

Sistema FIEB



CENTRO UNIVERSITÁRIO SENAI CIMATEC

PROGRAMA DE POS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU
GESTÃO E TECNOLOGIA INDUSTRIAL

DEBORA VIVIANE FARO OLIVEIRA

**O USO DA SIMULAÇÃO FÍSICA ATRAVÉS DO
AQUECIMENTO A JOULE NO ESTUDO DA FRAGILIZAÇÃO
POR METAL LÍQUIDO (LME) EM CHAPAS GALVANNEAL
22MnB5**

Salvador

2020

DEBORA VIVIANE FARO OLIVEIRA

O USO DA SIMULAÇÃO FÍSICA ATRAVÉS DO
AQUECIMENTO A JOULE NO ESTUDO DA FRAGILIZAÇÃO
POR METAL LÍQUIDO (LME) EM CHAPAS GALVANNEAL
22MnB5

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu do Centro Universitário SENAI CIMATEC como requisito para a obtenção do título de Mestre em Gestão e Tecnologia Industrial

Orientador: Dr.-Ing. Rodrigo Santiago Coelho

Salvador

2020

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do Centro Universitário SENAI

O48u Oliveira, Debora Viviane Faro

O uso da simulação física através do aquecimento a joule no estudo da fragilização por metal líquido (LME) em chapas galvanneal 22MnB5 / Debora Viviane Faro Oliveira. – Salvador, 2020.

97 f. : il. color.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Santiago Coelho.

Dissertação (Mestrado em Gestão e Tecnologia Industrial) – Programa de Pós-Graduação, Centro Universitário SENAI CIMATEC, Salvador, 2020.

Inclui referências.

1. 22MnB5. 2. ZnFe. 3. LME. 4. Estampagem a quente. I. Centro Universitário SENAI CIMATEC. II. Coelho, Rodrigo Santiago. III. Título.

CDD 620.11

CENTRO UNIVERSITÁRIO SENAI CIMATEC

Mestrado Profissional em Gestão e Tecnologia Industrial

A Banca Examinadora, constituída pelos professores abaixo listados, aprova a Defesa de Mestrado, intitulada "INVESTIGAÇÃO DE LME DURANTE ESTAMPAGEM A QUENTE POR EFEITO JOULE EM CHAPAS GALVANNEAL 22MnB5" apresentada no dia 10 de agosto de 2020, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de Mestre em Gestão e Tecnologia Industrial.

Orientador:



Prof. Dr. Rodrigo Santiago Coelho
SENAI CIMATEC

Membro Interno:



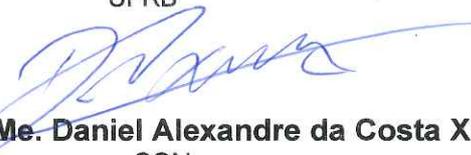
Prof. Dr. Guilherme Oliveira de Souza
SENAI CIMATEC

Membro Externo:



Prof. Dr. Fábio André Lora
UFRB

Membro Externo:



Prof. Me. Daniel Alexandre da Costa Ximenes
CSN

Membro Externo:



Prof. Me. Fernando Inaoka Okigami
TMD

DEBORA VIVIANE FARO OLIVEIRA

O USO DA SIMULAÇÃO FÍSICA ATRAVÉS DO AQUECIMENTO
A JOULE NO ESTUDO DA FRAGILIZAÇÃO POR METAL LÍQUIDO
(LME) EM CHAPAS GALVANNEAL 22MnB5

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em
Gestão e Tecnologia Industrial, Centro Universitário SENAI CIMATEC

Aprovada em 10 de agosto de 2020.

Banca Examinadora

Dr.-Ing. Rodrigo Santiago Coelho – Orientador _____
Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade Ruhr-Universität, Bochum -
Centro Universitário SENAI CIMATEC

Dr. Guilherme Oliveira de Souza _____
Doutor em Engenharia Aeronáutica e Mecânica pelo Instituto Tecnológico de
Aeronáutica - Centro Universitário SENAI CIMATEC

Dr. Fabio André Lora _____
Doutor em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais pela Universidade Federal
do Rio Grande do Sul - Universidade Federal do Recôncavo Baiano

MSc. Fernando Inaoka Okigami _____
Mestre em Engenharia Mecatrônica e Micro-Mecatrônica pelo programa EU4M
(Alemanha/Espanha) - TekniCAE Manufatura Digital

MSc. Daniel Alexandre da Costa Ximenes _____

Mestre em Engenharia Metalúrgica pela Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda - CSN Companhia Siderúrgica Nacional

Dedico este trabalho ao meu esposo

AGRADECIMENTOS

É com muita satisfação e realização que escrevo meus agradecimentos.

Primeiramente tenho que agradecer a Deus, durante esta jornada além de erros e acertos foi uma mistura de sentimentos, entusiasmo, euforia, clamaria, irritação, desânimos, realização e muito mais; mas nunca faltou resiliência e determinação para batalhar pelo que acredito e pelos meus objetivos, com a imensa ajuda do meu esposo, Eder, que foi um grande parceiro e amigo, sendo meu alicerce e porto seguro.

Ao longo desta trajetória fui abençoada por colegas que contribuíram bastante no desenvolvimento desta pesquisa, Fernando Okigami, sempre prestativo e solícito, com seu profundo conhecimento na área de conformação de metais me ajudou desde a definição do tema, desenvolvimento da trajetória de pesquisa, ensaios experimentais, revisão de artigos e por aí vai. Aos bolsistas do laboratório de metalografia do Senai CIMATEC, ao departamento de Conformação e União de Materiais do Senai CIMATEC pela disponibilização dos equipamentos de ensaio, ao Centro de Pesquisa CSN, em especial a Daniel Ximenes, por autorizar e disponibilizar a utilização de matéria prima e através do *know how* em caracterização de materiais deram todo suporte necessário para execução desta pesquisa.

Mas tudo isso só foi possível graças ao grande mentor, facilitador e orientador, Prof. Dr. -Ing. Rodrigo Coelho, através dele tive a oportunidade de realizar esta pesquisa, conhecer estas pessoas, ter acesso a recursos de alta tecnologia, me desenvolver profissional e pessoalmente, a ele tenho minha eterna admiração e gratidão, obrigada por confiar e acreditar em mim.

Aos meus familiares, meus pais, irmã, sogros e sobrinhos, a meus amigos, aos colegas de curso que durante esta trajetória se fizeram presentes, cada um do seu jeito especial.

RESUMO

A crescente demanda por veículos mais leves, com melhor performance e seguros, impulsiona o uso de aços de alta resistência na indústria automotiva. Veículos mais leves implicam menor consumo de combustível e conseqüentemente, menor emissão de gases estufa como dióxido de carbono (CO₂). Neste contexto, os aços 22MnB5 são amplamente aplicados na fabricação de componentes estruturais automotivos com elevada resistência mecânica e geometria complexa, promovendo maior segurança veicular. O uso destes aços requer a aplicação da estampagem a quente para serem conformados o que implica a necessidade de revestimento. O revestimento ZnFe promove uma barreira protetiva que impede a oxidação da superfície do material durante a conformação além de proteção catódica ao produto final. O objetivo deste trabalho foi investigar a ocorrência de fragilização por metal líquido (LME) em chapas de aço 22MnB5 revestida com ZnFe quando submetidas a aquecimento a Joule com elevada taxa de aquecimento. Através da simulação termomecânica, com uso do equipamento Gleeble® 54 e técnicas de caracterização microestrutural, o material foi submetido a diferentes taxas de aquecimento até 900°C para investigar o comportamento microestrutural do revestimento a fim de estabelecer uma curva de aquecimento aplicável no ambiente industrial, seguido de deformação na presença de metal líquido, condições que favorecem a formação de LME. Uma rampa dupla foi simulada até as temperaturas 680°C e 900°C, alongamento de 20% a uma taxa de 1 s⁻¹ nas temperaturas 850°C e 750°C. Os resultados mostraram que ao aplicar uma rampa dupla três vezes superior ao processo convencional (aquecimento ao forno), a transformação do revestimento ocorre já nos primeiros segundos através de um meio sólido e meio líquido (revestimento). Ao atingir 680°C, parte do Zn presente nas fases gama (Γ e Γ_1) é enriquecido com Fe a uma taxa menor o que permite a formação da fase alpha (α -Fe), cujo percentual do Fe é superior a 66%, o que impede formação de LME.

Palavras-chave: 22MnB5. ZnFe. LME. Estampagem a quente. Aquecimento a Joule.

ABSTRACT

The ever-increasing demand of lighter, better performance and safer vehicles hasten the use of high strength steels in the automotive industry. Light vehicles mean less fuel consumption and, consequently, less greenhouse gas emissions such as carbon dioxide (CO₂). In this context, the use of 22MnB5 steels is widely applied in the manufacture of automotive structural components with high mechanical strength and complex geometry, promoting greater vehicle safety. The use of these steel requires the application of hot stamping to be conformed, which implies the need for coating. The ZnFe coating provides a protective barrier that prevents oxidation of material's surface during stamping as well as cathodic protection to the final product. The objective of this work was to investigate LME in the laboratory simulation of hot stamping by Joule heating with high heating rate. Through physical simulation using the Gleeble® 54 equipment and microstructural characterization techniques, the material was subjected to different heating rates up to 900 ° C to investigate the microstructural behavior of the coating in order to establish a heating curve applicable in the industrial environment. A double ramp was simulated to temperatures 680°C and 900°C, 20% elongation at a rate of 1 s⁻¹ at temperatures 850°C and 750°C. The results showed that when applying a double ramp, three times higher than the conventional process (furnace heating), the transformation of the coating occurs in the first seconds through a solid medium (steel) and a liquid medium (coating), when reaching 680°C. Part of the Zn present in the gamma phases (Γ and Γ_1) is enriched with Fe at a lower rate, which allows the formation of the alpha phase (α -Fe), whose percentage of Fe is higher than 66%, which prevents formation of LME.

Keywords: 22MnB5. ZnFe. LME. Hot stamping. Joule heating.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Uso de aços ao boro estampados a quente no BiW Volvo 2014 XC90	27
Figura 2 - Fenômeno do <i>spring back</i> : a) com retorno elástico b) ausência de retorno elástico.....	27
Figura 3 - Esquema estampagem a quente a) indireta b) direta	29
Figura 4 - Representação sistemática da teoria do boro na estampagem a quente .	32
Figura 5 - Relação AC1 e AC3 com taxa de aquecimento.....	33
Figura 6 - Curva TRC aço 22MnB5 CSN	33
Figura 7 - Diagrama de fase ZnFe.....	35
Figura 8 - Representação esquemática das fases intermetálicas FeZn.	37
Figura 9 - Microscopia óptica revestimento zinco: (1) gama (T) (2) delta (δ) (3) zeta (ζ)	38
Figura 10 - Estampagem direta laboratorial com diferentes trincas: micro e macro.	38
Figura 11 - Seção transversal da distribuição de intermetálicos de ZnFe e trincas em chapa de aço 22MnB5 revestida ZnFe estampada a quente.....	39
Figura 12 - Estampagem “door beam”: microtrincas em aço 22MnB5 revestido com ZnFe estampado a quente.....	40
Figura 13 - ZnFe diagrama de Fase com representação da área com risco de trinca	42
Figura 14 - Esquema do mecanismo de trincas por LME em chapas ao boro <i>revestida ZnFe</i>	43
Figura 15 - a) Microscopia MEV aço ao boro <i>revestido ZnFe</i> tracionado 40% a 850°C b) EPMA da distribuição do Zn no revestimento c) Microscopia MEV aço ao boro <i>revestido ZnFe</i> tracionado 40% a 700°C d) EPMA da distribuição do Zn no revestimento	44
Figura 16 - Microestrutura LME em aço ao boro <i>revestido FeZn</i> PHS a) micrografia MEV b) FE-EPMA da distribuição do Zn no revestimento c) EBSD do revestimento para fase CCC.	44
Figura 17 – O simulador termomecânico Gleeble@540 do SENAI CIMATEC	50

Figura 18 - Geometria corpo de prova Fase I	51
Figura 19 - Geometria corpo de prova Fase II	53
Figura 20 - Diagram de fase binário ZnFe parcial.....	54
Figura 21 - Diagrama de fase ZnFe com identificação das temperaturas do experimento fase II	55
Figura 22 - Representação incidência do feixe no ensaio DRX.....	57
Figura 23 - Posicionamento das amostras experimento fase I no difratômetro	57
Figura 24 - Posicionamento das amostras experimento fase II no difratômetro	57
Figura 25 - Microestrutura Substrato aço 22MnB5 indicando direção de laminação. Ampliação: 500x. Ataque: Nital 2%.....	59
Figura 26 - Análise química substrato e revestimento do material recebido.....	60
Figura 27 - Microestrutura revestimento e análise EDS para diferentes tempos de encharque.....	67
Figura 28 - Corpo de prova após experimento termomecânico com tração a 750°C	70
Figura 29 - Corpos de prova do experimento termomecânico com tração a 850°C .	76
Figura 30 - Corpo de prova B.F2.850.2 com trincas por LME (sem ruptura total)	79
Figura 31 - Corpo de prova experimento 850°C: a) e b) corpo de prova rompido c) e d) microscopia seção longitudinal da ruptura.....	80
Figura 32 - Amostras deformada a 850°C com ruptura por LME: análise de composição	83
Figura 33 - Experimento a 850°C: a) corpo de prova sem revestimento b) microscopia sessão longitudinal	86

LISTAS DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Pesquisa sistemática: Hot Stamping e Zinc Coating	21
Gráfico 2 - Experimento Fase I	52
Gráfico 3 - Experimento Fase II	54
Gráfico 4 - Experimento Fase I: análise DRX	68
Gráfico 5 - Experimento Fase II 750°: curva tensão e temperatura versus tempo....	71
Gráfico 6 - Experimento Fase II 750°C: curva tensão versus alongamento.....	72
Gráfico 7 - Experimento Fase II 750°C: análise DRX	75
Gráfico 8 - Experimento a 850°C: curva tensão e temperatura versus tempo	77
Gráfico 9 - Experimento a 850°C: curva tensão versus alongamento	78
Gráfico 10 - Experimento Fase II 850°C: resultado da análise DRX.....	83
Gráfico 11 - Experimento a 850°C corpo de prova sem revestimento: curva tensão e temperatura versus tempo	85
Gráfico 12 - Experimento Fase II 850°C (sem revestimento): tensão versus alongamento	86
Gráfico 13 - Comparativo sistema de aquecimento: forno versus joule	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Pesquisa sistemática: LME.....	21
Tabela 2 - Relação de estudos científicos sobre LME em aço AHSS <i>galvanneal</i>	22
Tabela 3 - Composição química DIN EM 10083-3.....	31
Tabela 4 - ZnFe intermetálicos, fórmula, estrutura cristalina, wt % de Fe, ponto de fusão e grupo espacial.....	36
Tabela 5 – ZnFe fases cristalinas: dureza	36
Tabela 6 - Fases intermetálicas no revestimento em diferentes taxas de aquecimento e temperaturas de deformação.....	45
Tabela 7 - Composição química material fornecido pela CSN.....	49
Tabela 8 - Experimentos físicos.....	49
Tabela 9 - Matriz de simulação Fase I	51
Tabela 10 - Matriz experimento Fase II	53
Tabela 11 - Coeficiente de atenuação Fe e Zn.....	58
Tabela 12 - Profundidade de penetração do feixe	58
Tabela 13 - Experimento fase I: corpo de prova e resultado gráficos do ensaio	61
Tabela 14 - Microestrutura e análise EDS experimento fase I: 90°C/s.....	62
Tabela 15 - Medição espessura revestimento fase I: 90°C/s.....	63
Tabela 16 - Microestrutura e análise de EDS experimento fase I: 40°C/s	64
Tabela 17 - Medição de espessura revestimento fase I: 40°C/s.....	65
Tabela 18 - Microestrutura e análise EDS experimento fase I: rampa dupla	66
Tabela 19 - Medição de espessura experimento fase I: rampa dupla 70°C/s e 40°C/s	67
Tabela 20 - Microestrutura do revestimento e EDS na amostra deformada a 750°C	73
Tabela 21 - Medições espessura experimento fase II 750°C.....	74
Tabela 22 - Microestrutura do revestimento e análise de EDS na amostra deformada a 850°C.....	81
Tabela 23 - Medição de espessura experimento fase II: 850°C	82

Tabela 24 - Análise EDS da amostra deformada a 850°C..... 84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AHSS	Advanced High Strength Steel
PHS	Press Hardening Steel
GPa	Giga Pascoal
Km	Quilômetro
LME	Liquid Metal Embrittlement
GI	Galvanized
GA	Galvannealed
BiW	Body in White
CSN	Companhia Siderúrgica Nacional
CFC	Cúbica de Face Centrada
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
Ac ₁	Temperatura de Austenitização Final
Ac ₃	Temperatura de Austenitização Inicial
Al-Si	Alumínio Silício
Zn	Zinco
ZnFe	Zinco-Ferro

LISTA DE SÍMBOLOS

°	Grau
η	Eta
ζ	Zeta
δ	Delta
Γ	Gama
α	Alfa
μ	Micrometro

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1.	Definição do problema	19
1.2.	Importância da Pesquisa.....	20
1.3.	Organização estrutural.....	24
1.4.	Objetivos	25
1.4.1	Objetivo Geral.....	25
1.4.2	Objetivos Específicos.....	25
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	26
2.1	Estampagem a quente	26
2.2	Materiais e revestimentos	31
2.1.1.	Substrato	31
2.1.2.	Revestimento ZnFe.....	34
2.3	LME - Liquid Metal Embrittlement	40
3	MATERIAL E MÉTODO	47
3.1.	Materiais.....	48
3.2.	Experimentos Físicos.....	49
3.2.1.	Experimento térmico – Fase I.....	50
3.2.2.	Experimento térmico e deformação – Fase II	52
3.3.	Caracterização microestrutural	55
3.3.1.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	56
3.3.2.	Difração de raios-X (DRX)	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1	Caracterização do material – Como recebido	59
4.2	Experimento térmico – Fase I	60
4.3	Experimento térmico e deformação – Fase II.....	69

4.3.1.	Deformação a 750°C.....	69
4.3.2.	Deformação a 850°C.....	76
4.4	Avaliação Econômica.....	87
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	90
5.1.	Conclusões	90
5.2.	Contribuições	91
5.3.	Impactos da pesquisa	91
5.4.	Atividades Futuras de Pesquisa.....	92
	REFERÊNCIAS	93

1 INTRODUÇÃO

Regulamentações governamentais, para redução de poluentes gerados pelo uso de combustíveis fósseis, têm impulsionado a indústria automotiva a desenvolver veículos com motores mais eficientes (ZAMMIT *et al.*, 2013). Muitas tecnologias têm sido desenvolvidas como filtros, sistema *stop start*, cilindros, alternativas de combustíveis como hidrogênio, e novas tecnologias de motores como os híbridos e elétricos (JUHALA, 2014).

A redução do peso do veículo tem se tornado umas das alternativas adotadas pela indústria automotiva nas últimas décadas. Ao reduzir 10% do peso do veículo permite-se economia de 2,5% no consumo do combustível, sendo que, 30% do peso do carro é referente a estrutura veicular (BiW), que garante a segurança do passageiro atendendo as regulamentações da Avaliação de Carros Novos para América Latina e o Caribe (Latin NCAP). O grande desafio é manter elevada resistência estrutural com menor peso, para isso é necessário uso de aços especiais (KIANI *et al.*, 2014).

Alumínio, magnésio, fibras de carbono reforçadas com polímeros são materiais de baixa densidade e alta resistência, mas não são largamente utilizados devido ao alto custo. Porém, aços avançados de alta resistência (AHSS) possuem, além da elevada resistência, baixa densidade, baixo custo e são comercializados na indústria automotiva e aplicados na estampagem de componentes como para-choques, pilares A e B, travessas do teto, longarinas e travessas estruturais (BAO *et al.*, 2020).

Além de permitir a fabricação de componentes mais leves, os aços AHSS possuem boa conformação e alta resistência; melhorando a segurança dos passageiros e a performance dos veículos, maximizando a absorção da energia nos testes de impacto (BELANGER *et al.*, 2013).

A alta resistência, aproximadamente 1,5 GPa, é adquirida através da estampagem a quente, processo no qual o material é aquecido acima da temperatura de austenitização, transferido para a ferramenta e rapidamente conformado e temperado. Este processo é uma combinação de tratamento térmico e deformação plástica, conhecido como *Press Hardening Steel* (PHS) (KONDRATIUK *et al.*, 2011).

O PHS possui outras vantagens como redução da força de conformação, visto que é necessário apenas uma etapa para adquirir a geometria final do componente,

redução do efeito mola ou retorno elástico (*spring back*¹) e aumento da conformabilidade. Essas vantagens estão relacionadas com as elevadas temperaturas ($\geq 900^{\circ}\text{C}$) presentes no processo (LEE, C. W. *et al.*, 2015).

Por ocorrer em elevadas temperaturas, os aços AHSS necessitam de revestimento devido a ocorrência de oxidação e descarbonização quando aquecidos. Revestimentos como Al-Si, largamente utilizado na indústria, atuam como uma barreira protetiva impedindo a oxidação do substrato, enquanto ZnFe ou Zn puro (*galvannealed e galvanized*, respectivamente), atuam como barreira protetiva da oxidação além da proteção catódica (KARBASIAN; TEKKAYA, 2010).

Apesar de promover vantagem adicional em relação ao alumínio, o Zn tem aplicação limitada devido a fragilização por metal líquido (LME), fenômeno que causa perda drástica de ductilidade do substrato quando este é tensionado na presença de metal líquido (FAN; DE COOMAN, 2012).

1.1. Definição do problema

LME é a redução da relação alongamento/ruptura que pode ocorrer quando um metal sólido dúctil é deformado na presença de um metal líquido (NICHOLAS; OLD, 1979).

Chapas galvanizadas pelo processo *galvanized*, comercialmente conhecidas por GI, são revestidas com zinco puro, cujo ponto de fusão é 419°C , enquanto chapas revestidas pelo processo *galvannealing*, comercialmente conhecidas por *galvanneal* ou GA, são compostas por fases intermetálicas de ZnFe, cujo ponto de fusão varia entre 530°C a 782°C (MARDER, 2000).

No processo de estampagem a quente dos aços AHSS *galvanneal*, o material é aquecido até 900°C e em seguida sofre deformação e têmpera até temperatura ambiente. Nestas condições operacionais, a conformação do metal sólido (substrato) ocorre com a presença de metal líquido (revestimento), promovendo as condições ideais para formação do LME (SENUMA, 2020).

Dentre os sistemas de aquecimento utilizados na estampagem a quente, o aquecimento por resistência elétrica ou aquecimento a Joule permite maior eficiência

¹ Spring back: fenômeno no qual a peça estampada tende a retornar a geometria ou forma anterior

energética (KARBASIAN; TEKKAYA, 2010). Ao utilizar elevadas taxas de aquecimento é possível ter aumento de produtividade, visto que o aquecimento ao forno requer de 3 a 10 minutos (KIM *et al.*, 2018). Porém, torna-se necessário investigar a formação de LME nestas condições operacionais, portanto, este estudo baseia-se no seguinte questionamento:

- Ao se utilizar aquecimento por resistência elétrica na estampagem a quente com elevada taxa de aquecimento há formação de LME?

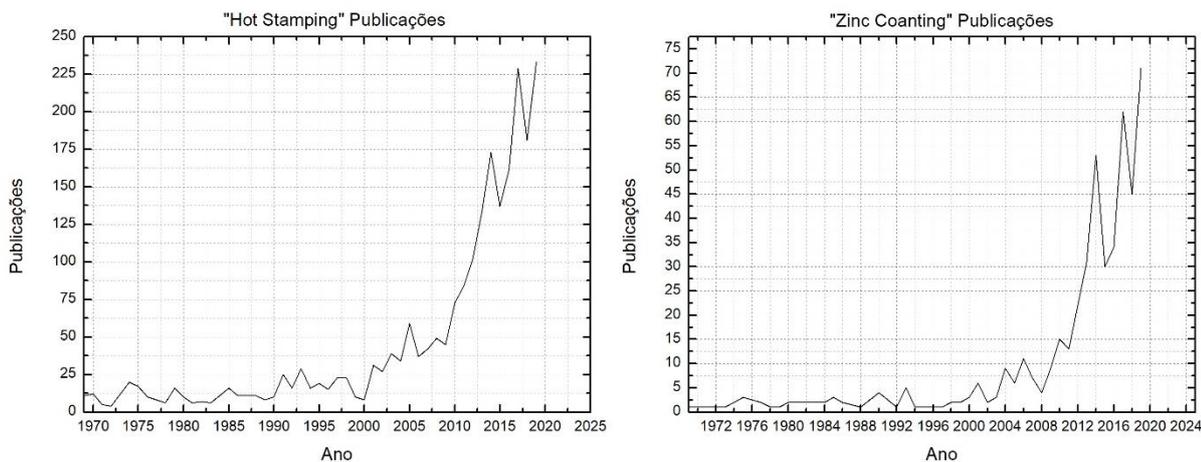
1.2. Importância da Pesquisa

De acordo com a plataforma de pesquisa científica Scopus, nos últimos 50 anos o número de pesquisas publicadas sobre estampagem a quente é de aproximadamente 2283 artigos, sendo que 68% das publicações, cerca de 1553 artigos, foram publicados na última década. Aproximadamente 25% destas publicações abordam o uso de chapas *galvanneal* na estampagem a quente, conforme demonstra Gráfico 1.

O estudo de LME em chapas *galvanneal* teve a primeira publicação em 1973, mas é a partir de 2010 que aumenta o interesse da comunidade acadêmica sobre o maior obstáculo da aplicação de chapas *galvanneal* na estampagem a quente, conforme demonstra Tabela 1. Nestes estudos, experimentos físicos simularam o aquecimento ao forno de chapas 22MnB5 *galvanneal* com diferentes temperaturas de aquecimento e tempo de encharque², para investigar o comportamento microestrutural do revestimento e a formação de LME.

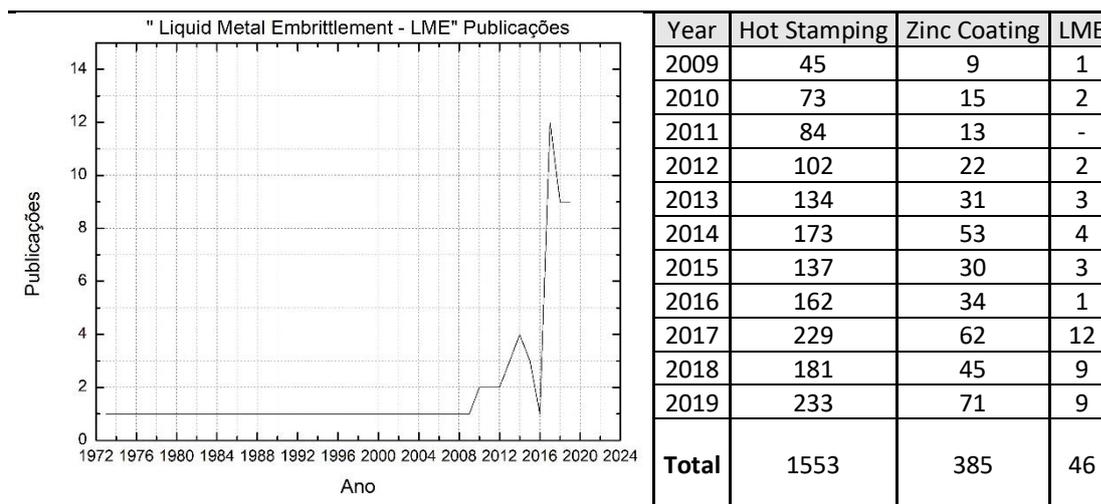
² Tempo de encharque: aquecer uma liga a uma temperatura e mantê-la por um período de tempo

Gráfico 1 - Pesquisa sistemática: Hot Stamping e Zinc Coating



Fonte: Scopus (adaptado)

Tabela 1 - Pesquisa sistemática: LME



Fonte: Scopus (adaptado)

Dentre estes artigos publicados, apenas oito investigaram o LME em chapas AHSS *galvanneal* a partir da simulação termomecânica através do aquecimento por resistência. A Tabela 2 apresenta relação dos principais artigos científicos que investigaram o LME no aço 22MnB5 *galvanneal* a partir da simulação termomecânica em laboratório utilizando o aquecimento por resistência elétrica com o uso de simuladores termomecânicos, equipamento Gleeble³.

³ Gleeble: equipamento para testes termomecânicos dinâmicos de materiais e simulação de processos.

Em todos os estudos listados na Tabela 2 foi evidenciado que a formação de LME ocorre na presença do zinco líquido, que por capilaridade penetra no contorno do grão austenítico, fragilizando a aderência dos grãos e penetrando no substrato. Esse efeito resulta em trincas que podem levar à ruptura, conforme reportado nas referências da Tabela 2.

Tabela 2 - Relação de estudos científicos sobre LME em aço AHSS *galvanneal*

Autor	Temp. (°C)	Taxa aquecimento (°C/s)	Tempo de encharque (s)	Temp. Tração (°C)	Along. (%)
(LEE <i>et al.</i> , 2012)	850	20	240	700	40
(CHO <i>et al.</i> , 2014)	900	- ⁴	30	900	40
(GHANBARI, 2014)	900	20	10	750	20
	850		300		
(KANG <i>et al.</i> , 2016)	750	8	30	600	40
	850			850	
(JUNG <i>et al.</i> , 2016)	950	20	60	950	40
	600			600	
	700			700	
	800			800	
(KIM; KANG; KIM, 2018)	900	4	1	900	40
	600			600	
	700			700	
(PENG <i>et al.</i> , 2019)	800	10	30	800	40
	850			850	
(KANG <i>et al.</i> , 2019)	500	5	300	500	40
	600			600	
	700			700	
	800			800	
	900			900	

Segundo GHANBARI *et al.* (2015), para evitar a presença de metal líquido é necessário longo tempo de encharque entre 3 a 10 minutos para promover 100% de

⁴ Não especificado a taxa de aquecimento, apenas informado que foi aquecido em forno

formação de fase α -Fe (Zn) do revestimento a elevada temperatura antes da conformação.

A utilização do aquecimento a Joule, permite ao processo melhoria de performance, eficiência energética e economia de espaço, em contrapartida ao aquecimento ao forno. Esse último, necessita de instalações industriais de aquecimento contínuo e produção contínua, precisando de grandes áreas (KARBASIAN; TEKKAYA, 2010).

Os estudos científicos que utilizaram aquecimento por resistência elétrica em seus experimentos físicos, listados na Tabela 2, simularam a taxa de aquecimento aplicada na indústria para investigar comportamento microestrutural do revestimento ou substrato durante a estampagem e a formação de LME. Visto que LME é um fator crítico quanto ao uso de chapas revestida com zinco em estampagem a quente, conforme afirma TAYLOR e CLOUGH (2018), a utilização do aquecimento a Joule neste processo também deve ser investigada quanto ao comportamento microestrutural do revestimento e formação de LME quando submetidos a elevada taxa de aquecimento.

Na Tabela 2, a grande maioria dos estudos simularam o alongamento de 40% do material, apenas GHANBARI (2014) realizou o experimento com alongamento de 20%. Segundo HENSEN *et al.* (2015), os engenheiros das montadoras não permitem um afinamento ou alongamento do material maior que 25%, o que torna todos os estudos listados aptos a analisar o material para condições industriais.

Este estudo através do uso do aquecimento por resistência elétrica permite posicionar a indústria automotiva em um novo patamar operacional no que diz respeito a formação de LME em processo de estampagem a quente com elevada taxa de aquecimento, promovendo:

- Capacidade produtiva (peças por minuto): O sistema de aquecimento ao forno precisa de 3 a 10 minutos de rampa de aquecimento para atingir a temperatura e garantir 100% de austenitização do material, enquanto o sistema de aquecimento por resistência não é necessário tempo de encharque;

- Melhor controle de dissipação de calor: Através do sistema a Joule é possível controlar o calor emitido a peça através do controle de corrente elétrica;
- Espaço ocupado (m²): Sistema de aquecimento direto ocupa espaço consideravelmente menor, apenas uma estação com robôs de transferência e sistema de barramento em cobre, enquanto sistema aquecimento ao forno necessita de robôs de transferência e forno horizontal de aproximadamente 60 metros (TEMPO, 2017).

1.3. Organização estrutural

Dentro deste contexto, este trabalho está dividido da seguinte forma:

- O capítulo 1 contém introdução relativa ao tema desta pesquisa com breve apresentação do cenário automotivo sobre a necessidade de redução de peso e aumento da segurança veicular através da estrutura metálica dos veículos. É apresentado o problema quando realizada a estampagem a quente por aquecimento a Joule com elevada taxa de aquecimento em chapas *galvaneal* de alta resistência, bem como os objetivos e importância desta pesquisa;
- O capítulo 2 apresenta a fundamentação teórica de acordo com a seguinte ordem: conceitos gerais sobre a estampagem a quente e materiais utilizados;
- O capítulo 3 descreve materiais e métodos utilizados nesta pesquisa, explicação dos experimentos realizados e seus parâmetros embasados em estudos científicos;
- O capítulo 4 apresenta os resultados e discussões para cada uma das análises dos experimentos realizados, abordando o comportamento microestrutural do revestimento, dimensão, fases cristalinas, composição química e defeitos. Uma análise comparativa dos estudos publicados que utilizam baixa taxa de aquecimento (sistema aquecimento forno) versus o proposto nesta pesquisa;
- O capítulo 5 a dissertação resumindo nas considerações finais os principais resultados obtidos e suas contribuições para indústria e

pesquisa além de apresentar aspectos a serem analisados em trabalhos futuros.

1.4. Objetivos

1.4.1 Objetivo Geral

A presente pesquisa tem o objetivo de avaliar a ocorrência de LME em aço *galvanneal* 22MnB5, revestimento com 45 g/m², quando submetido a elevada taxa de aquecimento através do sistema de aquecimento por resistência elétrica a partir de técnicas de caracterização microestrutural de materiais.

1.4.2 Objetivos Específicos

- a) Investigar o comportamento microestrutural, morfologia e fases cristalinas do revestimento quando submetido a aquecimento por resistência elétrica com elevada taxa de aquecimento (acima do aplicável por aquecimento ao forno);
- b) Determinar parâmetros de ensaio e realizar simulação térmica com deformação que sejam aplicáveis a indústria de estampagem a quente por aquecimento por resistência elétrica;
- c) Avaliar a microestrutura do material, precisamente a ocorrência de LME no material quando submetido a simulação térmica com deformação quando submetidos a elevada taxa de aquecimento (acima do aplicável por aquecimento ao forno);
- d) Realizar análise comparativa dos estudos publicados que utilizaram baixa taxa de aquecimento (sistema aquecimento forno) versus o proposto nesta pesquisa.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo serão abordados aspectos importantes referentes a pesquisa, processos de conformação de chapas a quente utilizados na indústria automotiva na atualidade, materiais e a fragilização por metal líquido em chapas *galvanneal*.

2.1 Estampagem a quente

O processo de estampagem a quente foi desenvolvido em 1970 e patenteado em 1974 pela empresa Suíça Norrbottens Järnverk, na fabricação de equipamentos para agricultura e construção civil. O uso do processo em componentes automotivos com alta resistência ocorreu em 1984 na fabricação de reforços de portas no modelo SAAB 9000 para passageiros (BERGLUND, 2008).

Apesar de ter larga aplicação no mercado Europeu, apenas no final dos anos 90 a estampagem a quente tornou-se significativamente mais eficiente e economicamente viável. No início dos anos 2000 o número de peças de aço boro, como é conhecido o aço 22MnB5, estampadas a quente por veículo aumentou significativamente, sendo em 2004 o VW Passat o primeiro carro de passageiros a ter uma célula de segurança de aço ao boro estampado a quente, representando cerca de 15% do BiW (STEINHOFF, 2014).

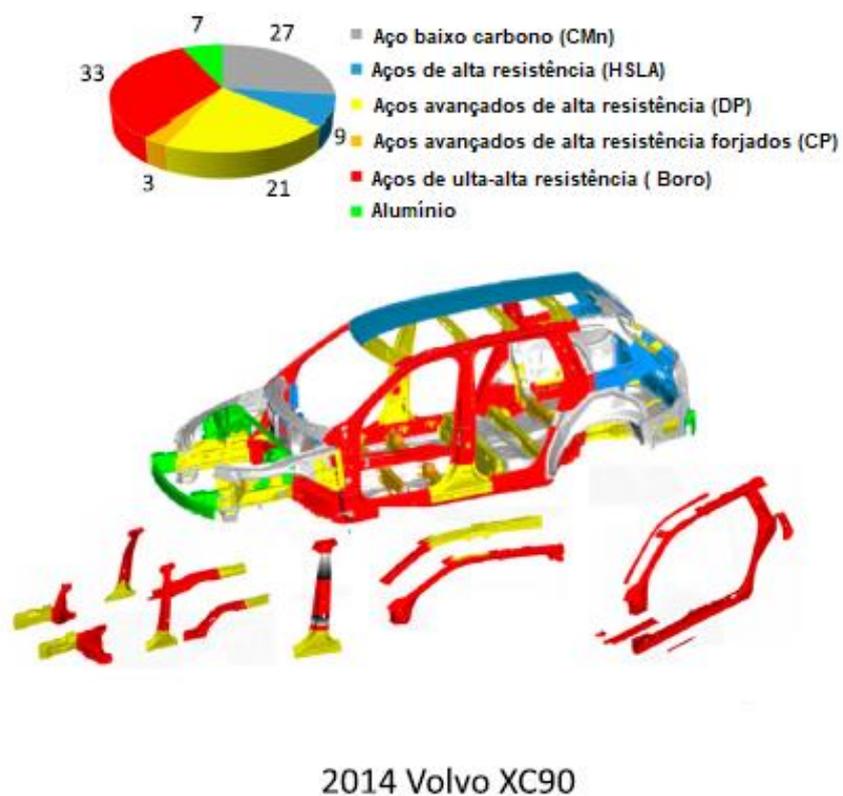
O processo de estampagem a quente consiste em aquecer a chapa a temperatura acima da AC3 (temperatura final de austenitização), manter por um período para garantir que todo material foi austenitizado, conformar na geometria final da peça enquanto promove a têmpera (TAYLOR; CLOUGH, 2018).

Atualmente, componentes e reforços estruturais como pilares A e B, para-choques, longarinas de portas, teto e assoalho, conforme esquematizado na Figura 1, são fabricados com aços ao boro estampados a quente (LINDBERG, 2016).

Produzir peças mais leves com geometrias mais complexas e alta resistência mecânica é o grande desafio da indústria automotiva. A estampagem a quente de peças ao boro possui outras vantagens em relação ao processo convencional (estampagem a frio) como redução do *spring back* e menor carga de conformação, representado na Figura 2 (KONDRATIUK; KUHN; LABRENZ; BISCHOFF, 2011).

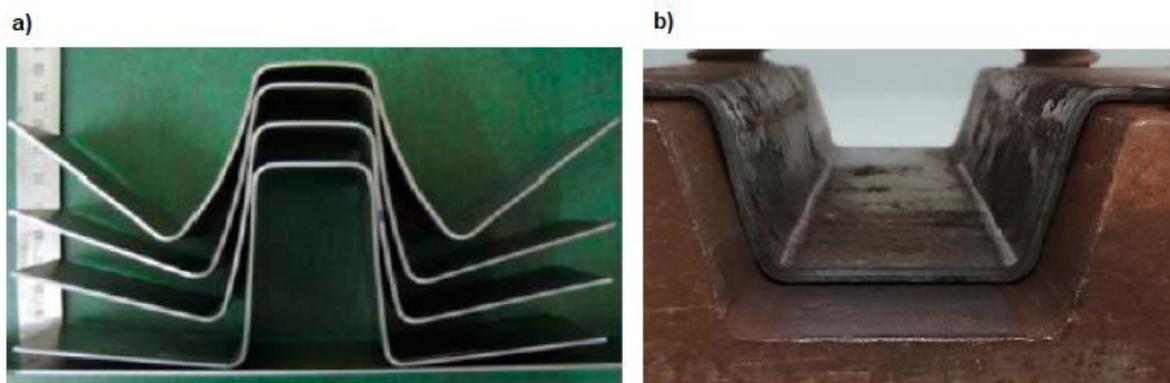
Quando maior a resistência do material, maior é o retorno elástico. O retorno elástico pode causar imperfeições na peça final que necessitam ser corrigidas por processos pós estampagem, o que gera aumento de custo (BILLUR, 2017).

Figura 1 - Uso de aços ao boro estampados a quente no BiW Volvo 2014 XC90



Fonte: (LINDBERG, 2016) adaptado

Figura 2 - Fenômeno do *spring back*: a) com retorno elástico b) ausência de retorno elástico



Fonte: (TAYLOR; CLOUGH, 2018) adaptado

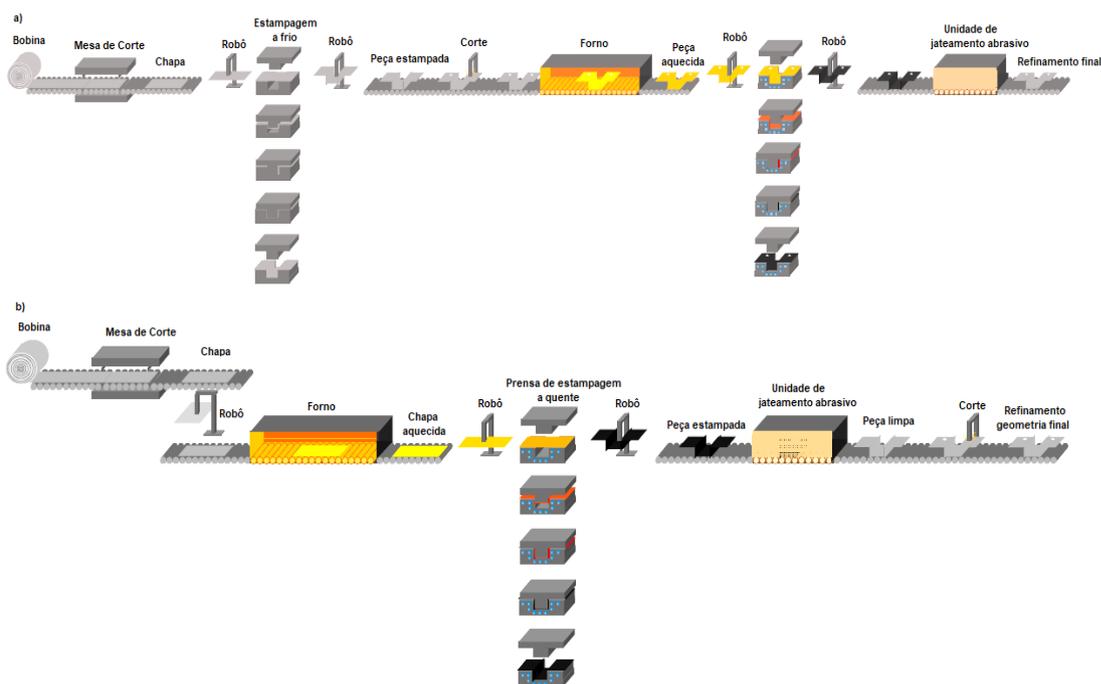
O processo físico que compõe a estampagem é a deformação plástica, quando o material é submetido a forças de deformação acima da tensão de escoamento. No caso da estampagem a frio, este processo ocorre abaixo da temperatura de recristalização do material, ao ser deformado o material adquire geometria desejada ocorrendo o aumento da dureza pelo encruamento (TAYLOR; CLOUGH, 2018).

A estampagem a quente é o processo que ocorre na temperatura de recristalização ou acima, podem ocorrer a recristalização do material e consequentemente eliminação da dureza. Porém, acima da AC3, a microestrutura é 100% CFC, estrutura cristalina austenita, cujas propriedades mecânicas são de alta ductilidade, baixa tensão de cisalhamento e boa conformabilidade (TAYLOR; CLOUGH, 2018).

Durante a deformação, o material é resfriado rapidamente, promovendo a têmpera, fenômeno físico de aumento da dureza do material através da transformação cinética de fases microestruturais, da austenita para martensítica (CUI *et al.*, 2015).

Atualmente existem dois processos de estampagem a quente: indireto e direto. Na estampagem indireta inicialmente a chapa é conformada pelo processo tradicional, estampagem a frio onde adquire uma pré-forma, cerca de 95% da geometria final da peça, em seguida é aquecida até AC3, transferida para prensa para conformação final, onde ocorre a têmpera simultaneamente. Na estampagem direta a chapa é aquecida em forno até AC3, transferida para prensa onde é conformada e temperada simultaneamente conforme esquematizado na Figura 3 (TAYLOR, 2014).

Figura 3 - Esquema estampagem a quente a) indireta b) direta



Fonte: (TAYLOR; CLOUGH, 2018) adaptado

Após o processo, a camada de oxido formada é removida através do jateamento abrasivo, para uma melhor soldagem e aderência da pintura, seguido de corte e refinamento da geometria final (TAYLOR; CLOUGH, 2018).

A estampagem a quente direta é mais aplicada que a indireta, primeiramente porque permite menor força de conformação com resultados de alta deformação, comparado com a deformação inicial que requer o processo indireto. No processo direto o material deve ter boa conformabilidade a frio, além de ter um número menor de etapas de processo, o que reduz o custo operacional (GHANBARI, 2014). O processo indireto é mais utilizado em chapas de aço ao boro galvanizadas, que está caindo em desuso, segundo XIMENES (2018). De acordo com Ximenes:

A razão do uso do processo indireto em chapas galvanizadas se dá pelo fato de não haver conformação a quente, apenas uma calibração, evitando assim a ocorrência do LME. Entretanto, a conformação a frio limita muito o nível de deformação que o material é capaz de absorver nessa temperatura. Por isso, o processo está gradualmente sendo descontinuado (XIMENES, 2018).

Segundo GHANBARI; SPEER e FINDLEY (2015) as taxas de aquecimento utilizadas nos processos industriais são em torno de 20°C/s. Porém, estudo realizado por MAENO *et al.* (2015) demonstrou que o aumento da taxa de aquecimento promove um refino no grão austenítico e, conseqüentemente, um refino na microestrutura final, martensita, aumentando a resistência do material, para tempos de encharque de 10 segundos. Segundo MATSUMOTO *et al.* (2015), em seu estudo, amostras foram aquecidas a diferentes taxas, encharcadas e resfriadas a água, deduzindo-se que, a taxa de aquecimento é um fator que influencia o tamanho do grão da martensita.

O sistema de aquecimento largamente utilizado é o de forno convectivo, onde a chapa é transportada através de rolos em toda extensão do forno no tempo necessário para permitir 100% de austenitização do material (SENUMA, 2020). O forno é formado por rolos que se estendem ao longo de toda dimensão do forno, entre 30 a 40 metros. O movimento rotacional dos rolos promove o transporte da chapa ou a peça pré-estampada ao longo do forno permitindo a austenitização do material no tempo de encharque adequado. Alguns fornos operam com gás inerte como nitrogênio, hidrogênio ou argônio para impedir a oxidação da superfície durante o aquecimento (TAYLOR; CLOUGH, 2018).

O tempo de transferência da chapa do sistema de aquecimento para prensa deve ser o mais rápido possível para evitar perda de temperatura entre material e meio ambiente (TAYLOR, 2014). Segundo LIU *et al.* (2011), o tempo ideal de transição do forno para prensa deve ser menor que 6,5 segundos, sendo a forma de perda de calor durante a transferência é por convecção e radiação. O excessivo tempo de transferência pode reduzir a temperatura do material de tal maneira que pode comprometer a estampagem, causando problemas como transformação localizada de austenita em martensita durante a estampagem, o que gera descontinuidade no comportamento termomecânico durante a estampagem e conseqüentemente, aumento de atrito e ruptura da peça, em zonas de flexão (SOUZA, 2013).

Outro sistema de aquecimento aplicado é o aquecimento por resistência elétrica através de eletrodos. Comparado com forno, oferece melhor eficiência energética e ocupa menor espaço, visto que, o sistema ao forno, dependendo do volume de produção, irá requerer maior espaço físico. A desvantagem deste sistema é a falta de homogeneidade no aquecimento da chapa com geometria complexa (KOLLECK *et al.*, 2009).

Em XIMENES (2018) o uso do aquecimento a Joule foi aplicado na estampagem a quente de chapas ao boro revestida com ZnFe em experimento industrial, o qual não apresentou trincas derivadas de LME baseado nos parâmetros adotados. Neste estudo, amostras foram aquecidas com elevada taxa de aquecimento, de 40 a 90°C/s através do sistema a Joule até acima da temperatura de austenitização, conformadas e temperadas até temperatura ambiente.

2.2 Materiais e revestimentos

2.1.1. Substrato

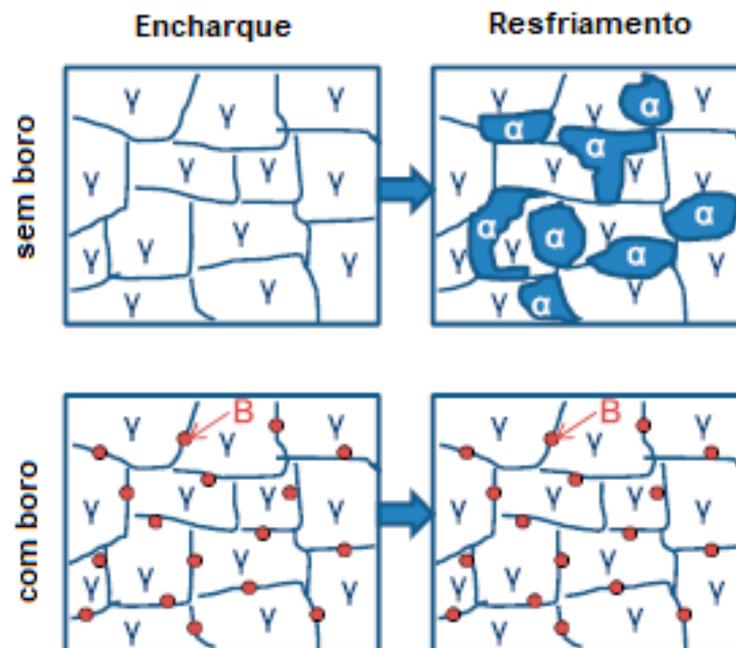
Segundo NADERI (2007), em seu estudo sobre materiais de elevada resistência, apenas ligas de aço boro contêm 100% de microestrutura martensita quando estampadas a quente. Dentre as ligas do mercado, a amplamente utilizada é DIN 22MnB5, fabricadas conforme norma DIN EN 10083-3 cuja composição química está representada na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição química DIN EM 10083-3

	C	Si	P	S	Al	N	Mn	Cr	Ti	B
min.in%	0,21	0,15					1,10	0,10	0,015	0,0015
max.in%	0,25	0,40	0,023	0,010	0,080	0,010	1,35	0,25	0,045	0,0040

O boro dissolvido no grão austenítico, durante o aquecimento é segregado no contorno do grão, aumentando a energia do contorno e diminuindo a força termodinâmica de transformação de fase, retardando a formação da ferrita e aumentando a dureza (Figura 4) (RHEINGANS; MITTEMEIJER, 2015).

Figura 4 - Representação sistemática da teoria do boro na estampagem a quente



Fonte: (RHEINGANS; MITTEMEIJER, 2015) adaptado

O carbono (C) age como estabilizador da austenita e fortalece a formação da martensita por fortalecimento intersticial do soluto, o manganês (Mn) age no aumento da dureza e retarda a decomposição da austenita (RHEINGANS; MITTEMEIJER, 2015).

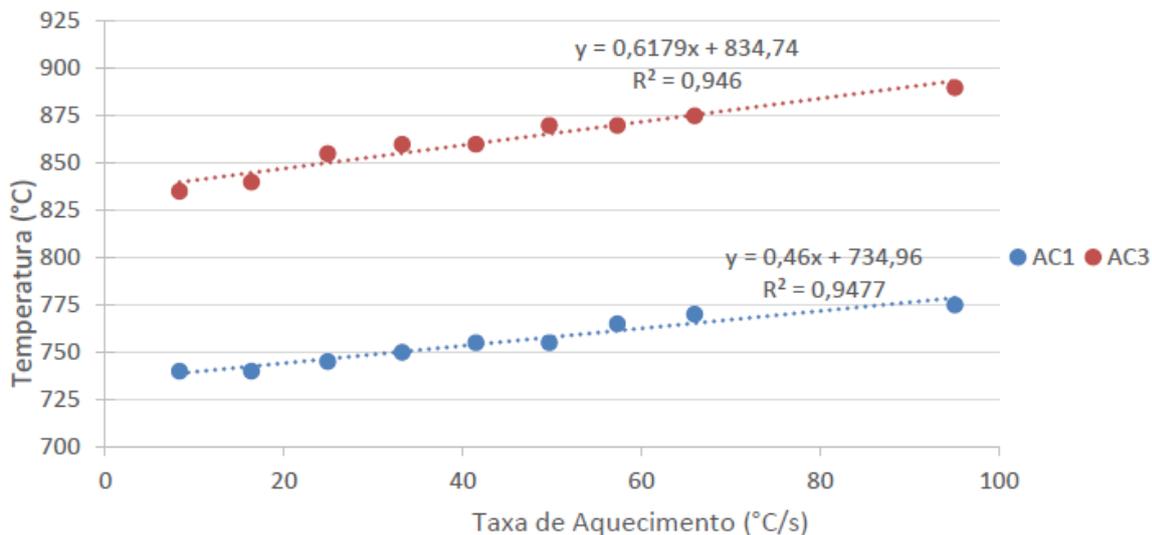
A adição de alumínio (Al) e titânio (Ti) é usado para suprimir a formação de nitreto de boro (HAUBNER; STROBL) com a formação de nitreto de alumínio (AlN) e nitreto de titânio (TiN) (DE COOMAN; SPEER, 2011).

Antes da estampagem a quente o material é formado por ferrita e perlita, com moderadas propriedades mecânicas, 600MPa, e alta ductilidade (25%). Acima da AC3, a microestrutura é austenita e a resistência mecânica fica em torno de 200MPa com ductilidade de 40%. Após a têmpera, a microestrutura dominante é martensita e a resistência mecânica eleva-se a 1500MPa enquanto ductilidade reduz-se a 6% (KANG; CHO; LEE; DE COOMAN, 2016).

Em XIMENES (2018) o aço 22MnB5 produzido pela CSN foi investigado nas temperaturas AC1 e AC3, foram geradas as curvas de transformação por resfriamento contínuo (TRC) além da parametrização do processo de estampagem. A Figura 5 representa graficamente as temperaturas AC1 e AC3 para diferentes taxas de

aquecimento. Quanto maior a taxa de aquecimento, maiores são as temperaturas AC1 e AC3.

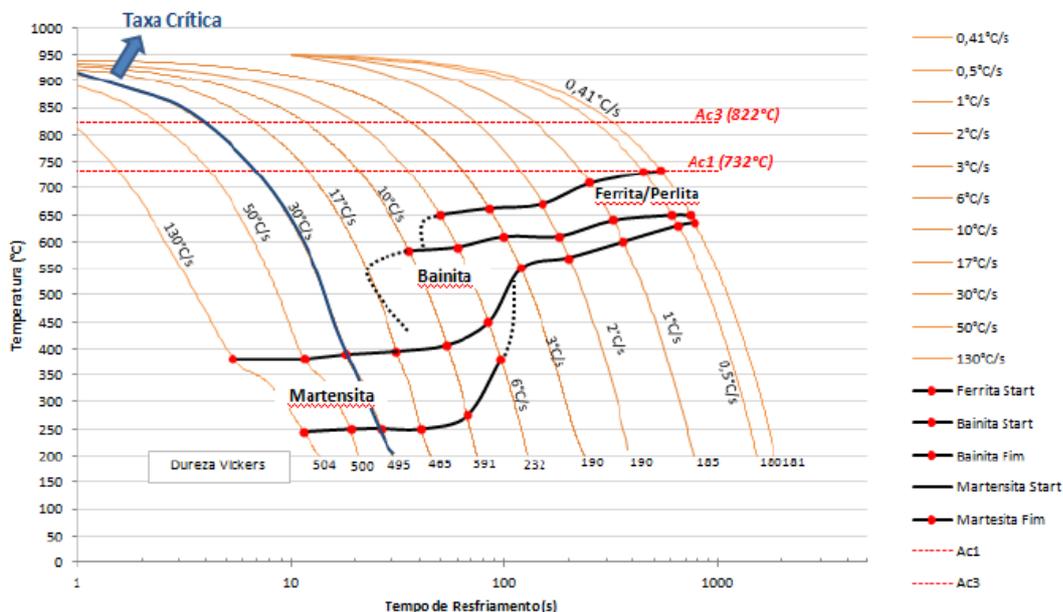
Figura 5 - Relação AC1 e AC3 com taxa de aquecimento



Fonte: (XIMENES, 2018)

A Figura 6 apresenta graficamente a curva TRC. Pode-se observar que acima da temperatura de 900°C e resfriamento a uma taxa de 30°C/s, o substrato apresenta estrutura martensita, sendo que a formação da martensita inicia-se aproximadamente a 380°C.

Figura 6 - Curva TRC aço 22MnB5 CSN



Fonte: (XIMENES, 2018)

No processo de transferência da chapa entre o sistema de aquecimento e a prensa, pode ocorrer a oxidação do material em contato com o ar. Durante a estampagem, a oxidação, além de comprometer as propriedades do material pode causar danos as ferramentas de estampagem. Isso reduz a conformabilidade da chapa e a eficiência da têmpera devido ao baixo coeficiente de transferência de calor do oxido. Após a estampagem, a camada de oxido precisa ser removida, gerando maior custo ao processo (FAN; DE COOMAN, 2012).

Para evitar a oxidação e descarbonização, as chapas de aço são geralmente revestidas. Existem dois tipos de revestimento comercialmente utilizados, de alumínio-silício (AlSi) e de zinco-ferro (ZnFe) (FAN; DE COOMAN, 2012). O revestimento em alumínio tem sido usado há décadas em operações de alta temperatura como sistema de exaustão de veículos. Em 1999, a ArcelorMittal patenteou o revestimento em AlSi, iniciando sua produção comercial em 2006, tendo sua primeira aplicação em 2007. Apesar do revestimento AlSi oferecer uma excelente barreira protetiva, durante o processamento pode ocorrer a formação de poros devido a difusão e a fragilidade do revestimento causado pela diferença de expansão térmica entre as fases intermetálicas de Fe-Al e o substrato (STEINHOFF, 2014).

A primeira aplicação industrial do revestimento ZnFe foi em 2008 pelo processo da estampagem indireta. O uso do revestimento de ZnFe, além de barreira protetiva, oferece uma melhor proteção catódica, porém, seu grande desafio é a fragilização por metal líquido (STEINHOFF, 2014). Isso devido ao processo de estampagem a quente ocorrer acima do ponto de fusão das fases intermetálicas presentes no revestimento, o que requer um controle de trincas oriundas do processo de zincagem ou durante a estampagem, ocasionado por diferença de expansão térmica das fases intermetálicas (FAN; DE COOMAN, 2012).

Esta pesquisa, limita-se apenas a aplicação do revestimento ZnFe quando deformado através da simulação física (Gleeble) pelo aquecimento por resistência elétrica com elevada taxa de aquecimento em laboratório.

2.1.2. Revestimento ZnFe

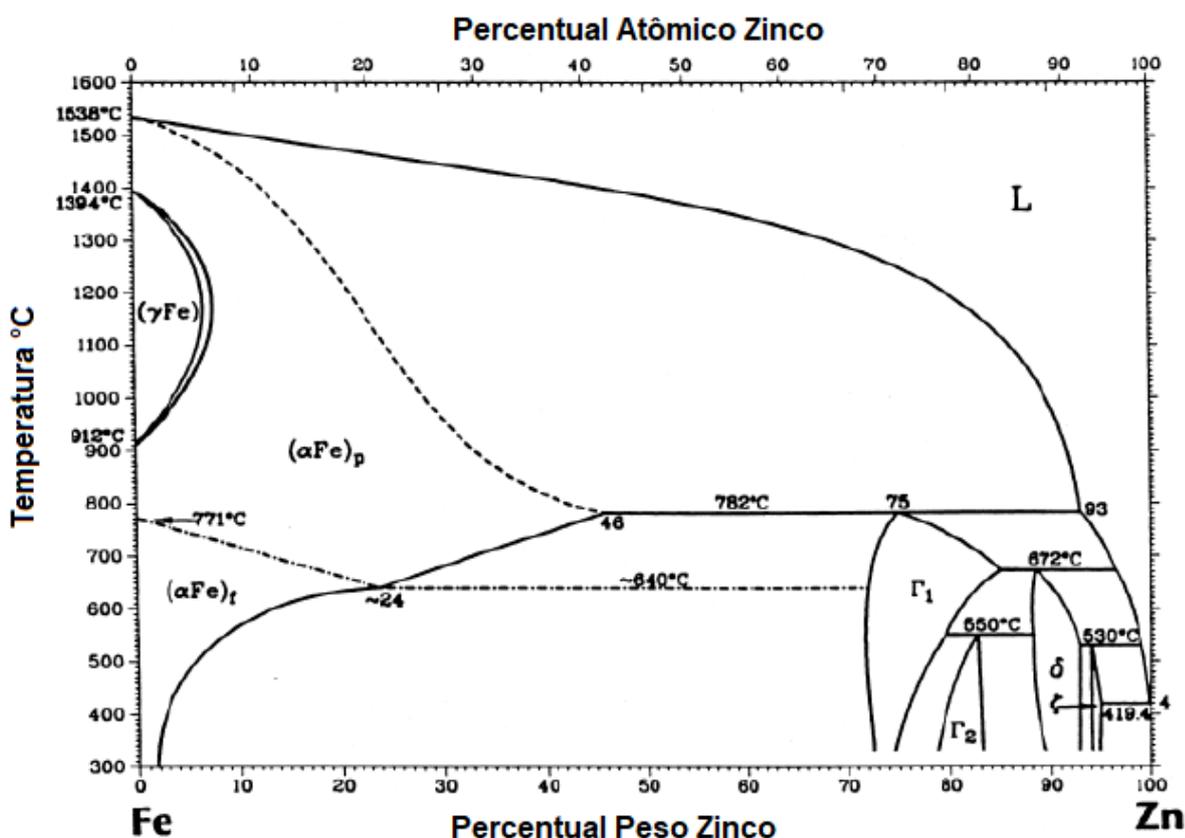
O uso do revestimento ZnFe promove boa aparência metálica, boa conformação, excelente barreira protetiva e proteção catódica ao substrato devido a

presença do zinco, que facilmente se ioniza com o ferro, agindo como material de sacrifício (KANG; KIM; KIM; KIM, 2019)

Existem dois tipos de revestimento, *galvanized* (GI), revestimento de zinco puro, e *galvannealed* (GA) que tem o mesmo processo do GI seguido de revenimento que promove a formação de intermetálicos de ZnFe com maior ponto de fusão com relação ao zinco. Durante o aquecimento na estampagem a quente, todo o zinco presente no revestimento é enriquecido com ferro formando intermetálicos ZnFe (MARDER, 2000)

Segundo MARDER (2000), o diagrama de fase ZnFe contém seis fases cristalinas representadas e esquematizadas nas Figura 7. A Tabela 4 apresenta as fases intermetálicas de ZnFe, estrutura cristalina, percentual de ferro, ponto de fusão e grupo espacial.

Figura 7 - Diagrama de fase ZnFe



Fonte: (MARDER, 2000) adaptado

Tabela 4 - ZnFe intermetálicos, fórmula, estrutura cristalina, wt % de Fe, ponto de fusão e grupo espacial

Fases	Fórmula	Estrutura Cristalina	Wt % Ferro	Ponto Fusão (°C)	Grupo Espacial
η Zn (eta)	Zn	HCP	0,03	419,4	P6 ₃ mc
ζ (zeta)	FeZn ₁₃	Monoclinic	5 - 6	530 ± 10	C2/m
δ (delta)	FeZn ₁₀	Hexagonal	7 – 11,5	665	P6 ₃ mc
	FeZn ₇		8,1 – 13,2		
T ₁ (gama 1)	Fe ₅ Zn ₂₁	CFC	17 – 19,5	550 ± 10	F-43m
T (gama)	Fe ₃ Zn ₁₀	CCC	23,5 – 28	782	I-43m
	Fe ₄ Zn ₉				
α Fe (alfa)	Fe (Zn)	CCC	-	-	-

Fonte: (MARDER, 2000; WIENSTRÖER *et al.*, 2003)

Segundo POKORNY *et al.* (2016), as fases cristalinas são formadas por um complexo de difusão entre os átomos de ferro na interface do substrato com os átomos de zinco do revestimento. As fases intermetálicas variam não apenas pela composição e morfologia cristalina, mas significativamente na dureza e resistência a forças de compressão, conforme representado pela Tabela 5. A formação de várias fases intermetálicas é influenciada por fatores como impurezas, exemplo, Si e P durante a galvanização, além da temperatura e tempo de banho.

Tabela 5 – ZnFe fases cristalinas: dureza

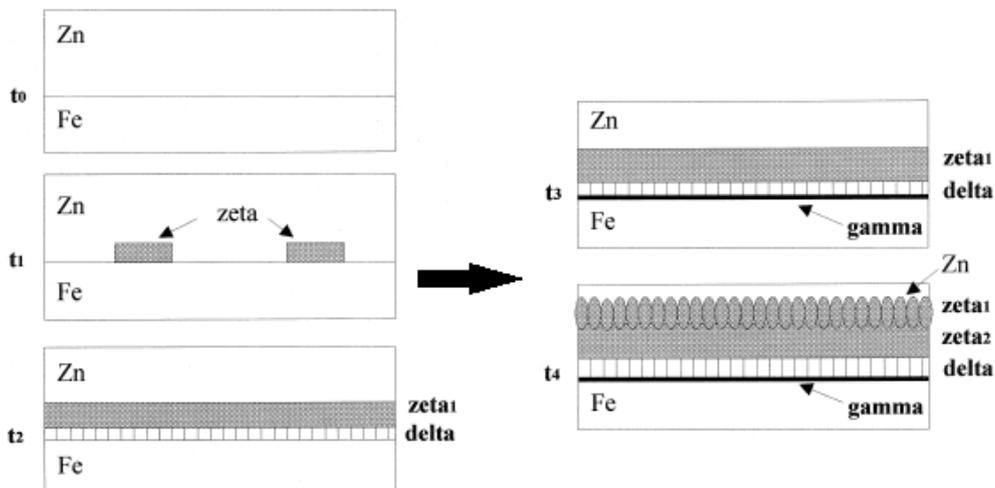
Fase	VHN (25mg)	VHN (25g)
η Zn (eta)	52	41
ζ (zeta)	208	118
δ (delta)	358	273
T ₁ (gama 1)	505	-
T (gama)	326	-
α Fe (alfa)	104	86

Fonte: (POKORNY; KOLISKO; BALIK; NOVAK, 2016)

Baseado nos dados apresentados na Figura 8 referente ao estudo realizado por MARDER (2000), a nucleação das fases ZnFe ocorre na interface começando

pela camada da fase zeta (ζ) sendo enriquecida por Fe formando a fase delta (δ). Após tempo de encharque, a fase delta é enriquecida com Fe formando a fase gama (Γ).

Figura 8 - Representação esquemática das fases intermetálicas FeZn.

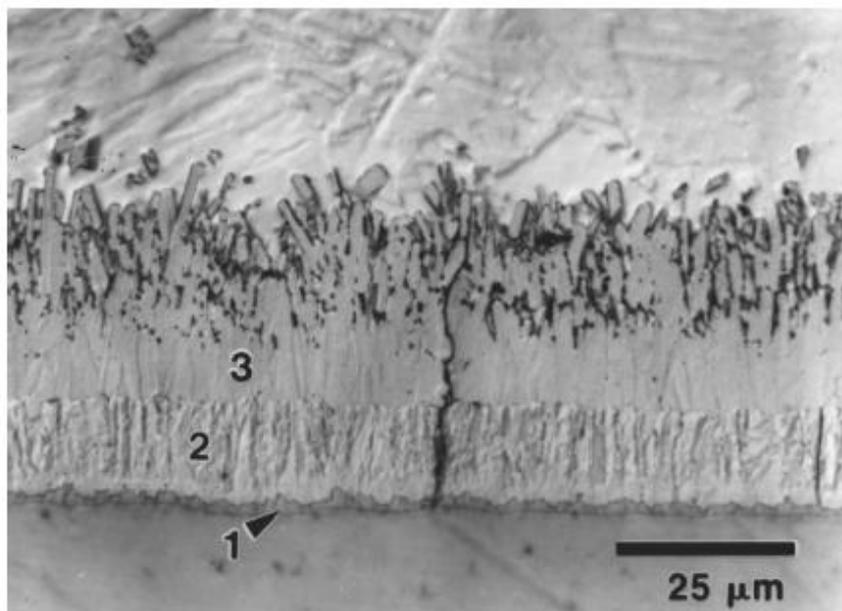


Fonte: (MARDER, 2000) adaptado

A Figura 9 apresenta microestrutura do revestimento zinco formada após galvanização de 300 segundos a 450°C. A fase gama (Γ) é a menor e menos espessa com interface plana entre o substrato e a fase delta (δ). A fase delta tem a morfologia colunar, crescimento perpendicular a interface. Depois do tempo de encharque a fase delta se estende dentro da fase zeta (ζ) acima e gama ($\Gamma + \Gamma_1$) abaixo. A fase zeta (ζ) pode apresentar duas camadas dependendo da saturação de Fe (MARDER, 2000)

Durante a estampagem a quente com baixas taxa de aquecimento, o revestimento aumenta a espessura na medida em que aumenta a temperatura e tempo de encharque. Isso ocorre porque as camadas de intermetálicos ZnFe são gradativamente enriquecidas com Fe, o zinco difunde-se em direção ao substrato até a saturação máxima (40%) no α -Fe(Zn). Na medida em que é enriquecido com ferro a espessura do revestimento aumenta, formando três camadas, óxidos, intermetálicos de ZnFe e solução sólida de α -Fe (Zn). (KANG; KIM; KIM; KIM, 2019)

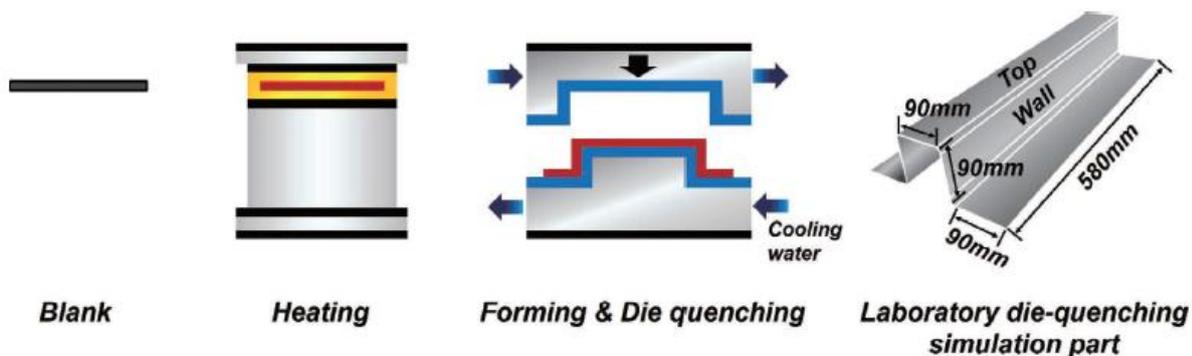
Figura 9 - Microscopia óptica revestimento zinco: (1) gama (T) (2) delta (δ) (3) zeta (ζ)



Fonte: (MARDER, 2000)

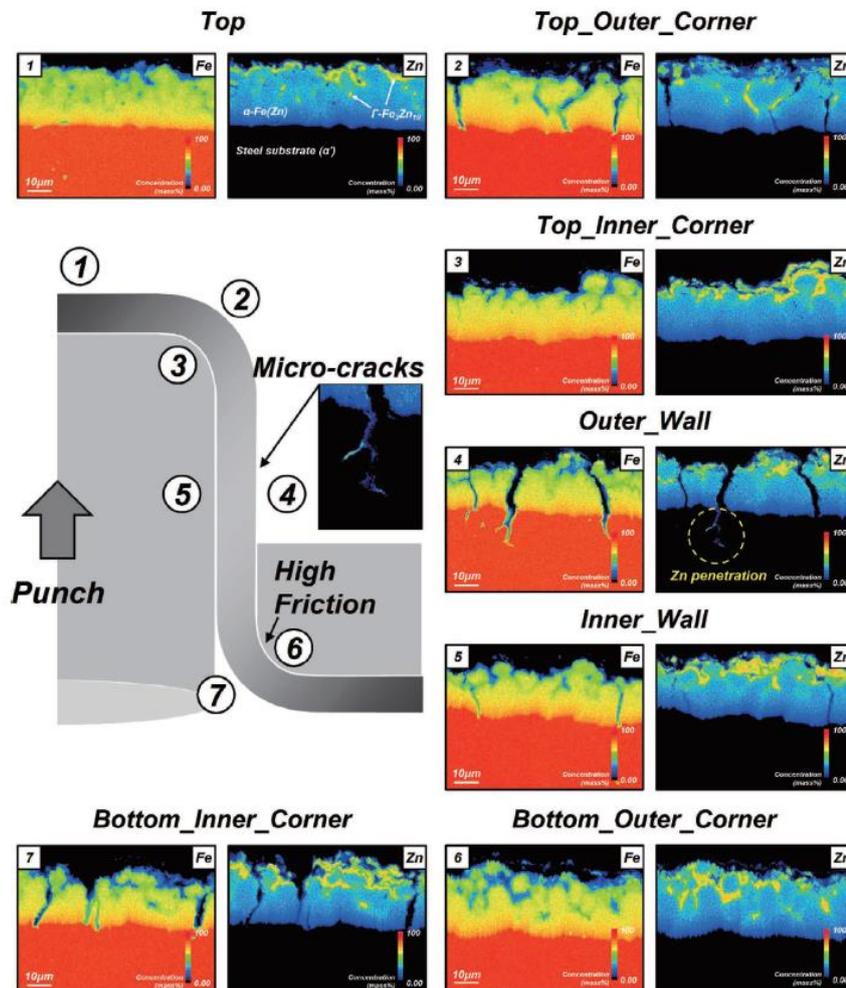
Em LEE, CHANG WOOK *et al.* (2015), trincas em peças *galvanneal* estampadas a quente foram identificadas. O material foi aquecido em forno até 900°C, estampado em laboratório na geometria representada na Figura 10. As trincas identificadas foram classificadas como, microtrincas e macrotrincas. Essas, são ocasionadas pelo atrito entre peça e ferramenta nas regiões onde ocorre maior sollicitação, deformação e alongamento do material e podem ser amenizadas com lubrificação na ferramenta. As macrotrincas são ocasionadas por zinco líquido presente durante a conformação, representados na Figura 11.

Figura 10 - Estampagem direta laboratorial com diferentes trincas: micro e macro.



Fonte:(LEE; CHOI; CHO; CHO *et al.*, 2015)

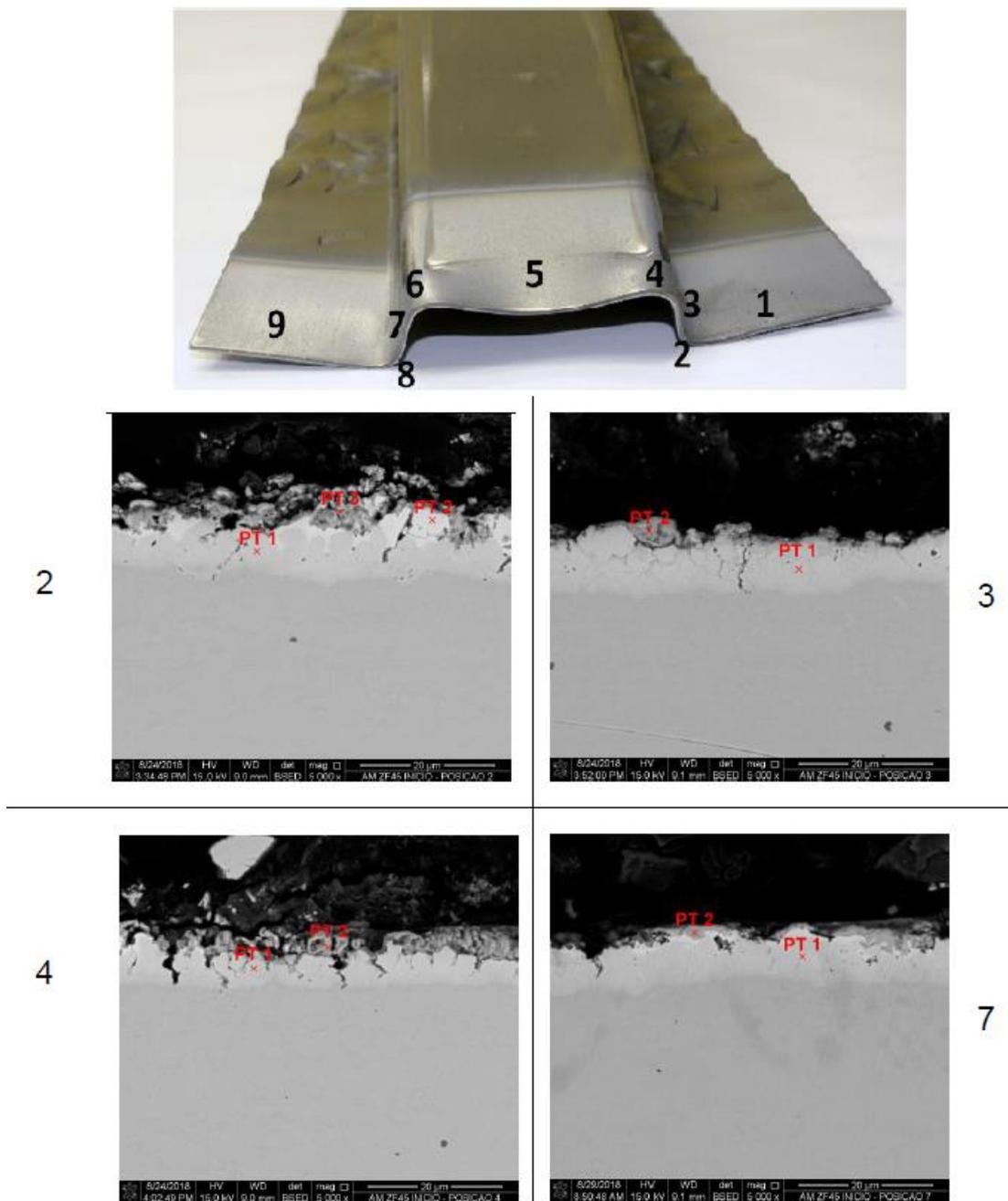
Figura 11 - Seção transversal da distribuição de intermetálicos de ZnFe e trincas em chapa de aço 22MnB5 revestida ZnFe estampada a quente.



Fonte: (LEE; CHOI; CHO; CHO *et al.*, 2015)

Experimento similar foi realizado por XIMENES (2018). Nesse estudo, o material foi aquecido por efeito Joule a elevada taxa até 900°C, conformado em prensa industrial em geometria similar a um “door beam”, Figura 12. As trincas identificadas foram classificadas como microtrincas ocasionadas nas regiões de maior deformação e alongamento. Neste estudo não foram identificadas trincas por LME e ambos estudos, não especificaram a temperatura de estampagem.

Figura 12 - Estampagem “door beam”: microtrincas em aço 22MnB5 revestido com ZnFe estampado a quente



Fonte: (XIMENES, 2018)

2.3 LME - Liquid Metal Embrittlement

LME é a cisão estrutural transgranular ou intergranular de metais ou ligas pelo deslocamento de outro metal líquido dentro da microestrutura ao longo do contorno de grão, gerando redução da ductilidade do material. A ruptura ocorre porque o

contorno de grão é substituído por um filme líquido que gera a cisão das ligações no contorno do grão, que na presença de tensão trativa provoca trincas que rapidamente são propagadas na região onde se faz presente o metal líquido (KANG; CHO; LEE; DE COOMAN, 2016).

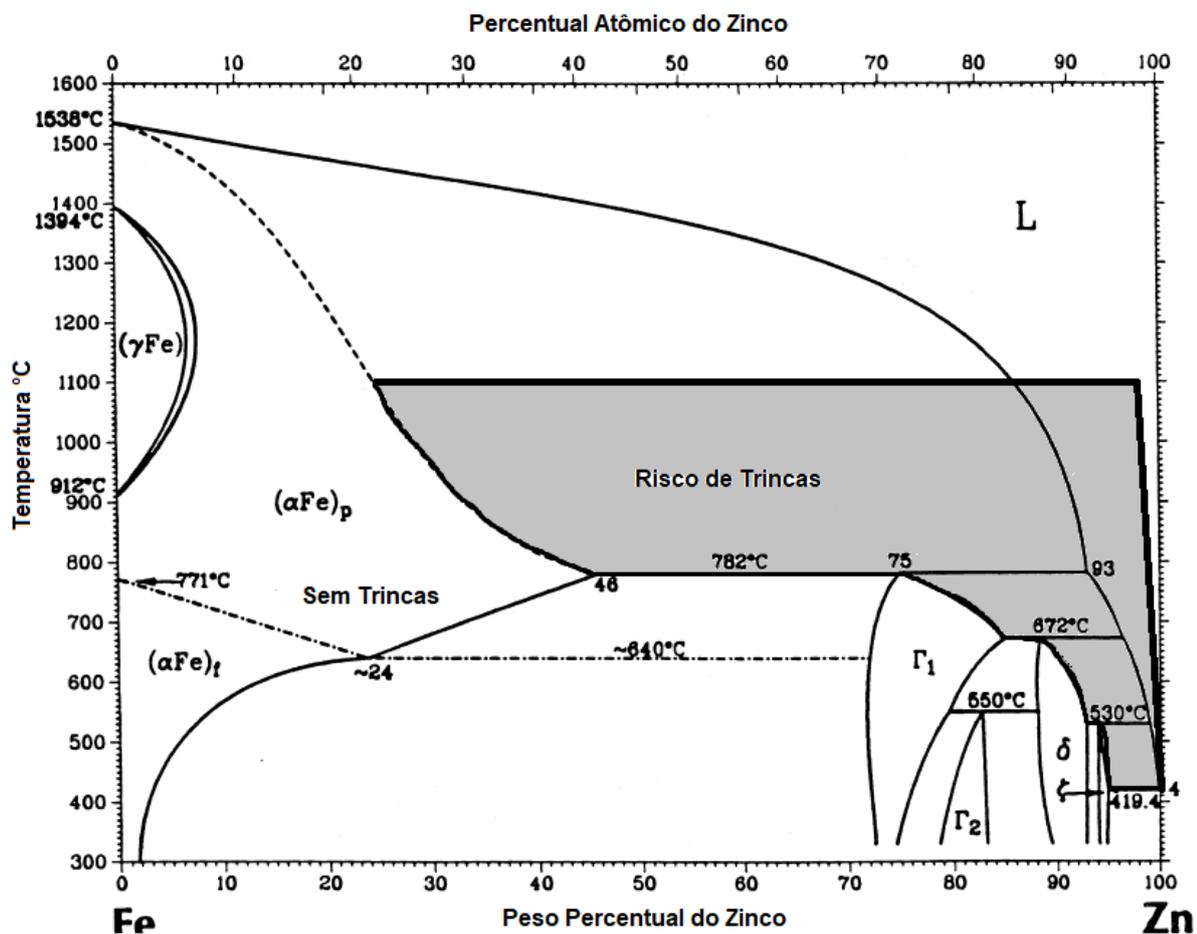
Para caracterizar uma fratura por LME são necessários três critérios: presença de metal líquido, metal sólido com microestrutura susceptível ao enfraquecimento das ligações atômicas na presença de metal líquido e deformação (KOLMAN, 2019).

Considerando a estampagem a quente de chapas de 22MnB5 revestidas com ZnFe, a deformação ocorre acima da temperatura peritética⁵, 782°C e o zinco forma uma solução sólida (α -Fe) e Zn (líquido) no revestimento. A solubilidade do zinco no γ -Fe (substrato) é baixa e o zinco líquido pode causar fragilização do aço austenítico pelo enfraquecimento das ligações interatômicas no contorno do grão. Isso gera pequenas fissuras, que com a presença da tração e o rápido molhamento entre as fases sólida e líquida, geram macrotrincas (FAN; DE COOMAN, 2012). A Figura 13 apresenta o diagrama de fase do ZnFe com representação gráfica da região de risco de trinca por LME.

Conforme estudos realizados por GHANBARI (2014), para não ocorrer formação de LME durante a estampagem é preciso que o revestimento apresente fase intermetálica de Fe- α (ferro alpha). Para isso, é necessário tempo de encharque. Neste estudo foi realizada a simulação através do equipamento Gleeble cujos parâmetros de estampagem no 22MnB5 foi taxa de aquecimento de 20°C/s até as temperaturas 900, 850 e 750°C, com tempos de encharque de 10, 300 e 600 segundos, sendo a deformação a 750°C com alongamento de 20%.

⁵ Ponto peritético - O ponto em um diagrama de fases em que ocorre uma reação entre uma fase previamente precipitada e o líquido para produzir uma nova fase sólida. Quando esse ponto é atingido, a temperatura deve permanecer constante até a reação terminar.

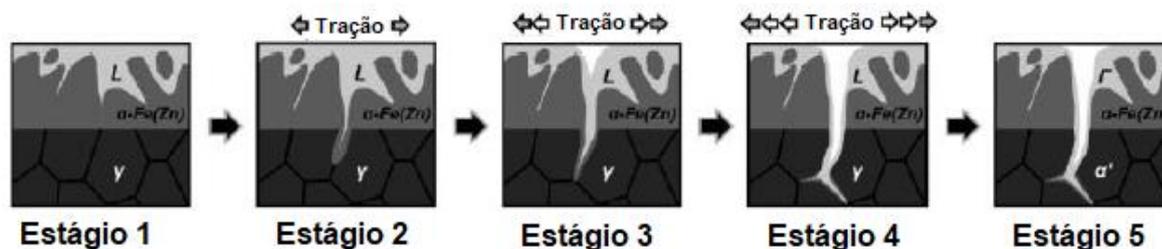
Figura 13 - ZnFe diagrama de Fase com representação da área com risco de trinca



Fonte: (GHANBARI, 2014)

De acordo com estudo realizado por LEE; CHOI; CHO; CHO *et al.* (2015) e representando na Figura 14, durante austenitização do substrato, o zinco presente no revestimento reage com o substrato e forma fases cristalinas cúbica de corpo centrado (CCC) α -Fe e Zn (líquido). Acima da temperatura peritética, 782°C ($\alpha + L \rightarrow \Gamma_1$), durante a tração, ocorre a penetração do Zn (líquido) no substrato, ao mesmo tempo que a peça é resfriada a elevada taxa até a temperatura ambiente. O Zn (líquido) é transformado em Γ - Fe₃Zn₁₀. Nesse estudo, os autores concluem que quando a deformação ocorre abaixo de 782°C não ocorre a formação de trincas por LME porque o Zn líquido foi todo suprimido na formação da fase intermetálica Γ_1 antes da deformação (LEE; CHOI; CHO; CHO *et al.*, 2015).

Figura 14 - Esquema do mecanismo de trincas por LME em chapas ao boro revestida ZnFe



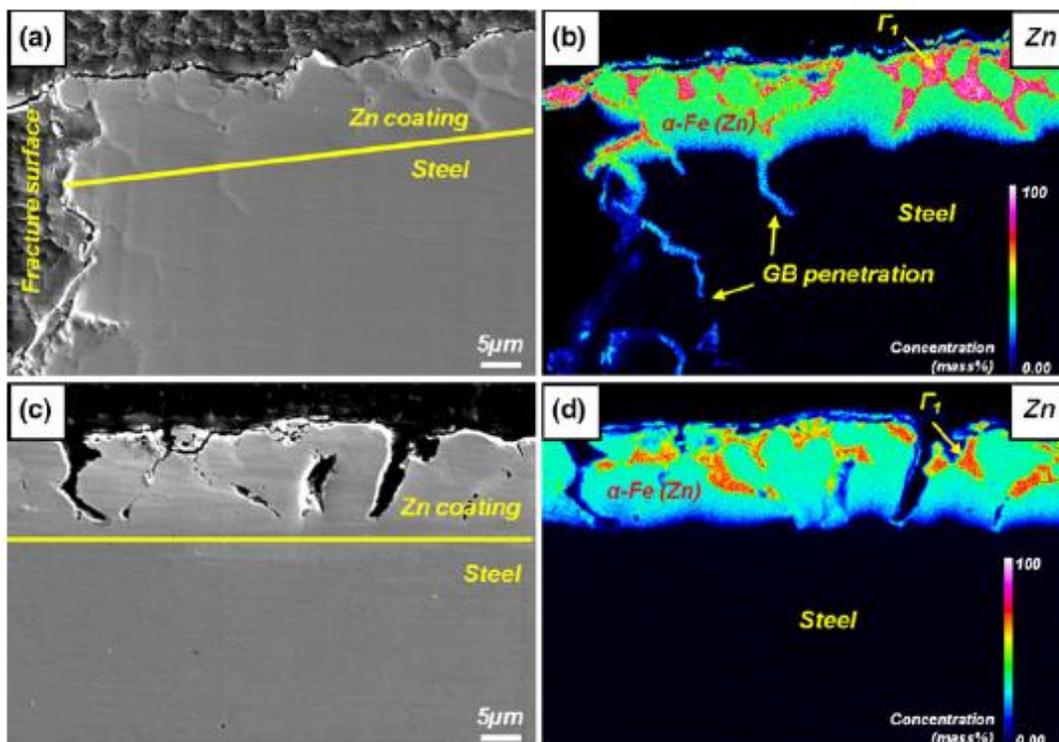
Fonte: (LEE; CHOI; CHO; CHO *et al.*, 2015)

Nos últimos anos, conforme apresenta a Tabela 1, através de técnicas de caracterização, múltiplas pesquisas têm estudado a cinética de difusão entre o revestimento e o substrato do aço ao boro *galvanneal* sob diferentes parâmetros para investigar as causas e formação de LME. Os artigos listados, além de estudar o LME através da simulação laboratorial da estampagem a quente, utilizaram o sistema de aquecimento por resistência elétrica através da Gleeble 3500 com temperaturas que variam de 500°C a 900°C, com diferentes taxas de aquecimento.

Em LEE; FAN; SOHN; LEE *et al.* (2012) o material foi tracionado até 40% de alongamento nas temperaturas 850°C e 700°C com diferentes tempos de encharque, 4, 6 e 8 minutos. O material tracionado a 850°C apresentou trincas por LME, enquanto a 750°C apresenta trincas apenas na região T_1 , não penetrando no substrato. Isso ocorre porque T_1 é frágil e se quebra durante a deformação gerando as microtrincas, como mostra a Figura 15. Segundo LEE; FAN; SOHN; LEE *et al.* (2012), para não ocorrer LME é necessário maior tempo de encharque para que o zinco líquido se transforme em T_1 .

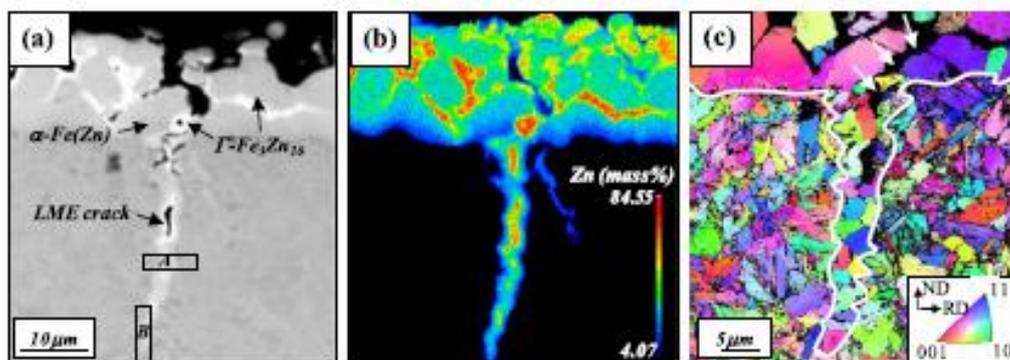
CHO; KANG; LEE e DE COOMAN (2014) pesquisaram o LME a uma taxa de aquecimento de 30°C/s até 900°C com 40% de alongamento. O estudo conclui que o material apresenta LME porque foi deformado acima da temperatura peritética, mas conclui que as trincas se iniciam na face do revestimento na fase intermetálica T- Fe_3Zn_{10} e se propaga por capilaridade ao longo do contorno do grão em direção ao substrato, conforme representa a Figura 16. O interior da trinca é formado por fase gama (T).

Figura 15 - a) Microscopia MEV aço ao boro revestido ZnFeI tracionado 40% a 850°C b) EPMA da distribuição do Zn no revestimento c) Microscopia MEV aço ao boro revestido ZnFe tracionado 40% a 700°C d) EPMA da distribuição do Zn no revestimento



Fonte: (LEE; FAN; SOHN; LEE *et al.*, 2012)

Figura 16 - Microestrutura LME em aço ao boro revestido FeZn PHS a) micrografia MEV b) FE-EPMA da distribuição do Zn no revestimento c) EBSD do revestimento para fase CCC.



Fonte: (CHO; KANG; LEE; DE COOMAN, 2014)

KIM; KANG e KIM (2018) analisaram a taxa de aquecimento na difusão do revestimento e sua influência na formação de LME. O material foi submetido a taxas de aquecimento de 4°C/s, 20°C/s e 100°C/s nas temperaturas 600°C, 700°C e 800°C após 1 segundo de encharque. Conforme Tabela 6, a 800°C em todas as taxas de

aquecimento houve fratura e quanto maior a taxa, menor a espessura das fases T e α -Fe (resistente a LME). Neste experimento, o substrato não atinge 100% de austenitização o que industrialmente não simula a estampagem a quente. Apenas os experimentos a 600° e 700°C na taxa de 4°C/s não apresentaram fratura.

Tabela 6 - Fases intermetálicas no revestimento em diferentes taxas de aquecimento e temperaturas de deformação

Temperatura (°C)	600			700			800		
Taxa de aquecimento (°C/s)	4	20	100	4	20	100	4	20	100
Fases no revestimento	δ , T			T	T	δ , T	T, α -Fe (Zn)		δ , T, α -Fe(Zn)
Fraturado (F) ou intacto (I)	I			I	F	F	F		F

Nos estudos de (KANG; KIM; KIM; KIM, 2019) e (PENG; PENG; LU; WU *et al.*, 2019) (KANG; KIM; KIM; KIM, 2019); PENG; PENG; LU; WU *et al.* (2019) o material não apresentou LME quando tracionado abaixo da temperatura peritética, após tempo de encharque e com baixa taxa de aquecimento. Estes estudos provam que é necessário que a fase líquida seja transformada em T (gama) e quanto maior tempo de encharque, maior será a espessura do revestimento e maiores serão as fases intermetálicas T (gama) e α -Fe (alfa), respeitando o limite de solubilidade do Zn na fase T (gama) , de 72 a 76.5% e no α -Fe (alfa), atinge a máxima solubilidade 45.4% a 782°C.

Em (JUNG; WOO; SUH; KIM, 2016), o material foi simulado com aquecimento, seguido de deformação e têmpera nas temperaturas 900, 800, 700 e 600°C, tempo de encharque de 60 segundos e diferentes taxas de deformação, 0.01, 0.1 e 1 s⁻¹. Para todas as taxas de deformação o material apresentou LME nas temperaturas 800 e 900°C.

Baseando-se nos experimentos citados acima, para evitar LME é necessário maior percentual de fase α -Fe (alfa), por ser uma fase mais dúctil e impedir a propagação da trinca, o que requer tempo de encharque. Por outro lado, quanto menor o percentual de zinco, menor é a proteção catódica após a estampagem. No trabalho publicado por K. IMAI e OBAYASHI (2009) foi reportado que o revestimento composto

por fase α -Fe (alfa) com mais de 10% de Zn garante boa proteção catódica e resistência a corrosão.

3 MATERIAL E MÉTODO

Neste capítulo serão abordadas as técnicas de pesquisa adotadas e instrumentos de investigação como materiais, experimentos e caracterização de materiais; além das etapas da pesquisa.

Com o objetivo de investigar a formação de LME em chapas 22MnB5 quando submetidas a alta taxa de aquecimento, a pesquisa foi dividida em três etapas. A primeira consiste na pesquisa bibliográfica do tema, conforme abordado na seção 2, investigação de trabalhos científicos que abordam o LME em chapas *galvanneal* nos processos de estampagem a quente, dando maior destaque aos trabalhos que abordaram a simulação física laboratorial através do equipamento Gleeble®540.

Após pesquisa bibliográfica foi identificada uma lacuna nos trabalhos científicos publicados onde a investigação do LME em processos de estampagem de chapas *galvanneal* com uso de alta taxa de aquecimento é pouco explorado. Além disso, a maioria dos estudos publicados até o momento simularam apenas processos de aquecimento ao forno com taxas de aquecimento de até 30°C/s. Baseado na tendência do mercado pelo uso de processos de alta produtividade, o aquecimento de chapas na estampagem a quente utilizando o efeito Joule, é uma realidade. Assim, foi identificado o estudo do LME em processos com elevada taxa de aquecimento utilizando aquecimento por resistência um problema a ser investigado.

Para investigar a formação de LME em processos de estampagem com elevada taxa de aquecimento, primeiramente foi necessário investigar como o revestimento se comporta em diferentes taxas de aquecimento. Em seguida, foi definida uma rampa de aquecimento que melhor atendesse as necessidades do processo, produtividade e comportamento microestrutural do revestimento.

Após verificar os resultados do material submetido a tratamento térmico – fase I que consiste na segunda etapa da da pesquisa, foi realizado o tratamento térmico junto com a deformação – fase II, terceira etapa, condição que propicia a formação de LME. Nesta etapa o material foi submetido a diferentes temperaturas de deformação a um alongamento de 20% para investigar qual condição operacional que resulta a ocorrência de metal líquido.

O Quadro 1 apresenta a visão geral do trabalho com fluxo de atividades e infraestrutura necessária.

Quadro 1 – Visão Geral da pesquisa e fluxograma dos ensaios

ANÁLISE DO PROBLEMA DE PESQUISA				
Problema Geral	Solução Geral	Problemas Tecnológicos	Solução Tecnológica	
Perda energética na estampagem a quente	Utilização do sistema de aquecimento por resistência	Trincas e rupturas causados por LME em operações com elevadas temperaturas	Parâmetros de processo que evitem a formação por LME através do aquecimento a joule	
Por que?	LME causa trincas e ruptura do material quando deformado em elevadas temperaturas			
Como?	Simulação termodinâmica e caracterização microestrutural			
Objetivo	Identificar janela de operação sem ocorrência de LME no aço 22MnB5			
EXPERIMENTO TÉRMICO: FASE I				
Etapa	Definir corpo de prova	Fabricar corpo de prova	Ensaio térmico	Microscopia
Infraestrutura	Solidworks	Guilhotina	Gleeble	MEV (BSD, EDS)
Resultado	CAD fabricação	Corpo de prova retangular	Dados de ensaio: Temperatura Tempo aquecimento	Geometria do revestimento, composição química
EXPERIMENTO TERMOMECÂNICO: FASE II				
Etapa	Definir corpo de prova	Fabricar corpo de prova	Ensaio térmico	Microscopia
Infraestrutura	Solidworks	Corte erosão a fio	Gleeble	MEV (BSD, EDS)
Resultado	CAD fabricação	Corpo de prova tração	Dados de ensaio: Temperatura Tempo força	Geometria do revestimento, composição química

3.1. Materiais

Nesta pesquisa foram selecionadas chapas 22MnB5 com espessura de 1.8 mm, fornecidas pela Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) produzidas pelo processo de zincagem por imersão seguido de aquecimento ao forno *Galvannealing*, contendo de 8% a 12% de ferro, distribuição de 45 g/m² e aproximadamente 6.5 µm de camada. A composição química do material utilizado é apresentada na Tabela 7.

Tabela 7 - Composição química material fornecido pela CSN

Steel	C %	Mn%	Si%	P%	S%	B (%)	Cr (%)
22MnB5	0,23	1,25	0,25	0,015	0,001	0,003	0,15

3.2. Experimentos Físicos

Os experimentos físicos foram divididos em duas fases conforme Tabela 8. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Ensaio Mecânicos do SENAI CIMATEC utilizando o simulador Gleeble®540, representado na

Figura 17. A Gleeble®540 é um simulador termomecânico que utiliza sistema de aquecimento por resistência a Joule e sistema de resfriamento por ar ou gás inerte.

Tabela 8 - Experimentos físicos

Fases	Experimento Físico	Variáveis
Fase I	Térmico	Taxa de aquecimento
Fase II	Térmico e deformação	Temperatura de deformação

Figura 17 – O simulador termomecânico Gleeble@540 do SENAI CIMATEC



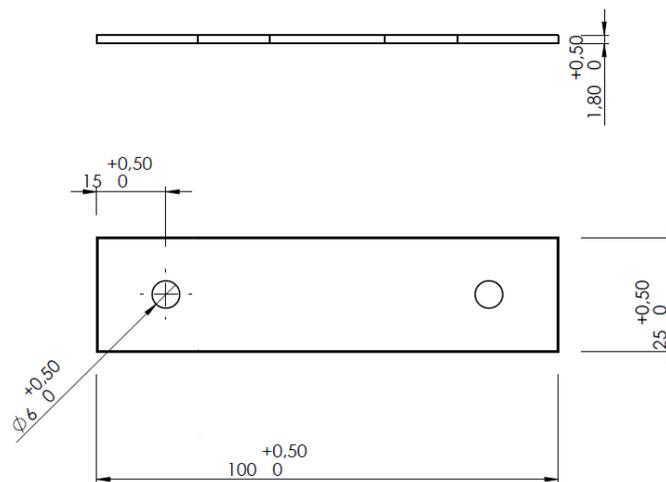
Fonte: Autor

3.2.1. Experimento térmico – Fase I

Na primeira fase o objetivo foi analisar o comportamento microestrutural do revestimento a diferentes taxas de aquecimento acima da temperatura AC3, temperatura a partir do qual o material se encontra 100% austenítico.

Foram fabricados 06 corpos de provas retangulares de 100 x 20 x 1.8 mm, representados na Figura 18, cortados por guilhotina no sentido da laminação das chapas. Para controle da temperatura foi utilizado termopar tipo K soldado no centro do corpo de prova.

Figura 18 - Geometria corpo de prova Fase I



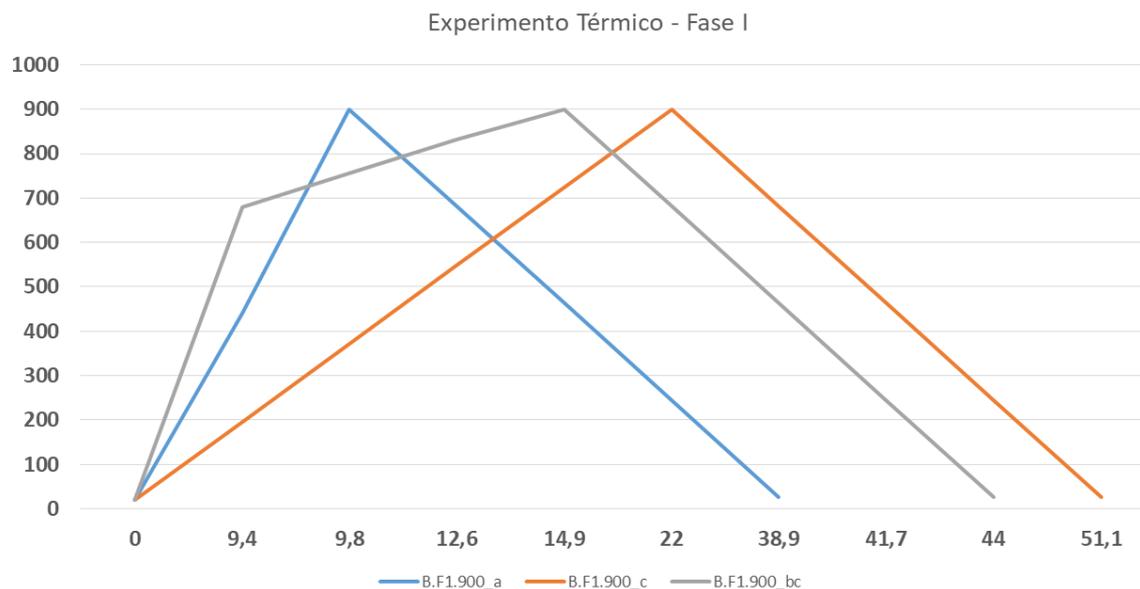
Fonte: Autor

A Tabela 9 apresenta a relação de corpos de prova e os parâmetros do experimento e representados no Gráfico 2.

Tabela 9 - Matriz de simulação Fase I

Corpo de prova	Taxa aquecimento Rampa 1 (°C/s)	Temp (°C)	Taxa aquecimento Rampa 2 (°C/s)	Temp (°C)	Tempo encharque (s)	Taxa resfriamento (°C/s)
B.F1.900.a	90	900	-	-	0	30
B.F1.900.bc	70	680	40	900	0	30
B.F1.900.c	40	900	-	-	0	30

Gráfico 2 - Experimento Fase I



Fonte: Autor

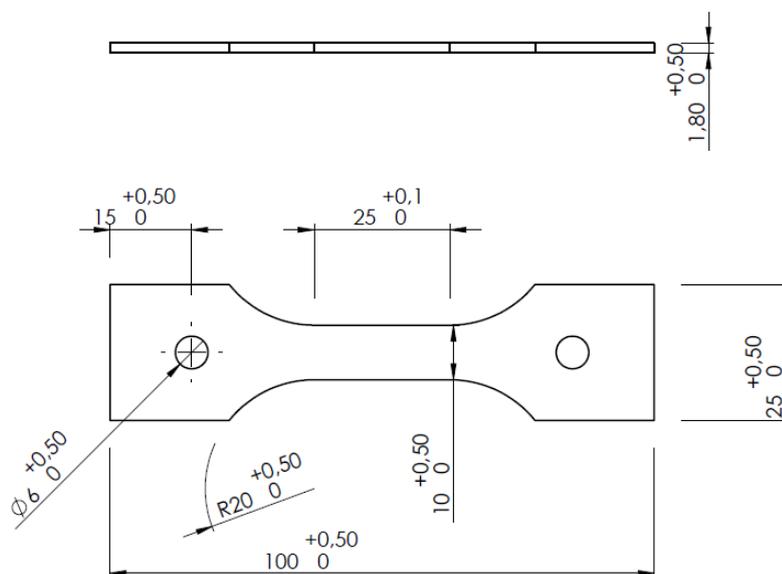
O objetivo foi encontrar uma taxa de aquecimento que permitisse a formação das fases intermetálicas no revestimento com percentuais de Fe entre 60 e 70% e que fossem superiores a taxas de aquecimento utilizadas atualmente pelo aquecimento ao forno, 20°C/s. A estratégia foi utilizar uma rampa de aquecimento elevada, 90°C/s, uma rampa dupla, 70°C/s até 680°C temperatura onde a fase intermetálica δ (delta) se transforma em T (gama) em seguida uma taxa de 40°C/s até 900°C e uma rampa próxima a aplicada no aquecimento ao forno, 40°C/s.

3.2.2. Experimento térmico e deformação – Fase II

O objetivo deste experimento foi investigar a temperatura ideal de conformação para não ocorrência de LME. Foram fabricados 07 corpos de prova de tração de 100 x 20 x 1.8 mm, representados na

Figura 19, cortados pelo processo eletroerosão a fio no sentido da laminação das chapas de acordo com a norma STANDARD (2011). O controle da temperatura foi monitorado através do termopar tipo K soldado no centro do corpo de prova.

Figura 19 - Geometria corpo de prova Fase II



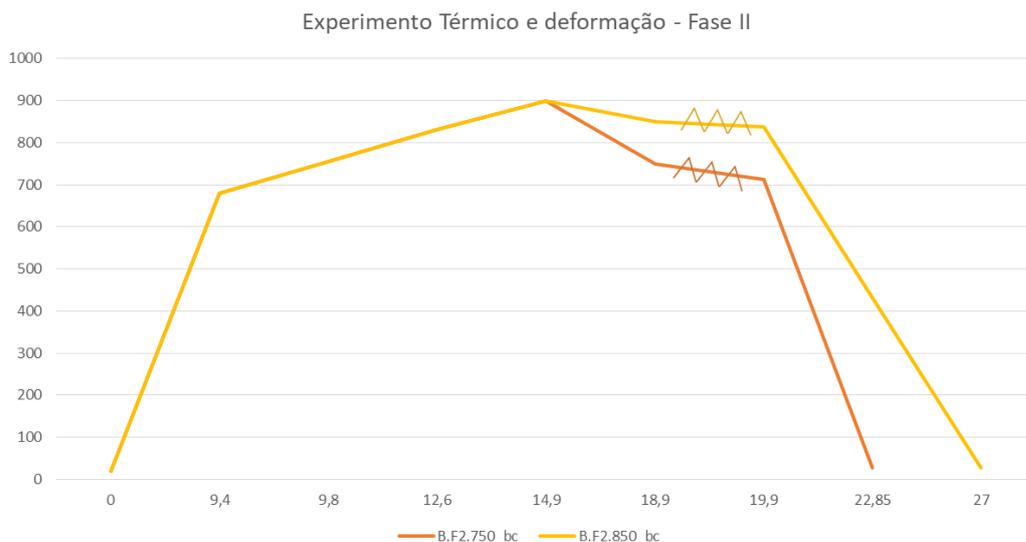
Fonte: Autor

A Tabela 10 apresenta a matriz de parâmetros do experimento da Fase II, justificados conforme resultados apresentados na seção 4.1 e representados no Gráfico 3. O corpo de prova foi aquecido a uma taxa de 70°C/s até 680°C seguido de uma taxa de 40°C/s até a temperatura de 900°C com tempo de encharque zero. Em seguida, o corpo de prova foi resfriado a temperatura de estampagem, 850°C e 750°C no intervalo de 4 segundos, tracionado a uma taxa de 1s⁻¹ e resfriado simultaneamente a uma deformação de 20% de alongamento com taxa de resfriamento de 30°C/s até a temperatura ambiente.

Tabela 10 - Matriz experimento Fase II

Corpo de prova	Taxa de aquecimento (°C/s)	Temp. (°C)	Taxa de aquecimento (°C/s)	Temp. (°C)	Temp. Tração (°C)	Deformação (%)
B.F2.850	70	680	40	900	850	20
B.F2.750	70	680	40	900	750	20

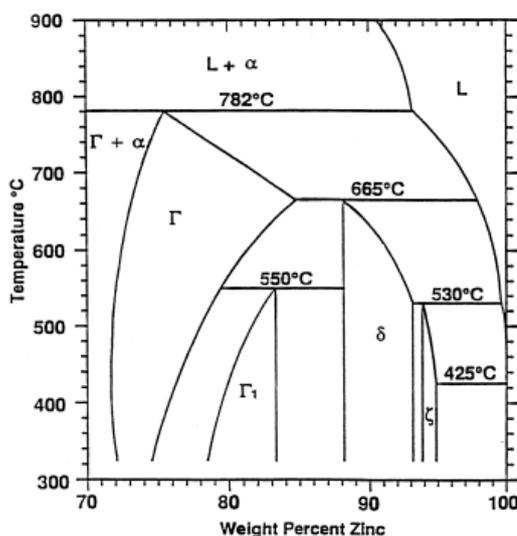
Gráfico 3 - Experimento Fase II



Fonte: (Autor)

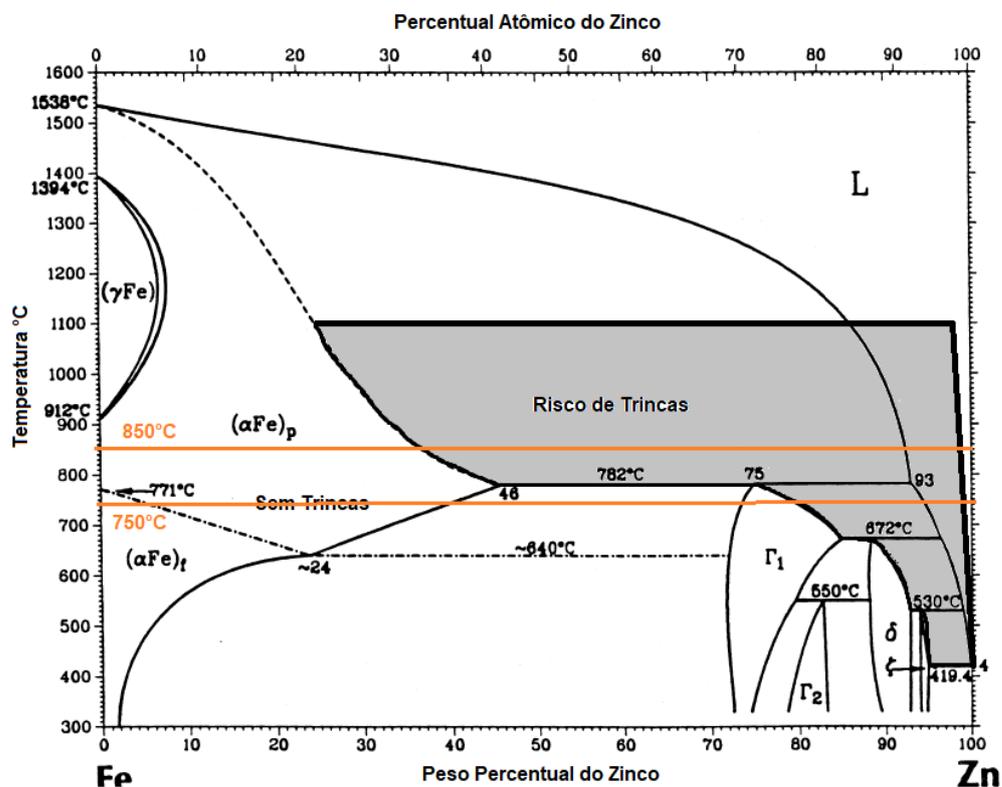
A temperatura de estampagem foi definida baseando-se no diagrama de fase binário, Figura 20. Para garantir a não ocorrência de metal líquido durante a deformação foram definidas as temperaturas de 750°C (abaixo do ponto peritético, 782°C) e 850°C (acima do ponto peritético) para evidenciar a fratura por metal líquido, conforme representado na Figura 21. Um intervalo de 4 segundos foi definido para simular o tempo de transferência da chapa em um processo industrial com sistema de aquecimento a Joule.

Figura 20 - Diagram de fase binário ZnFe parcial



Fonte: (MARDER, 2000)

Figura 21 - Diagrama de fase ZnFe com identificação das temperaturas do experimento fase II



Fonte: (GHANBARI, 2014) adaptado

3.3. Caracterização microestrutural

Após realização de cada experimento físico foi realizada a caracterização dos corpos de prova através de ensaio de microscopia ótica (MO) e microscopia de varredura (MEV), que seguiram os procedimentos de preparação das amostras conforme descrito em JORDAN *et al.* (1993).

As amostras foram cortadas com equipamento policorte da marca Arotec, usando emulsão comofluido de corte para evitar o aquecimento do material e embutidas em baquelite, em embutidora da marca Arotec modelo PRE30. Após embutimento, as amostras foram lixadas com lixa d'água e granulação de 180, 220, 360, 600, 800, 1200 e 1500, sequencialmente, executando o processo a seco. Após lixamento, as amostras foram polidas com pano para polimento de malha fechada para materiais duros com pasta de diamante de 4-8 μm , 3 μm e 1 μm , com uso de óleo lubrificante para pasta de diamante e álcool isopropílico para limpeza das amostras.

3.3.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A análises de MEV foram conduzidas no equipamento marca Jeol e modelo JSM-6510 LV do Laboratório de Microscopia do SENAI CIMATEC para analisar morfologicamente o revestimento, substrato e a interface. Utilizou-se a função de elétrons retroespalhados (*backscattering electrons* – BSE) com o objetivo de obter-se uma imagem de composição através do contraste em função do número atômico dos elementos presentes nas amostras.

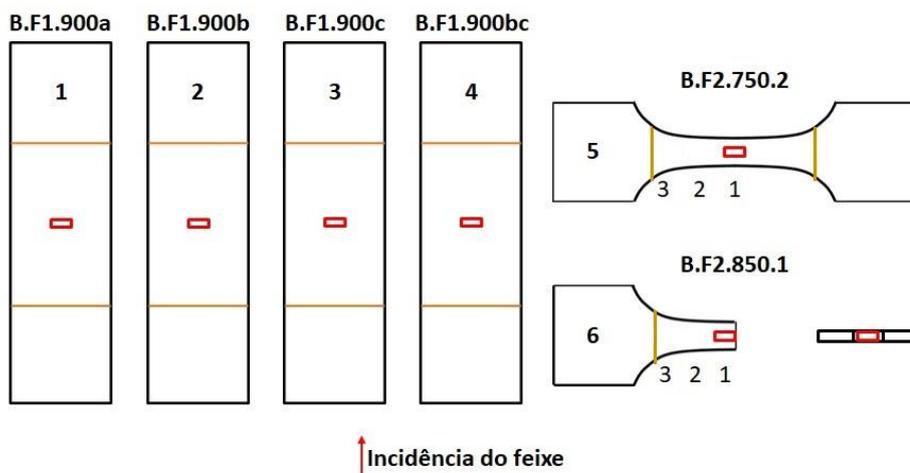
A partir das imagens obtidas no MEV, foi realizada medição de espessura do revestimento com o auxílio do software *ImageJ*. As medições foram feitas em seis pontos de cada região analisada, sendo que para cada amostra foram verificadas um total de três regiões diferentes, com ampliação de 2000x.

As análises de composição química realizado pela espectroscopia de energia dispersiva (EDS), foram executadas no Laboratório de Microscopia do SENAI CIMATEC utilizando um EDS modelo 6742A-1USS-SN da Thermo-Scientific acoplado ao MEV. Foi utilizada uma combinação de técnicas, por ponto, linha, região e/ou grupo para casos onde julgou-se necessário.

3.3.2. Difração de raios-X (DRX)

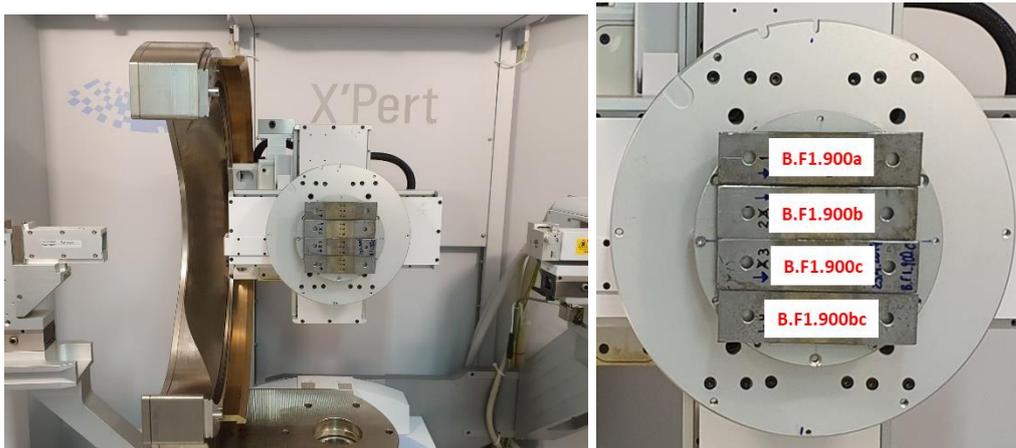
Análise de difração de raios-X (DRX) foi realizada no difratômetro Panalytical, X'Pert Pro, no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade São Paulo (USP - São Carlos), com o objetivo de identificar as fases microestruturais do revestimento. As amostras de cada experimento foram posicionadas de forma que o feixe de raios-X incidisse na superfície, conforme representado pela Figura 22, Figura 23 e Figura 24.

Figura 22 - Representação incidência do feixe no ensaio DRX



Fonte: Autor

Figura 23 - Posicionamento das amostras experimento fase I no difratômetro



Fonte: Autor

Figura 24 - Posicionamento das amostras experimento fase II no difratômetro



Fonte: Autor

Foi utilizada radiação de Mo ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$; $E = 17,5 \text{ keV}$) no intervalo (2θ) de 10° a 50° , passo (2θ) de $0,05^\circ$ e tempo de medição por ponto de 40 s. A abertura do feixe na superfície das chapas (fase I) e das amostras tracionadas (fase II) foram respectivamente, $5 \times 2 \text{ mm}$ (altura x largura) enquanto na superfície fraturada (fase II), $7 \times 1,5 \text{ mm}$ com ângulo de incidência (α) de $5,0^\circ$ somado ao ângulo ω de alinhamento e padrão de Si. A quantificação das fases foi realizada refinamento Rietveld e uso do software MAUD (Materials Analysis Using Diffraction).

A Tabela 11 e a Tabela 12 apresentam os dados de densidade e coeficiente de atenuação de massa que influenciam na profundidade de penetração do feixe, bem como a profundidade máxima de penetração do feixe para os elementos Fe (DA COSTA XIMENES *et al.*) e Zn (zinco).

Tabela 11 - Coeficiente de atenuação Fe e Zn

COEFICIENTE DE ATENUAÇÃO			
Elemento	Densidade (ρ) (g/cm^3)	Coeficiente de atenuação de massa (μ/ρ) (cm^2/g)	Coeficiente de atenuação (μ) (cm^{-1})
Fe	7,87 ⁽²⁾	36,35 ⁽²⁾	286,07
Zn	7,13 ⁽²⁾	53,62 ⁽²⁾	382,31

Tabela 12 - Profundidade de penetração do feixe

$\alpha_{\text{Fe}} (\tau_{\text{eff}} = 4,0 \text{ \mu m em } 2\theta = 45^\circ)$	6,58°
$\alpha_{\text{Zn}} (\tau_{\text{eff}} = 4,0 \text{ \mu m em } 2\theta = 45^\circ)$	9,17°

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

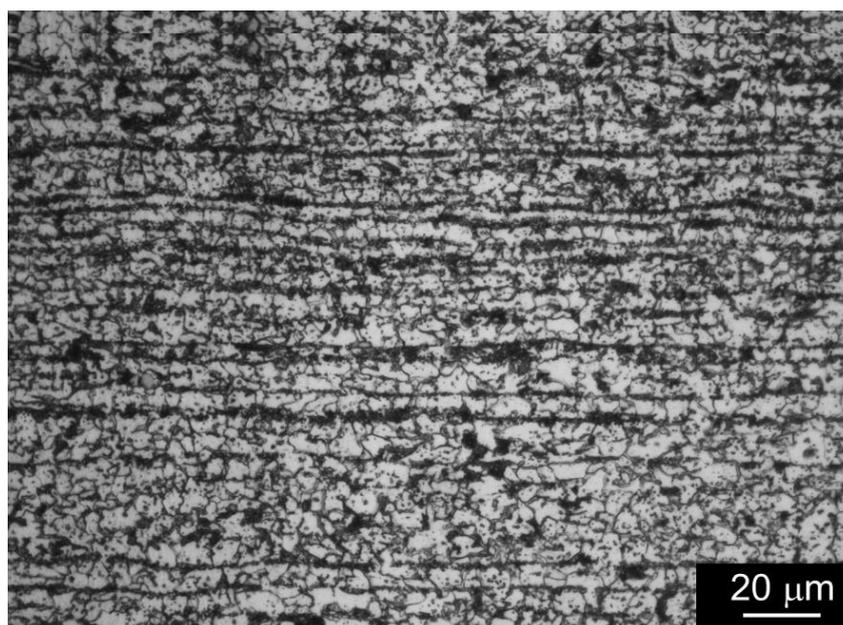
Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussão da caracterização microestrutural por OM e MEV (BSE, EDS) e DRX dos corpos de prova como recebidos da usina e após serem submetidos aos experimentos físicos.

4.1 Caracterização do material – Como recebido

O material como recebido apresentou microestrutura ferrítica-perlítica no substrato, conforme apresentado na Figura 25, e o revestimento apresentou regiões da fase gama ($\Gamma+\Gamma_1$) e da fase delta (δ), conforme análise de composição química do substrato e revestimento, Figura 26.

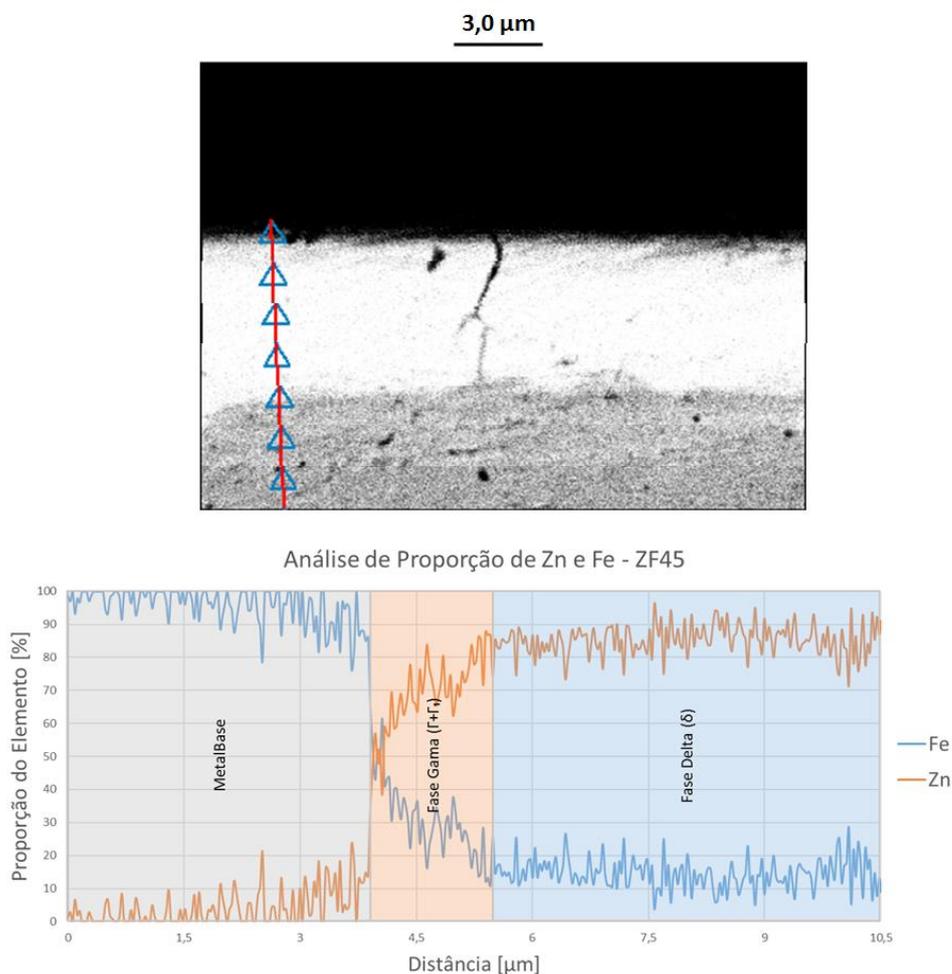
As análises de EDS na seção transversal, revelam o gradiente de composição química esperado na fase gama, resultado da manufatura e resfriamento rápido durante a galvanização das chapas. Os resultados são similares aos encontrados na literatura para o mesmo material (KANG; KIM; KIM; KIM, 2019), e são considerados o ponto de partida para as transformações e seleção dos parâmetros do processo.

Figura 25 - Microestrutura Substrato aço 22MnB5 indicando direção de laminação. Ampliação: 500x.
Ataque: Nital 2%



Fonte: Autor

Figura 26 - Análise química substrato e revestimento do material recebido



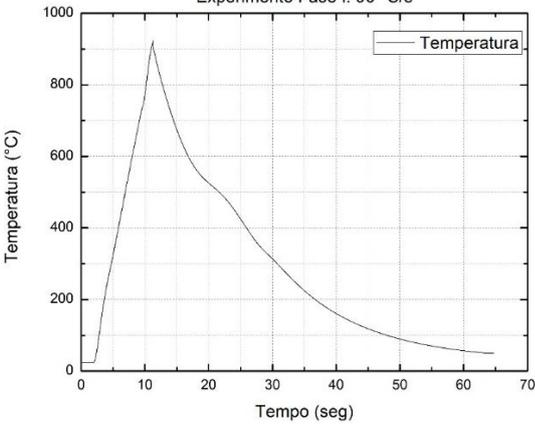
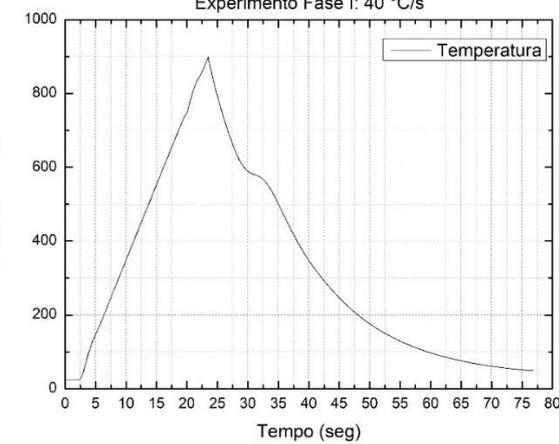
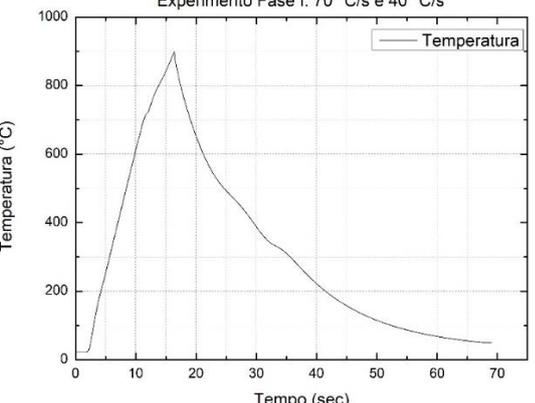
Fonte: Autor

4.2 Experimento térmico – Fase I

As amostras como recebidas foram submetidas a ciclos térmicos com diferentes taxas de aquecimento conforme apresentado na Tabela 13. Na primeira coluna é apresentado o gráfico da simulação física, temperatura versus tempo, e na segunda coluna é apresentado as amostras físicas após experimento para cada taxa de aquecimento.

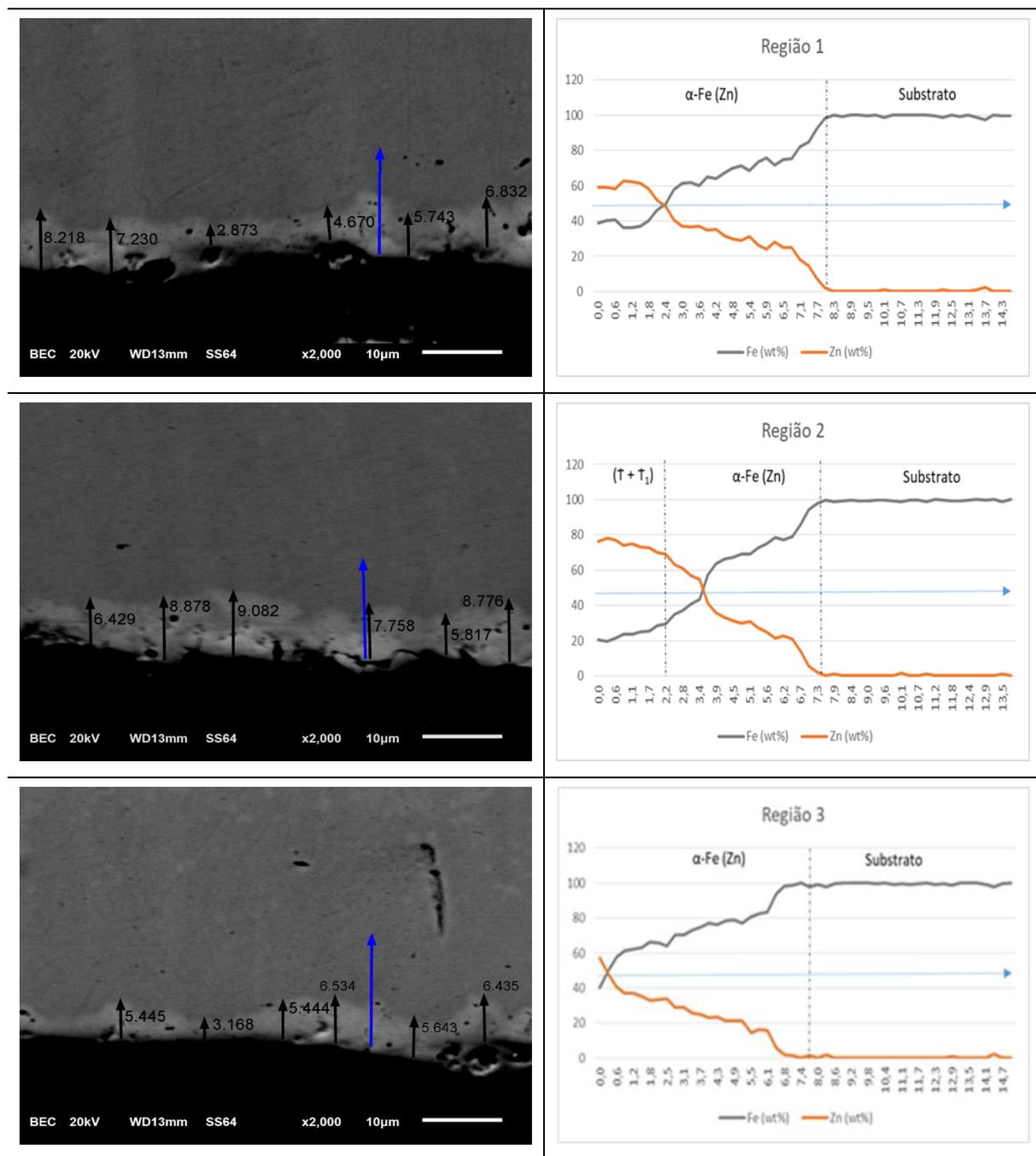
A Tabela 14 apresenta as análises BSD e EDS do revestimento após tratamento térmico com taxa de 90°C/s . Pode-se observar que, para todas as condições operacionais, a camada de revestimento analisada limita-se a partir da superfície do revestimento até interface do substrato cujo teor de Fe é 100%.

Tabela 13 - Experimento fase I: corpo de prova e resultado gráficos do ensaio

<p>Experimento Fase I: 90 °C/s</p>  <p>Temperatura (°C)</p> <p>Tempo (seg)</p>	 <p>25mm</p>
<p>Experimento Fase I: 40 °C/s</p>  <p>Temperatura (°C)</p> <p>Tempo (seg)</p>	 <p>25mm</p>
<p>Experimento Fase I: 70 °C/s e 40 °C/s</p>  <p>Temperatura (°C)</p> <p>Tempo (seg)</p>	 <p>25mm</p>

Fonte: Autor

Tabela 14 - Microestrutura e análise EDS experimento fase I: 90°C/s



Fonte: Autor

Nas imagens do BSD representados na Tabela 14 primeira coluna, a área cinza claro é o revestimento, região rica em Zn, e a área cinza escuro é o substrato, região rica em Fe. O enriquecimento do Fe ocorre ao longo do revestimento, do centro da amostra em direção a superfície. A fase predominante é alfa (α -Fe), em algumas regiões traços de gama (T).

Os resultados mostram que para o experimento em que foi utilizada a taxa de aquecimento de 90°C/s, o revestimento apresentou espessura média de 6.3 μm com variância de 2.0 μm e desvio padrão de 1,4 μm , representados na Tabela 15. A falta de uniformidade no revestimento, sendo que em algumas regiões ocorre a ausência do mesmo, ocorre porque, devido a elevada taxa de aquecimento, não é possível uma difusão uniforme.

A transição pelas temperaturas de fusão das fases intermetálicas do ZnFe é muito rápida, sendo que, por ser uma taxa extremamente elevada, aplicada a uma temperatura próxima a temperatura de ebulição do Zn, 905°C, em algumas regiões ocorre a evaporação total ou parcial do zinco, provocando a falta de uniformidade ou ausência de revestimento.

A falta de uniformidade ou ausência do revestimento inviabiliza a aplicação do material na estampagem a quente, visto que, a presença do revestimento permite a não formação de oxido durante o processo de aquecimento, formando uma barreira protetiva, evitando a degradação das ferramentas de estampagem durante a deformação.

Tabela 15 - Medição espessura revestimento fase I: 90°C/s

Amostras	Medição (μm)						Média (μm)	Variância (μm^2)	Desvio Padrão (μm)
	1	2	3	4	5	6			
Região 1	8,2	7,2	2,9	4,7	5,7	6,8	6,3	3,7	1,9
Região 2	6,4	8,9	9,1	7,8	5,8	8,8	8,3	1,9	1,4
Região 3	5,4	3,2	5,4	6,5	5,6	6,4	5,5	1,5	1,2
							6,3	2,0	1,4

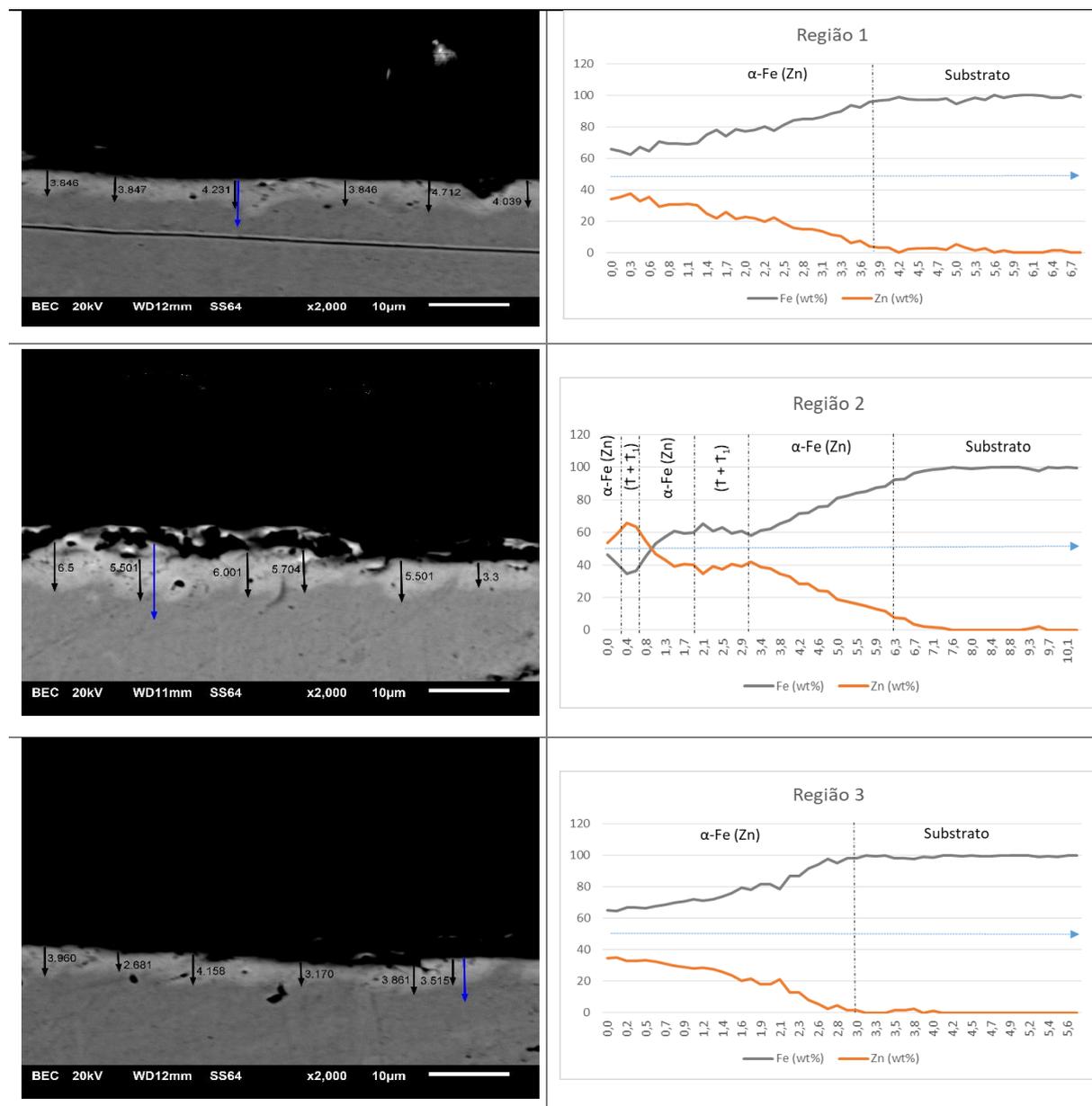
Os resultados das análises de BSD e EDS do experimento na taxa de aquecimento 40°C/s estão representados na Tabela 16. Apesar da ausência de tempo de encharque, recomendado pelos autores listados na Tabela 2, a amostra apresentou camadas enriquecidas com Fe, formando a fase intermetálica de $\alpha\text{-Fe}$.

A afirmação de que é necessário tempo de encharque para o enriquecimento de Fe, contestada por XIMENES (2018), é refutada novamente para o material

22MnB5 galvanizado fornecido pela CSN com 45g/m², mostrando que este não necessita de tempo de encharque para enriquecimento de Fe em todo o revestimento.

O experimento térmico com taxa de 40°C/s sem tempo de encharque se comportou de forma similar ao estudo de XIMENES (2018), porém houve redução de espessura, fator que demanda maior investigação, seguindo a linha de pesquisa de que diferentes tipos de aquecimento influenciam na difusão do revestimento.

Tabela 16 - Microestrutura e análise de EDS experimento fase I: 40°C/s



Fonte: Autor

A Tabela 17 apresenta as regiões de medição no centro da amostra (corte transversal) dos corpos de prova que foram realizadas através da análise de EDS.

A espessura do revestimento apresentou média de 3.9 μm com variância de 1,1 μm e desvio padrão de 1 μm , uma redução de espessura de 2.6 μm com relação ao revestimento do material como recebido. Apesar da redução de espessura, o revestimento apresentou em sua maioria $\alpha\text{-Fe}$ com pontos de (T + T1).

Tabela 17 - Medição de espessura revestimento fase I: 40°C/s

Amostras	Medição (μm)						Média (μm)	Variância (μm^2)	Desvio Padrão (μm)
	1	2	3	4	5	6			
Região 1	3,8	3,8	4,2	3,8	4,7	4,0	3,9	0,1	0,3
Região 2	6,5	5,5	6,0	5,7	5,5	3,3	5,6	1,2	1,1
Região 3	4,0	2,7	4,2	3,2	3,9	3,5	3,7	0,3	0,6
							3,9	1,1	1,0

Esta redução de espessura se dá pela ausência de tempo de encharque. A taxa de 40°C/s é muito próxima a taxa aplicada no aquecimento ao forno, e, segundo os estudos publicados por TAKAHASHI *et al.* (2018), é necessário tempo de encharque para ocorrer o enriquecimento de Fe. Quanto maior o tempo de encharque, maior é a espessura do revestimento.

O revestimento tem papel importante no processo da estampagem a quente, além de impedir a formação de óxido que evita a degradação das ferramentas de estampagem, promove proteção catódica, propriedade importante, visto que, no processo automotivo as peças metálicas recebem tratamento superficiais para aumentar a resistência a corrosão.

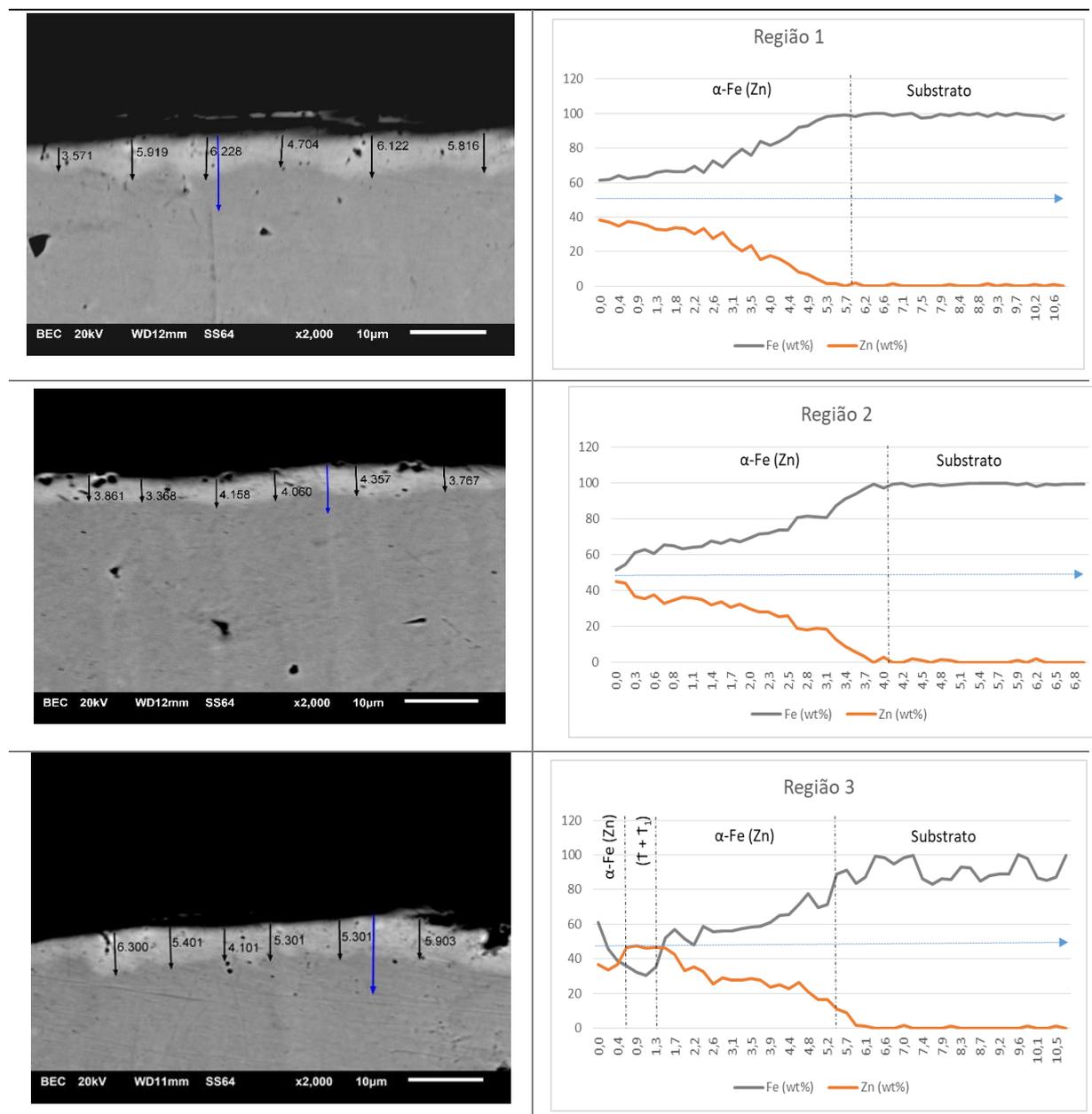
Ao reduzir a espessura, além de perder material que foi adicionado à chapa pelo processo de galvanização, o que é desperdício, reduz o que é considerada a vantagem adicional, ao se utilizar revestimento ZnFe em aços AHHS.

O material também foi submetido a aquecimento com rampa dupla, 70°C/s até 680°C e 40°C/s até 900°C. As análises de BSD e EDS, estão representados na Tabela 18.

Comparado às outras taxas de aquecimento aplicadas neste estudo, a rampa dupla permitiu um revestimento mais uniforme além de melhor controle dos parâmetros de temperatura. Ao se reduzir a taxa de aquecimento após atingir 680°C,

permite-se melhor controle da temperatura ao atingir 900°C para não ocorrer a evaporação Zn presente no revestimento.

Tabela 18 - Microestrutura e análise EDS experimento fase I: rampa dupla



Fonte: Autor

Analisando os resultados apresentados na Tabela 18, o revestimento apresentou as fases cristalinas α -Fe (Zn) e (T + T1), sendo a fase α -Fe na interface entre o substrato e o revestimento.

Os resultados da medição de espessura e composição do revestimento através do ensaio de EDS e BSD são apresentados na Tabela 19. O revestimento apresentou

5.4 μm de espessura com variância de 1,0 μm e desvio padrão de 1 μm , uma redução de espessura de 1.1 μm e em sua maioria fase $\alpha\text{-Fe}$ (Zn) com alguns pontos de (T + T1).

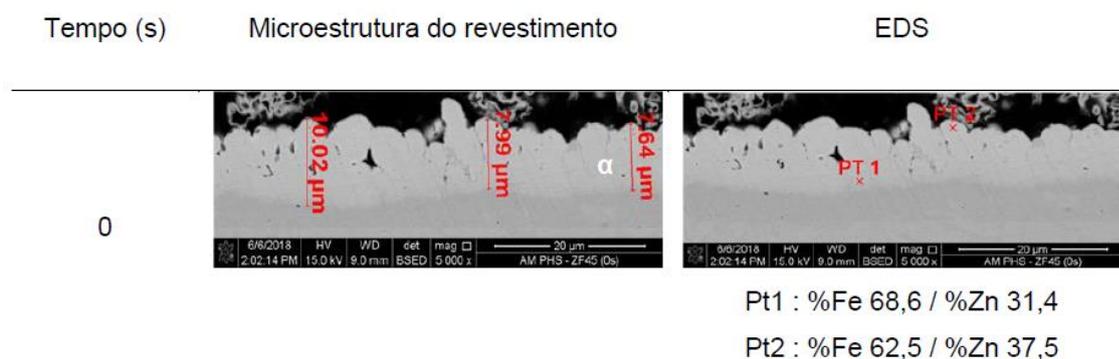
Comparado aos ensaios realizados por XIMENES (2018), que utilizou mesmo material e rampa de aquecimento, seu estudo apresentou espessura entre 8.22 μm a 11.6 μm conforme Figura 27, uma redução significativa.

Esta redução de espessura pode ser associada ao sistema de aquecimento utilizado. Neste experimento foi utilizado aquecimento por resistência elétrica com uso da Gleeble, enquanto em XIMENES (2018) foi utilizado um dilatômetro com aquecimento por lâmpadas halogênicas. Deve-se investigar com mais detalhes os efeitos dos diferentes tipos de aquecimento na difusão no material em estudos futuros.

Tabela 19 - Medição de espessura experimento fase I: rampa dupla 70°C/s e 40°C/s

Amostras	Medição (μm)						Média (μm)	Variância (μm^2)	Desvio Padrão (μm)
	1	2	3	4	5	6			
Região 1	3,6	5,9	6,2	4,7	6,1	5,8	5,9	1,1	1,0
Região 2	3,9	3,4	4,2	4,1	4,4	3,8	4,0	0,1	0,3
Região 3	6,3	5,4	4,1	5,3	5,3	5,9	5,4	0,6	0,7
							5,4	1,0	1,0

Figura 27 - Microestrutura revestimento e análise EDS para diferentes tempos de encharque



Fonte: (XIMENES, 2018) adaptado

As fases existentes no revestimento podem ser identificadas a partir do ensaio de DRX, Gráfico 4. O espectro está classificado em três grupos que representam, cada um, as taxas de aquecimento adotadas no experimento térmico.

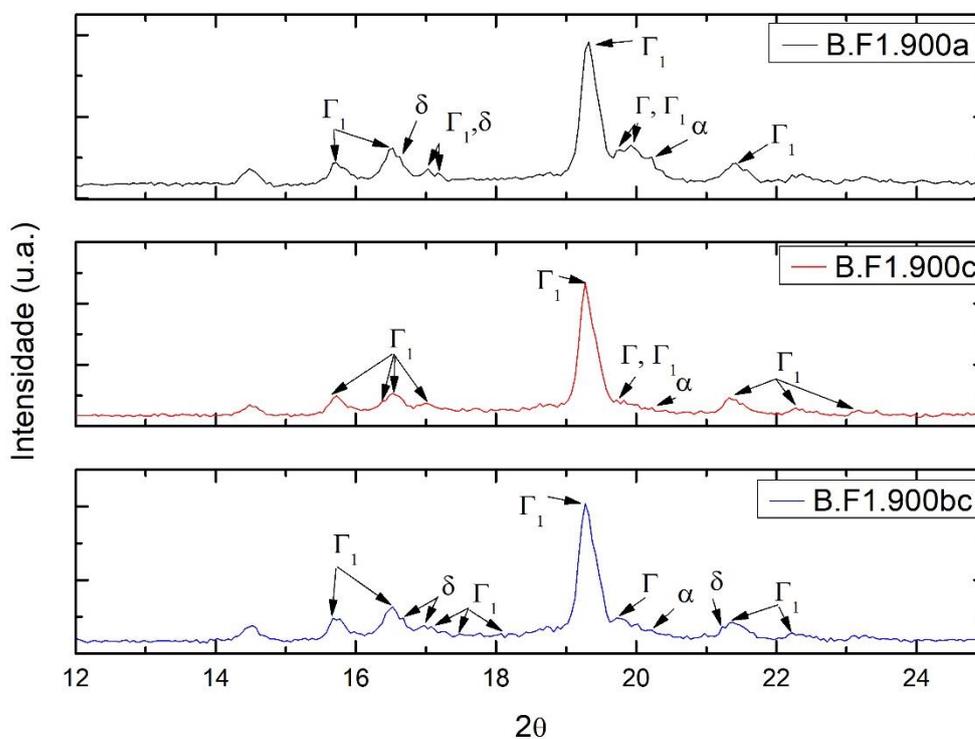
O primeiro grupo apresenta os picos da amostra B.F1.900a, cuja taxa de aquecimento foi 90°C/s, o segundo grupo representa a amostra B.F1.900c, taxa de aquecimento 40°C/s, o terceiro grupo, amostra B.F1.900bc, rampa dupla.

Os picos de maior intensidade correspondem as fases T_1 (gama1) e T (gama), com picos de sobreposição de (T + T_1). Picos de baixa intensidade da fase δ (delta) foram identificados nas amostras B.F1.900a, e rampa dupla, devido à elevada taxa de aquecimento que não permitiu a difusão do Zn no Fe, em direção ao substrado.

Na amostra B.F1.900c, a maioria dos picos representam as fases ($T_1 + T$), apesar de ter uma taxa de aquecimento baixa comparada as taxas adotadas neste experimento, é duas vezes maior que a taxa aplicada no sistema de aquecimento forno.

Devido ao coeficiente de atenuação, a profundidade de penetração do feixe no elemento Fe é de 4 μm quando 2Θ é 45°, por isso, a composição de Fe em % de peso nas amostras é de 7, 12 e 24%, respectivamente às taxas 90°C/s, 40°C/s e rampa dupla.

Gráfico 4 - Experimento Fase I: análise DRX



Fonte: Autor

As análises de EDS e DRX são complementares, uma não exclui a necessidade da outra, apenas contribuem para melhor entendimento dos resultados. Enquanto o EDS identifica a composição química, a DRX identifica as fases cristalinas a partir da estrutura cristalina.

Baseado nos resultados de morfologia (BSD), composição química (EDS) e identificação das fases cristalinas (DRX), a rampa dupla foi escolhida como a rampa de aquecimento adequada para simulação de aplicações industriais pelas seguintes razões:

- Apresentou continuidade no revestimento, ao reduzir a taxa depois de 680°C, permitindo ao revestimento uma difusão mais uniforme e garantia da formação da fase α -Fe. Fase intermetálica que garante a não propagação de trincas por LME no revestimento e substrato.
- Baseado no espectro do DRX, apresentou melhor equilíbrio entre as fases (T + T₁), 79% e α -Fe, 12%. Baseado nos estudos realizados por GHANBARI; SPEER e FINDLEY (2015), a fase α -Fe não permite a propagação da trinca por LME e as fases T e T₁, garante ao revestimento maior propriedade catódica.
- Tem parâmetros mais controláveis em escala industrial, visto que atingir a 900°C em uma única taxa de aquecimento necessitaria de um sistema com elevada precisão.

4.3 Experimento térmico e deformação – Fase II

4.3.1. Deformação a 750°C

Os corpos de prova deformados a 750°C não apresentaram trincas ou ruptura por LME durante a deformação. Após a deformação houve redução da região tracionada, caracterizando um alongamento na região central, representados na Figura 28. A deformação a 750°C ocorre abaixo do ponto peritético, 782°C, ou zona de risco, região composta por duas fases intermetálicas, α -Fe (alfa) e T (gama).

Figura 28 - Corpo de prova após experimento termomecânico com tração a 750°C

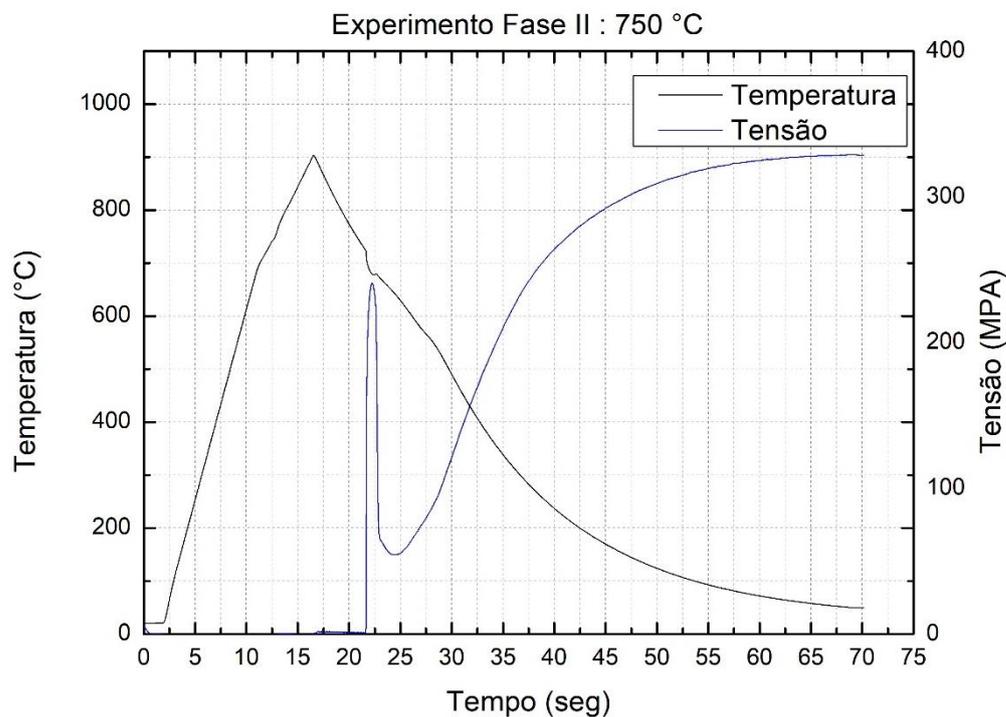


Fonte: Autor

Baseados nas curvas dos gráficos gerados pela Gleeble e plotados no Gráfico 5, ao atingir a temperatura de 750°C, inicia-se o processo de deformação.

O corpo de prova atinge 750°C a 20.74 segundos, porém a deformação só ocorre a 21.66 segundos, uma defasagem de 0.92 segundos, entre o carregamento da força e deformação, que ocorre a 716°C. Apesar do curto espaço de tempo, a perda de temperatura para o meio ambiente foi de 34°C.

Gráfico 5 - Experimento Fase II 750°: curva tensão e temperatura versus tempo



Fonte: Autor

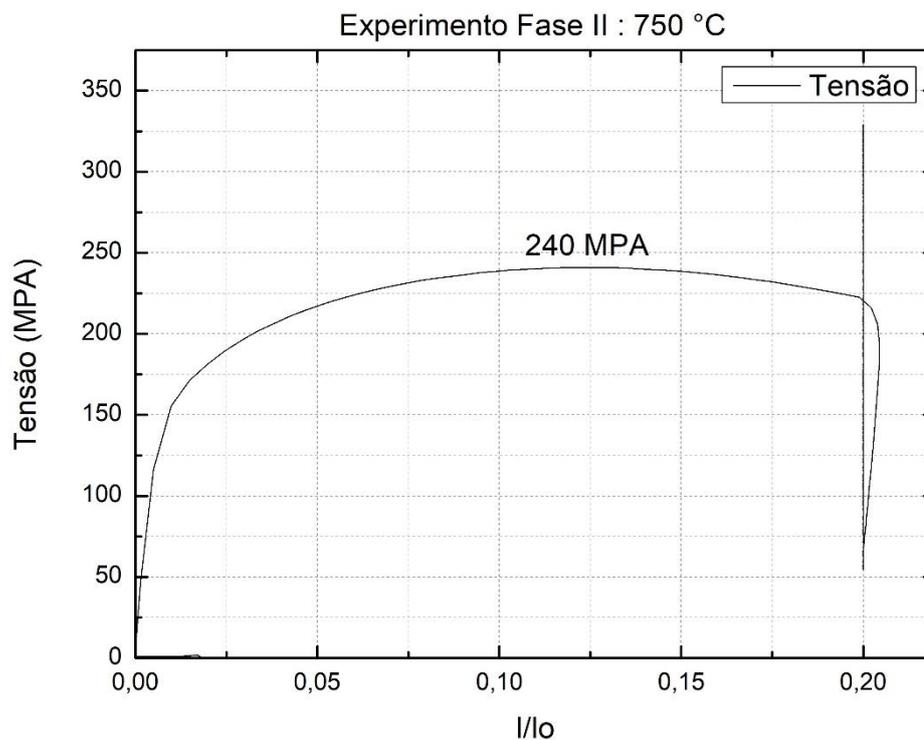
Apesar de ter sido considerado um intervalo de 4 segundos nos parâmetros de ensaios como tempo de transferência entre a estação de aquecimento e prensa, e que neste intervalo teria uma perda de temperatura suficiente para atingir 750°C, no experimento laboratorial houve uma perda de energia adicional devido à troca térmica com meio ambiente, visto que não foi realizado em atmosfera, variável externa aceitável e que também deve ser considerada no ambiente industrial.

O material atinge o alongamento máximo na UTS de 240 MPa e logo em seguida sofre queda de tensão até 54 MPa, Gráfico 5. Este efeito ocorre porque além de sofrer tensão para deformar, o material também está sob condições de dilatação térmica.

O alongamento é controlado pelo equipamento Gleeble, garantindo que não deforme além do determinado, 20%, estabilizando os parâmetros e encerrando o ensaio na UTS de 329MPa, sem ruptura, trincas superficiais ou microscópicas causadas por LME, representado no Gráfico 6.

O alongamento final foi controlado pelo equipamento Gleeble baseado nos parâmetros inseridos e medidos ao final do teste, subtraindo o comprimento final pelo inicial na região de redução de largura.

Gráfico 6 - Experimento Fase II 750°C: curva tensão versus alongamento



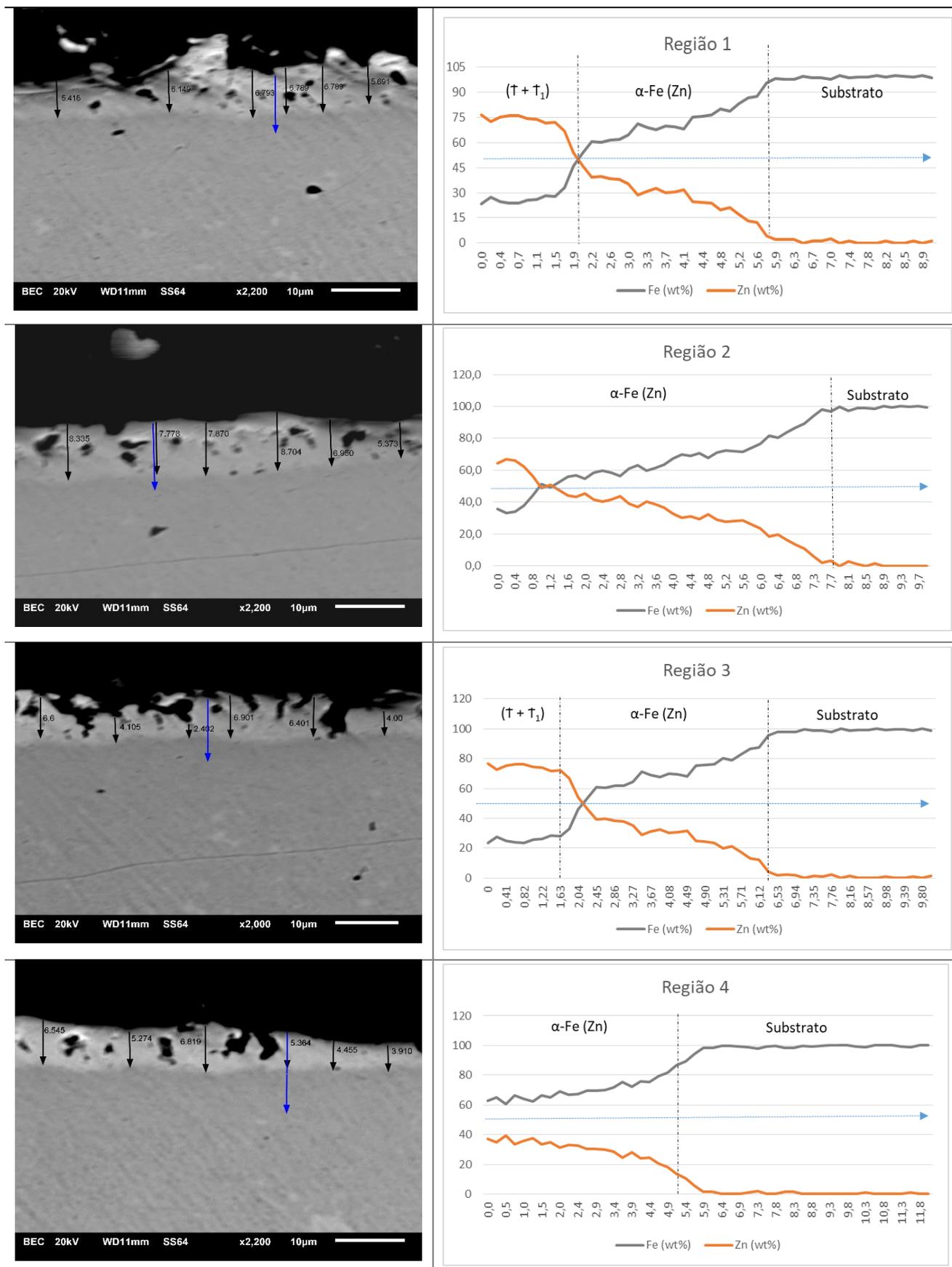
Fonte: Autor

Durante o aquecimento a 900°C em atmosfera livre, o Al presente no revestimento e parte do Zn oxida, formando ZnO e Al₂O₃ na superfície do revestimento, como pode-se observar na Figura 28, aspecto branco no centro da amostra. A deformação deve acontecer em atmosfera livre porque quando realizado com gás inerte o revestimento Zn evapora acima de 600°C. (YAO *et al.*, 2013)

A Tabela 20 apresenta na primeira coluna as imagens da morfologia do revestimento através do ensaio de BSE, e na segunda coluna a distribuição percentual dos elementos químicos, Zn e Fe, ao longo do revestimento representado pela seta azul na imagem a esquerda.

Foi realizada a medição em três regiões distintas ao longo da face longitudinal da amostra, no sentido do centro para as extremidades. Algumas regiões contêm traços de fase gama (T + T₁) próximo à superfície, com percentual de Fe entre 23 a 31%. A medida que avança ao substrato ocorre o aumento da fase alfa (α-Fe), onde o enriquecimento de Fe superior a 60%.

Tabela 20 - Microestrutura do revestimento e EDS na amostra deformada a 750°C



Fonte: Autor

No substrato o percentual de Fe é 100%, a região de transição varia entre 80 a 99%, conforme representado na segunda coluna da Tabela 20. Comparado com os resultados da fase I com rampa dupla, neste experimento o material apresentou vazios, porém, uniformidade ao longo do revestimento.

Após atingir 900°C e reduzir para 750°C, permite-se ao material atravessar por uma zona de difusão no revestimento, com taxa elevada, visto que, o tempo de transição entre as temperaturas é de 4 segundos, gerando vazios provocados pelo efeito *Kirkendall*. Fenômeno similar acontece em peças revestidas com alumínio na estampagem a quente.

O efeito *Kirkendall* é fenômeno que ocorre quando dois metais têm taxa de difusão diferentes estão em atividade térmica. Como consequências da diferença da taxa de difusão, vazios são gerados na interface do metal com difusão mais rápida. (OHRING; KASPRZAK, 2015). Os vazios são formados na superfície do material e durante a deformação estes vazios são tensionados tornando-se maiores.

A medição da espessura foi realizada em regiões diferentes da amostra na seção longitudinal ao longo da amostra, do centro a extremidade, sendo que para cada região foi coletada seis medições.

A amostra apresentou espessura média de, 5.9 μm com variância de 1.5 μm e desvio padrão 1.2 μm , conforme Tabela 21.

De forma geral, foi observado que as trincas formadas ao longo do revestimento que causaram redução do revestimento em alguns pontos. Acredita-se que estas trincas não foram causadas por LME devido a ausência de fase líquida de zinco ao longo do revestimento e por não se propagarem em direção ao substrato.

Tabela 21 - Medições espessura experimento fase II 750°C

Amostras	Medição (μm)						Média (μm)	Variância (μm^2)	Desvio Padrão (μm)
	1	2	3	4	5	6			
Região 1	5,4	6,1	7,0	6,8	5,7	6,8	6,5	0,4	0,6
Região 2	8,3	7,8	7,9	8,7	7,0	5,4	7,8	1,4	1,2
Região 3	6,6	4,1	2,4	6,9	6,4	4,0	5,3	3,3	1,8
Região 4	6,5	5,2	6,8	5,3	4,5	4,0	5,3	1,3	1,1
							6,0	1,5	1,2

Apesar da redução de espessura e presença de vazios e trincas, o revestimento apresentou viabilidade para aplicação na estampagem a quente e proteção catódica.

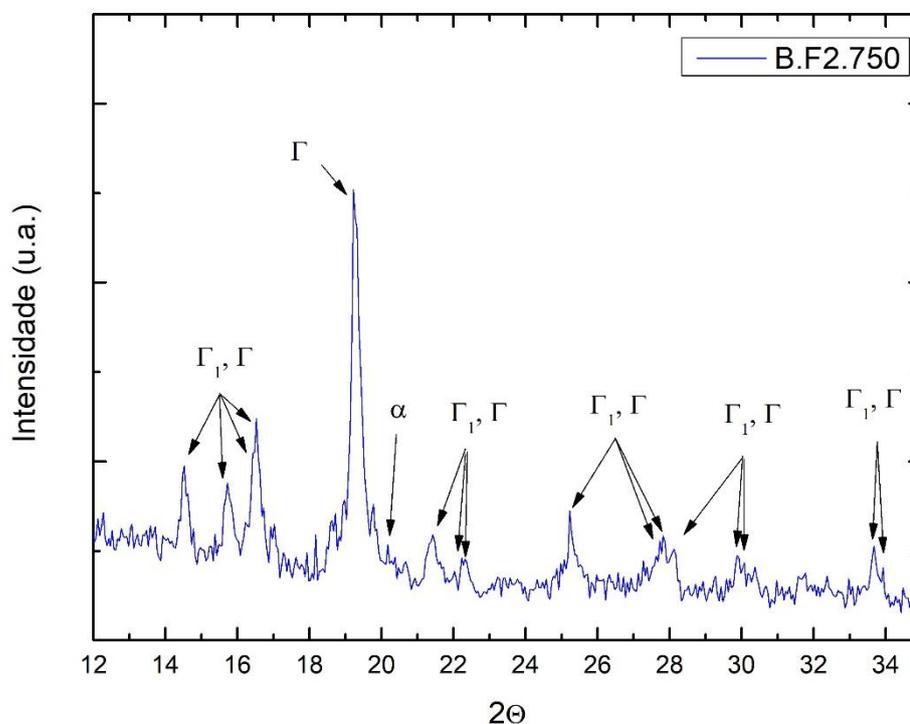
A análise das fases cristalinas através do ensaio de DRX está representado no Gráfico 7.

Apesar ter sido realizado o ensaio na faixa de 2Θ de 0 a 50° , o gráfico apresenta os resultados de intensidade de $2\Theta = 12^\circ$ a 35° , região que apresentou picos de maior intensidade. De acordo com o espectro DRX, a maior composição do revestimento no ponto de medição é formada pelas fases ($T + T_1$), com baixo peso percentual de α -Fe.

Devido ao coeficiente de atenuação, a profundidade de penetração do feixe no elemento Fe é de $4 \mu\text{m}$ quando 2Θ é 45° , por isso, composição de Fe em % de peso no ponto de medição é 7.5%.

O maior percentual em peso é composto pelas fases ($T + T_1$), baseado no limite de absorção dos raios X, promovendo maior potencial catódico. Por ter sido deformado abaixo da temperatura peritética, as fases cristalinas estão em meio sólido, não permitindo a fratura por LME.

Gráfico 7 - Experimento Fase II 750°C : análise DRX



Fonte: Autor

Neste experimento o uso da alta taxa de aquecimento permitiu ao revestimento atravessar a região de transição de fases de forma rápida, e por não ter tempo de encharque, não ocorreu o aumento de espessura do revestimento proveniente do enriquecimento de Zn em direção ao substrato.

Comparado a outros estudos, isto não é considerado uma desvantagem, visto que, o que garante a proteção catódica é o percentual de zinco presente no revestimento e não a espessura do revestimento. Segundo, K. IMAI e OBAYASHI (2009), revestimento com 100% de α -Fe deve ter um percentual de Zn em torno ou maior de 10% para garantir melhor proteção catódica.

4.3.2. Deformação a 850°C

Os corpos de prova galvanizados deformados na temperatura de 850°C apresentaram trincas por LME durante o experimento, sendo que em duas amostras ocorreu ruptura total, conforme Figura 29.

Figura 29 - Corpos de prova do experimento termomecânico com tração a 850°C



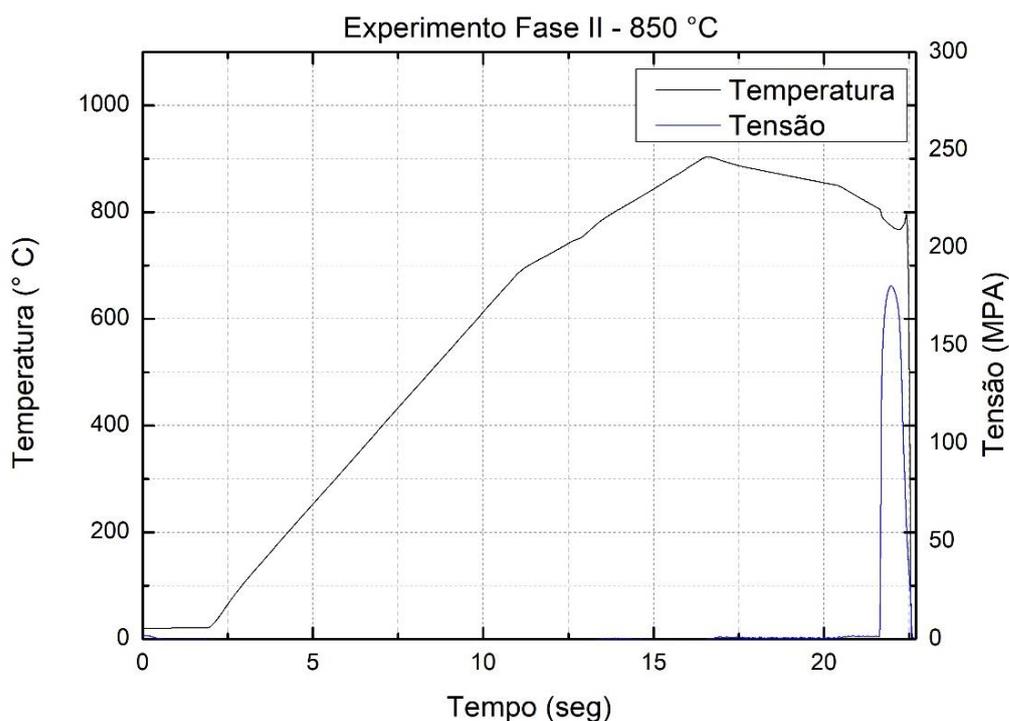
Fonte: Autor

O material quando deformado dentro da zona risco, representado pela faixa cinza no diagrama de fase Figura 21, encontra-se em duas fases: uma sólida (α -F) e

outra líquida (Zn_{liq}). Ao aplicar a tensão, o material deforma e o metal líquido penetra por capilaridade causando enfraquecimento do contorno de grão austenítico, gerando trincas que caracterizam o fenômeno da fratura por metal líquido.

De acordo com os dados gerados pela Gleeble e plotados no Gráfico 8, ao atingir a temperatura de $850^{\circ}C$ o equipamento inicia o processo de deformação. O corpo de prova atinge $850^{\circ}C$ a 20.42 segundos, porém a deformação só ocorre a 21.66 segundos, uma defasagem de 1.24 segundos, entre o carregamento da força e deformação, que ocorre a $805^{\circ}C$. Apesar do curto espaço tempo, a perda de temperatura do corpo de prova para o meio ambiente é de $45^{\circ}C$, porém, ainda está dentro da zona crítica, acima do ponto peritético ($782^{\circ}C$).

Gráfico 8 - Experimento a $850^{\circ}C$: curva tensão e temperatura versus tempo

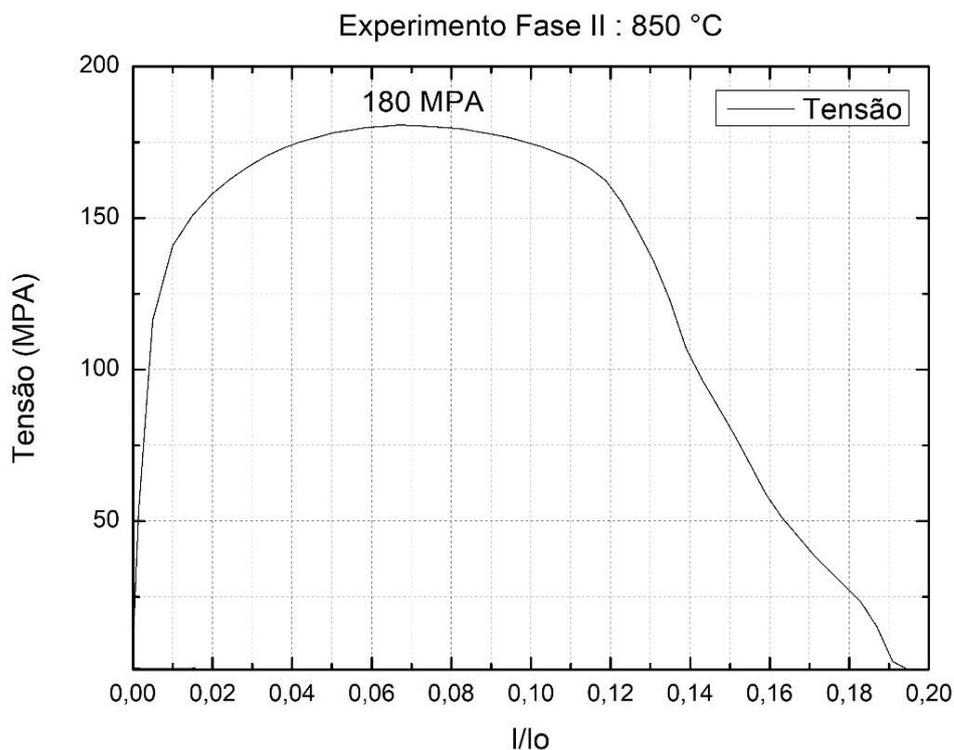


Fonte: Autor

Conforme abordado na seção 3.2.2, foi determinado um intervalo de 4 segundos entre o instante em que a temperatura máxima é atingida e o início da tração, para simular o intervalo de transferência entre a estação de aquecimento e a prensa no ambiente industrial. No experimento laboratorial houve uma perda adicional devido a trocar térmica com o meio ambiente, variável externa que também deve ser considerada no ambiente industrial.

A deformação inicia a 805°C e a ruptura total do corpo de prova ocorre ao atingir UTS a 180MPa, com alongamento de aproximadamente 7% na temperatura de 775°C, conforme Gráfico 9.

Gráfico 9 - Experimento a 850°C: curva tensão versus alongamento



Fonte: Autor

Em KANG; CHO; LEE e DE COOMAN (2016), PHS revestido com FeZn foi submetido a deformação a 850°C com taxa de 30°C/s, taxa de deformação de 0.5s⁻¹ na Gleeble e apresentou UTS de 143MPa, fraturando com 9% de alongamento. Em PENG; PENG; LU; WU *et al.* (2019), o mesmo material foi submetido a ensaio termodinâmico a 850°C com taxa de 10°C/s, taxa de deformação de 0.5s⁻¹ na Gleeble e apresentou UTS máxima de 190MPa com alongamento de aproximadamente 8%.

O alongamento final foi controlado pelo equipamento Gleeble baseado nos parâmetros inseridos e medidos ao final do teste, subtraindo o comprimento final pelo inicial na região de redução.

Dois corpos de prova romperam antes de atingir o alongamento final de 20% (5mm). Apenas um corpo de prova suportou o alongamento determinado, porém apresentou trincas conforme apresenta a Figura 30.

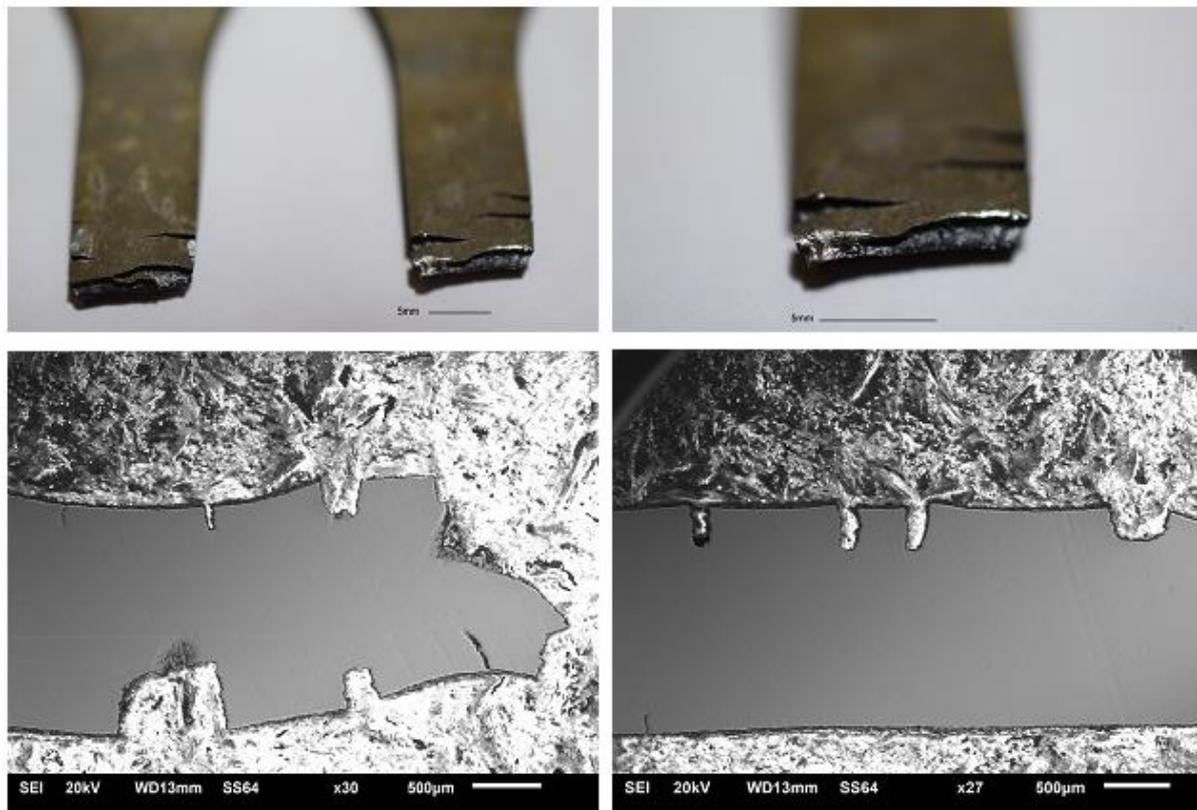
Figura 30 - Corpo de prova B.F2.850.2 com trincas por LME (sem ruptura total)



Fonte: Autor

O corpo de prova apresentou a mesma característica superficial que o do experimento a 750°C, devido ao experimento ocorrer em atmosfera livre. A Figura 31 apresenta em detalhes a aparência e características das trincas por LME nos corpos de prova que sofreram ruptura.

Figura 31 - Corpo de prova experimento 850°C: a) e b) corpo de prova rompido c) e d) microscopia seção longitudinal da ruptura

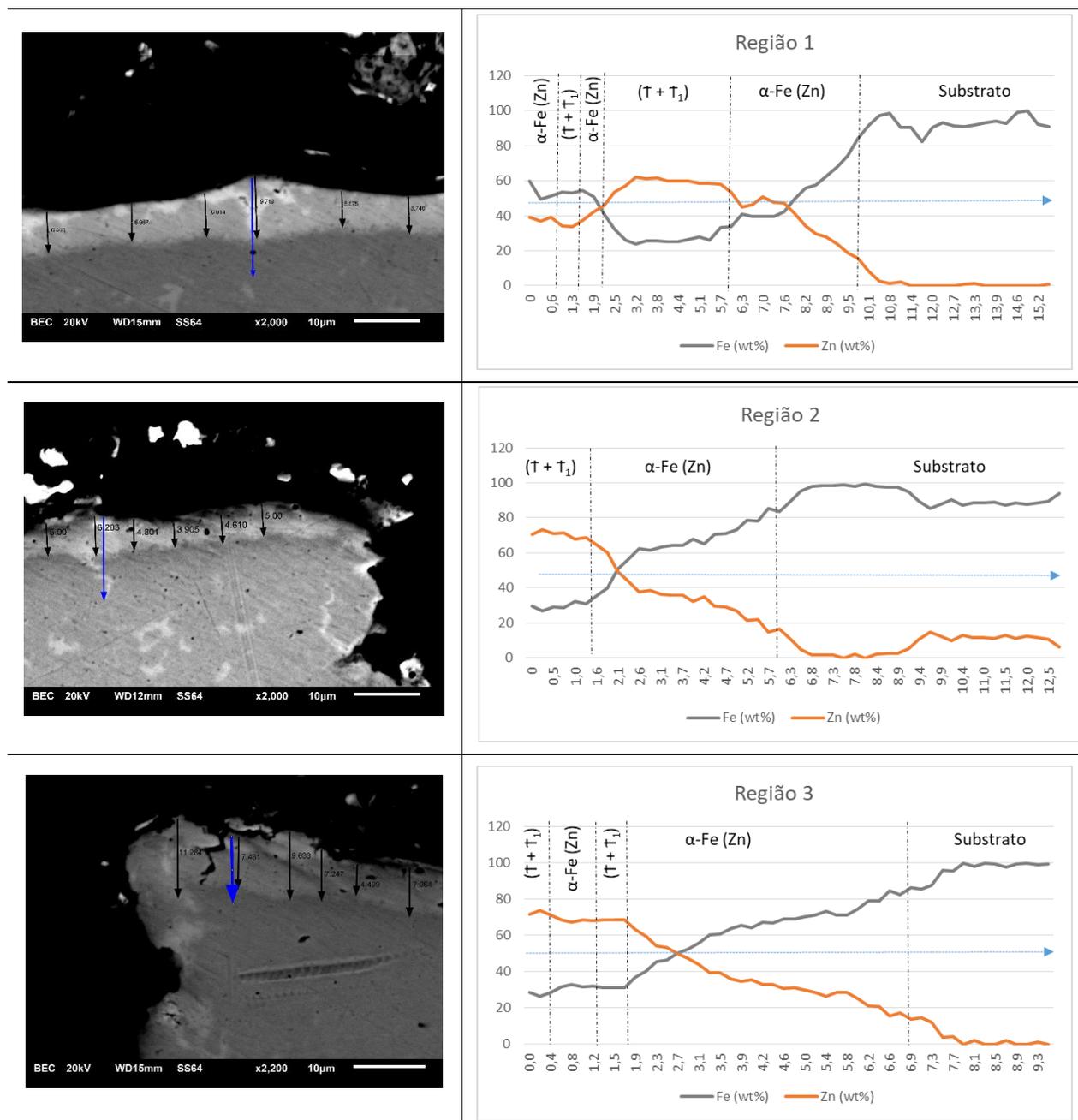


Fonte: Autor

A análise microestrutural dos corpos foi realizada utilizando as técnicas de BSD e EDX com objetivo que caracterizar as trincas por LME através da identificação de traços de Zn. As amostras que sofreram ruptura total foram analisadas na face longitudinal do corpo de prova na região do alongamento.

O revestimento apresentou irregularidade, com pequena redução de espessura nas regiões próximas às trincas de ruptura. Foi realizada análise de EDS para verificar a distribuição de ZnFe ao longo das regiões onde se realizou a medição de espessura cujos resultados são apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 - Microestrutura do revestimento e análise de EDS na amostra deformada a 850°C



Fonte: Autor

A medição da espessura foi realizada em regiões diferentes da amostra, sendo que para cada região foram coletadas quatro medições, representadas na Tabela 23

O revestimento apresentou espessura 6,2 μm com variância de 1,0 μm e desvio padrão de 1,0 μm , e pontos de expressiva redução de espessura após o ciclo térmico, o que contradiz os estudos da (GHANBARI; SPEER; FINDLEY, 2015).

Isso é devido a ausência de tempo de encharque conforme abordado na seção 2.1.2: quanto maior tempo de encharque maior é o enriquecimento do Zn em direção ao substrato.

Tabela 23 - Medição de espessura experimento fase II: 850°C

Amostras	Medição (μm)						Média (μm)	Variância (μm^2)	Desvio Padrão (μm)
	1	2	3	4	5	6			
Região 1	6,5	6,0	6,8	9,7	5,7	5,7	6,2	2,3	1,5
Região 2	5,0	4,6	3,9	4,8	6,2	5,0	4,9	0,6	0,7
Região 3	9,6	7,4	11,3	7,1	4,5	7,2	7,3	5,5	2,3
Região 4	6,4	6,2	4,8	4,8	6,4	6,3	6,2	0,6	0,8
							6,2	1,0	1,0

A análise de DRX representada no Gráfico 10, apresenta as fases cristalinas da amostra em função dos parâmetros do experimento. Apesar de ter sido realizado o ensaio na faixa de 2Θ de 0 a 50° , o gráfico apresenta os resultados de intensidade de 2Θ de 12° a 35° , região que apresentou picos de maior intensidade.

De acordo com o espectro DRX, a maior composição do revestimento no ponto de medição é formada pelas fases ($T + T_1$), com baixo peso percentual de $\alpha\text{-Fe}$, devido ao coeficiente de atenuação cuja profundidade de penetração do feixe no elemento Fe é de $4 \mu\text{m}$ quando 2Θ é 45° .

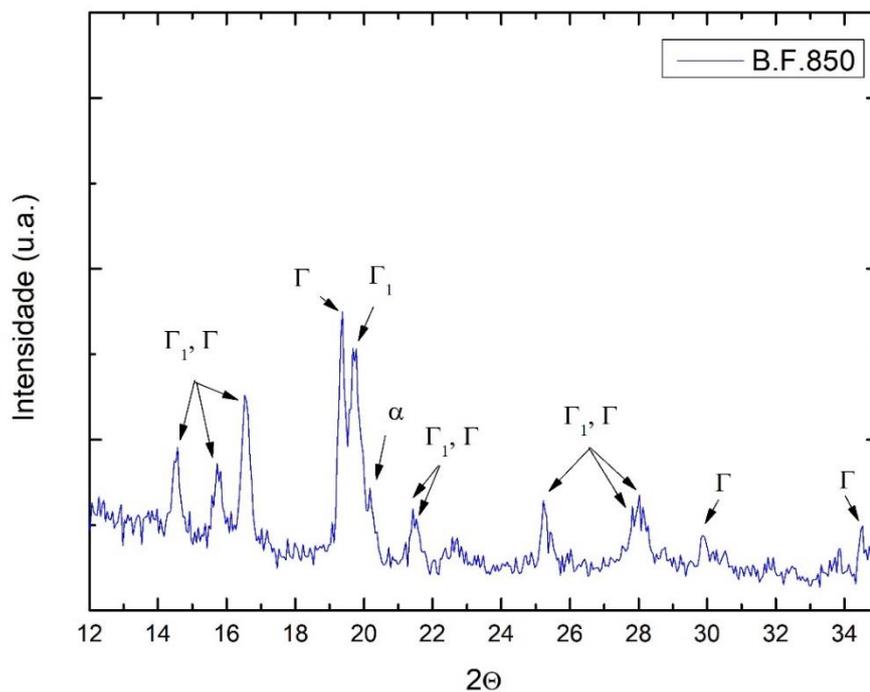
A 850°C , de acordo com o diagrama de fases ZnFe, as fases ($T + T_1$) encontram-se no estado líquido. Ao aplicar a deformação, associada a presença do metal líquido e alta molhabilidade do grão austenítico, ocorre neste momento as três condições necessárias para formação do LME.

O metal líquido fragiliza as ligações atômicas do contorno do grão formando microfissuras. Ao aplicar a tração, o líquido penetra por capilaridade, propagando a formação e crescimento das trincas em direção ao substrato, até atingir a ruptura total do material.

A Figura 32 apresenta a seção transversal da distribuição de Zn obtida pela técnica de EDS. Na Figura 32(d) é nítida a presença de Zn no contorno na trinca,

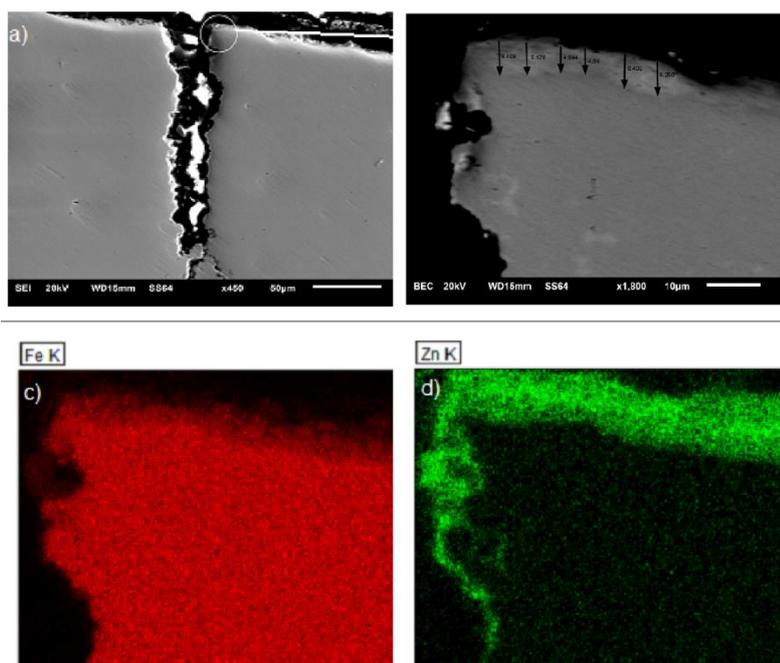
penetrando no substrato. A concentração de Fe aumenta gradativamente em direção ao substrato enquanto o Zn diminui.

Gráfico 10 - Experimento Fase II 850°C: resultado da análise DRX



Fonte: Autor

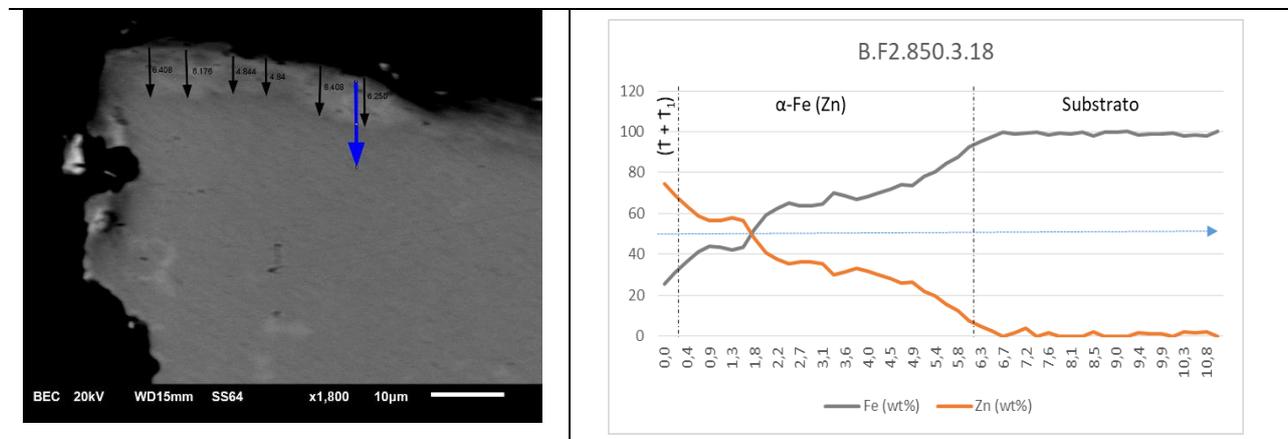
Figura 32 - Amostras deformada a 850°C com ruptura por LME: análise de composição



Fonte: Autor

A Tabela 24 apresenta a análise de EDS da Figura 32.

Tabela 24 - Análise EDS da amostra deformada a 850°C



Fonte: Autor

Comparado a estudos publicados por LEE; FAN; SOHN; LEE *et al.* (2012); PENG; PENG; LU; WU *et al.* (2019) o material apresentou a mesma característica de ruptura por LME quando submetido a deformação a 850°C. Em LEE; FAN; SOHN; LEE *et al.* (2012), o material foi aquecido a uma taxa de aquecimento de 20°C/s e apresentou trincas nos tempos de encharque de 4 e 6 minutos.

No experimento realizado por PENG; PENG; LU; WU *et al.* (2019), o material foi aquecido a 10°C/s, com tempo de encharque de 10s. Baseado-se nestes estudos e nos resultados apresentados neste experimento, pode-se afirmar que a ruptura por LME ocorre independente da taxa de aquecimento, isso porque a temperatura em que a deformação é realizada está em uma faixa em que o revestimento encontra-se em duas fases, sólidas e líquida ($\alpha\text{-Fe} + \text{Zn}_{\text{liq}}$).

Como contraprova, o mesmo experimento foi realizado no corpo de prova sem revestimento, e seus resultados estão representados no Gráfico 11 e Figura 33. A Figura 33 a) apresenta o corpo de prova sem revestimento após realizar o experimento da fase II a 850°C e a Figura 33 b) apresenta microscopia da seção longitudinal sem a presença de revestimento ou trincas superficiais. Os resultados mostram que sob mesmas condições de ensaio, o PHS sem revestimento não rompeu e não apresentou trincas por LME.

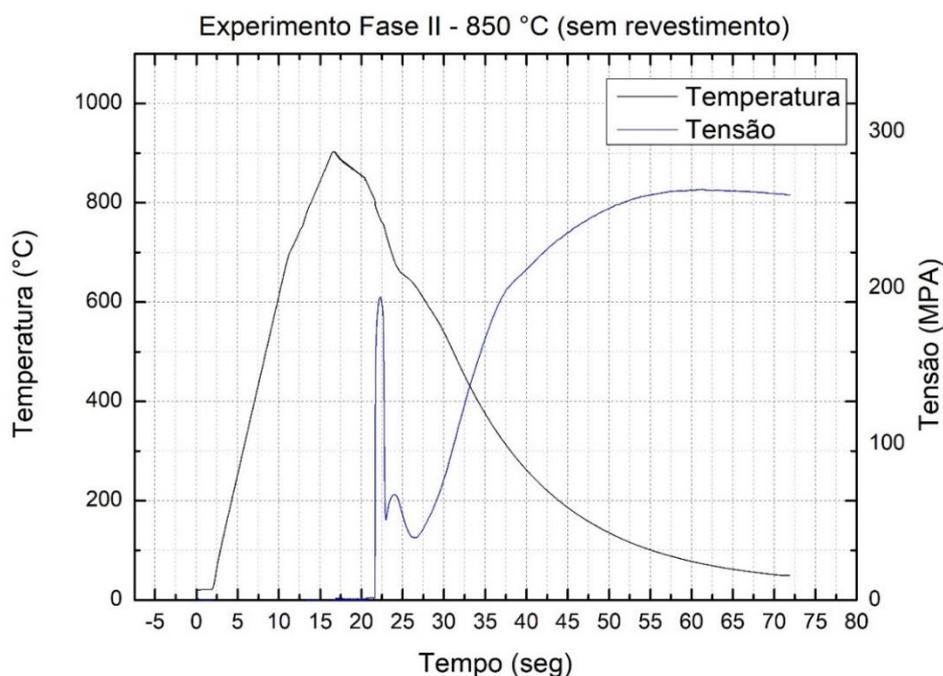
Analisando o resultado dos ensaios nos corpos de prova com e sem revestimento, foi observado que α -Fe (revestimento) e γ -Fe (substrato) foram vulneráveis ao metal líquido. Na presença da tensão, o metal líquido infiltra no contorno, enfraquecendo as ligações atômicas do contorno de grão ocasionando trincas severas que geraram a ruptura do material.

Para evitar a penetração por capilaridade do metal líquido é necessário que a fase líquida seja transformada em fase sólida, transformando assim em T (gama) e fase α -Fe, conforme diagrama de fase ZnFe Figura 21.

Durante o experimento o material tende a continuar a deformação, mas é controlada pelo equipamento. Ao atingir o alongamento de 20% a tensão se mantém crescente, constante e linear até a execução do ensaio, atingindo tensão final de 260 MPA.

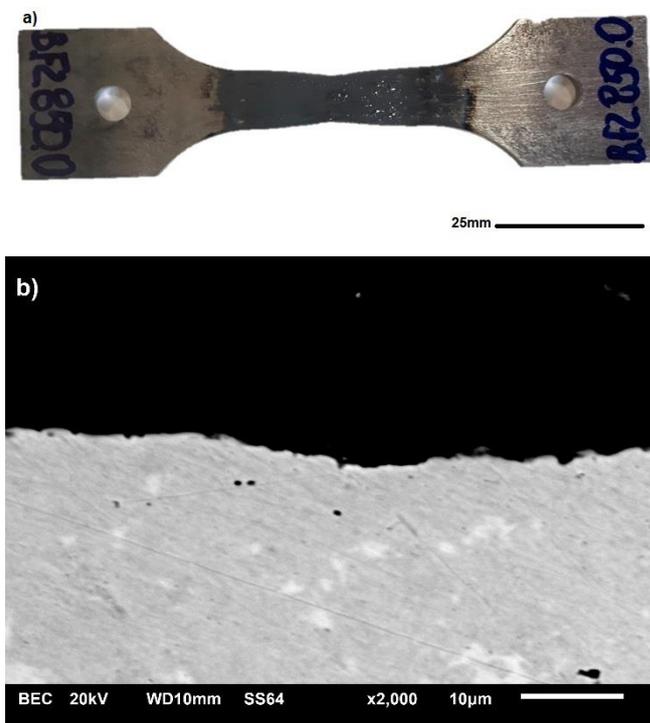
O corpo de prova com revestimento deformado a 850°C, Gráfico 9, atingiu UTS de 180MPa com ruptura total com alongamento próximo a 0.1. A deformação a 850°C sem revestimento tem um pico de tensão a 194MPa com 0.1 de alongamento, representados na Gráfico 12, executando o alongamento máximo, 20% sem apresentar trincas severas ou ruptura total.

Gráfico 11 - Experimento a 850°C corpo de prova sem revestimento: curva tensão e temperatura versus tempo



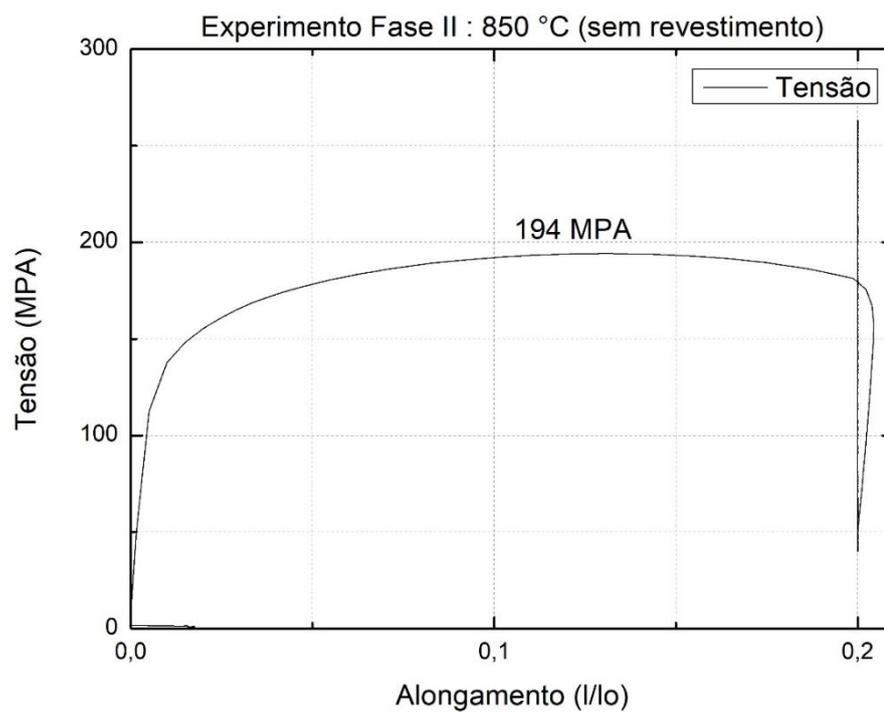
Fonte: Autor

Figura 33 - Experimento a 850°C: a) corpo de prova sem revestimento b) microscopia sessão longitudinal



Fonte: Autor

Gráfico 12 - Experimento Fase II 850°C (sem revestimento): tensão versus alongamento



Fonte: Autor

Comparando os resultados dos corpos de prova deformados a 850°C com e sem revestimento é possível afirmar que a ruptura ocorre por fragilização por metal líquido, visto que, sob mesmas condições de parâmetros os corpos de prova se comportaram de forma distinta. Afirmação esta que é corroborada pelo experimento a 750°C, cujo corpo de prova não sofreu ruptura total nem apresentou trincas no revestimento e substrato, conforme as análises de caracterização microestrutural.

4.4 Avaliação Econômica

Conforme anuário, INSTITUTO AÇO BRASIL (2019), a produção de aço bruto de 2018 no território brasileiro foi 35.4 bilhões de toneladas, ocupando o 9º colocado na produção mundial o que apresenta na produção mundial de aço 2%, cujo volume total é 1.809 bilhões de toneladas, sendo na produção da América Latina, 53.8%, cujo volume total é 65.8 bilhões de toneladas. Dentro os diversos tipos de produtos produzidos, as chapas bobinadas são produtos utilizados na indústria automotiva na fabricação de componentes e são classificados como revestidos e não revestidos.

O mercado brasileiro possui 22 empresas montadoras de veículos automotores, classificados como automóveis, comerciais leves, caminhões e ônibus, cuja produção anual em 2018 foi de 2.566.424 veículos (ANFAVEA, 2019).

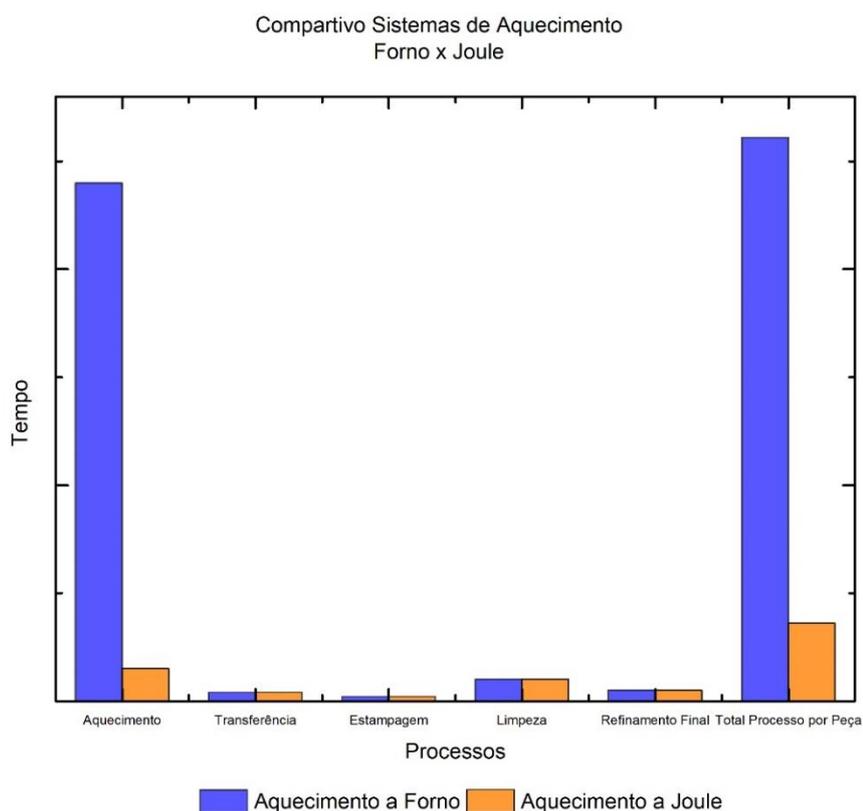
Segundo relatório do INSTITUTO AÇO BRASIL (2019), o volume de produção das chapas galvanizadas revestidas com ZnFe em 2018 destinadas ao setor automobilístico foi de 875.196 toneladas e setor de autopeças (incluindo carrocerias), 334.727 toneladas. A produção brasileira de chapas galvanizadas a quente está distribuída pelas empresas ArcelorMittal em Tubarão, Espírito Santo, Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) no Rio de Janeiro e Usinas Siderúrgicas de Minas Gerais (Usiminas), cujo volume representa milhões de toneladas (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2019).

A conformação de 22MnB5 revestidas com ZnFe ocorre através da estampagem a quente. Atualmente o processo largamente utilizado na indústria é o aquecimento por forno horizontal seguido por conformação/deformação, limpeza e acabamento. Devido a necessidade de austenitizar 100% o material, o aquecimento ao forno leva até 10 minutos (TAYLOR; CLOUGH, 2018).

Ao utilizar o sistema de aquecimento a joule é possível uma redução significativa do tempo de aquecimento, de 10 minutos para 15 segundos, um aumento de produtividade de 97.5% no processo, conforme representado no Gráfico 13, aumentando a capacidade produtiva (peças por minuto).

No Gráfico 13, o tempo de execução dos processos da estampagem a quente para os tipos de aquecimento ao forno e joule são comparados. O tempo de transferência da chapa do sistema de aquecimento, bem como a deformação ou estampagem, limpeza e acabamento final não diferem, independente do sistema de aquecimento, sendo assim, o aumento na produtividade por peça se dá exclusivamente pelo tempo de execução do aquecimento.

Gráfico 13 - Comparativo sistema de aquecimento: forno versus joule



Ao se utilizar uma rampa dupla de aquecimento através do aquecimento por resistência elétrica, foi dispensado o tempo de encharque devido ao processo de aquecimento na microestrutura, de dentro para fora, diferente do aquecimento com

convecção que requer tempo de encharque, cujo o aquecimento ocorre de fora para dentro.

Através do sistema a Joule também é possível um melhor controle do calor emitido à peça através do controle de corrente elétrica. O sistema de aquecimento direto ocupa espaço consideravelmente menor, apenas uma estação com robôs de transferência e sistema de barramento em cobre, enquanto sistema aquecimento ao forno necessita de robôs de transferência e forno horizontal de aproximadamente 60 metros (TEMPO, 2017).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1. Conclusões

Em virtude dos resultados apresentados, conclui-se que a formação de LME durante a estampagem a quente por aquecimento a Joule com elevada taxa de aquecimento está relacionada à temperatura de deformação.

Na deformação a 750°C os corpos de prova não apresentaram trincas, rupturas ou defeitos no revestimento que os desclassificassem a aplicação industrial. Após a deformação, a fase predominante no revestimento foi α -Fe com traços de (T + T₁) com percentual de Fe superiores a 56% e Zn 40% a 15%, o que, além de permitir proteção catódica impede a formação de trincas por LME durante deformação devido ao percentual de Fe, suportando UTS de 328MPa.

Na deformação a 850°C, as amostras apresentaram trincas por LME e ruptura, comprovando que deformações acima da temperatura peritética, 782°C, o metal líquido presente penetra por capilaridade durante a deformação causando o enfraquecimento das ligações atômicas no contorno do grão austenítico (γ -Fe) do substrato e ferrítico (α -Fe) do revestimento. A 850°C o revestimento que apresentou fases intermetálicas α -Fe (Zn) e traços (T + T₁), causando ruptura severa.

A contraprova foi realizada com o corpo de prova sem revestimento, deformado a 850°C. O corpo de prova além de não apresentar trincas ou ruptura, deformou com 20% de alongamento com UTS de 250MPa.

A partir das variáveis analisadas e dos resultados apresentados podem ser destacados:

- O aço 22MnB5 galvanizado com 45g/m² fornecido pela CSN não necessita tempo de encharque para promover a difusão do revestimento;
- O uso de aquecimento por resistência elétrica não compromete a difusão do revestimento no que diz respeito a transformação das fases intermetálicas ZnFe, porém, não promove aumento na espessura do revestimento, fato observado em experimentos com aquecimento ao forno;

- O aquecimento por resistência elétrica oferece vantagem ao sistema de aquecimento por forno devido a eficiência energética que o sistema proporciona, aumento de produtividade e economia de espaço;
- Independente da taxa de aquecimento utilizada e do sistema de aquecimento, o material quando deformado acima de 782°C irá romper por LME devido a presença de metal líquido, sendo necessário rigoroso controle da temperatura de conformação.

5.2. Contribuições

Este estudo forneceu uma alternativa energética a indústria de estampagem a quente de peças automotivas que permite melhor controle dos parâmetros de processo, eficiência energética e menor infraestrutura, visto que, sistema de aquecimento ao forno requer grandes área construtivas.

5.3. Impactos da pesquisa

Ao estudar o uso do aquecimento por resistência elétrica com elevada taxa de aquecimento na estampagem a quente esta pesquisa coloca a estampagem em um novo patamar na indústria no que diz respeito a produtividade, controle de parâmetros e eficiência térmica.

Vários estudos, conforme apresentado na pesquisa sistemática seção 1.2, investigaram a formação de LME na estampagem a quente, porém, nenhum deles abordou a aplicação da resistência elétrica com elevada taxa de aquecimento na produção industrial e quais parâmetros são ideais para se evitar trincas e rupturas por LME.

Além das vantagens no que diz respeito a atividade produtiva, esta pesquisa traz uma discussão para o mundo científico sobre como diferentes meios de aquecimento influenciam a difusão de materiais e quais são as vantagens e desvantagens. O revestimento ao se comportar de forma diferente quando aquecido por convecção e por resistência elétrica traz a necessidade de investigar-se melhor a cinética de transformação de fases pelos diferentes tipos de aquecimento e qual a sua influência nas propriedades do material.

5.4. Atividades Futuras de Pesquisa

A partir deste estudo, alguns trabalhos futuros são recomendados para maior conhecimento científico e tecnológico da estampagem a quente por aquecimento por resistência:

- i Entender a diferença entre cinética de difusão do aquecimento por convecção versus aquecimento por resistência elétrica, e sua influência na difusão do revestimento;
- ii Validação dos parâmetros do experimento da fase II, rampa dupla com deformação a 750°C para aplicação industrial: validação das propriedades catódicas do material após a deformação, influência dos parâmetros de solda e realização de ensaios mecânicos, que simulam os esforços dos testes de segurança veicular aplicados na indústria automotiva;
- iii Investigar a influência dos vazios que geram microtrincas no revestimento a longo prazo no produto final como estudo de fadiga e ensaio de estampabilidade.

REFERÊNCIAS

ANFAVEA, A. N. d. F. d. V. A. **Anuário da Indústria Automobilística Brasileira 2019**. Sao Paulo: 2019. 152 p.

BAO, L.; WANG, B.; YOU, X.; LI, H. *et al.* Numerical and experimental research on localized induction heating process for hot stamping steel sheets. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, 151, p. 119422, 2020.

BELANGER, P.; HALL, J.; CORYELL, J.; SINGH, J., 2013, **Automotive body press-hardened steel trends**. 239.

BERGLUND, G., 2008, **The history of hardening of boron steel in northern Sweden**. 177.

BILLUR, E. Hot formed steels. *In: Automotive Steels*: Elsevier, 2017. p. 387.

CHO, L.; KANG, H.; LEE, C.; DE COOMAN, B. C. Microstructure of liquid metal embrittlement cracks on Zn-coated 22MnB5 press-hardened steel. **Scripta Materialia**, 90, p. 25, 2014.

CUI, J.; SUN, G.; XU, J.; HUANG, X. *et al.* A method to evaluate the formability of high-strength steel in hot stamping. **Materials & Design**, 77, p. 95, 2015.

DA COSTA XIMENES, D. A.; MOREIRA, L. P.; DE CARVALHO, J. E. R.; LEITE, D. N. F. *et al.* Phase transformation temperatures and Fe enrichment of a 22MnB5 Zn-Fe coated steel under hot stamping conditions. **Journal of Materials Research and Technology**, 2019.

DE COOMAN, B. C.; SPEER, J. G. **Fundamentals of steel product physical metallurgy**. AIST, Association for Iron & Steel Technology, 2011. 1935117165.

FAN, D. W.; DE COOMAN, B. C. State-of-the-Knowledge on Coating Systems for Hot Stamped Parts. **Steel research international**, 83, n. 5, p. 412, 2012.

GHANBARI, Z. N. **Zinc coated sheet steel for press hardening**. 2014. -, Colorado School of Mines.

GHANBARI, Z. N.; SPEER, J. G.; FINDLEY, K. O. **Coating Evolution and Mechanical Behavior of Zn-Coated Press-Hardening Sheet Steel**. 2015. 355 p. (Hot Sheet Metal Forming of High-Performance Steel Chs2, v. 5). 978-3-95735-023-7.

HAUBNER, R.; STROBL, S. Liquid Metal Embrittlement during Hot Forming of Hot-Dip Galvanized Advanced High-Strength Unalloyed Steels (AHSS). **Praktische Metallographie-Practical Metallography**, 56, n. 8, p. 523, Aug 2019.

HENSEN, G.; BEENTJES, P.; ABSPOEL, M.; LOISEAUX, J., 2015, **Unlocking the Potential of Zinc Coated Steel for Hot Forming by Innovative Process Modifications**. 85.

INSTITUTO AÇO BRASIL. **Anuário Estatístico 2019**. Rio de Janeiro: 2019. 1806-3195.

JORDAN, C.; GOGGINS, K.; BENSCOTER, A.; MARDER, A. Metallographic preparation technique for hot-dip galvanized and galvanized coatings on steel. **Materials characterization**, 31, n. 2, p. 107, 1993.

JUHALA, M. Improving vehicle rolling resistance and aerodynamics. *In: **Alternative Fuels and Advanced Vehicle Technologies for Improved Environmental Performance***: Elsevier, 2014. p. 462.

JUNG, G.; WOO, I. S.; SUH, D. W.; KIM, S.-J. Liquid Zn assisted embrittlement of advanced high strength steels with different microstructures. 2016.

K. IMAI, K. F., T. Toki, S. Sudo, A.; OBAYASHI, M. I. Patent EP1630244. 2009. Japan. Patent EP1630244 2009.

KANG, H.; CHO, L.; LEE, C.; DE COOMAN, B. C. Zn Penetration in Liquid Metal Embrittled TWIP Steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, 47, n. 6, p. 2885, 2016.

KANG, J. H.; KIM, D.; KIM, D. H.; KIM, S. J. Fe-Zn reaction and its influence on microcracks during hot tensile deformation of galvanized 22MnB5 steel. **Surface & Coatings Technology**, 357, p. 1069, Jan 2019.

KARBASIAN, H.; TEKKAYA, A. E. A review on hot stamping. **Journal of Materials Processing Technology**, 210, n. 15, p. 2103, 2010.

KIANI, M.; GANDIKOTA, I.; RAIS-ROHANI, M.; MOTOYAMA, K. Design of lightweight magnesium car body structure under crash and vibration constraints. **Journal of Magnesium and Alloys**, 2, n. 2, p. 99, 2014.

KIM, D.; KANG, J.-H.; KIM, S.-J. Heating rate effect on liquid Zn-assisted embrittlement of high Mn austenitic steel. **Surface and Coatings Technology**, 347, p. 157, 2018.

KOLLECK, R.; ASPACHER, J.; VEIT, R., 2009, **Efficiency of hot forming processes**. 173.

KOLMAN, D. G. A review of recent advances in the understanding of liquid metal embrittlement. **Corrosion**, 75, n. 1, p. 42, 2019.

KONDRATIUK, J.; KUHN, P.; LABRENZ, E.; BISCHOFF, C. Zinc coatings for hot sheet metal forming: Comparison of phase evolution and microstructure during heat treatment. **Surface and Coatings Technology**, 205, n. 17-18, p. 4141, 2011.

LEE, C. W.; CHOI, W. S.; CHO, L.; CHO, Y. R. *et al.* Liquid-metal-induced embrittlement related microcrack propagation on Zn-coated press hardening steel. **ISIJ International**, 55, n. 1, p. 264, 2015.

LEE, C. W.; CHOI, W. S.; CHO, Y. R.; DE COOMAN, B. C. Microstructure evolution of a 55 wt.% Al-Zn coating on press hardening steel during rapid heating. **Surface & Coatings Technology**, 281, p. 35, Nov 2015.

LEE, C. W.; FAN, D. W.; SOHN, I. R.; LEE, S.-J. *et al.* Liquid-metal-induced embrittlement of Zn-coated hot stamping steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, 43, n. 13, p. 5122, 2012.

LINDBERG, H. Advanced high strength steel technologies in the 2016 Volvo XC90. **Great Designs in Steel**, 2016.

LIU, H.; LIU, W.; BAO, J.; XING, Z. *et al.* Numerical and experimental investigation into hot forming of ultra high strength steel sheet. **Journal of Materials Engineering and Performance**, 20, n. 1, p. 1, 2011.

MAENO, T.; MORI, K.; SAKAGAMI, M.; NAKAO, Y., 2015, **Full hardening of products in hot stamping using rapid resistance heating**. 323.

MARDER, A. The metallurgy of zinc-coated steel. **Progress in materials science**, 45, n. 3, p. 191, 2000.

MATSUMOTO, M.; TAKEMOTO, Y.; SENUMA, T., 2015, **Influence of microstructures on hydrogen embrittlement susceptibility of hot stamped ultrahigh strength components**. 55.

NADERI, M. **Hot stamping of ultra high strength steels [PhD thesis]**. 2007. 183 f. (Doctorate) - Aachen, Germany: RWTH Aachen, aachen, Germany: RWTH Aachen.

NICHOLAS, M. G.; OLD, C. F. Liquid metal embrittlement. **Journal of Materials Science**, 14, n. 1, p. 1, 1979.

OHRING, M.; KASPRZAK, L. Chapter 5 - Mass Transport-Induced Failure. *In*: OHRING, M. e KASPRZAK, L. (Ed.). **Reliability and Failure of Electronic Materials and Devices (Second Edition)**. Boston: Academic Press, 2015. p. 249.

PENG, H.; PENG, W. J.; LU, R.; WU, G. X. *et al.* Diffusion and cracking behavior involved in hot press forming of Zn coated 22MnB5. **Journal of Alloys and Compounds**, 806, p. 195, Oct 2019.

POKORNY, P.; KOLISKO, J.; BALIK, L.; NOVAK, P. Reaction kinetics of the formation of intermetallic Fe–Zn during hot-dip galvanizing of steel. **Metalurgija**, 55, n. 1, p. 111, 2016.

RHEINGANS, B.; MITTEMEIJER, E. J. Modelling precipitation kinetics: Evaluation of the thermodynamics of nucleation and growth. **Calphad**, 50, p. 49, 2015.

SENUMA, T. Hot Stamping Steel. *In*: **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**: Elsevier, 2020.

SOUZA, F. d. Simulação numérica do processo de estampagem a quente do aço USIBOR® 1500P. **Belo Horizonte: Dissertação-UFMG**, 2013.

STANDARD, A. E8/E8M-11, ". **Standard test methods for tension testing of metallic materials, ASTM book of standards**, 2011.

STEINHOFF, K. From spades to functionally graded automotive components, compact training on hot stamping technology. 2nd GM PHS Suppliers Forum. **GM, Troy (MI)**, p. 7, 2014.

TAKAHASHI, M.; NAKATA, M.; KOJIMA, N.; OTSUKA, N. Characterization of Liquid Metal Embrittlement for the Hot Stamped Galvannealed Boron Steel Sheets. **Tetsu to Hagane-Journal of the Iron and Steel Institute of Japan**, 104, n. 4, p. 218, Apr 2018.

TAYLOR, T.; CLOUGH, A. Critical review of automotive hot-stamped sheet steel from an industrial perspective. **Materials Science and Technology**, 34, n. 7, p. 809, 2018.

TAYLOR, T. J. **New generation advanced high strength steels for automotive hot stamping technologies**. Swansea University (United Kingdom), 2014. 0355881241.

TEMPO, O. **Empresa mineira desenvolve novo processo de estampagem a quente**. <https://www.otempo.com.br/super-motor/empresa-mineira-desenvolve-novo-processo-de-estampagem-a-quente-1.1447863>, 2017. Acesso em: 02/12/2019.

WIENSTRÖER, S.; FRANSEN, M.; MITTELSTÄDT, H.; NAZIKKOL, C. *et al.* Zinc/iron phase transformation studies on galvanized steel coatings by X-ray diffraction. **International Centre for Diffraction Data**, 46, p. 291, 2003.

XIMENES, D. **Simulação física e caracterização de chapas ao Boro com revestimento Zn-Fe para aplicação em processos de estampagem a quente**. 2018. 113 f. Theses (Master) -, Universidade Federal Fluminense Centro Tecnológico, 2018.

YAO, Z.; MA, F.; LIU, Q.; ZHAO, F. *et al.*, 2013, **High temperature oxidation resistance and mechanical properties of uncoated ultrahigh-strength steel 22MnB5**. Springer. 67.

ZAMMIT, J.; MCGHEE, M.; SHAYLER, P.; PEGG, I. Benefits of cylinder deactivation on a diesel engine and restrictions due to low boost. *In: Internal Combustion Engines: Performance, Fuel Economy and Emissions*: Elsevier, 2013. p. 95.