,5% Al = 1,7% Si = 0,02%	850°C 120 s	-30 0	MnAl₂O₄ , Al ₂ O ₃ MnO	XPS, EDS (TEM) e GDOES	Maki et al. (2003) Mahieu (2004)				
C = 0,24% Mn = 1,7% Al = 1,5%	800°C 60 s	-25	Mn-Al-Si-O , MnO	EDS (TEM) e GDOES	Blumenau et al. (2010)				
C = 0,16% Mn = 2,0% Al = 1,0% Si = 0,3%	827°C 120 s	-25	xMnO + SiO ₂ (1≤x≤3) xMnO + Al ₂ O ₃ (x≥1)	TEM	Gong (2009)				
C = 0,4% Mn = 1,6% Al = 1,5% Si = 0,5% P = 0,04%	800°C 180 s	-30 +10	MnSiO ₃ , Mn ₂ SiO ₄ MnAl₂O₄ Mn ₃ (PO ₄) ₂	XPS e EDS (TEM)	Liu et al. (2011)				
C = 0,15% Mn = 1,5% Al = 1,5% Si = 0,3%	820°C 120 s	-30	Mn-Si-Al-O	EDS (TEM)	Li et al. (2008)				
Mn = 1,8% Al = 1,0% Si = 0,3%	800°C 60 s	-50 -30 +10	Mn-Si-Al-O	SEM e XPS	Sagl et al. (2014)				
C = 0,17% Mn = 1,5% Al = 1,3% Si = 0,15%	820°C 90 s	-60 -30	MnO , SiO ₂ , Mn ₂ SiO ₄ , Al ₂ O ₃ e Mn₂AlO₄	XPS, GDOES, SEM	Teng et al. (2014)				

Fonte: O Autor.

6 ONCLUSÕES

Com objetivo de estudar o efeito de diferentes PO utilizados na seção de aquecimento em um ciclo de recozimento contínuo (realizado em simulador de laboratório) sobre a oxidação seletiva dos elementos de liga, Si, Al, Cr e Mn, presentes em um aço TRIP780 ligado ao Al, as técnicas de caracterização empregadas proporcionaram as seguintes conclusões:

Na análise metalográfica superficial, via FEG, observou-se que menores valores de PO (-40°C) proporcionaram a formação de uma camada de óxido sobre a superfície do aço, de morfologia relativamente lisa. Para os valores de PO mais elevados (-20°C e -5°C), observou-se uma alteração na superfície do aço, onde o óxido deixou de ser prioritariamente um filme que recobria grande parte dessa superfície, e então começou a ser observado partículas de morfologia esférica a facetadas, com tamanho variável, ricas em Fe (conforme análise AUGER). Sendo que, quanto mais alto o valor de PO, maior a presença dessas partículas na superfície do aço. O que sugere que à medida que o PO aumenta (-20 e -5°C), maior é a quantidade de Fe livre na superfície do aço (o que comprova a teoria de os volumes molares de óxidos internos serem significativamente maiores do que o das fases ferrita ou austenita, fazendo as regiões de oxidação interna serem submetidas a deformações na rede cristalina. Consequentemente, o ferro metálico migra para a superfície para acomodar as tensões e então formar as partículas).

Os perfis dos elementos químicos obtidos por GDOES proporcionaram a verificação da sua distribuição em relação a espessura do aço. Notou-se que para todos os pontos de orvalho empregados há presença de Al, Mn e Si na superfície da amostra. E à medida que o PO foi se elevando (-20 e -5°C), a intensidade dos elementos Si e Al na superfície foram diminuindo e os elementos Mn e Fe aumentando.

Em relação a subsuperfície, não se observou diferença dos elementos químicos detectados, mas notou-se diferenças na profundidade da oxidação interna, que aumentou com a elevação do PO (conforme as análises por GDOES e seção transversal). Sendo possível analisar a influência da pressão parcial de oxigênio em relação a oxidação seletiva. Visto que quanto maior a pressão de oxigênio na atmosfera (maior PO), maior é fluxo de oxigênio para dentro da microestrutura do aço,

o que diminui a formação de óxidos na superfície, melhorando a qualidade superficial do material.

Partículas de AlN também foram observadas em todas as condições de PO. Acredita-se que seja o resultado da falta de oxigênio nessa zona mais profunda, e à difusão de nitrogênio proveniente da atmosfera de recozimento para o interior do aço.

Na análise superficial de XPS, pode-se observar que para a condição de PO -40°C os elementos Al e Si se encontram em maior proporção, quando comparado com as condições de PO -20 e -5°C. Além disso, pode-se observar que a razão Al/Mn para amostra de PO -40°C foi acima de duas vezes maior que as demais amostras analisadas (0,7 para o PO de -40°C e 0,3 para os PO de -20 e -5°C), ou seja, uma maior concentração de Al. A análise de GDOES também indicou o mesmo resultado, pois a amostra com PO -40°C apresentou maior intensidade dos picos de Al quando comparados com as outras duas amostras com POs diferentes.

Através das análises de seção transversal, foi possível analisar a interferência da pressão parcial de oxigênio em relação a oxidação seletiva. Sendo que para maiores valores de PO (-5°C), a oxidação seletiva é formada em regiões mais profundas, devido ao maior fluxo de oxigênio para dentro da microestrutura do aço. E à medida que o PO é reduzido (-20 e -40°C), a oxidação seletiva se aproxima mais da superfície. Ou seja, os elementos de liga mais ávidos por oxigênio migram para a superfície do aço com maior velocidade e menor energia.

Notou-se também o efeito do PO na formação da oxidação seletiva na região intergranular (contornos de grão), sendo quanto maior o valor de PO, mais evidente é a formação da oxidação seletiva nos contornos de grão. Supõe-se que esse fato é ação às altas taxas de difusividades de oxigênio e elementos de liga nos contornos de grão (região que alta energia).

Com base nas análises realizadas, observou-se em atmosfera de baixo PO (-40°C), o nível de profundidade de oxidação interna pode ser devida não apenas à baixa pressão parcial de oxigênio na atmosfera de recozimento, mas também pela consideração do efeito de bloqueio exercido pelo filme de óxido formado na superfície na penetração do oxigênio no aço.

6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros, com objetivo de aumentar o conhecimento sobre o assunto, propõe-se:

- Analisar e caracterizar todos os óxidos presentes na superfície e subsuperfície do material através de TEM e EDS, com foco na permeabilidade à difusão do oxigênio.
- Avaliar a molhabilidade dos óxidos formados na superfície das amostras através de contato entre o Zn líquido (galvanização) e a superfície do aço recozido em diferentes pontos de orvalho.
- Avaliar o comportamento do ponto de orvalho em outros aços AHSS.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, RAFAELA A. C. **Análise da microestrutura e da dureza de um aço trip submetido a diferentes rotas de processamento térmico**. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (Departamento de Engenharia de Materiais Curso de Engenharia De Materiais). Belo Horizonte, 2016.

ARCELORMITTAL. **Especificação de Fabricação Qualidade Técnica Entrada e Saída**. São Francisco do Sul, Santa Catarina, Brasil, 2017.

ARCELORMITTAL TUBARÃO. **A ArcelorMittal**. Acesso em 18 de Dezembro de 2017, disponível em <http://tubarao.arcelormittal.com/quem-somos/arcelormittal/index.asp>.

AUTOMOTIVE MANUFACTURING SOLUTIONS. **Steel stays at the forefront of mobility**. Acesso em 03 de fevereiro de 2018, disponível em Automotive Manufacturing Solutions: https://automotivemanufacturingsolutions.com/a_sponsored/steel-remains-forefront-mobility.

BHATTACHARYYA, T., SINGH, S. B., BHATTACHARYYA, S., RAY, R. K., BHATTACHARJEE, D. **An assessment on coatability of transformation induced plasticity (TRIP)-aided steel**. Surface & Coatings Technology, pp. 226-234. 2013.

BRANAGAN, D. J. **Designing third generation advanced high-strength steel for demanding automotive applications**. Advanced Materials & Process. Vol 174, 22. 2016.

CHATTERJEE SOURABH. **Transformations in TRIP-assisted Steels: Microstructure and Properties**. PhD. Thesis, University Of Cambridge, Cambridge, Reino Unido. 2006.

C. WAGNER. **Reaktionstypen beider Oxydation von Legierungen**. Zeitschrift fuer Elektrochemie 63, pp. 772–790, 1959.

CVIJOVIĆ, I., PAREZANOVIĆ, I., SPIEGEL, M. **Influence of H₂-N₂ atmosphere composition and annealing duration on the selective surface oxidation of low-carbon steels**. Corrosion Science, vol. 48, pp. 980-993. 2006.

DEDAVID, B. A., GOMES, C. I., MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura aplicações e preparação de amostras**. Centro de microscopia eletrônica e microanálise (CEMM) do IDEIA-OUCRS. Porto Alegre, 2007.

E. M. BELLHOUSE AND J. R. MCDERMID. **Selective Oxidation and Reactive Wetting during Galvanizing of a CMnAl TRIP-Assisted Steel**. Metall. Mater. Trans. A, vol. 42, no. 9, pp. 2753–2768. 2011.

E. GALINDO, E. FORNIÈS, J. M. ALBELLA. **Elemental analysis of coatings by high-frequency glow discharge optical emission spectroscopy**. Anal at. Spectrom. Volume 20. Pg. 1131 – 1138. (2005).

FERRER, M. H. **Tenacidade à fratura do aço AISI/SAE- 4140 quando tratado através de têmpera e partição.** Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro-RJ, 2007. 2003.

FONSTEIN, N. **Advanced High Strength Sheet Steels: Physical Metallurgy, Design, Processing and Properties.** New York: Springer. 2015.

GAUGLITZ, G., VO-DINH, T. **Handbook of spectroscopy.** Weinheim, Germany: Wiley-Verlag, 2003.

GASKELL, D.R., **Introduction to the Thermodynamics of Solids**, 4^a ed., New York, 2003.

GIRAULT, E., JACQUES, P., MOLS, K., VAN HUMBEECK, J., AERNOUDT, E., DELANNAY, F. **Materials Characterization.** Volume 40, Issue 2, pp. 111-118. 1998.

GONG, Y. F. **Selective oxidation of Advanced High Strength Steels (AHSS) during annealing in Continuous GI/GA lines.** Pohang University of Science and Technology, South Korea. 2009.

GORNI, A.A. **Aços avançados de alta resistência: Microestrutura e propriedades mecânicas.** Corte & Conformação de Materiais, v. 1, n. 1, p.26-57, dez. 2008.
HORIBA. **General Introduction on GD.** 2010.

H. LIU, Y. HE, S. SWAMINATHAN, M. ROHWERDER, L. LI. **Effect of dew point on the surface selective oxidation and subsurface microstructure of TRIP-aided steel.** Surf. Coat. Technol., vol. 206, no. 6, pp. 1237–1243, Dec. 2011.

KEELER, S., KIMCHI, M. **Advanced high-strength steels application guidelines.** V6. WorldAutoSteel. 2017.

KREPSKI, R. P., LAUGHLIN, D. E. **The role of interface energies in galvanized coating development.** Thin solid films, 72, 229-235. 1980.

LATIN NCAP. **Quem somos: LATIN NCAP.** Acesso em 03 de fevereiro de 2018, disponível em Site da LATIN NCAP: <https://www.latinncap.com/po/quem-somos>

L. CHO, M. S. KIM, Y. H. KIM, B. C. D. COOMAN. **Influence of Minor Alloying Elements on Selective Oxidation and Reactive Wetting of CMnSi TRIP Steel during Hot Dip Galvanizing.** Metall. Mater. Trans. A, vol. 45, no. 10, pp. 4484–4498, 2014.

LINS, V. D., MADEIRA, L., VILELA, J. M. **Selective oxidation of dual phase steel after annealing at different dew point.** Applied Surface Science, pp. 5871–5878. 2011.

MALISKA, A. M. **Microscopia Eletrônica de Varredura.** UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA. Departamento de Engenharia Mecânica. Laboratório de

Materials. – LABMAT. Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens – LCMAI.

MANDAL, G., BALASUBRAMANIAM, R., MEHROTRA, S. **Theoretical Investigation of the Interfacial Reactions during Hot-Dip Galvanizing of Steel.** Metallurgical and materials transactions A, 40A, pp. 637-645. 2009.

MAO, W., LASHGARI, V.A., MELFO, W., SLOOF, W.G. **Effect of Cr on the Oxidation of Advanced High Strength Steels during Annealing Prior to Galvanizing.** Galvatech by AIST. 2015.

MARDER, A. **The metallurgy of zinc-coated steel.** Progress in Materials Science, vol. 45, pp. 191-271. 2000.

MCDERMID, J., MOUSAVI, G. S. **Effect of Annealing Parameters on Selective Oxidation and Reactive Wetting of CMnSi Advanced High Strength Steel.** GALVATECH, pp. 485 a 492. 2017.

MERTENS, A. I. M., BELLHOUSE, E. M., MCDERMID, J. R. **Development of the surface structure of TRIP steels prior to hot-dip galvanizing.** Materials Science and Engineering A, vol. 463, pp. 147-156. 2007.

METTER TOLEDO. Acesso em 20 de maio de 2021. Disponível em https://www.mt.com/br/pt/home/applications/L1_AutoChem_Applications/Raman-Spectroscopy.html

MINTZ B. **The Influence of Al on the Mechanical Properties of Hot Rolled Steel Plates.** Materials Science Forum, vols. 426-432, p. 1219-1224. 2003.

MOCHIZUKI, K., ISOBE, M., KATO, C. **Effect of Additional Annealing on Hot-Dip Galvanizability of Si and Mn Added IF-Steel.** Warrendale, USA. 1998.

NORDEN, M., BLUMENAU, M., WUTTKE, T., PETERS, K. J. **The Impact of Selective Oxidation on the Phase Transformation in the Sub-Surface of Advanced High Strength Steels.** Steel Research Int, 82(7). 2011.

NORDEN, M., BLUMENAU, M., WUTTKE, T., PETERS, K. J. **The change of steel surface chemistry regarding oxygen partial pressure and dew point.** Applied Surface Science, pp. 19– 31. 2013.

OLIVEIRA, R. C. L. M. **Desenvolvimento da aplicação do tratamento térmico de têmpera e partição no aço SAE 4340.** FURG. 2018.

OLLIVIER-LEDUC, A., GIORGI, L., BALLOY, D., GUILLOT, J. B. **Nucleation and growth of selective oxide particles on ferritic steel.** Corrosion Science, vol. 52, pp. 2498 - 2504. 2010.

PAREZANOVIC, I. **Selective Oxidation and Segregation in Commercial Steels and Model Alloys.** Tools for improving the Surface Wettability by liquid Zn during Hot Dip

Galvanizing. Užice, Serbien: Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen. 2005.

PICHLER P.; STIASZNY P.; POTZINGER R.; TIKAL R.; WERNER E. **TRIP steels with reduced Si content**. The Iron and Steel Society, p. 259-274, 1998.

PICKERING F. **Physical Metallurgy and the Design of Steels**. Applied Science Publishers Ltd. 1978.

PRABHUDEV, S., SWAMINATHAN, S., MICHAEL, R. **Effect of oxides on the reaction kinetics during hot-dip galvanizing of high strength steels**. Corrosion Science, pp. 2413–2418. 2011.

RAMOS, T. M. **Caracterização estrutural de nanocápsulas de poli(ϵ -caprolactona) e de eudragit® s 100 através de microscopia eletrônica de varredura por feixe de emissão de campo (FEG) e por feixe de íons focalizados (FIB)**. Dissertação Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2017.

R. SAGL, A. JAROSIK, G. ANGELI, T. HAUNSCHMIED, G. HESSER E D. STIFTER. **Tailoring of oxide morphology and crystallinity on advanced high-str Strength steel surface before hot dip galvanizing**. Acta Materialia 72, pp. 192–199, 2014.

SILVEIRA, C. C. **Efeito de Revestimentos Galvanizados na Estampagem de um Aço Bifásico Destinado a Indústria Automotiva**. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

SONG, G., VYSTAVEL, T., VAN der PERS, N., De HOSSON, J., SLOOG, W. **Relation between microstructure and adhesion of hot dip galvanized zinc coatings on dual phase steel**. Acta Materialia, 60, pp. 2973–2981. 2012.

SPIEGEL, M., SWAMINATHAN, S. **Thermodynamic and kinetic aspects on the selective surface oxidation of binary, ternary and quaternary model alloys**. Applied Surface Science, pp. 4607–4619. 2007.

SUN, W., WU, Y., YANG, S., HUTCHINSON, C. **Advanced high strength steel (AHSS) development through chemical patterning of austenite**. Scripta Materialia, pp. 60-63. 2018.

SWAMINATHAN, S. **Selective surface oxidation and segregation upon short term annealing of model alloys and industrial steel grades**. Ruhr-Universität Bochum, Fakultät für Physik und Astronomie. Bochum: Ruhr-Universität Bochum. 2007.

TANG, N. **Refined 450 °C isotherm of Zn–Fe–Al phase diagram**. Mater. Sci. Technol., vol. 11, no. 9, pp. 870–873. Sep, 1995.

VANDER VOORT, G. F. **Metallography: Principles and Practice**. New York: McGrawHill. 1984.

WANG, H., YUAN, G., ZHANG, Y., CAO, G., LI, C. **Microstructural evolution and mechanical properties of duplex TRIP steel produced by strip casting.** Materials Science & Engineering A, pp. 43–52. 2017.

YF GONG, HS KIM, BCD COOMAN. **Oxidação interna durante o recozimento intercrítico de aço TRIP CMnSi.** ISIJ Int., vol. 49, nº. 4, pp. 557–563, 2009.

ZACKAY, V. F., PARKER, E. R., FAHR, D., BUSCH, R. **The enhancement of ductility in High-Strength Steels.** American Society for Metals, v. 60, p. 252-259, 1967.

APÊNDICE A – Simulador de laboratório RHESCA

O simulador RHESCA é um equipamento utilizado em projetos de pesquisa e desenvolvimento, que permite a simulação em escala laboratorial dos processos de recozimento e de galvanização (imersão a quente) que ocorrem em linhas de produção. Sendo possível a utilização de parâmetros otimizados de tratamento térmico e revestimento, obtidos por simulação e estudos.

Todas as funções importantes do processo de produção, como controle de atmosfera, tratamento térmico (aquecimento, equalização, imersão, resfriamento) e revestimento por imersão a quente, podem ser simuladas.

O dimensional das amostras pode variar entre: largura e espessura de 50 a 210 mm (sendo a profundidade máxima de imersão no pote de Zn de 150 mm); espessura de 0,2 a 2,0 mm. Com capacidade de gramatura de revestimento entre 40 e 150 g/m² (capacidade do cadinho de grafite para banho de Zn é de 42 Kg, e temperatura máxima do banho de 750°C).

O equipamento pode ser utilizado também para ciclo de tratamento térmico de recozimento, sem galvanização (conforme realizado no presente estudo).

A taxa máxima de aquecimento é de 20°C/s, podendo atingir temperatura máxima de 900°C. E taxa de resfriamento de até 40°C/s para temperatura mínima de 380°C. E máximo de 30°C/s para alcance da temperatura ambiente.

O ponto de orvalho é controlado automaticamente, sendo possível a realização das medições na região de aquecimento e saída do forno (N₂ + X% H₂ (sendo X de 3 a 30%)), obtendo uma faixa de ponto de orvalho entre -60 e +60°C.