

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Tese de Doutorado

**“MECANISMOS DA FORMAÇÃO DA SUPERFÍCIE HETEROGÊNEA NO AÇO  
INOXIDÁVEL FERRÍTICO 439”**

Autor: Geovane Martins Castro  
Orientador: Prof. Dr. Vicente Tadeu Lopes Buono  
Coorientador: Prof. Dr. Tarcísio Reis de Oliveira

Fevereiro de 2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Geovane Martins Castro

**“MECANISMOS DA FORMAÇÃO DA SUPERFÍCIE HETEROGÊNEA NO AÇO  
INOXIDÁVEL FERRÍTICO 439”**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de  
Minas da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de concentração: Metalurgia Física  
Orientador: Prof. Dr. Vicente Tadeu Lopes Buono  
Coorientador: Prof. Dr. Tarcísio Reis de Oliveira

Belo Horizonte  
Escola de Engenharia da UFMG  
2017

C355m Castro, Geovane Martins.  
Mecanismos da formação da superfície heterogênea no aço inoxidável  
ferrítico 439 [manuscrito] / Geovane Martins Castro. - 2017.  
xxxii, 171 f., enc.: il.

Orientador: Vicente Tadeu Lopes Bueno.  
Coorientador: Tarcísio Reis de Oliveira.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais,  
Escola de Engenharia.

Inclui bibliografia.

1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Metalurgia física - Teses.  
3. Aço inoxidável - Teses. 4. Oxidação - Teses. 5. Aço - Decapagem -  
Teses. I. Bueno, Vicente Tadeu Lopes. II. Oliveira, Tarcísio Reis de. III.  
Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 669(043)

À minha família  
Luciana  
Augusto  
Maria Eduarda  
Ao amigo Tarcísio

## PARA REFLEXÃO

*“Yet I still believe that the ideas which inspired us then are the only way to real social progress. You cannot hope to build a better world without improving the individuals. To that end each of us must work for his own improvement, and at the same time share a general responsibility for all humanity, our particular duty being to aid those to whom we think we can be most useful.”*

- Marie Curie -

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao orientador Professor Doutor Vicente Bueno e ao coorientador Doutor Tarcísio, pela oportunidade, amizade, paciência e cobrança, pelo apoio e pelas sugestões, soluções, explicações e orientações acadêmica e pessoal, além dos encontros recheados de bom humor e de alto astral. A orientação iniciou há anos e sempre foi muito além deste trabalho.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da UFMG pela oportunidade. Em especial, agradeço à Cida, ao Nelson, à Daniella Rodrigues, ao Leandro Tanure, à professora Doutora Berenice e aos professores Doutores Dagoberto, Herman e Ronaldo Barbosa, pelo carinho, aprendizado e conhecimento adquirido, pela atenção, troca de artigos e amizade, pelos livros e conselhos e pelas discussões e orientações.

Agradeço à Aperam pela viabilidade financeira para a realização deste trabalho e também aos gestores e ex-gestores da empresa, em especial ao Eng. Ronaldo Claret, pela oportunidade, liberalidade e confiança. Agradeço aos profissionais das equipes de Recursos Humanos, Inspeção e Centro de Pesquisas, especialmente ao Francisco Toledo, Cláudio, Ronildson, Anderson, Dirceni, Paulo Junio, Edna e Marco Antônio, pelo orçamento disponibilizado, pela realização de ensaios, pelos artigos, pelos treinamentos e pelas discussões técnicas.

Agradeço à minha mãe Maria Inez, ao meu pai José Renato, à minha irmã Patrícia, aos meus irmãos, ao tio Jadir, à “tia” Marly, à Xênia, à Maria Vilmar e aos demais familiares, por cuidarem de minha casa e de meus filhos durante as viagens à UFMG, principalmente no início desta jornada, além do constante apoio, do carinho, do incentivo, da atenção, da compreensão e das orações.

Finalizando, com eterna admiração, agradeço à Sandra por ter mostrado o caminho e nos capacitados a seguir em frente. Agradeço a Luciana, ao Augusto e a Maria Eduarda, pelo apoio, incentivo, paciência, cumplicidade e compreensão, pelas orações, discussões técnicas e correções no texto e pelos sucos de couve. Vocês são os meus ideais de vida. É uma importante conquista da família.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS: .....	x
LISTA DE TABELAS: .....	xx
GLOSSÁRIO: .....	xxi
RESUMO .....	xxxi
ABSTRACT .....	xxxii
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS .....	2
2.1. Objetivo Geral .....	2
2.2. Objetivos Específicos .....	2
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
3.1 Aços Inoxidáveis .....	3
3.2 Aços Inoxidáveis Ferríticos .....	4
3.3 Estabilização nos Aços Inoxidáveis Ferríticos .....	6
3.4 Aço Inoxidável Ferrítico 439 .....	11
3.5 Resistência a Corrosão .....	12
3.5.1 Corrosão Generalizada .....	14
3.5.2 Corrosão Galvânica .....	14
3.5.3 Corrosão Intergranular .....	15
3.5.4 Corrosão por Pites .....	15
3.5.5 Corrosão Sob Tensão .....	17
3.5.6 Transporte Seletivo de Massa nos Processos de Corrosão .....	18
3.5.7 Influência da Água como Meio Oxidante .....	18
3.6 Oxidação a Quente .....	19
3.6.1 Conceitos .....	19
3.6.2 Comportamento do Nióbio, do Titânio e do Cromo na Matriz Ferrítica ...	23
3.6.3 Condições Iniciais de Oxidação .....	25
3.6.4 Cinética de Oxidação dos Aços Inoxidáveis Ferríticos .....	26
3.6.5 Efeito da Temperatura na Interface Metal Base e Camada de Óxido .....	29
3.6.6 Efeito de Contaminantes .....	30
3.6.7 Efeito do Nióbio, do Titânio e o do Silício na Camada de Óxidos .....	31

3.6.8	Formação de Golfos e de Saliências na Superfície do Aço Inox Ferrítico	33
3.7	Processo de Fabricação do Aço Inoxidável Ferrítico	37
3.7.1	Elaboração e Solidificação	37
3.7.2	Laminação a Quente	38
3.7.3	Laminação a Frio	38
3.7.4	Decapagem Eletrolítica e Química	39
3.8	Estrutura e Textura	41
3.8.1	A Estrutura Deformada	41
3.8.2	O Reozimento	46
4	METODOLOGIA	53
4.1	Materiais	53
4.2	Método	55
4.2.1	Laminação a Frio, Reozimento e Decapagem	55
4.2.2	Ataque Químico	58
4.2.3	Taxa de Aquecimento e Temperatura durante o Reozimento do Aço Inox 43959	
4.2.4	Preparação de amostras	59
4.2.5	Microscopia Ótica e Eletrônica de Varredura	59
4.2.6	Difração de Raios-X	60
4.2.7	Brilho, Rugosidade e Perfilometria	61
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
5.1	Conceituando a Superfície Heterogênea	62
5.2	Efeito da Oxidação a Quente na Superfície do Aço Inox 439	64
5.2.1	Caracterização da Camada de Óxidos em Bobinas Laminadas a Quente	64
5.2.2	Caracterização da Camada de Óxidos no Reozimento de Bobinas Laminadas a Frio	84
5.2.3	Caracterização da Camada de Óxidos em Amostras de Bobinas Laminadas a Frio após Testes de Reozimento	89
5.3	Cinética de Oxidação	97

5.4	As Morfologias das Superfícies de Bobinas .....	100
5.4.1	Bobinas Laminadas a Quente .....	100
5.4.2	Bobinas Laminadas a Frio.....	103
5.5	Efeito dos Ácidos Nítrico e Fluorídrico na Superfície Polida de Aços Inoxidáveis:.....	117
5.6	Efeito do Ataque Químico à Superfície Oxidada do Aço Inoxidável 439 .....	127
5.7	A Ação da Decapagem Química na Formação da Superfície Heterogênea	129
5.8	Resultados Industriais .....	134
5.9	A Influência do Tamanho de Grão e da Textura na Formação das Superfícies Heterogêneas .....	137
5.9.1	Interface com a Carepa em Bobinas Laminadas a Quente .....	137
5.9.2	Superfície das Bobinas Laminadas a Frio e Recozidas na Decapagem 142	
5.9.3	Tamanho de Grão .....	150
5.10	Mecanismos Formadores da Superfície Heterogênea.....	152
6.	CONCLUSÕES .....	155
7.	CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS AO CONHECIMENTO .....	156
8.	RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS .....	157
9.	SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS .....	158
	BIBLIOGRAFIA .....	159

## LISTA DE FIGURAS:

Figura 3-1: Diagrama Fe-Cr, com destaque para o domínio dos aços inoxidáveis ferríticos, DEMO (1977); LACOMBE <i>et al.</i> , (1990); CASTRO (2005).....	4
Figura 3-2: Temperatura solvus para compostos estabilizadores MX, onde M é o metal, X é o C ou N, GORDON e BENNEKOM (1996). .....	7
Figura 3-3: Produtos de solubilidade em função da temperatura para TiC, TiN, (Ti, Nb)C, NbC e NbN, OLIVEIRA (2003); FARIA (2006).....	8
Figura 3-4: Precipitado produto da corrosão em uma camada superficial, SATO (1989). .....	18
Figura 3-5: À esquerda, gráfico mostrando a evolução da relação entre a difusão do Fe e do Cr no ferro $\alpha$ ( $D_{Fe}^* / D_{Cr}^{Fe\alpha}$ ) pela temperatura. À direita, gráfico mostrando a evolução do coeficiente de difusão do Cr no Fe $\alpha$ ( $D_{Cr}^{Fe\alpha}$ ) pela temperatura, CASTRO (2005).....	24
Figura 3-6: Gráfico mostrando a evolução da relação entre a difusão do Ti e do Nb no ferro $\alpha$ ( $D_{Ti}^{Fe\alpha} / D_{Nb}^{Fe\alpha}$ ) no intervalo de temperatura (1073 K a 1473 K).....	25
Figura 3-7: Fotomicrografias mostrando saliências no metal base devido a oxidação do aço inox ferrítico 441 biestabilizado e oxidados a 1060°C durante 60s, ISSARTEL <i>et al.</i> (2012).....	34
Figura 3-8: Camada de óxido após a laminação a quente de desbaste do aço inox ferrítico 430Nb, com foco nos golfos e frentes de oxidação heterogênea na região 5, onde o teor de cromo observado foi de 26%, CASTRO (2005). .....	35
Figura 3-9: Desenho ilustrativo do mecanismo composto de três etapas de formação de saliências numa camada de óxido na superfície de aço inoxidável ferrítico 441, ISSARTEL <i>et al.</i> (2012). .....	36
Figura 3-10: Representação do domínio de atividade da água.....	39
Figura 3-11: À esquerda, deformação da matriz em torno de um precipitado duro. À direita, desorientação das células da matriz próxima à interface com o precipitado, VIANA (2001). .....	49
Figura 3-12: Representação esquemática da taxa de nucleação e a dependência da orientação, HUTCHINSON (1984) e VIANA (2001). .....	49
Figura 4-1: Recozimento a 850°C e 950°C em amostras limpas (sem óleo) e contendo resíduo de óleo de laminação (com óleo). .....	57
Figura 5-1: Faixas em forte impacto visual após a decapagem química mista (HNO <sub>3</sub> e HF) e aspecto visual poroso. Na foto a esquerda é mostrada a superfície heterogênea	

numa bobina laminada a quente e, à direita, noutra bobina laminada a frio e recozida, sendo ambas na largura 1240mm. ....	62
Figura 5-2: Faixas estreitas e paralelas no centro, tanto em relação ao comprimento como na largura, e numa mesma bobina laminada a quente de aço inox 439. A foto a esquerda mostra a superfície da camada de óxido. Na foto a direita é mostrada a superfície da bobina após a decapagem. ....	62
Figura 5-3: Superfícies de bobinas de inox 439 laminadas a frio, recozidas e decapadas de espessura nominal 0,9mm. A foto a esquerda mostra a superfície heterogênea em uma bobina decapada quimicamente somente com HNO <sub>3</sub> . A foto a direita mostra amostras após a decapagem química mista (HNO <sub>3</sub> e HF). ....	63
Figura 5-4: Fotografias de superfícies oxidadas após a laminação a quente. À esquerda, faixa escura. À direita, faixa clara. ....	65
Figura 5-5: Fotografias de superfícies oxidadas após a laminação a quente. À esquerda, faixa escura. À direita, faixa clara. ....	66
Figura 5-6: Superfície de óxidos com aspecto visual frágil em local com faixa clara, e com alto conteúdo de ferro como mostrado à direita. ....	66
Figura 5-7: Interface entre as faixas escura e clara na superfície oxidada de aço inox 439. À esquerda, faixa escura. À direita, clara. ....	67
Figura 5-8: Camada de óxido de tonalidade cinza escuro e de aspecto visual homogêneo, na superfície de uma bobina de aço 430Nb após a laminação a quente. ....	68
Figura 5-9: Fases observadas nas camadas de óxidos após a laminação a quente. ....	68
Figura 5-10: Caracterização química da carepa onde há faixa clara. À direita são mostrados os mapas de composição química, sendo verde para o cromo, azul para o ferro e em amarelo o silício. ....	70
Figura 5-11: Caracterização química da camada de óxido na faixa clara. À esquerda é mostrada a composição no ponto "Spectrum 6" que equivale à partícula de óxido de silício na camada descromizada no metal base. ....	70
Figura 5-12: Evolução dos elementos cromo, oxigênio, ferro, titânio e nióbio na carepa e na interface com o metal base. ....	71
Figura 5-13: Faixa escura na superfície da carepa de aço 439, contendo 1,5% de silício e 5% de cromo na camada mais externa. ....	72
Figura 5-14: Faixa escura na superfície da carepa de aço 439, contendo 1% de silício e 28% de cromo numa região intermediária. ....	72
Figura 5-15: Faixa escura na superfície da carepa de aço 439, contendo mais de 1% de silício e 21% de cromo numa região intermediária. ....	73

Figura 5-16: Faixa escura na superfície da carepa de aço 439, contendo 0,8% de silício e 31% de cromo na região da oxidação seletiva (interface camada de óxido e metal base). .....	73
Figura 5-18: Evolução no conteúdo de cromo e de silício na camada de carepa com faixa escura. Óxidos de titânio e nióbio não foram observados. ....	74
Figura 5-17: Faixa escura na superfície da carepa de aço 439, contendo 1,5% de silício e apenas 12% de cromo na região descromizada (interface metal base e camada de óxido), contendo muitos golfos. ....	74
Figura 5-19: Fotografia da carepa de aço inox 430Nb, destacando o conteúdo de cromo e silício em duas regiões. ....	75
Figura 5-20: Perfil da composição química da carepa em região acinzentada com faixa escura em leve intensidade e na linha amarela da figura anterior. ....	75
Figura 5-22: Evolução dos teores de cromo, silício, ferro e oxigênio na camada de carepa de tonalidade cinza escura e homogênea, na região central (comprimento) da bobina de aço 430Nb após a laminação a quente. ....	76
Figura 5-21: Mapas de composição química da carepa com faixa escura em leve intensidade. À esquerda, teor de cromo. No centro, teor de silício. À direita, fotografia da carepa. ....	76
Figura 5-23: Conteúdo de Fe, O, Cr, Si, Ti e Nb ao longo da camada de carepa de superfície homogênea e clara, em amostra a 70m da ponta final de uma bobina de aço inox 439 laminada a quente. ....	78
Figura 5-24: Conteúdo de Fe, O, Cr, Si, Ti e Nb ao longo da camada de carepa de superfície homogênea e de tonalidade cinza, em amostra a 20m da ponta final de uma bobina de aço inox 439 laminada a quente. ....	79
Figura 5-25: Conteúdo de Cr, Si, Ti e O ao longo da camada de carepa de superfície homogênea de tonalidade cinza mais escura, em amostra a 20m da ponta inicial de uma bobina de aço inox 439 laminada a quente. ....	79
Figura 5-26: Razão entre a intensidade máxima de cromo na carepa e a intensidade média desse elemento no metal base de aço 439. Indica o incremento de cromo na região da oxidação seletiva em relação ao aço. ....	80
Figura 5-27: Faixas escuras remanescentes na superfície de amostra de aço inox 439 após a decapagem química em laboratório com HNO <sub>3</sub> e HF. ....	81
Figura 5-28: Óxido contendo 0,8% de titânio em peso. Metal base contendo $\Delta$ Ti de 0,15%. ....	82

Figura 5-29: Óxido contendo 0,2% de titânio em peso. Metal base contendo $\Delta Ti$ de 0,15%.....	82
Figura 5-30: Óxido contendo 0,9% de titânio em peso. Metal base contendo $\Delta Ti$ de 0,12%.....	83
Figura 5-31: Amostras de inox 439 oxidadas após o recozimento e antes da decapagem. À esquerda, superfície oxidada e homogênea. À direita, superfície oxidada, heterogênea e exatamente sobre a faixa. ....	85
Figura 5-32: Composição química de um ponto escuro na superfície oxidada e heterogênea. ....	86
Figura 5-33: Composição química de um ponto escuro contendo nióbio na superfície oxidada e heterogênea.....	87
Figura 5-34: Marcas de origens variadas em superfícies de amostras oxidadas e heterogêneas obtidas no meio em relação ao comprimento de bobinas. ....	88
Figura 5-35: Fotografia da interface metal base / camada de óxido após o recozimento a 950°C mostrando partículas de sílica aprisionadas no metal base. ....	89
Figura 5-36: Evolução da composição química na interface entre a camada de óxidos e o metal base após o recozimento a 950°C. ....	90
Figura 5-37: Camada de óxido em amostra de aço 439 após recozimento a 950°C. À esquerda, superfície com faixa e contendo pico de sílica. À direita, superfície homogênea em região adjacente e sem pico de sílica. ....	91
Figura 5-38: Camada de óxido em local de superfície heterogênea em amostra de aço inox 439 oxidado a 1050°C. ....	91
Figura 5-39: Camada de óxido em local de superfície heterogênea em amostra de aço inox 430Nb oxidado a 1050°C. ....	92
Figura 5-40: Camada de óxido em local de superfície heterogênea em amostra de aço inox 430Nb oxidado a 950°C com resíduo de óleo de laminação (contaminante).....	92
Figura 5-41: Superfície oxidada a 950°C com contaminante (óleo de laminação). À esquerda aço 430Nb e a direita aço 439. ....	93
Figura 5-42: Taxa de dissolução das camadas de óxidos na decapagem com $HNO_3$ após o recozimento. À direita, ensaios em amostras limpas nas temperaturas de 850°C, 950°C e 1050°C. À esquerda, ensaios em amostras com resíduo de óleo de laminação a 950°C. ....	94
Figura 5-43: Taxa de dissolução das camadas de óxidos na decapagem com $HNO_3+HF$ após o recozimento. ....	95
Figura 5-44: Ganho de massa em amostras de aço inox 439 oxidadas a 1050°C. ....	97

Figura 5-45: Superfícies foscas numa mesma bobina de aço inox 439 laminada a quente e decapada. À esquerda, região de tonalidade mais clara. À direita, escura.	100
Figura 5-46: Superfícies foscas numa mesma bobina de aço inox 439 laminada a quente e decapada. À esquerda, região de tonalidade mais clara. À direita, escura.	100
Figura 5-47: Fotos da superfície homogênea, aço 439. À esquerda, superfície da amostra após a laminação a quente (óxido). À direita, superfície da mesma amostra após decapagem química em laboratório (aço).	101
Figura 5-48: Superfícies com leve diferença de tonalidade. À esquerda, região escura. À direita, região clara.	101
Figura 5-49: Topografia de uma superfície contendo faixa esbranquiçada em forte impacto visual.	102
Figura 5-50: Foto da superfície de uma amostra de aço 439, espessura 3mm, decapada quimicamente com tempo 20% menor, mostrando regiões com óxidos escuros não removidos.	103
Figura 5-51: Fotos de superfícies heterogêneas numa mesma bobina de aço inox 439 (Si = 0,51% / TiN = 21 / $\Delta$ Ti = 0,10%), decapada com HNO <sub>3</sub> e HF. À esquerda, faixa esbranquiçada com forte impacto visual e aspecto visual poroso. À direita, superfície adjacente à faixa e de aspecto visual cinza.	104
Figura 5-52: Foto da superfície heterogênea de forte impacto visual numa bobina de aço inox 439 (Si = 0,51% / TiN = 25 / $\Delta$ Ti = 0,12%), decapada com HNO <sub>3</sub> e HF.	104
Figura 5-53: Fotos da superfície heterogênea de forte impacto visual contendo várias cavidades numa bobina de aço inox 439 (Si = 0,51% / TiN = 21 / $\Delta$ Ti = 0,10%) decapada com HNO <sub>3</sub> e HF.	105
Figura 5-54: Foto da superfície heterogênea em leve impacto visual numa bobina de aço inox 439 (Si = 0,43% / TiN = 14 / $\Delta$ Ti = 0,08%) decapada com HNO <sub>3</sub> e HF.	105
Figura 5-55: Fotos de superfícies homogêneas. À esquerda, aço 439 (Si = 0,42% / TiN = 14 / $\Delta$ Ti = 0,08%) após decapagem com HNO <sub>3</sub> e HF, e com superfície fosca. À direita, aço 430Nb após decapagem com HNO <sub>3</sub> e com superfície brilhante.	106
Figura 5-56: Fotos de superfícies de bobinas decapadas somente com HNO <sub>3</sub> . À esquerda, superfície fosca contendo marcas de origens variadas e heterogênea em leve impacto visual, de aço inox 439 (Si = 0,49% / TiN = 19 / $\Delta$ Ti = 0,15%). À direita, superfície do aço inox 430Nb.	106
Figura 5-57: Cavidades na superfície heterogênea de aço inox 441 (Si = 0,50% / TiN = 19 / $\Delta$ Ti = 0,09%) e decapada com HNO <sub>3</sub> e HF.	107

Figura 5-58: Rugosidade Ra (a esquerda) e Rt (a direita) na superfície das amostras. .....	108
Figura 5-59: Evolução da profundidade de picos e vales em função da superfície. ...	108
Figura 5-60: À esquerda, é comparado o brilho a 60° em superfícies heterogêneas de forte e fraco impacto visual de bobinas de aço inox 439, recozidas e decapadas (HNO <sub>3</sub> e HF). À direita é mostrada a superfície heterogênea do aço 439 em forte impacto visual com destaque aos picos. ....	109
Figura 5-61: Interface entre as regiões visualmente esbranquiçada e escura. ....	109
Figura 5-62: Imagem invertida da superfície homogênea em bobina de aço 439 de acabamento 2D recozida e decapada (HNO <sub>3</sub> e HF). ....	110
Figura 5-63: Imagem invertida da superfície heterogênea de forte impacto visual, devido faixa estreita, esbranquiçada e fosca, em bobina de aço 441 de acabamento 2D recozida e decapada (HNO <sub>3</sub> e HF). ....	111
Figura 5-64: Superfície de bobina de aço inox 439 com heterogeneidade em fraco impacto visual e polida industrialmente. À esquerda é mostrada a superfície após o polimento, enquanto que à direita é mostrada a superfície polida invertida, onde os picos evidenciados na imagem são os vales na superfície da amostra. ....	111
Figura 5-65: Vale típico observado na superfície de bobina de aço inox 439 com heterogeneidade em fraco impacto visual e polida industrialmente. ....	112
Figura 5-66: Vale típico observado na superfície de bobina de aço inox 439 com heterogeneidade em fraco impacto visual e polida industrialmente. ....	113
Figura 5-67: Cavidades na superfície de dois grãos de aço inox 439 após a decapagem com ácidos mistos (HF+HNO <sub>3</sub> ). ....	114
Figura 5-68: Fotos de superfície heterogêneas obtidas em laboratório, após o recozimento a 950°C e decapagem com ácidos mistos, sendo 0,9 mm a espessura nominal das amostras. À esquerda, aço inox 439 com ataque mais homogêneo nos grãos. À direita, aço inox 430 com grãos mais e outros menos atacados. ....	115
Figura 5-69: Cavidades com aspecto triangular na superfície de grãos de aço inox 439 após a decapagem com ácidos mistos. ....	115
Figura 5-70: Cavidades com aspecto cúbico na superfície de grãos de aço inox 439 após a decapagem com ácidos mistos. ....	116
Figura 5-71: Superfícies após polimento e ataque químico com 12% de HNO <sub>3</sub> . Foto “a” aço 430. Foto “b”, aço 439 de granulação fina. Foto “c”, aço 439 com grãos grossos. .....	119

Figura 5-72: Superfícies após polimento e ataque químico com 12% de HNO <sub>3</sub> . Foto “a” aço 430. Foto “b”, aço 439 de granulação fina. Foto “c”, aço 439 com grãos grossos. .....	120
Figura 5-73: Superfícies após polimento e ataque químico com ácidos mistos. À esquerda, aço 430. No centro, aço 439 de granulação fina. À direita, aço 439 com grãos grossos.....	121
Figura 5-74: Superfícies após polimento e ataque químico com ácidos mistos. À esquerda, aço 430. No centro, aço 439 de granulação fina. À direita, aço 439 com grãos grossos.....	121
Figura 5-75: Superfícies após polimento e ataque químico com ácidos mistos. Foto “a” aço 430. Foto “b”, aço 439 de granulação fina. Foto “c”, aço 439 com grãos grossos. .....	123
Figura 5-76: Superfícies após polimento e ataque químico com ácidos mistos. Foto “a” aço 430. Foto “b”, aço 439 de granulação fina. Foto “c”, aço 439 com grãos grossos. Os pontos escuros nas fotografias são carbonitreto de nióbio e titânio.....	124
Figura 5-77: Superfícies após polimento e ataque químico com ácidos mistos. Foto “a” aço 430. Foto “b”, aço 439 de granulação fina. Foto “c”, aço 439 com grãos grossos.. .....	125
Figura 5-78: Tensão residual na superfície das amostras antes e após a preparação (lixamento e polimento) mensurada por difração de raios-X.....	126
Figura 5-79: Perda de peso em ensaios de decapagem de amostras industriais oriundas de mesma bobina de aço inox 439 oxidada. A esquerda é mostrado o resultado em função da densidade de corrente na decapagem eletrolítica. A direita é mostrado o resultado em função da concentração de HF, sendo o tempo de 30s.....	127
Figura 5-80: Perda de peso em ensaios de decapagem, em amostras de aço 439, espessura 0,6 mm, oriundas de bobinas recozidas industrialmente em duas temperaturas de encharque. ....	128
Figura 5-81: Partículas presentes na superfície heterogênea no aço inox 439.....	130
Figura 5-82: Partículas de constituição similar a (C,N)(Nb,Ti) na borda de cavidade adjacente ao contorno de grão de aço inox 439, com faixa esbranquiçada em forte impacto visual, TiN 20 e decapada com ácidos mistos (HNO <sub>3</sub> e HF).....	131
Figura 5-83: Precipitados e cavidades na superfície heterogênea de bobinas após a decapagem com ácidos mistos (HNO <sub>3</sub> e HF). A esquerda, superfície do aço inox 439. A direita, superfície do aço inox 441.....	131

- Figura 5-84: Resíduo de óxido contendo ferro, cromo e silício dentro de duas cavidades na superfície heterogênea de forte impacto visual, em bobina de aço inox 439 laminada a frio, recozida e decapada com ácidos mistos ( $\text{HNO}_3$  e HF). ..... 132
- Figura 5-85: Desvios de qualidade, na base 100, devido a faixas esbranquiçadas em forte impacto visual, em função do produto TiN conforme o gráfico a esquerda, e o conteúdo de silício conforme o gráfico a direita. .... 134
- Figura 5-86: Resultados de brilho (gráfico a esquerda) e microrrugosidade média (gráfico a direita), pelo produto TiN, em 31 bobinas aleatórias oriundas de diferentes corridas de aço inox 439, acabamento 2D, de espessura nominal 0,9mm a 1,2mm, decapadas com ácidos mistos. .... 135
- Figura 5-87: Resultados de brilho (gráfico a esquerda) e microrrugosidade média (gráfico a direita), pelo teor de silício, em 31 bobinas aleatórias oriundas de diferentes corridas de aço inox 439, acabamento 2D, de espessura nominal 0,9mm a 1,2mm, decapadas com ácidos mistos. .... 135
- Figura 5-88: Foto ilustrativa da superfície homogênea e brilhante no aço inox 439. ... 136
- Figura 5-89: Grãos ferríticos próximos a superfície em amostras de aço 430Nb. À esquerda, superfície homogênea. À direita, superfície com faixa escura na carepa e clara no metal base após a decapagem. .... 137
- Figura 5-90: Grãos ferríticos próximos à superfície em amostras de aço 439. À esquerda, superfície homogênea. À direita, superfície com faixa escura na carepa e clara no metal base após a decapagem. .... 137
- Figura 5-91: Grãos ferríticos próximos à superfície numa mesma amostra de aço 439. À esquerda, face inferior na laminação a quente, superfície com faixas claras leves. À direita, face superior na laminação a quente, superfície com faixas claras em forte impacto visual. .... 138
- Figura 5-92: Fotografias dos grãos de aço ferrítico 439 em interfaces heterogêneas. À esquerda, “ponta” do golfo no aço. À direita, superfície heterogênea após a decapagem de amostra com golfos intensos e muitas partículas de sílica no metal base. .... 138
- Figura 5-93: Mapas ODF das amostras de bobinas. À esquerda, “a”, aço 430Nb com superfície homogênea. Ao centro, “b”, aço 439 com superfície homogênea. A direita, “c”, aço 439 com a superfície heterogênea em leve intensidade. .... 139
- Figura 5-94: Figuras de polos inversas (IPF) das amostras de bobinas. À esquerda, “a”, aço 430Nb com superfície homogênea. Ao centro, “b”, aço 439 com superfície

homogênea. A direita, "c", aço 439 com a superfície heterogênea em leve intensidade. .....	140
Figura 5-95: Mapas " <i>Grain Orientation Spread</i> ". À esquerda, aço 430Nb com superfície homogênea. Ao centro, aço 439 com superfície homogênea. À direita, aço 439 com a superfície heterogênea em leve intensidade. ....	141
5-96: Fotografia dos grãos ferríticos de aço 439. À esquerda, superfície fosca e contendo faixas. À direita, superfície homogênea. ....	142
Figura 5-97: Mapas de superfícies de amostras de aço caracterizadas quanto à textura cristalográfica. ....	143
Figura 5-98: ODF's. À esquerda, faixa larga forte ("a"). À direita, adjacente à faixa ("b"). .....	144
Figura 5-99: ODFs. À esquerda, faixa estreita forte ("c"). No centro faixa leve ("d"). A direita faixa leve ("e"). ....	144
Figura 5-100: IPF's, DN. À esquerda, faixa larga forte ("a"). À direita, adjacente à faixa ("b"). ....	145
Figura 5-101: IPFs, DN. À esquerda, faixa estreita forte ("c"). À direita faixa leve ("d"). .....	145
Figura 5-102: IPF, DN, faixa leve na superfície ("e"). ....	146
Figura 5-103: Fibra alfa, aço 439, com faixa larga forte. ....	147
Figura 5-104: Fibra alfa, aço 439, em região adjacente a faixa larga. ....	147
Figura 5-105: Fibra alfa, aço 439, com faixa estreita forte e com marcas de origem variada na superfície. ....	148
Figura 5-106: Fibra alfa, aço 439, com superfície padrão fosca e com faixas leves. .	148
Figura 5-107: Fibra alfa, aço 439, com superfície padrão fosca e com faixas leves. .	149
Figura 5-108: Aço 439 Aço 439 com faixas estreitas e " <i>clusters</i> " de textura. À esquerda, grãos e subgrãos. À direita, mapa " <i>grain orientated spread</i> " mostrando os grãos deformados em vermelho. ....	149
Figura 5-109: Tamanho de grão médio mensurado a 1/3 da espessura por face nas amostras de bobinas laminadas a quente, através de EBSD. Os limites em vermelho correspondem ao desvio padrão. ....	151
Figura 5-110: Tamanho de grão médio mensurado a 1/3 da espessura por face nas amostras de bobinas laminadas a frio, através de EBSD. Os limites em vermelho correspondem ao desvio padrão. ....	151
Figura 5-111: Tamanho de grão médio mensurado 50 $\mu$ m da espessura por face nas amostras de bobinas laminadas a frio, através de EBSD. ....	152

Figura 5-112: Mecanismos formadores da superfície heterogênea no aço inox 439.....	153
Figura 5-113: Consequência dos mecanismos na superfície do inox 439.....	154
Figura 5-114: Cavidades provocadas pelo ataque localizado na superfície (“ <i>etch pits</i> ”). .....	154

**LISTA DE TABELAS:**

Tabela III.1: Principais tipos de aços inox ferríticos e suas composições químicas típicas (% em peso).....	5
Tabela III.2: Principais componentes de textura presentes em metais CCC, RAABE (1993); SIQUEIRA (2010).....	45
Tabela III.3: Fibras para os metais e ligas CCC, RAABE <i>et al.</i> (1993).....	47
Tabela III.4: Recristalização de monocristais de ferro-silício a 600°C, HUMPHREYS e HATHERLY (2004).....	50
Tabela IV.1: Composição química dos aços inoxidáveis ferríticos (em peso).....	53
Tabela IV.2: Composição química das amostras de aço inoxidável ferrítico 439 (em peso) e espessuras nominais das bobinas (mm).....	54
Tabela IV.3: Planos de passes utilizados no laminador piloto. ....	56
Tabela V.1: Comparação de regiões esbranquiçadas e cinza escuro em superfícies heterogêneas de baixo impacto visual, bobina 103034E9000B.....	110
Tabela V.2: Composição química típica das partículas de segunda fase presentes na superfície heterogênea no aço inox 439.....	130

**GLOSSÁRIO:**

**Absorção:** Fixação de uma substância geralmente líquida ou gasosa no interior de um corpo de outra substância geralmente sólida.

**ASTM:** *American Society for Testing and Materials.*

**Aço Carbono:** Liga de ferro e carbono, contendo de 0,008% a aproximadamente 2% de carbono em peso.

**Aço inoxidável:** Liga de ferro e cromo, contendo pelo menos 10,5% de cromo em peso.

**Adsorção:** Fixação das moléculas de uma substância (adsorvato) na superfície de outra substância (adsorvente).

**Ânion:** Íon carregado negativamente que se movimenta no eletrólito sob a influência de um gradiente de potencial.

**Anodo:** Eletrodo negativo no qual há oxidação (corrosão) e onde a corrente elétrica, na forma de íons metálicos positivos, entra no eletrólito.

**Austenita:** Solução sólida de um ou mais elementos no ferro e que apresenta estrutura cúbica de face centrada.

**BF:** Bobina laminada a frio.

**BQ:** Bobina laminada a quente.

**Brilho da superfície:** É uma característica da superfície relacionada com a reflexão da luz na superfície do material, na direção especular. Um feixe luminoso é incidido sobre uma superfície a ser analisada e um captador mede a quantidade de luz refletida na direção especular (ângulo de reflexão igual a ângulo de incidência). É normalizado no sentido longitudinal e nos ângulos de 20°, 60° e 85°, conforme as normas ASTM D523-08 e ASTM E430-05 e é mensurado em U. B. (unidades de brilho) ou GU (*Gloss Units*).

**BSE:** *Backscattering Electron*, é o Detector de Elétrons Retroespalhados. É utilizado na caracterização da camada de óxidos, como porosidades, trincas, camadas, oxidação interna e composição química.

**Camada Passiva:** Película muito fina (de alguns nm) formada em metais facilmente oxidáveis ou em ligas contendo esses metais que pode retardar significativamente o processo de corrosão.

**Carepa:** Camada de óxidos sobre a superfície de bobinas e, normalmente, de maior espessura. É mais comum utilizar esse termo em bobinas laminadas a quente. Em superfícies oxidadas durante o recozimento das bobinas, é mais comum utilizar o termo “camada de óxidos” ao invés de “carepa”, pois a camada é muito fina.

**Cátion:** Carga positiva que se movimenta no eletrólito sob a influência de um gradiente de potencial.

**Catodo:** Eletrodo positivo de uma célula eletrolítica onde a principal reação é a redução.

**CCC:** Cúbica de Face Centrada

**Célula: eletroquímica:** Sistema eletroquímico formado por um anodo e um catodo imersos num eletrólito.

**CFC:** Cúbica de Corpo Centrado.

**Componentes de textura:** Uma componente é representada por uma orientação cristalina ideal próxima da qual as orientações de um razoável volume do material (número de grãos) se agrupam. Em chapas laminadas, a componente é representada pelo plano cristalino  $\{hkl\}$ , paralelo ao plano da chapa, e pela direção  $\langle uvw \rangle$ , paralela à direção de laminação (DL).

**Contornos de grãos:** Os materiais policristalinos são constituídos de pequenos cristais denominados grãos, os quais são separados uns dos outros por fronteiras denominadas contornos de grãos. Contornos de baixo ângulo são aqueles com diferença de orientação inferior a  $15^\circ$  e os de alto ângulo aqueles com mais de  $15^\circ$  de diferença.

**Corrosão:** É a deteriorização de um material, geralmente um metal, pela sua reação com o meio ambiente.

**Crescimento de grão:** É a continuação da migração de contornos de alto ângulo, por meio da matriz recristalizada, fato que produz a redução do número de cristais na microestrutura.

**Crescimento normal de grão:** É o crescimento de grão no qual a velocidade de migração de contornos individuais não é muito diferente da velocidade média, o que leva, em qualquer momento, os grãos a ter tamanhos semelhantes.

**Crescimento anormal de grão:** Ocorre quando a migração se restringe a um número limitado de contornos, de modo que alguns grãos atinjam tamanhos extremamente grandes, à custa dos demais (recristalização secundária).

**Curva de polarização:** Gráfico de densidade de corrente em função do potencial de eletrodo para uma combinação específica eletrodo - eletrólito.

**D:** Coeficiente de difusão. É um valor que representa a facilidade com que cada átomo em particular se move na matéria.

**D<sub>0</sub>:** É uma constante que depende de cada material.

**Decapagem:** Processo industrial de remoção da camada de óxidos da superfície das bobinas laminadas a quente e a frio após recozimento. São todos os processos de tratamento de superfícies metálicas que visa a remoção de oxidações e impurezas, como as carepas de laminação e recozimento, camadas de oxidação, crostas de fundição e incrustações superficiais.

**Decapagem ácida mista:** Decapagem realizada com os ácidos nítrico e fluorídrico.

**Deformação plástica (ou simplesmente deformação):** É a introdução de distorção permanente no material, com as conseqüentes mudanças de forma e de orientação de seus cristais, causada pela movimentação de discordâncias ou ocorrência de maclas de deformação.

**DRX:** Difração de Raios-X.

**ΔNb:** Nióbio em solução sólida, “delta nióbio”.

**$\Delta\text{Ti}$ :** Titânio em solução sólida, “delta titânio”.

**Desorientação:** É a diferença na orientação cristalográfica.

**Difusão:** Movimento espontâneo de átomos ou moléculas dentro de um material, ou seja, é o movimento da matéria dentro da própria matéria. Está associada ao transporte de massa que ocorre em um sistema em que existe diferença de potencial termodinâmico, que pode ser proporcional à diferença de concentração química, quando o sistema está em equilíbrio térmico.

**DL:** Direção de Laminação.

**DN:** Direção Normal.

**DT:** Direção Transversal.

**EBSD:** *Electron BackScatter Diffraction*. É a Difração de Elétrons Retroespalhados.

**EDS:** Espectroscopia de energia dispersiva de raios X.

**EDX:** Detector de energia dispersiva.

**Eletrólito:** Condutor, usualmente um líquido, contendo íons que transportam a corrente elétrica do ânodo para o catodo na presença de um campo elétrico.

**ES (SE):** É a imagem por elétrons secundários (topografia da superfície).

**Espécie:** Este termo pode significar uma molécula ou um íon.

**Encruamento:** É a alteração das propriedades mecânicas com o progresso da deformação. É resultante da multiplicação e da interação das deslocações no interior dos cristais do material.

**Efeito Kirkendall:** Migração de marcadores colocados na interface entre metais e ligas. Os marcadores se movem quando a difusão é possível em função da temperatura.

**Energia livre de Gibbs (G):** É a energia que está livre para transformar em trabalho. Uma reação espontânea ocorre quando a variação da energia livre de Gibbs de um sistema é negativa.

**Energia livre padrão de Gibbs ( $G^0$ ):** É a energia livre de Gibbs de uma reação quando todos os envolvidos estão no estado padrão.

**Entalpia (H):** Designa quatro tipos de calor, sendo:

- Calor fornecido: É o calor fornecido a uma substância para aquece-la até uma temperatura "T".
- Calor de transformação: É o calor cedido a uma substância para provocar mudança de fase.
- Calor de reação: É o calor envolvido numa reação química.
- Calor de dissolução: É calor envolvido ao se dissolver um metal em outro.

**Entropia (S):** É uma função que cresce nos processos espontâneos e mantém constante nas transformações reversíveis. Se a entropia aumenta, cresce também a desorganização do sistema.

**Entropia de configuração:** A entropia de configuração num certo estado pode ser definida em termos do número das possíveis combinações de partículas que compõem o sistema e que são compatíveis com o estado do sistema. O estado de equilíbrio é o de maior entropia.

**Entropia total:** Assim a variação de entropia total numa transformação reversível é maior que zero e no equilíbrio é zero.

**Fase:** Um material tendo mesma composição, estrutura e propriedades, abaixo das condições de equilíbrio.

**Fator de Taylor:** Para o caso da tração uniaxial, tem-se que,  $dw = \sigma_x \cdot d\epsilon_x$ , o que conduz à definição do Fator de Taylor, M, como:  $M = \frac{\sigma_x}{\tau_c} = \frac{\sum \delta\gamma}{\delta \epsilon_x}$

O Fator de Taylor é função da orientação do cristal. Taylor mostrou que o valor médio da tensão de escoamento para uma distribuição uniforme de orientações é:  $\sigma_0 = 3,06 \tau_c$  em que  $\tau_c$  é a tensão cisalhante crítica. O trabalho máximo determina o Fator de Taylor. Essa teoria é um limite superior para o escoamento.

**FEG:** “*Field Emission Gun*”, é um microscópio eletrônico de varredura (MEV) de alta resolução.

**Ferrita:** Solução sólida de um ou mais elementos que apresenta estrutura cúbica de corpo centrado.

**Figura de polo direta:** É a densidade dos polos de um plano  $\{hkl\}$  específico registrada sobre uma projeção estereográfica que tem como referência as direções dos eixos macroscópicos do material.

**Figura de polo inversa:** É o registro da densidade dos polos dos planos  $\{hkl\}$  paralelos a uma dada superfície da amostra sobre um triângulo estereográfico para o sistema cúbico referente ao sistema cristalino do material. É muito empregada para representar texturas de fibra.

**Função de distribuição de orientações cristalinas (FDOC):** A FDOC especifica a frequência de ocorrência de, ou probabilidade de encontrar, uma dada orientação  $\{hkl\}\langle uvw \rangle$  em uma amostra do material. Essa função permite a construção de gráficos, em seções de  $\varphi_2 = \text{constante}$ , onde os planos  $\{hkl\}$  e as direções  $\langle uvw \rangle$  que pertencem a estes planos estão representadas. Então, a FDOC é definida pela fração volumétrica de grãos com orientação  $g = g(\varphi_1, \Phi, \varphi_2)$ . É normalmente representada sobre seções de  $\varphi_2 = \text{constante}$ , com curvas de nível de isovalor, para ser interpretada através de ábacos para seções constantes de  $\varphi_2$ .

**Frenkel:** Trata-se de um tipo de desordem na qual um número igual de cátions intersticiais e lacunas deles (defeitos de sinais opostos) são formados para a manutenção da neutralidade de carga.

**Grain Average Misorientation:** É uma função no software de análise de textura que calcula a desorientação média entre todos os pontos de dados vizinhos do grão. É um tipo de mapa baseado em desorientação.

**Grain Orientation Spread:** É uma função no software de análise de textura que calcula a desorientação média entre todos os pontos de dados no grão. É um tipo de mapa baseado em desorientação.

**GU:** “*Gloss Units*”, são as unidades de brilho de uma superfície.

**HF:** Ácido fluorídrico.

**HNO<sub>3</sub>:** Ácido nítrico.

**Mecanismo cinético:** Reação eletroquímica na interface metal-eletrólito devido à troca de elétrons no nível Fermi.

**Mecanismo difusional:** Absorção de íons pela superfície de um metal devido ao processo de difusão.

**MET:** Microscopia Eletrônica de Transmissão.

**MEV:** Microscopia Eletrônica de Varredura.

**Misorientação:** Desorientação.

**ND:** “*Normal direction*”, é a direção normal (idem DN).

**Nível Fermi:** Energia de corte situada no zero absoluto, abaixo da qual todos os estados estão ocupados e acima da qual todos os estados estão vazios.

**ODF:** “*Orientation Distribution Function*”. É a Função de Distribuição de Orientação de Espaço de Euler.

**Passivação:** A redução da velocidade da reação anódica de um eletrodo corroendo.

**pH<sub>d</sub>:** pH de depassivação da camada passiva.

**Polarização:** O desvio do potencial de circuito aberto resultante da passagem de uma corrente elétrica. A polarização anódica é a mudança do potencial de eletrodo para o sentido nobre (positivo) devido à circulação de corrente. A polarização catódica é a mudança do potencial de eletrodo no sentido ativo (negativo), devido à circulação de corrente.

**ppm:** Parte por milhão.

**Orientação preferencial:** Pode ser introduzida no material por diversos modos, isto é, pela solidificação direcional, pela deformação plástica, pela recristalização e pela transformação de fase. Pode ser eventual ou produzida intencionalmente.

**Q:** Energia de ativação. Numa pressão (P) e temperatura (T) constantes, o trabalho máximo (W) extra sem expansão do volume (V) é dado pela variação da energia livre. É uma relação de atividades

**Reação anódica:** Reação na qual um metal se dissolve (corroi) gerando elétrons que serão consumidos na reação catódica.

**Reação catódica:** Reação na qual um metal consome os elétrons gerados na reação anódica.

**Reação de oxidação:** Reação que resulta de fato pela transferência de elétrons do elemento que reduz para os níveis eletrônicos livres do elemento que oxida.

**Redução:** Ganho de elétrons de um constituinte numa reação química.

**Recuperação:** É o estágio no qual as alterações do material não são causadas pela passagem de contornos de alto ângulo ao longo da matriz deformada. Assim, cada cristal retém sua identidade, embora a densidade e distribuição de defeitos em seu interior sofram alteração.

**Recristalização:** É o estágio no qual a passagem, por uma ou mais vezes, de contornos de alto ângulo, ao longo do material, altera a orientação da sua rede cristalina, sem causar mudança de fase.

**Recristalização primária:** É o processo de nucleação de novos grãos na matriz deformada, em que estes passam a consumi-la até seu total desaparecimento pela movimentação de contornos de alto ângulo.

**RD:** “*Rolling direction*”, é a direção de laminação (idem DL).

**RIR:** É o Método das Relações de Intensidade de Referência, utilizado em análises de fases no DRX.

**Schottky:** Trata-se de um tipo de desordem na qual um número igual de lacunas de cátions e ânions (defeitos de sinais opostos) é formado para a manutenção da neutralidade de carga.

**Segunda lei de Fick:**  $(\partial c / \partial t) = (D \partial^2 c) / (\partial x^2)$ , sendo “D” o coeficiente de difusão, “c” a concentração, “t” o tempo e “x” a distância.

**Taxa de corrosão:** Velocidade com a qual a corrosão acontece. Expressada em perda de massa ou penetração por unidade de tempo.

**Taxa de oxidação:** Velocidade com a qual a oxidação acontece. Expressada em perda de massa ou penetração por unidade de tempo.

**TD:** “*Transversal direction*”, é a direção transversal (idem DT).

**Textura:** É a condição na qual a distribuição de orientações dos grãos de um policristal não é aleatória. Cada grão em um agregado policristalino tem orientação cristalográfica diferente de seus vizinhos. Essas diferenças são, normalmente, na ordem de dezenas de graus. Em materiais texturados, muitas propriedades macroscópicas dependem da direção no qual é solicitado. A textura não se refere à forma dos grãos, mas sim à forma como a rede cristalina desses grãos são arranjadas. Em geral diz-se que a textura é formada por componentes.

**Textura de fibras no sistema cúbico de corpo centrado (CCC):** É um plano e uma direção sempre paralelos a uma direção da amostra (DL, DT, DN) e utilizados para representar a textura em bobinas e chapas de aços. A origem são os produtos com simetria cilíndrica, como barras ou fios trefilados. Neles, as componentes são representadas pelas direções  $\langle uvw \rangle$  paralelas à direção axial (DA) do fio ou barra, em torno das quais os grãos se arrumam. As direções são normais de planos  $\{hkl\}$  situados na seção reta do fio. As texturas de arames são chamadas de textura de fibras, pois se assemelham ao arranjo de moléculas orientadas em materiais fibrosos.

**Textura de laminação a frio em materiais cúbico de corpo centrado (CCC):** Se caracterizam por apresentar as orientações principais localizadas em duas fibras parciais :  $\{hkl\}\langle 110 \rangle$  e  $\{111\}\langle uvw \rangle$ . A primeira é chamada de fibra DL por ter as direções  $\langle 110 \rangle$ , pertencentes a várias orientações, paralelas a esta direção. A segunda é chamada de fibra DN por ter os planos  $\{111\}$  de várias componentes paralelos ao plano da chapa. A fibra DL vai de  $\{001\}\langle 1-1 0 \rangle$  até próximo de  $\{110\}\langle 1-1 0 \rangle$ . A fibra DN vai de  $\{111\}\langle 1 1-2 \rangle$  a  $\{111\}\langle 1-1 0 \rangle$ , passando por  $\{111\}\langle 1 2 -3 \rangle$ .

**Textura de recristalização em materiais CCC:** Durante a recristalização em aços acima de cerca de 40% de redução prévia, existe a tendência de formar uma única textura de fibra com orientações próximas de  $\{111\}\langle uvw \rangle$ . Os picos são observados, dentro da fibra, em  $\{111\}\langle 1-1\ 0 \rangle$  ou  $\{111\}\langle 1\ 1-2 \rangle$ .

**TiN:** Nitreto de titânio. Neste trabalho, o produto TiN para cada corrida foi calculado através da multiplicação do teor de titânio (% em peso) pelo nitrogênio (ppm).

**XPS:** Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X.

**YI:** “*Yellowing Index*”, é o índice de amarelamento da superfície, mensurado por meio do equipamento e calculado de acordo com as normas ASTM E313 e D1925.

**UFMG:** Universidade Federal de Minas Gerais.

## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi estudar os mecanismos formadores da superfície heterogênea no aço inoxidável ferrítico 439, que corresponde ao aço ASTM UNS S43932 (Fe-17%Cr-Nb-Ti). Esse aço é utilizado em múltiplas aplicações. A superfície é uma porção visível do aço inox 439, é um item de “*design*” e é o principal fator limitador para a continuidade do desenvolvimento de novas aplicações e para o aumento no volume de produção e vendas. Compreender os mecanismos significou compreender as transformações da superfície ao longo do processo produtivo. O trabalho foi realizado por meio de constatações e relacionando a ciência com a prática industrial. A heterogeneidade na superfície do aço inoxidável 439 é caracterizada pela presença de faixas retilíneas, aleatórias, sinuosas, esbranquiçadas, paralelas no sentido de laminação, tendo ou não o aspecto visual poroso. É uma degradação da superfície do aço. As frentes de oxidação no metal base (interface) são onduladas, com aspecto de golfos e saliências. O mecanismo é controlado por difusão e tem início na formação da camada descromizada, no avanço das frentes de oxidação e na formação de óxidos de silício na região de interface. As partículas de segunda fase, os resíduos de óxidos e as marcas mecânicas (de origem diversa), entre outras descontinuidades superficiais, agem como catodos e as regiões adjacentes tornam-se anódicas, provocando a formação de cavidades quando são usados ácidos mistos ( $\text{HNO}_3$  e HF) na decapagem. O agente principal é o ácido fluorídrico (HF) que intensifica a formação de cavidades nas superfícies das bobinas. Quanto maior a densidade de cavidades, mais heterogênea é a superfície. Ao final, padrões otimizados para o processo de fabricação foram sugeridos.

Palavras chave: Superfície, heterogeneidade, mecanismo, aço inox ferrítico, aço 439, oxidação, decapagem, HF, cavidades.

## ABSTRACT

The aim of this work was to study the inhomogeneous surface mechanisms on 439 ferritic stainless steel grade, which corresponds to ASTM UNS S43932 (Fe-17wt% Cr-Nb-Ti) steel. This steel has been used in a lot of final applications. The surface is a visible part of the 439 grade. It is a design item and it is the main limiting factor to the increase of the development of new applications and the volume of sales. Understanding the mechanisms is understanding the transformations of the surface during the production process. The work was carried out through observations, understanding the phenomena of hot oxidation and removal of oxides layers by chemical pickling, relating science to industrial practice. The surface heterogeneity has been caused by parallel, whitish and sinuous longitudinal strips defect, with or without the visual porous appearance. The heterogeneous surface is a degradation of the stainless steel finishing. The oxidation progress at interface of the oxide/metal is corrugated, with gulfs and protrusions aspects. The mechanism is diffusion-controlled and begins in the formation of the de-chromed layer and a silicon oxides formation at the interface region. The 2nd phase particles, the oxides residues and some mechanical marks, among other superficial discontinuities, act like cathodes and the adjacent regions become anodic, causing the formation of cavities when HNO<sub>3</sub> and HF acids have been used in the pickling process. The main agent is hydrofluoric acid (HF). Therefore, the cavity formations on the coil surfaces increase significantly due to the use of HF acid. So, a new optimized standard for the manufacturing process was suggested.

Key words: Surface, Inhomogeneity, surface, mechanism, ferritic stainless steel, 439 grade, hot oxidation, pickling, HF, cavities.

## 1. INTRODUÇÃO

Uma superfície existe quando há uma mudança abrupta nas propriedades do sistema com a distância. Neste estudo, o sistema é composto pelo material, que é o aço inoxidável, pelo revestimento que, quando existe, é composto pela camada de óxidos, pela interface, que é uma região de grande interesse, e pela superfície, que é uma porção visível do material. A superfície desempenha um papel fundamental na fabricação e aplicação de aços inoxidáveis ferríticos, principalmente no aço inoxidável ferrítico 439, que é usado em múltiplas e cada vez mais específicas aplicações. Ela se relaciona com acabamento, com aperfeiçoamento e com a regularidade (ou a falta dela) daquilo que se pode ver nos aços inoxidáveis. A heterogeneidade mais comum na superfície das bobinas é caracterizada pela presença de faixas retilíneas paralelas ao sentido de laminação. Essa degradação da superfície ocorre no aço inoxidável ferrítico 439 e é o problema estudado que limita o uso do material no mercado. A superfície de interesse é do aço inox 439 laminado a frio após a decapagem e isenta de óxidos.

O processo de fabricação é composto por etapas de laminação a quente e a frio, recozimento e a decapagem, entre outras. Camadas de óxidos são formadas nessas etapas, sendo necessária as suas remoções das superfícies dos aços inoxidáveis, através de decapagem, que utilizam ácidos nítrico e fluorídrico, entre outros. Tanto as formações como as remoções das camadas de óxidos alteram a qualidade da superfície do aço inoxidável. Ao final, o produto deverá atender as necessidades dos clientes.

Este trabalho foi proposto visando compreender os mecanismos responsáveis por heterogeneidades na superfície da bobina laminada a frio. Foi realizado por meio de caracterizações de várias amostras oriundas de diferentes corridas produzidas industrialmente e em ensaios de laminação a frio, recozimento, oxidação a quente e remoção da camada de óxido em laboratório.

Ao final, padrões otimizados para o processo de fabricação foram sugeridos. O conhecimento desenvolvido poderá ser utilizado em trabalhos futuros para obter superfícies homogêneas requeridas pelo mercado em diferentes tipos de aços. Relações entre a ciência e a prática industrial foram criadas.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

O objetivo geral do trabalho é identificar os mecanismos formadores da superfície heterogênea nas bobinas laminadas a frio de aço inoxidável ferrítico 439 estabilizado pela adição de nióbio e titânio, para sugerir padrões otimizados para os processos de laminação, recozimento e decapagem de bobinas.

### **2.2. Objetivos Específicos**

- Caracterizar a heterogeneidade na superfície e as consequências desta na formação das faixas longitudinais nas bobinas laminadas a frio;
- Avaliar a influência da oxidação a quente e dos “golfos” na superfície heterogênea;
- Avaliar a influência dos ácidos usados na decapagem na superfície heterogênea;
- Avaliar a relação da superfície heterogênea com o tamanho de grão e a textura.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Aços Inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são ligas de ferro e cromo (mínimo de 10,5% Cr) em que este garante maior resistência à corrosão, prevenindo-a em atmosferas não poluídas. O cromo garante ao aço uma elevada resistência à corrosão devido à facilidade que apresenta de oxidar-se em diferentes meios, JONES (1996).

Quando o cromo se encontra em solução sólida, isto é, dissolvido na rede do ferro (e não na forma de carbonetos de cromo), é formada uma fina película de oxi-hidróxido na superfície que protege o metal base de processos corrosivos em diferentes meios agressivos, GIOSA (2003). A boa resistência à corrosão dos aços inoxidáveis é, então, consequência da propriedade de tornar-se passivo, LACOMBE *et al.* (2000).

A camada passiva apresenta como característica fundamental uma forte aderência ao metal, prevenindo, dessa forma, o contato direto do metal com o meio agressivo. A formação e crescimento dessa camada resultam do fenômeno de oxidação. Quanto maior a quantidade de cromo na camada passiva maior é a proteção, JONES (1996).

Segundo a influência na estrutura cristalina, os elementos de liga podem ser classificados em gamagênicos ou estabilizadores da fase austenítica (C, N, Mn, Ni e Cu principalmente), e alfa-gênicos ou estabilizadores da fase ferrítica (Cr, Si, Mo, Ti e Nb principalmente), SHAEFFLER (1949). Devido às diversas aplicações em que os aços inoxidáveis são destinados, outros elementos de liga são adicionados, conferindo-lhes propriedades físicas e químicas distintas associadas a cada ambiente que ficará exposto. O Ti e o Nb são utilizados como estabilizadores da fase ferrita, além de evitar a precipitação de carbonetos e nitretos de cromo, PICKERING (1976) e LULA (1986).

A escolha do tipo de aço é em função das necessidades do projeto, que visa sempre uma alternativa mais econômica que atenda, por exemplo, à resistência a corrosão e à oxidação, ao tipo de acabamento, à homogeneidade na superfície e às propriedades mecânicas.

### 3.2 Aços Inoxidáveis Ferríticos

Os aços inoxidáveis ferríticos são ligas que contêm entre 10,5% e 30% de cromo em peso, contendo pequeno conteúdo de elementos como tais como o C, N, Nb e Ti, entre outros. Seu uso, em geral, depende basicamente da quantidade de Cr. Esses aços estabilizados pelas adições de nióbio e/ou titânio, apresentam excelente relação entre o custo de produção e as propriedades mecânicas. Essas propriedades são influenciadas pela textura cristalográfica desenvolvida durante o processo de produção. A estampagem é favorecida pela maximização do número de planos {111}, fibra  $\gamma$ , orientados, aproximadamente, paralelos ao plano de laminação. Já os planos {100}, fibra  $\theta$ , também paralelos ao plano de laminação, são desfavoráveis. Logo, sabe-se que há uma relação  $\gamma/\theta$  desejada para um bom desempenho na estampagem. A Figura 3.1 mostra o diagrama binário Fe-Cr com destaque para o domínio dos aços inoxidáveis ferríticos.

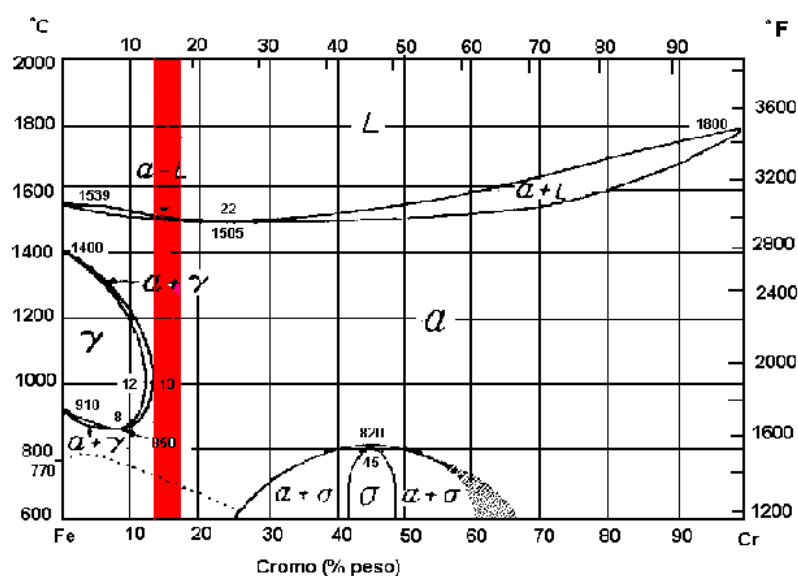


Figura 3-1: Diagrama Fe-Cr, com destaque para o domínio dos aços inoxidáveis ferríticos, DEMO (1977); LACOMBE *et al.*, (1990); CASTRO (2005).

Sendo assim, de 13% a 18% de cromo livre, em peso, não ocorre transformação de fase nos aços inoxidáveis ferríticos, FUJIMURA e TSUGE (1999); CASTRO (2005).

Esses aços são utilizados na fabricação de baixelas, pias, coifas, fogões, talheres, portas de refrigeradores, utensílios domésticos, revestimentos, etc. Também não são

endurecíveis por têmpera. Em alguns casos, os aços ferríticos superam os austeníticos, como por exemplo, na resistência à corrosão sob tensões, pois o modo de deformação na estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) é cruzado e há muitos sistemas de deslizamento atuando simultaneamente. Isso impede o acúmulo de deslocamentos num determinado plano, evitando assim concentração de tensões. Também são mais resistentes à fadiga térmica devido ao seu baixo coeficiente de expansão. Uma limitação dos aços ferríticos acontece nas aplicações criogênicas, devido à existência de transição dúctil-frágil, LACOMBE *et al.* (1990); GIOSA (2003); CASTRO (2005).

A utilização dos aços inoxidáveis ferríticos é limitada pelo teor de elementos intersticiais (C, N, O, S), os quais influenciam na corrosão por pites e intergranular, bem como na sua tenacidade. O aumento dos teores de Cr e Mo leva a uma melhor resistência à corrosão por pites, mas também a uma redução na tenacidade, devido à maior precipitação de carbonetos de cromo e a formação de fases intermetálicas, LEE *et al.*, (1999); FARIA (2006).

Os principais tipos de aços inoxidáveis ferríticos e suas composições químicas básicas são mostrados na tabela III.1, com destaque aos aços 430F, 439 e 441 conforme a normalização interna na Aperam.

Tabela III.1: Principais tipos de aços inox ferríticos e suas composições químicas típicas (% em peso)

Aço - Normalização		Cr	C	N	Ti	Nb	Mo	Fe
Interna Aperam	Internacional							
409	ASTM AISI 409	11	0,01	0,01	0,15	--	--	Balanço
410	ASTM UNS S41003	11	0,02	0,02	--	--	--	
430	ASTM AISI 430	16	0,05	0,05	--	--	--	
430F		16	0,02	0,02	--	0,4	--	
439	ASTM UNS S43932	17	0,01	0,01	0,15	0,2	--	
441	DIN WS 1.4509	18	0,01	0,01	0,15	0,5	--	
444	ASTM AISI 444	18	0,01	0,01	0,15	0,5	2,0	

Usando como referência a normalização interna da Aperam, o aço 439 é duplamente estabilizado (Ti e Nb). O aço 430F, que neste trabalho será denominado como 430Nb, é monoestabilizado ao Nb. O 441 também é duplamente estabilizado, mas com teores mais elevados de nióbio e cromo.

### 3.3 Estabilização nos Aços Inoxidáveis Ferríticos

A estabilização nos aços inoxidáveis ferríticos tem por objetivo retirar de solução sólida o carbono e o nitrogênio através de suas precipitações com os elementos tais como titânio, nióbio, vanádio e molibdênio. Não há formação de martensita no resfriamento. É uma técnica mais viável que a redução no teor dos elementos intersticiais. A estabilização assegura uma microestrutura de fase completamente ferrítica na temperatura ambiente, OLIVEIRA (2003); FARIA (2006).

A estabilização contribui para melhoria da resistência à corrosão, uma vez que gradientes de concentração de cromo nas regiões próximas aos contornos de grão são eliminados, o que evita a sensitização (precipitação de  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) e aumenta a quantidade de cromo para uma melhor formação de camada passiva, GORDON e BENNEKOM (1996); OLIVEIRA (2003); CASTRO (2005); FARIA (2006).

As relações de estabilização são fórmulas que permitem avaliar se o carbono e o nitrogênio estão na forma de carbonetos, nitretos ou carbonitretos de titânio e nióbio ou disponíveis para reagir com o cromo, principalmente nos aços ferríticos, devido a baixa solubilidade. São utilizados os pesos atômicos dos elementos químicos e as composições dos precipitados TiN, TiC, NbC, NbN, (TiNb)CN. As equações abaixo apresentam o cálculo estequiométrico de titânio e/ou nióbio que permanecerão em solução sólida após a completa estabilização dos aços inoxidáveis, FUJIMURA e TSUGE (1999):

$$\Delta\text{Ti} = [\text{Ti}] - \frac{48}{12}[\text{C}] - \frac{48}{14}[\text{N}] \quad \text{Equação 3.1;}$$

$$\Delta\text{Nb} = [\text{Nb}] - 7,74([\text{C}] + [\text{N}]) \quad \text{Equação 3.2;}$$

$$\Delta\text{Nb} = [\text{Nb}] - (0,7) \cdot (7,74([\text{C}])) \quad \text{Equação 3.3;}$$

$$\Delta\text{Ti} = [\text{Ti}] - 3,42[\text{N}] - (0,3) \cdot (4[\text{C}]) \quad \text{Equação 3.4.}$$

Para garantir a eficiência na fixação de intersticiais, são consideradas as seguintes condições com simplificação e aproximação, FUJIMURA e TSUGE (1999); OLIVEIRA (2003); APERAM (2016):

- Ter excesso superior a 50% na quantidade de elementos estabilizantes.
- São iguais os pesos atômicos dos átomos de carbono e nitrogênio.
- O peso atômico do átomo de nióbio é o dobro do átomo de titânio.

A dupla estabilização (ao titânio e ao nióbio) é obtida da seguinte maneira, FUJIMURA e TSUGE (1999); OLIVEIRA (2003); APERAM (2016):

$$[\text{Nb}] > 12([\text{C}] + [\text{N}])$$

Equação 3.5;

$$[\text{Nb}] + (2[\text{Ti}]) > 12([\text{C}] + [\text{N}])$$

Equação 3.6.

Os precipitados (carbonetos, nitretos e carbonitretos) obtidos com a adição dos elementos estabilizantes (Ti e Nb, entre outros) são formados em temperaturas mais elevadas que os precipitados de cromo. A Figura 3.2 mostra a temperatura de solubilização dos precipitados.

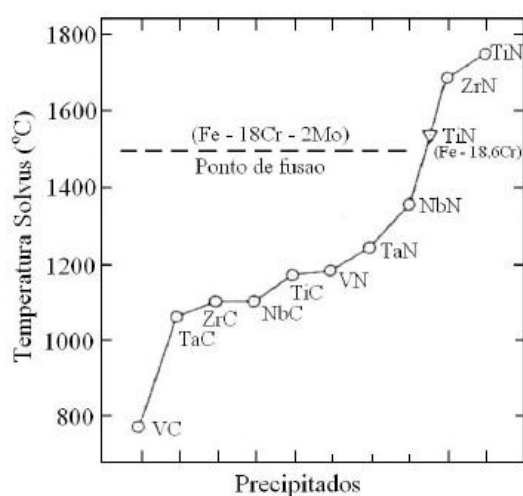


Figura 3-2: Temperatura solvus para compostos estabilizadores MX, onde M é o metal, X é o C ou N, GORDON e BENNEKOM (1996).

A Figura 3.3 apresenta os produtos de solubilidade ( $K_s$ ) dos precipitados em aços inoxidáveis ferríticos com 17% de Cr em peso.

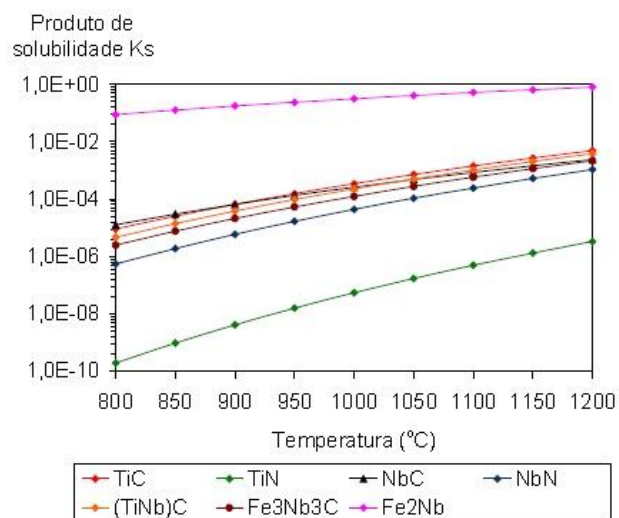


Figura 3-3: Produtos de solubilidade em função da temperatura para TiC, TiN, (Ti, Nb)C, NbC e NbN, OLIVEIRA (2003); FARIA (2006).

Em uma ordem de solubilidade, os nitretos (principalmente o TiN) são muito menos solúveis que os carbonetos, os quais são menos solúveis que a fase de Laves ( $\text{Fe}_2\text{Nb}$ ), conforme verificado pelos baixos valores de produto de solubilidade ( $K_s$ ), FARIA (2006). As partículas de TiN formam primeiro e são estáveis no aço. As partículas de NbC precipitam a uma temperatura ligeiramente inferior, BRAMFITT (1987); KANG *et. al.* (2016).

A fase de Laves possui estrutura hexagonal compacta, porém, a 1000°C, requer um tempo em torno de um minuto para ser formada num aço inoxidável ferrítico com 17% de cromo e estabilizado somente ao nióbio, OLIVEIRA (2003); APERAM (2016).

O nitreto de titânio é eficaz na promoção da nucleação heterogênea. Esses compostos são seguidos por carboneto de silício, nitreto de zircônio, carboneto de zircônio e carboneto de tungstênio em ordem decrescente de eficácia, BRAMFITT (1987). Partículas de TiN podem refinar os grãos e incrementar a fração de grãos equiaxiais. Uma grande quantidade de grãos de pequena dimensão são gerados a partir de núcleos pré-existent de (C,N)(Nb,Ti), BRAMFITT (1987); KANG *et. al.* (2016).

O titânio forma os precipitados TiN, TiC e Ti(C,N). O TiN age como sítios de nucleação para solidificação heterogênea resultando em estruturas de grãos mais finos, GORDON e BENNEKOM (1996); SCHMITT *et al.* (2005); FARIA (2006).

Em aços inoxidáveis ferríticos estabilizados somente ao titânio, esse elemento é adicionado em quantidades superiores aos valores calculados estequiometricamente. Negligenciando o efeito da temperatura, tem-se uma quantidade desse elemento em solução sólida ( $\Delta Ti$ ). O titânio em excesso aumenta a resistência mecânica por endurecimento por solução sólida, causando uma diminuição na ductilidade e um aumento na temperatura de transição (dúctil-frágil). Além disso, devido ao maior tamanho de seus precipitados, aços estabilizados ao titânio podem ter uma menor tenacidade ao impacto. Do ponto de vista superficial, aços ao titânio apresentam um pior acabamento superficial e são fortemente atacadas quando em meios altamente oxidantes, como em soluções de ácido nítrico. Por outro lado, a adição de titânio gera a precipitação de  $TiS$ , evitando a formação de  $MnS$  que agem como pontos preferenciais de iniciação de pites, GORDON e BENNEKOM (1996); SCHMITT *et al.* (2005); FARIA (2006).

Em aços inoxidáveis ferríticos estabilizados somente ao nióbio, esse elemento também é adicionado em quantidades superiores aos valores calculados. Uma das vantagens de adição em excesso de nióbio é a de inibir o crescimento de grão durante a manutenção em elevadas temperaturas e tempos longos através da precipitação de fases intermetálicas. O nióbio é menos reativo e forma carbonetos e nitretos do tipo Nb (C, N) menos estáveis que o titânio, mas o suficiente para prevenir efeitos de sensitização. Normalmente esses precipitados estão na forma de bastão ou placas com tamanho em torno de  $10\mu m$ , sendo que os mesmos não diminuem significativamente a tenacidade dos aços. O nióbio é muito eficaz para controlar o tamanho de grão, é menos oxidável que o titânio e não tem afinidade com o enxofre e o fósforo, OLIVEIRA (2003); SCHMITT *et al.* (2005); FARIA (2006).

A influência mais pronunciada do nióbio é devida a baixa solubilidade na ferrita e, em menor grau, pelo seu efeito mais importante no endurecimento por solução sólida. Esse elemento segrega nos contornos de grãos, reduzindo ou bloqueando a migração dos contornos, OLIVIERA (2003).

A temperatura de recristalização de aços inoxidáveis ferríticos estabilizados ao titânio não é tão elevada em comparação àqueles estabilizados ao nióbio. Consequentemente, quando ambos são recozidos simultaneamente na mesma temperatura, a recristalização ocorre mais rapidamente nos aços estabilizados ao

titânio. Por isso, uma temperatura mais elevada é necessária para ocorrer a recristalização de aços ao nióbio, FUJIMURA e TSUGE (1999); FARIA (2006).

Em aços inoxidáveis biestabilizados (nióbio e titânio), inicia-se com a formação de TiN em temperaturas mais altas e continua com a formação de NbC à temperatura mais baixa, ISSARTEL (2012). O titânio e o nióbio são adicionados em quantidades superiores aos valores calculados. Nesse caso, considera-se que todo o nitrogênio se precipita na forma de TiN e que 70% do carbono é fixado pelo nióbio e o restante pelo titânio, FUJIMURA e TSUGE (1999); OLIVEIRA (2003); FARIA (2006). Além disso, a presença de dois estabilizantes pode também levar à formação de carbonitreto do tipo (TiNb)CN. Os solutos titânio e nióbio diminuem a mobilidade dos contornos de grãos através do mecanismo chamado "*Dragg*" (dificuldade no arraste de impurezas pelos contornos) e resulta no retardamento da recristalização. Também é importante ressaltar que a precipitação de TiC e NbC diminui a força motriz da recristalização através do mecanismo chamado "*Pinning*" (Dificuldade dos contornos em se liberarem de precipitados que impedem a sua migração - fixação) e leva ao atraso da recristalização. A força motriz dissipada pelo arraste do soluto é comparada àquela do efeito "*Pinning*" para pequenos precipitados. O efeito "*Dragg*" ocorre para pequena força motriz total, sendo que o teor de nióbio pode ser menor ou maior que a composição crítica. O efeito "*Pinning*" ocorre para alta força motriz total e teor de nióbio maior que a composição crítica. A dupla estabilização contribui para uma melhor condição de propriedades para os aços frente à estabilização somente com titânio ou nióbio. O titânio minimiza os problemas de trincamento a quente em soldas promovido pelo nióbio enquanto que esse último reduz o efeito deletério dos grandes precipitados de titânio na tenacidade. Isso é possível devido à possibilidade de trabalhar com menores teores destes elementos uma vez que ambos são fortes formadores de carbonetos e nitretos, GORDON e BENNEKOM (1996); OLIVEIRA (2003); FARIA (2006).

O nióbio tem menor solubilidade na ferrita em relação ao titânio, o que significa que ele não será tomado em solução sólida em grandes quantidades, GORDON e BENNEKOM (1996); OLIVIERA (2003). Esse comportamento faz com que haja uma baixa formação de fases intermetálicas contendo titânio em aços inoxidáveis ferríticos estabilizados pelo nióbio, OLIVEIRA (2003).

Durante a deformação a quente, o efeito do nióbio foi evidenciado como o principal fator para as maiores tensões e os menores tamanhos de grão. Ele atua principalmente devido ao endurecimento por solução sólida e pelo efeito de *Dragg* (efeito de arraste) sobre o crescimento de grão. O nióbio tensiona mais a rede cristalina. A sua adição permite uma maior resistência mecânica por meio de endurecimento por solução sólida, OLIVEIRA (2003); FARIA (2006). O excesso de nióbio implica em piores resultados quanto ao estiramento, APERAM (2016).

### **3.4 Aço Inoxidável Ferrítico 439**

O aço inoxidável ferrítico 439 é duplamente estabilizado devido às adições de nióbio e titânio. Contém 17% de cromo em peso e baixo conteúdo de intersticiais (C + N máximo de 290 ppm). O desenvolvimento desse aço na Aperam iniciou em 1996 com o objetivo de obter uma liga ferrítica com melhor resistência à corrosão e à oxidação, melhor soldabilidade e conformabilidade a frio para a fabricação de escapamentos na indústria automotiva. Após 10 anos do início do desenvolvimento, passou-se a comercializar mais de 10.000t/ano desse aço pela Aperam, com crescimento anual consistente devido às múltiplas aplicações desenvolvidas, que o levaram a atingir volumes superiores a 20.000t em 2015.

A superfície da bobina laminada a frio de aço inox ferrítico 439 é fosca e heterogênea. Esses são os fatores que limitam o desenvolvimento de novos acabamentos e de novas aplicações no mercado. As frentes de oxidação não são uniformes, o que gera rugosidade nas bobinas após a decapagem, CASTRO (2005).

O ataque químico do ácido fluorídrico na superfície da bobina de aço inox ferrítico gera um incremento na rugosidade, CASTRO (2005). A maior ou menor intensidade nas faixas está associada ao ataque diferenciado de grãos na decapagem química com HF, que gera regiões claras e outras escuras, APERAM (2016).

Rugosidade é um conjunto de irregularidades, ou seja, pequenas saliências e reentrâncias que caracterizam uma superfície. A rugosidade influencia no deslizamento, na resistência ao desgaste, na aderência às camadas protetoras, no brilho, entre outros, CASTRO (2005).

### 3.5 Resistência a Corrosão

A corrosão é o ataque destrutivo de um material por reação química ou eletroquímica com o meio ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos, JONES (1996); CASTRO (2005). É a deteriorização de um material, geralmente metálico, GENTIL (2007), como o aço inoxidável. O termo ferrugem aplica-se à corrosão do ferro e de suas ligas, formando-se óxidos de ferro, GIOSA (2003).

A principal propriedade dos aços inoxidáveis é a resistência à corrosão em meios onde muitos outros materiais falham. A sua utilização é recomendada quando representa um aumento de vida útil, de coeficiente de segurança, assepsia ou ganho estético. O cromo é o elemento de liga mais importante, pois aumenta de forma considerável a região de passivação do ferro na curva de polarização. A presença de oxigênio no meio onde o aço se encontra causa uma passivação mais efetiva, GENTIL (2007); LABIAPARI (2015).

O segredo da elevada resistência à corrosão nos aços inoxidáveis em diferentes meios agressivos está na facilidade que permitem a formação de uma fina camada de óxido de cromo conhecida como “camada passiva”. O fenômeno de passividade é típico da interação da água com metais muito oxidáveis ou ligas com suficientes teores de metais oxidáveis como, por exemplo, o cromo nos aços inoxidáveis. Um aço inoxidável passivado tem uma taxa de corrosão muito baixa, GIOSA (2003); CASTRO (2005); GENTIL (2007).

A camada passiva apresenta como característica fundamental sua forte aderência ao metal, prevenindo, dessa forma, o contato direto do metal com o meio agressivo. Além disso, se a camada passiva é localmente danificada, como por exemplo, devido a um arranhão, ela pode se autorregenerar em um grande número de meios. A formação e crescimento desta camada, que oferece ao metal uma boa proteção frente à corrosão, resultam do fenômeno de oxidação. Para que o fenômeno de passividade ocorra de forma estável nos aços inoxidáveis é necessário que os mesmos contenham uma quantidade mínima de cromo de 11% em solução sólida. A presença desse filme retarda a transferência de íons, de modo a transformar a velocidade do processo corrosivo, que é termodinamicamente inevitável, em valor praticamente desprezível,

GIOSA (2003); GENTIL (2007). O cromo é o elemento de liga chave para formar o filme passivo na superfície, JONES (1996).

O filme passivo, de aproximadamente 30Å, é rico em elementos mais oxidáveis (cromo). Quanto maior a quantidade de cromo no filme maior é a proteção. A camada interna é rica em cromo e próxima a um óxido, enquanto que a externa é rica em ferro e próxima a um hidróxido, GIOSA (2003); CASTRO (2005). A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis depende da estabilidade da camada passiva a qual se encontra relacionada com a relação Cr / Fe presente nela, GIOSA (2003).

O potencial crítico de pite aumenta com a adição de nióbio e, principalmente, de molibdênio. A presença de íons, devido ao excesso de nióbio em solução sólida, contribui para a maior estabilização da camada passiva, SOUSA e KURI (1995); FARIA (2006).

Em soluções alcalinas, amostras de aço inoxidável AISI 430 de grãos finos apresentaram menor potencial de corrosão, maior densidade de corrente e um filme passivo menos protetor em comparação com amostras de grãos grosseiros, ALHOSSEINI e VAF AEIAN (2016).

Em soluções ácidas, amostras de aços inoxidáveis AISI 430 de grãos finos apresentaram melhor resistência à corrosão e melhor passivação da superfície. A densidade de corrente diminuiu com o refinamento de grãos. A razão primordial é que a superfície enriqueceu em cromo ou empobreceu mais facilmente em ferro, em contraste com outras amostras em meios alcalinos, ALHOSSEINI e VAF AEIAN (2015).

A passividade não vem sem problemas. Como o filme passivo é fino e muitas vezes frágil, seu rompimento pode resultar em formas localizadas e imprevisíveis de corrosão, incluindo pites, frestas, fragilidade pela corrosão sob tensão, entre outros, JONES (1996).

O processo de corrosão metálica é uma combinação entre uma oxidação anódica, como a dissolução do metal, e uma redução catódica, como a ionização do oxigênio ou descarga iônica de hidrogênio. Porém, envolve não só reações de oxidação-redução eletroquímica, mas também reações ácido-base. A oxidação-redução

eletroquímica é uma completa transferência eletrônica do doador (reductor) ao receptor (oxidante). A probabilidade completa de uma transferência eletrônica é maior quando a energia de separação entre os orbitais do doador e do receptor for mais alta. Os íons metálicos produzem uma reação ácido-base para formar complexos aquosos ou aniônicos. O modelo mais simples assume a ionização dos átomos adsorvidos, que acontece cedendo elétrons da fronteira do átomo orbital adsorvido para o nível Fermi do metal sólido. Os átomos metálicos adsorvidos vão interagir com os elétrons orbitais da superfície do metal para formar diferentes tipos de ligações orbitais, GIOSA (2003).

São várias formas de corrosão, amplamente divulgadas na literatura, que resultam de perdas ou avarias na passividade. A seguir serão apresentados alguns tipos de corrosão e as propriedades da água no processo de corrosão nos aços inoxidáveis.

### **3.5.1 Corrosão Generalizada**

Estritamente falando, a corrosão generalizada ou uniforme é observada só quando o aço inoxidável se encontra no estado ativo, isto é, quando a camada passiva é instável. Nesse caso ocorre dissolução uniforme em toda a superfície levando a uma diminuição de espessura com a conseqüente perda de massa. Este tipo de corrosão não é muito perigoso do ponto de vista técnico já que a vida dos equipamentos pode ser estimada através de ensaios relativamente simples, GIOSA (2003); GENTIL (2007).

### **3.5.2 Corrosão Galvânica**

Existe usualmente uma diferença de potencial de eletrodo entre dois metais diferentes quando estes estão imersos em uma solução corrosiva ou condutiva. Se esses metais são colocados em contato elétrico, essa diferença de potencial gera um fluxo de elétrons entre eles. O metal de maior potencial de oxidação sofre corrosão enquanto o de menor se mantém inerte. O metal menos resistente torna-se anódico, enquanto que o mais resistente torna-se catódico. Essa forma de corrosão é conhecida como corrosão galvânica. A força impulsora para este tipo de corrosão é a diferença de potencial existente entre os dois metais, e está relacionada, também, com a diferença de áreas anódicas e catódicas expostas. Maior área catódica gera corrosão mais intensa na região anódica, GIOSA (2003); GENTIL (2007).

### 3.5.3 Corrosão Intergranular

Quando certos aços inoxidáveis são aquecidos a temperaturas, entre 480°C e 800°C, ocorre uma copiosa precipitação de carbonetos de cromo do tipo  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ . Esse carboneto rico em cromo (95%Cr - 5%C) precipita nos contornos de grãos e diminuem a energia livre da superfície da liga. Devido à diferença de difusividade no ferro entre o carbono e o cromo (do carbono muito maior que a do cromo), a maior parte do cromo que é utilizada para formar os carbonetos é retirada da adjacência do contorno do grão, enquanto o carbono pode se deslocar de regiões distantes. Esse fato leva a região adjacente ao contorno do grão a ficar com teores de cromo menores a 11% deixando, portanto, de ter característica protetora. Nesse caso se diz que o aço encontra-se sensitizado ou em outras palavras susceptível à corrosão intergranular, neste caso, especialmente, e paradoxalmente, em meios ácidos oxidantes, que seriam os mesmos responsáveis pela passividade. Se o aço inoxidável encontra-se no estado sensitizado, ele pode ser regenerado por um tratamento de recozimento seguido de um resfriamento rápido. A temperatura de recozimento deverá ser suficiente para dissolver os carbonetos formados, GIOSA (2003); CASTRO (2005).

### 3.5.4 Corrosão por Pites

A corrosão por pites é uma forma localizada de ataque que provoca perfurações nos metais, sendo, normalmente essas perfurações maiores em profundidade do que em diâmetro. Essa forma de ataque que praticamente não provoca perda de massa é uma das formas mais destrutivas de corrosão, JONES (1996); GENTIL (2007).

A corrosão por pites caracteriza-se pelo surgimento de cavidades que se desenvolvem quando os aços inoxidáveis são expostos a soluções contendo elementos halogênios. Estes, na forma de íons (cloreto, fluoreto, brometo e iodeto), são adsorvidos localmente na superfície, o que gera ruptura das ligações na camada passiva e uma região anódica localizada, JONES (1996); PANOSSIAN (2015). Os aços inoxidáveis são sensíveis a essa forma de corrosão, GENTIL (2007).

Pelo macromodelo de Evans para o início da corrosão por pites, ocorre a desaeração no centro da gota de água, seguido de acidificação e formação de um anodo localizado. As áreas adjacentes tornam-se alcalinas pela redução catódica do oxigênio

dissolvido. Esses processos formam anodos localizados dentro dos pites, que são suportados por catodos nas superfícies circundantes, JONES (1996). Assim, nos pites, existe uma pequena região ativa (anodo) e uma grande região passiva (catodo). Como as correntes anódicas e catódicas devem ser iguais em valores absolutos, a densidade de corrente no ânodo (diretamente proporcional a taxa de corrosão) é muito elevada, o que explica a grande velocidade de propagação deste tipo de corrosão. As formas clássicas de interpretação deste tipo de corrosão mostram um mecanismo de progressão autocatalítico, GIOSA (2003).

Em meios que contêm halogêneos, como cloreto, fluoreto, brometo e iodeto, o filme passivo pode ser rompido em potenciais mais ativos do que o potencial de pite. Quanto maior a concentração desses, menor é o potencial de pite e mais facilmente o material sofre esta forma de corrosão. Uma das teorias que explica a formação do pite considera duas condições, FONTANA (1986); LABIAPARI (2015):

- A cinética, que explica a quebra da camada passiva em termos da adsorção competitiva entre os íons e o oxigênio;
- A termodinâmica, que considera o potencial de pite como aquele potencial no qual o íon está em equilíbrio com o óxido.

Quanto maior a concentração dos íons e maior a temperatura, maior severidade do ataque. O agente oxidante  $Fe^{3+}$  intensifica o crescimento das cavidades, JONES (1996); PANOSSIAN (2015).

Defeitos em superfícies, inclusões, ou regiões descromizadas, são locais preferenciais para a nucleação dos pites. Inclusões de sulfetos de manganês, em particular, são pontos preferenciais de nucleação por pites. Existem evidências experimentais que os íons  $Cl^-$  são absorvidos nas inclusões de  $MnS$ , ou no interstício existente entre a inclusão e a liga. Esses íons são capazes de substituir os íons  $OH^-$  que formam parte da camada passiva, destruindo localmente essa camada e, portanto, a passividade, GIOSA (2003).

Deformações e descontinuidades superficiais são locais propícios a corrosão por pites, pois o trabalho mecânico a frio afeta as taxas de oxidação e corrosão por adicionar energia na superfície e a orientação cristalográfica dos grãos afeta a resistência à corrosão. Os contornos de grãos tem alta energia devido às imperfeições cristalinas e, assim, menor resistência à corrosão, JONES (1996). Por outro lado, AGHUY *et al*

(2015) mostraram que a frequência de iniciação de pites diminuiu com o refinamento do grão devida a passividade melhorada da camada sobre os contornos de grãos, que são locais propícios à nucleação de pites, mas estes ocorrem tanto nos contornos como dentro dos grãos. Compreende-se que o refinamento de grão gera aumento na área de contornos, que pode favorecer a dissolução de elementos nocivos e reduzir a formação de precipitados de maiores dimensões que prejudicariam a camada passiva, tendo assim um possível efeito benéfico na redução de iniciação de pites.

Carbonetos e carbonitreto impedem o crescimento da camada passiva. São sítios de adsorção de íons, de formação de corrosão e cavidades, PULINO e ALONSO (1993).

A corrosão por pite pode ocorrer sem a presença de cloretos, já que depende do pH da solução, mesmo sendo o cloreto muito mais agressivo que a água. A velocidade de propagação do pite em aço inoxidável ferrítico é muito alta, já no inox austenítico pode ocorrer a repassivação, que faz que essa velocidade se torne reduzida, PANOSSIAN (2015).

### **3.5.5 Corrosão Sob Tensão**

A ruptura que provoca esse tipo de corrosão é causada pela presença simultânea de tensões e um meio corrosivo específico em interação com a temperatura do sistema corrosivo. O metal não é, praticamente, atacado, enquanto que trincas muito finas progridem nele, GENTIL (2007).

Os aços inoxidáveis austeníticos são susceptíveis a esse tipo de corrosão devido ao modo de deformação planar que eles apresentam. Este modo de deformação leva a um grande acúmulo de deslocamentos nos planos compactos {111}, gerando uma elevada concentração de tensões localizadas nestes planos. Isto facilita a ocorrência de corrosão sob tensão nestes aços, GIOSA (2003). O teor de níquel no aço inox austenítico altera a performance. Quanto maior o conteúdo desse elemento, melhor, pois tende a aumentar a velocidade de repassivação e a atividade do cromo, PANOSSIAN (2015).

Já nos aços ferríticos, devido a facilidade que existe de deslizamentos cruzados, não existem lugares preferenciais para o acúmulo de deslocamentos e, portanto, de tensões

elevadas. É por isso que esses aços são praticamente imunes a esse tipo de corrosão, GIOISA (2003). Esse tipo de corrosão pode ocorrer nos aços inoxidáveis ferríticos, porém não é comum. Se ocorrer, a propagação das trincas será em várias direções, PANOSSIAN (2015).

### 3.5.6 Transporte Seletivo de Massa nos Processos de Corrosão

Quando um metal corrói em soluções aquosas, sua superfície é coberta frequentemente por uma camada porosa de precipitados provenientes dos produtos de corrosão. Esses precipitados consistem em óxidos metálicos hidratados ou sais metálicos insolúveis e usualmente permeáveis aos íons. Quando a dissolução anódica do metal acontece abaixo da camada de precipitados formada, deverá haver espécies iônicas migrando através da camada, como pode ser visto na Figura 3.4, SATO (1989); GIOISA (2003); CASTRO (2005).

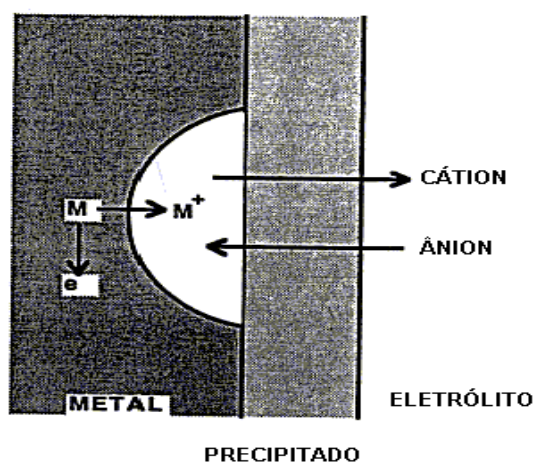


Figura 3-4: Precipitado produto da corrosão em uma camada superficial, SATO (1989).

### 3.5.7 Influência da Água como Meio Oxidante

A água é uma molécula anfótera que pode se comportar, dependendo das circunstâncias, como um ácido ( $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}^+$ ) ou como uma base ( $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$ ). Com referência à fonte de elétrons, por exemplo um metal, terá comportamento de um agente oxidante ( $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{OH}^- + 1/2 \text{H}_2$ ) ou redutor ( $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + 1/2 \text{O}_2 + 2\text{e}^-$ ). Essa natureza oxidante ou redutora da água depende da diferença de energia entre o nível Fermi do metal e a reação redox envolvida, isso é, a diferença de

potencial de eletrodo entre o metal e a solução. Dessa forma, dependendo da situação, a água pode se comportar como um agente oxidante ou redutor, de acordo com a diferença de potencial entre os meios oxidantes e redutores, GIOSA (2003). A água pode atuar como redutor ou oxidante dependendo do potencial de redução de cada elemento envolvido, entretanto é, normalmente, o agente oxidante do cromo. Numa solução, como na decapagem, pode-se calcular o número de oxidação (NOX) para saber o que oxida e o que reduz.

A taxa de oxidação do aço inoxidável austenítico ABNT 304 no ar a 900°C é aumentada por um fator de sete pela introdução de 5% de água. O efeito prejudicial da água na resistência à oxidação é atribuído à redução da plasticidade da película protetora, CARVALHO (2004); CASTRO (2005). Sendo assim, a água tende a se comportar como um agente oxidante no processo de laminação a quente, e pode alterar a natureza dos óxidos formados por face. É esperado um maior efeito na face inferior dos materiais em função do maior tempo de contato com o vapor d'água, CASTRO (2005).

A presença de água, de resíduos de emulsões e óleos na superfície do aço inoxidável, principalmente ferrítico, intensifica a oxidação a quente nos processos de fabricação, PANOSSIAN (2015). Intensificar a oxidação a quente gera aumento na rugosidade do metal base, devido a maior intensidade nas frentes de oxidação que são heterogêneas, CASTRO (2005).

### **3.6 Oxidação a Quente**

#### **3.6.1 Conceitos**

A oxidação é a reação mais importante de corrosão em alta temperatura. É a reação de um sólido mais um gás, gerando outro sólido de composição diferente. A formação de óxidos segue os processos distintos de adsorção, nucleação e crescimento da camada.

Ambientes são frequentemente classificados em termos da atividade do oxigênio, como “oxidante” ou “redutor”. Uma atmosfera oxidante é um ambiente que contém

oxigênio molecular ( $O_2$ ), como o ar ou uma atmosfera de combustão com excesso de “oxigênio livre”. A atividade do oxigênio nesse caso é muito alta.

Sabe-se, através da Termodinâmica, que é possível estabelecer as condições de temperatura e pressão em que uma reação de oxidação ocorre no sentido de formação do óxido. As grandezas se relacionam da seguinte maneira:  $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$ , sendo:

- $\Delta G$ : A energia livre, isto é, o trabalho realizado para levar o sistema de um estado qualquer até o estado de equilíbrio.
- $\Delta G^\circ$ : A energia livre padrão, isto é, o trabalho para levar o sistema do estado padrão até o estado de equilíbrio.
- $RT \ln Q$ : R é a constante universal dos gases (1,987cal/mol.K), T a temperatura e Q a energia envolvida na reação. O termo representa o trabalho realizado para levar o sistema do estado padrão até um estado qualquer.
- Energia de ativação, Q.
- Estado padrão: Referência. Por convenção, em qualquer temperatura, um sistema estará no estado padrão se a pressão de cada gás reagente ou produto for 1 atm e se os componentes sólidos ou líquidos ou gasosos estiverem puros e na forma mais estável.

Se  $\Delta G = 0$ , a reação estará em equilíbrio. Se  $\Delta G < 0$ , a reação ocorrerá no sentido indicado. Caso contrário a reação não ocorrerá no sentido indicado.

A cinética de oxidação é explicada pela difusão em não metais, em que o transporte elétrico ocorre pelo movimento de íons, SHEWMON (1989).

Como camadas de óxido são geralmente contínuas e aderentes, elas impedem o contato do gás diretamente com o metal. Isso significa que a taxa de crescimento do óxido é a migração iônica e eletrônica. O processo de adsorção pode ser descrito como adsorção química propriamente dita de moléculas não metálicas, seguida por ruptura das moléculas na interface gás/óxido e transferência do metal da fase metálica na forma de íons e elétrons para a interface metal/óxido, MANTEL (2000); CASTRO (2005).

A concentração de oxigênio é decrescente, partindo da superfície da camada de óxidos e atingindo valores próximos à zero no metal base. Na superfície, isso é, na interface com a atmosfera, a maior concentração de oxigênio é devida os processos de adsorção, dissolução do oxigênio e difusão do íon  $O^{2-}$ . Em geral, a partir de 100 nm a concentração de oxigênio na camada de óxido reduz para valores abaixo de 40%, CAHN (1996); CASTRO (2005).

CAHN (1996) mostrou que o óxido  $Fe_2O_3$  está localizado na camada mais externa do óxido (em contato com o ambiente) devido à difusão do íon  $O_2^-$  a partir da superfície. A concentração máxima de ferro situa-se a 200 nm da superfície da camada de óxido (próximo à interface carepa e atmosfera) para a bobina laminada a quente (BQ) e 800 nm em geral para as bobinas após o recozimento em caixa, em aço inoxidável ferrítico 430, CASTRO (2005).

A concentração do ferro reduz entre a região de pico máximo e a região de interface óxido e metal, que acompanha a diminuição no oxigênio e o aumento de cromo, principalmente, em função da oxidação seletiva. Abaixo da região de interface do óxido e do metal, que corresponde à região de oxidação interna (e camada descromizada), a concentração de ferro aumenta até estabilizar no metal base. Isso gera um perfil decrescente na relação Fe/Cr entre a superfície do óxido e a região próxima à interface com o metal base, e um perfil crescente até atingir o metal base, CASTRO (2005).

A taxa de crescimento da camada de óxido geralmente depende da difusão do cátion e ânion, e então, da concentração de defeitos como lacunas e intersticiais na película de óxido. A concentração de defeitos normalmente é mais baixa quando a afinidade do oxigênio com o metal for mais alta. Sendo assim, os óxidos  $Cr_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  e  $SiO_2$  de metais que possuem alta afinidade pelo oxigênio são protetores, CAHN (1996).

A cinética de oxidação segue a uma equação do tipo  $\Delta m/S = k.t^n$ , com diferentes valores de n, sendo que o termo “ $\Delta m/S$ ” significa o ganho de massa por área (crescimento da camada de carepa), “t” o tempo, “k” uma constante de oxidação e “n” um coeficiente. Essa equação de oxidação exprime a espessura da camada em função do tempo, podendo ser uma “lei” linear, parabólica, cúbica ou logarítmica. Tanto a cinética cúbica como logarítmica tendem a formar óxidos protetores. São

observadas em camadas finas de óxidos em baixas temperaturas, como no alumínio, ferro, cromo e cobre à temperatura ambiente, CAHN (1996) e JONES (1996).

A difusão de íons através da camada de óxido conduz a uma lei parabólica onde a espessura do óxido se desenvolve em função da raiz quadrada do tempo. Nesse caso  $n$  é igual a  $\frac{1}{2}$  e é o caso mais frequente de óxidos protetores. Assim, após a formação do óxido inicial, a "oxidação posterior" pode ser separada em duas etapas, sendo:

- Reações nas interfaces metal/óxido e óxido/oxigênio, que controlam a velocidade inicial.
- Transporte de material na forma de cátions metálicos, ânions de oxigênio e elétrons, por meio do óxido. Quando o óxido aumenta de espessura essa etapa controla a velocidade, CAHN (1996).

Conforme CAHN (1996), pode-se correlacionar a razão entre o volume do óxido e o volume do metal, sendo:

$$R = V_{ox}/V_m = Wd/wD,$$

onde: " $V_{ox}$ " e " $V_m$ " são o volume do óxido e o volume do metal usado na formação do óxido, " $W$ " o peso molecular do óxido (g/mol), " $w$ " o peso molecular do metal (g/mol), " $D$ " a densidade do óxido (g/cm<sup>3</sup>) e " $d$ " a densidade do metal (g/cm<sup>3</sup>).

A razão menor que 1 não produz óxido suficiente para cobrir o metal, e assim não possui característica protetora. Tem-se nesse caso os óxidos CaO (relação 0,45) e MgO (relação 0,81), com cinética linear. Óxidos com a razão "um pouco" maior que 1 crescem sob compressão e são geralmente densos e protetivos. Nesse caso, com cinética logarítmica, têm-se os óxidos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (relação 1,275) e Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (relação 1,46), enquanto que com cinética parabólica têm-se os óxidos NiO (relação 1,65), Cu<sub>2</sub>O (relação 1,64) e FeO (relação 1,76). Uma razão muito maior que 1 introduz alta tensão de compressão no óxido, que pode gerar trincas e característica não protetiva. Nesse caso, com cinética parabólica, têm-se os óxidos Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (relação 2,07), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (relação 2,10), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (relação 2,14) e MoO<sub>3</sub> (relação 3,3). Com cinética linear têm-se o SiO<sub>2</sub> (relação 2,27) e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (relação 2,68).

No caso dos óxidos do tipo "n" (excesso de metal), a introdução de íons metálicos de baixa valência dentro da rede cristalina aumenta a concentração de íons metálicos intersticiais e reduz o número de elétrons em excesso, aumentando a taxa de oxidação. Como exemplo, têm-se o  $\text{Li}^{+1}$  e o  $\text{Cu}^{+1}$ . No caso de introdução de íons metálicos de mais alta valência, há decréscimo na concentração de íons metálicos intersticiais e aumento no número de elétrons em excesso, fato que reduz a taxa de oxidação, SHEWMON (1989). São semicondutores com metal em excesso, nos quais o metal se localiza na posição intersticial da rede e incorpora elétrons adicionais para obter a neutralidade elétrica. É o caso do  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ , CAHN (1996). O  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se comporta como um óxido tipo "n", JONES (1996).

No caso dos óxidos do tipo "p" (deficiência de metal), a incorporação de cátions de baixa valência diminui a concentração das lacunas de cátions e aumenta o número de vazios de elétrons, reduzindo a taxa de oxidação. Já adição de cátions de valência maior aumenta a concentração de lacunas e diminui a concentração de vazios de elétrons, aumentando a taxa de oxidação, SHEWMON (1989). Os óxidos do tipo "p" mantêm a neutralidade elétrica pela formação de lacuna positiva, que ocorre quando o estado de valência do cátion é mais alto que o usual. É o caso do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  abaixo de  $1250^\circ\text{C}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  e  $\text{NiO}$ , que são óxidos cristalinos e semicondutores positivos, CAHN (1996). O íon  $\text{Cr}^{3+}$  é compensado pela formação adicional de lacunas de cátions. O  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  se comporta como um óxido tipo "p", JONES (1996).

### **3.6.2 Comportamento do Nióbio, do Titânio e do Cromo na Matriz Ferrítica**

Através da literatura, SHEWMON (1989), os gráficos da Figura 3.5 foram elaborados e demonstram o efeito da temperatura na taxa de difusão do cromo e do próprio ferro no ferro  $\alpha$ , CASTRO (2005).

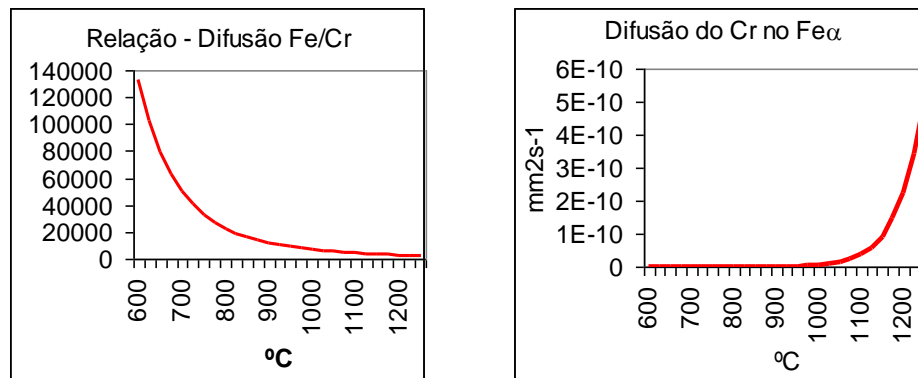


Figura 3-5: À esquerda, gráfico mostrando a evolução da relação entre a difusão do Fe e do Cr no ferro  $\alpha$  ( $D_{Fe}^* / D_{Cr}^{Fe\alpha}$ ) pela temperatura. À direita, gráfico mostrando a evolução do coeficiente de difusão do Cr no Fe  $\alpha$  ( $D_{Cr}^{Fe\alpha}$ ) pela temperatura, CASTRO (2005).

A ativação térmica aumenta o coeficiente de difusão ( $D$ ) e a frequência de salto ( $\Gamma$ ) dos átomos. Quanto maior a temperatura, maior é o aumento na difusão de cromo comparada à difusão do ferro, no ferro  $\alpha$ . Isso significa aumento na quantidade de cromo disponível para formar óxidos na região próxima a interface entre a carepa e o metal. Nessa região há baixo potencial de oxigênio, que é a condição necessária para formar o óxido de cromo, CASTRO (2005).

Quanto maior a temperatura, maior a espessura da camada de óxido e maior a microrrugosidade no aço inox ferrítico 430. Essa relação é mais importante em temperaturas superiores a 1000°C devido ao incremento na difusão do cromo na ferrita tornar-se mais significativo que a difusão do ferro na ferrita, CASTRO (2005).

A difusão do cromo é no sentido da interface metal e óxido, onde é observada a camada descromizada no aço inox e o incremento de cromo no óxido devido a oxidação seletiva.

Da mesma forma, utilizando dados contidos na literatura ( $Q$  e  $D_0$ ), o gráfico da Figura 3.6 foi elaborado para mostrar o comportamento do nióbio e do titânio no ferro  $\alpha$ .



Figura 3-6: Gráfico mostrando a evolução da relação entre a difusão do Ti e do Nb no ferro  $\alpha$  ( $D^{\text{Fe}\alpha}_{\text{Ti}} / D^{\text{Fe}\alpha}_{\text{Nb}}$ ) no intervalo de temperatura (1073 K a 1473 K).

A difusão do nióbio é maior em temperaturas inferiores a 1050°C, enquanto que a difusão do titânio é maior em temperaturas superiores a 1060°C.

Observou-se que o nióbio difunde cerca de duas vezes mais rápido que o titânio em 827°C (1100 K). Esse comportamento é consequência da distorção do parâmetro de rede causada por átomos de nióbio, que gera atrações interativas entre eles e lacunas. Já a difusão de titânio é maior em torno de 1060°C, OLIVEIRA (2003).

A formação de óxidos contendo nióbio e titânio nos aços inoxidáveis ferríticos dependerá da quantidade desses elementos em solução sólida ( $\Delta\text{Nb}$  e  $\Delta\text{Ti}$ ) e das temperaturas nos processos de fabricação (laminação a quente e recozimento), conforme a figura anterior, sendo oxidantes as atmosferas.

### 3.6.3 Condições Iniciais de Oxidação

Reações interfaciais são rápidas e obedecem as leis lineares. Na equação  $\Delta m/S = k.t^n$ , citada anteriormente,  $n$  é igual a 1 e não é formado óxido protetor, CAHN (1996).

No caso dos aços inoxidáveis ferríticos, inicialmente é formado o óxido  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , juntamente com uma pequena quantidade de óxidos de ferro, GIOSA (2003).

As reações interfaciais entre a camada fina de óxido e o substrato metálico de aço inoxidável AISI 441 são termodinamicamente equilibrados e ocorrem em baixa pressão de oxigênio. Dessa forma, é considerado que o óxido de cromo é do tipo "n" desde que a atmosfera seja o ar seco. Na presença de vapor d'água, íons de hidróxido, com carga positiva, são eficientes para aumentar a atividade de elétrons e promover o tipo "n", mas, não há consenso sobre o mecanismo, SRISRUAL *et al.*, (2009).

Na condição inicial de oxidação a quente ( $t = 0s$  e  $T = 1000^{\circ}C$ ), a superfície da amostra foi coberta por um filme fino de cerca de 50nm contendo óxido de ferro ( $Fe_2O_3$ ), SAEKI *et al.* (1996).

#### **3.6.4 Cinética de Oxidação dos Aços Inoxidáveis Ferríticos**

Mantendo a temperatura em  $1000^{\circ}C$  e após 15s de oxidação, a formação de agregados de  $Fe_2O_3$  é crescente na superfície da amostra. A densidade e o tamanho desses agregados aumentam com o tempo de oxidação e coalescem com 30s. Isso gera uma queda da pressão parcial do oxigênio na interface metal / óxido, que favorece a oxidação do cromo e ao enriquecimento desse elemento na camada de óxido. Em períodos mais longos (em torno de 120 s), novos agregados de  $(Fe,Cr)_2O_3$  crescem sobre a camada de óxido, com continuidade no enriquecimento de cromo na interface metal / óxido, SAEKI *et al.* (1996).

Na lei de velocidade linear o crescimento do óxido é independente da espessura, que pode ser expresso pela equação  $dx/dt = k_l$ , onde "x" é a espessura do óxido, "t" o tempo e  $k_l$  a constante da velocidade linear, CAHN (1996). Geralmente, os óxidos são porosos e quebradiços, o que favorece a difusão, CASTRO (2005).

A cinética de oxidação do aço inox ferrítico 430 é linear e não parabólica no estágio inicial de oxidação e tempo de ensaio até 10 minutos, SAEKI *et al.* (1996). A cinética de oxidação do aço inox ferrítico AISI 430 com e sem estabilização ao nióbio é, aproximadamente, linear, em condições similares ao processo de laminação a quente CASTRO (2005).

A oxidação seletiva e um leve incremento no aumento de massa numa liga podem ser atribuídos à cinética de formação de óxidos e à atividade do oxigênio no local. Isso afeta o comportamento ideal, alternando-o de parabólica para difusão pura. Esse efeito é maior durante as fases iniciais de formação dos óxidos, AUINGER *et al.*, (2014).

A formação da película de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  envolve a oxidação seletiva do cromo na superfície do metal, resultando no esgotamento do cromo na interface metal/óxido, GIOISA (2003), conhecida como camada descromizada. O pico na concentração de cromo na camada de óxido situa-se na região próxima a interface com o metal base em função da oxidação seletiva, CASTRO (2005). A formação da camada de óxido rico em cromo conduz ao aparecimento de uma área descromizada no metal base, ISSARTEL (2012).

O  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  cresce a uma taxa lenta, uma vez que a difusão do cátion através desse óxido é a controladora do crescimento, CASTRO (2005). Sempre o mecanismo mais lento será o controlador da velocidade de crescimento, SHEWMON (1989).

Para curtos períodos de oxidação, a sílica não é formada e não foi observada a formação de uma camada contínua de silicatos no metal base, ISSARTEL (2012).

A camada de óxidos do aço inox ferrítico AISI 441 duplamente estabilizado exibiu óxidos tipo “n”. Da mesma forma que há a certeza que a hematita é um tipo “n”, há, também, dúvidas se o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  é do mesmo tipo ao longo da espessura da camada. Na modelagem termodinâmica o óxido de cromo se comporta como tipo “n” na camada mais interna, onde há reações interfaciais com o metal base, e tipo “p” na interface com o ambiente. Isso nem sempre é comprovado em testes em laboratório, SRISRUAL *et al.* (2009).

A constante parabólica  $k_p$  segue a uma lei de Arrhenius ( $k_p = k^0 \cdot e^{-Q/RT}$ ) e permite uma comparação simples e rápida da taxa de oxidação para diferentes óxidos. Q é energia de ativação, R é a constante dos gases e T a temperatura absoluta. Quanto mais baixo o valor de  $k_p$ , mais protetivo é o óxido e mais difícil a sua remoção, CASTRO (2005).  $K^0$  é uma constante de oxidação que depende de cada material, MANTEL (2000).

Em condições similares ao processo de laminação a quente, para o aço inox ferrítico AISI 430 estabilizado ao nióbio (430Nb), o valor de  $K^0$  foi  $3,91\text{mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$  e o valor de  $Q$  foi de  $120\text{kJ/mol}$ . Já o aço inox ferrítico AISI 430 não estabilizado apresentou  $Q$  igual a  $111\text{kJ/mol}$ . A cinética tende à parabólica com o aumento do tempo e, principalmente, em temperaturas abaixo de  $1000^\circ\text{C}$ , CASTRO (2005).

A cinética de oxidação do aço inox ferrítico 439 biestabilizado (Nb e Ti) é parabólico considerando tempo de ensaio de 50h e intervalo de temperatura de  $850^\circ\text{C}$  a  $950^\circ\text{C}$ . Nessas condições o valor de  $Q$  foi de  $237\text{kJ/mol}$ , SABIONI *et al.* (2003), muito próximo à referência para o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , CASTRO (2005).

Quanto mais alto o valor de  $Q$  mais protetivo é o óxido e mais difícil a sua remoção, SABIONI *et al.* (2003); CASTRO (2005). Logo, a camada de óxido do aço inox ferrítico 439 tende a ser mais protetiva e mais difícil de ser removida que a camada do aço 430Nb, mesmo considerando as diferenças nas condições de ensaios em artigos estudados.

O aço 439 apresenta uma resistência à oxidação significativa, que se deve ao fato que, em qualquer temperatura e atmosfera, a cinética de oxidação foi parabólica, onde o desenvolvimento da camada é controlado pela difusão, HUNTZ *et al.* (2007).

A taxa de oxidação reduz significativamente com o aumento do conteúdo de cromo e com a redução na temperatura, CASTRO (2005).

Estudos referente a camada de óxidos formada no aço Fe-15Cr-Mn-Ti-Nb, a  $1060^\circ\text{C}$ , mostraram que, após 30s, essa camada é composta por solução sólida  $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$  e espinélio  $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$  na parte externa da camada. Também foram observados os precipitados  $\text{TiO}_2$  e  $\text{NbO}$  sob a interface metal / óxido. Com o aumento do tempo de oxidação, os agregados de  $(\text{Ti,Nb})\text{O}_2$  cresceram na superfície da camada de óxido (60s) e foi observada uma camada contínua de espinélio (150s). A presença de óxidos  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{NbO}$  e de  $(\text{Ti,Nb})\text{O}_2$  não foi observada após a oxidação do aço num período mais longo (300 s) e em temperaturas mais baixas ( $650^\circ\text{C}$  e  $850^\circ\text{C}$ ) em atmosferas seca e contendo vapor d'água, GONZALES *et al.* (2008); ISSARTEL (2012).

Outros estudos citam que a camada de óxidos formada no aço inoxidável ferrítico é composta, basicamente, de óxidos de ferro e cromo  $((\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3)$ . Na parte externa,

predominam os óxidos de ferro e um espinélio de manganês-cromo ( $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$ ), enquanto que na parte interna, que é a região de interface entre o metal e a camada de óxido, predominam óxidos ricos em cromo, além de óxidos de silício ( $SiO_2$ ) e titânio, CASTRO (2005); HUNTZ *et. al.* (2007); HORITA *et. al.* (2008); SEO (2012).

### 3.6.5 Efeito da Temperatura na Interface Metal Base e Camada de Óxido

A temperatura tem relação direta com a concentração de cromo na camada de óxido no aço inox ferrítico AISI 430. O cromo forma óxidos protetivos e que são mais difíceis de serem removidos na decapagem. Nesses aços, com e sem estabilização ao nióbio, a intensidade média do cromo nas camadas de óxidos tem relação com a temperatura: quanto maior a temperatura maior a intensidade média do cromo. Já a intensidade máxima desse elemento na camada de óxido tem relação, também, com o teor de nióbio dos aços, CASTRO (2005).

Quando um número igual de lacunas de cátion e ânion é formado para manter a neutralidade de carga, o cenário resulta no defeito chamado “*Schottky*”. Trata-se de um defeito duplo (lacuna de ânion,  $N_{va}$ , e de cátion,  $N_{vc}$ ) em um sólido iônico (camada de óxido) que forma uma dilacuna. Quando se aumenta a temperatura, aumenta a concentração de dilacunas, SHEWMON (1989). O acréscimo de temperatura gera aumento na quantidade de vazios, e, conseqüentemente cresce a taxa de oxidação e favorece a formação de óxidos de baixo potencial de oxigênio na interface com o metal base, como o silício, o cromo e o titânio, entre outros, CASTRO (2005).

Quanto maior a temperatura, mais intenso são os golfos observados na superfície do metal base (sob a camada de óxido), CASTRO (2005). Golfos são frentes de oxidações heterogêneas.

Acima de 1000°C, o  $Cr_2O_3$  começa a vaporizar tornando crítico acima de 1200°C (JONES, 1996). Quando o óxido apresenta elevada pressão de vapor e se sublima rapidamente, a oxidação penetra de maneira contínua, como é o caso do  $MoO_3$ , do  $Cr_2O_3$  acima de 1250°C, CAHN (1996), e do  $CrO$ ,  $CrO_2$ ,  $CrO_3$ ,  $Cr_3O_8$ ,  $Cr_2O_5$ ,  $Cr_5O_{12}$ ,  $Cr_3O_4$  e  $CrO_2(OH)$  em torno de 1200°C, MANTEL (2000). A 1260°C, independente da atmosfera, foi observada que a camada de óxido estilhaça. Nesses casos, a oxidação

penetra mais facilmente no metal numa taxa linear de crescimento, CAHN (1996) e CASTRO (2005).

A oxidação a quente do aço inox ferrítico 441 duplamente estabilizado (Nb e Ti) e contendo 18,3% de cromo apresenta diferentes estágios nas 2h iniciais em temperaturas de 600°C a 950°C. Primeiramente ocorre uma reação química não seletiva na superfície do aço, de cinética linear e muito rápida. No estágio seguinte, de menor velocidade, é formada uma fina camada de óxido de cromo através de reação com o oxigênio do ambiente, CHEN *et al.* (2014).

Há diferentes mecanismos no segundo estágio em função da temperatura. De 600°C a 800°C a cinética é parabólica, o mecanismo é a difusão e houve um incremento na oxidação com o aumento da temperatura. De 800°C a 950°C a cinética de oxidação é linear e o mecanismo é a reação química de interface. Nos primeiros 90s a 800°C, são formados apenas óxidos de ferro e cromo numa relação atômica 4:1. Picos de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  são mais fracos no primeiro do que no segundo estágio. O aumento do tempo e da temperatura até 900°C gera um grande incremento na formação de óxido de cromo, que protege a superfície do aço inox. A formação de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  é acompanhada pelo  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  (espinélio). De 900°C a 950°C, devido aumento na espessura da camada de óxido, trincas nessa camada foram identificadas com perda de proteção na superfície do aço inox, CHEN *et al.* (2014).

Quanto maior o tempo de exposição em temperatura superior a 1000°C, maior é o efeito na microrrugosidade superficial devido ao incremento no coeficiente de difusão do cromo no ferro. Reduzir a temperatura na laminação a quente e no recozimento tende a facilitar a remoção da camada de óxido tanto na descarepação como na decapagem, CASTRO (2005).

### **3.6.6 Efeito de Contaminantes**

Em atmosfera de forno, devido à presença de hidrocarbonetos, pode haver significativa presença de carbono. Assim, por se tratar de atmosfera pouco oxidante, a camada protetora pode não se formar e o carbono reage com o metal para formar carbonetos de cromo, que oxidarão internamente, MANTEL (2000); CASTRO (2005).

Há a presença de vapor d'água, monóxido e dióxido de carbono, além de resíduos contendo enxofre e carbono, em ciclos térmicos industriais, sendo que todos influenciam a oxidação e a resistência do material. Espécies contendo enxofre e carbono podem penetrar na camada de óxidos através de poros e outras imperfeições, e reduzir a resistência a oxidação no local. O vapor e os contaminantes estabelecem novo equilíbrio vários elementos de liga no metal e vários tipos de óxidos, tornando o ambiente mais agressivo. É prudente incluir o vapor d'água em testes de engenharia. O aço inox austenítico é mais susceptível a “carbonização” localizada na superfície que o inox ferrítico. Porém podem ser formados óxidos não protetivos na superfície e com ataque localizado nos contornos de grão, JONES (1996). Compreende-se como potencial geração de heterogeneidades (manchas na superfície, por exemplo), inclusive em aços inoxidáveis ferríticos não estabilizado caso seja atingido o “loop” da austenita.

A formação e o crescimento da camada de óxido são fortemente dependentes do ambiente (quanto à presença ou não de vapor d'água), tempo (5 a 60 minutos) e temperatura de oxidação (650°C a 850°C), em aço inoxidável ferrítico AISI 441 duplamente estabilizado (Nb e Ti) contendo 17,8% de cromo. Em todos os casos, a fase inicial de oxidação em temperatura menor (650°C) indica maior relação entre os óxidos  $Fe_2O_3/Cr_2O_3$  e  $(Fe, Cr)_2O_3/Cr_2O_3$  em comparação com ensaios em temperatura mais elevada (850°C). Adicionalmente, o incremento no tempo de oxidação resultou em maior cromo na camada de óxido e menor fração de hematita. A presença de vapor d'água na atmosfera altera a cinética, isso é, torna o processo de oxidação mais rápido que no ar seco, SRISRUAL *et al.* (2009).

### **3.6.7 Efeito do Nióbio, do Titânio e o do Silício na Camada de Óxidos**

Exceto o Nb, presente na camada de óxido como partículas de carbonitretos, os demais metais avaliados (Fe, Cr, Mn e Si) reagem com o oxigênio adsorvido, CASTRO (2005). O aumento no teor de nióbio no aço inox aumenta a formação do  $Cr_2O_3$  na interface entre o metal e a camada de óxidos. Esse aumento é devido à formação de  $(Nb, Cr)O_2$  que age como uma barreira na difusão de íons de ferro. O nióbio também reduz a taxa de oxidação nos contornos de grão, RAMANATHAN *et al.* (1995); JONES (1996); CASTRO (2005).

Vários autores têm atribuído ao nióbio o efeito benéfico sobre a resistência dos aços inoxidáveis ferríticos à oxidação a quente, devido à estabilização da estrutura ferrítica. Quando o teor de nióbio é insuficiente para estabilizar o aço, uma fração de austenita é formada em altas temperaturas. Isso provoca uma diminuição do coeficiente de difusão de cromo e um aumento no coeficiente de expansão térmica da austenita em comparação a ferrita. Assim, fissuras na interface metal / óxido podem ocorrer, o que aumenta a taxa de oxidação, CASTRO (2005); ISSARTEL *et al.* (2012).

O nióbio não tem qualquer influência sobre a oxidação a 950°C, sob ar, no aço inoxidável ferrítico Fe-17Cr-Nb. A presença de nióbio no aço não afeta as taxas de oxidação ou a composição da camada de óxido, ISSARTEL *et al.* (2012). O nióbio é detectado nas saliências (golfos) na superfície dos aços inoxidáveis ferríticos com adição desse elemento, porém não participa no mecanismo de formação desse defeito, CASTRO (2005) e ISSARTEL (2012).

O titânio pode melhorar a resistência à oxidação dos aços ferríticos através da estabilização da estrutura ferrítica, o que é amplamente apresentado na literatura.

A adição de titânio em aço inoxidável ferrítico aumenta a velocidade de oxidação, CASTRO (2005) e ISSARTEL *et al.* (2012). Na composição da camada de óxido, a presença do titânio no aço causa a formação de  $TiO_2$ , que, com a precipitação intergranular, gera uma ancoragem mecânica da camada de óxido no metal base, ISSARTEL (2012).

A adição de titânio no aço inox ferrítico induz a geração de defeitos iônicos na camada de óxido e modifica a cinética de crescimento de  $Cr_2O_3$  e  $MnCr_2O_4$ , mas de maneira diferente dependendo da quantidade desse elemento. O teor de titânio de 0,05% a 0,07%, em peso, foi eficaz na redução da velocidade de oxidação. A adição de 1% em peso de titânio promoveu o crescimento rápido de  $Cr_2O_3$  devido ao excesso de defeito iônico. Contudo, a formação da camada  $MnCr_2O_4$  mais externa foi acelerada por segregação de Ti perto da interface entre o metal base e a camada de óxidos, reduzindo a evaporação de Cr, SEO (2012).

Quanto ao silício, que forma óxido em baixo potencial de oxigênio, há formação de pico na região da oxidação seletiva. O silício forma óxido em menor potencial de

oxigênio do que o cromo, CASTRO (2005). Esse elemento ajuda no desenvolvimento de uma película rica em cromo aumentando a proteção ao metal base, GIOSA (2003) e dificultando a remoção na decapagem, CASTRO (2005).

Na laminação a quente, o perfil de concentração do silício na carepa é decrescente entre a superfície e a região de interface com o metal. Esse perfil é mais acentuado para o caso do esboço em função da ativação térmica. Há também uma maior concentração na região da oxidação seletiva, inclusive observado em casos de menor temperatura. O manganês necessita de tempo para difundir e formar os picos de concentração na interface da camada de óxidos com o metal base, CASTRO (2005).

Após a formação de uma camada contínua de óxido de cromo, o silício em solução sólida no metal precipita na interface metal / óxido sob a forma de sílica amorfa. Esses precipitados crescem lateralmente ao longo da interface até atingir uma camada contínua de sílica. Agem como uma barreira de difusão, o que melhora a resistência a oxidação em alta temperatura. O teor de silício necessário para formar uma camada protetora contínua de sílica diminui à medida que o teor de cromo aumenta, ISSARTEL (2012).

### **3.6.8 Formação de Golfos e de Saliências na Superfície do Aço Inox Ferrítico**

Os diferentes mecanismos podem ser atribuídos à variação na composição dos óxidos e na topografia da superfície, além do aumento na espessura da camada de óxidos com incremento de tensões que provocam trincas. Como resultado há uma degradação da superfície do metal base, CHEN *et al.* (2014).

Nos processos de laminação a quente e recozimento em caixa, a microrrugosidade da superfície aumentou após a remoção com  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{NaOH}$  da camada de óxidos. O incremento é devido à heterogeneidade das frentes de oxidação tais como formação de golfos e oxidação interna, CASTRO (2005).

As cavidades nos contornos de grãos são formadas devido ao incremento de lacunas na camada de óxidos e o efeito “*Kirkendall*” de autodifusão de diferentes íons, durante a oxidação do aço inox 441 na temperatura de 900°C a 950°C. Nessa situação, ocorre uma migração de cromo, manganês e silício, fato que reduz a resistência no metal

base, que é acompanhado pela forte formação de hematita na camada mais externa, CHEN *et al.* (2014).

Para tempos de recozimento curtos, em temperatura alta, em atmosferas contendo  $O_2/H_2O$  e  $CO_2/N_2$ , saliências são formadas na interface metal base e camada de óxido. Essas saliências na superfície do metal base são observadas no aço inoxidável ferrítico 441 duplamente estabilizado (Nb e Ti) e no inox 439 estabilizado somente ao titânio, como mostradas na Figura 3.7, ISSARTEL *et al.* (2012).

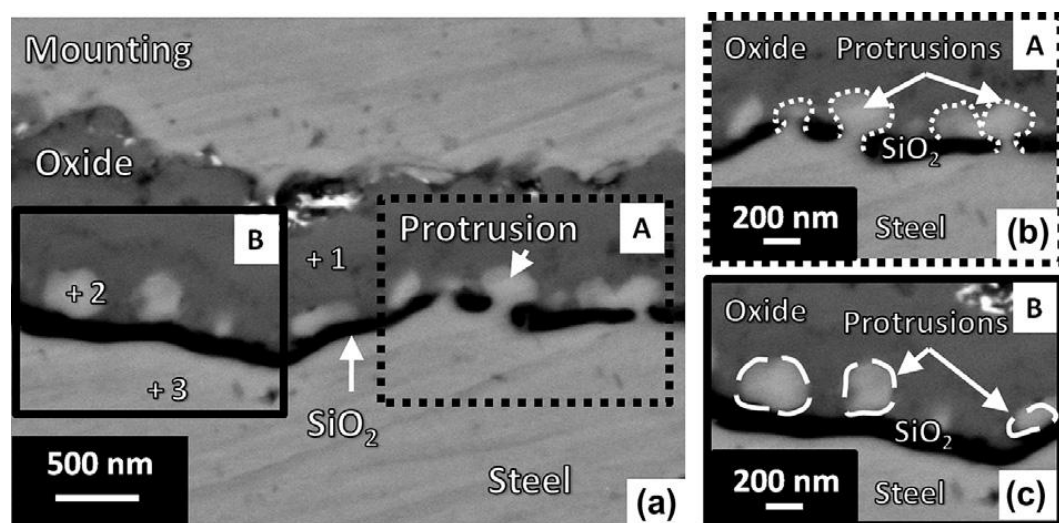


Figura 3-7: Fotomicrografias mostrando saliências no metal base devido a oxidação do aço inox ferrítico 441 biestabilizado e oxidados a 1060°C durante 60s, ISSARTEL *et al.* (2012).

A presença de saliências faz que seja possível aumentar a superfície de contato entre o metal e o óxido, e facilita, assim, a perda de cromo no metal (camada descromizada), ISSARTEL (2012).

Estudos em aços inoxidáveis austeníticos comerciais mostraram o aumento no conteúdo de silício no aço e a sua relação com uma maior camada descromizada no metal durante a oxidação, MATSUHASHI (2004).

Golfos e frentes de oxidação heterogêneas são observados na camada de óxidos de aços inoxidáveis ferríticos AISI 430 com e sem estabilização ao nióbio, em amostras obtidas após a laminação a quente de desbaste e em testes em laboratório em condições similares a esse processo, como mostrado na Figura 3.8, CASTRO (2005).

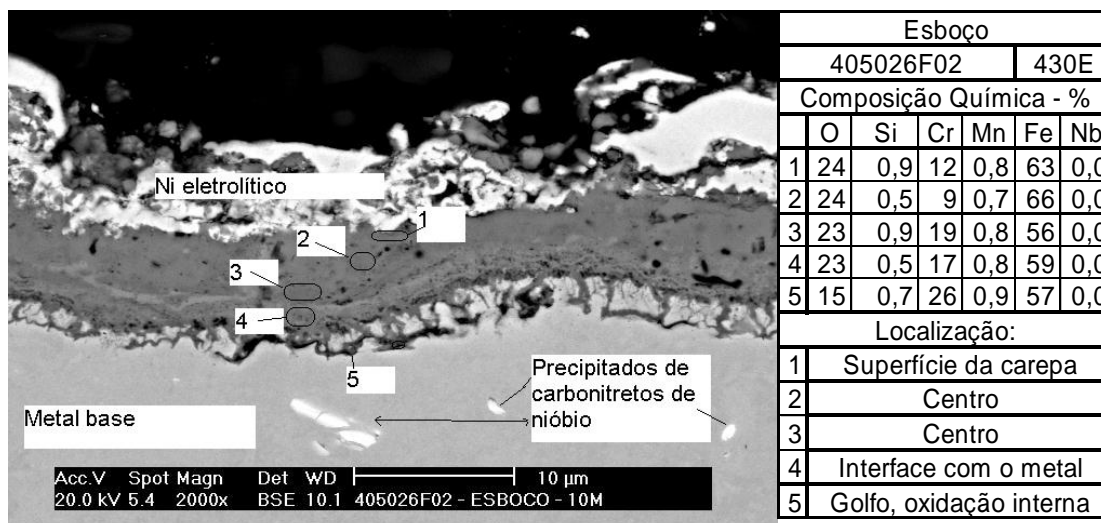


Figura 3-8: Camada de óxido após a laminação a quente de desbaste do aço inox ferrítico 430Nb, com foco nos golfos e frentes de oxidação heterogênea na região 5, onde o teor de cromo observado foi de 26%, CASTRO (2005).

O crescimento heterogêneo da camada de óxidos determina a morfologia das saliências. Quando o aço inox ferrítico 441 duplamente estabilizado é oxidado a 1000°C por 45s, o crescimento da camada de cromo e as propriedades dela não permitem a formação de saliências, já o aço inox ferrítico 439 estabilizado somente ao titânio e oxidado nas mesmas condições, apresenta as saliências. A camada de óxido de cromo é mais espessa no aço inox ferrítico 439. Assim, pode-se supor que a presença de titânio em maior quantidade (0,41% Ti) no aço inox 439 monoestabilizado em comparação ao inox 441 biestabilizado (0,16% Ti) torna o processo de oxidação mais intenso, ISSARTEL *et al.* (2012).

A presença de 0,5% de silício em aços inoxidáveis ferríticos 439 estabilizado ao titânio e 441 duplamente estabilizado tem relação com o mecanismo de formação das saliências. O óxido de silício está presente na interface com o metal. Um mecanismo foi proposto, conforme a Figura 3.9, para explicar a formação das saliências, ISSARTEL *et al.* (2012).

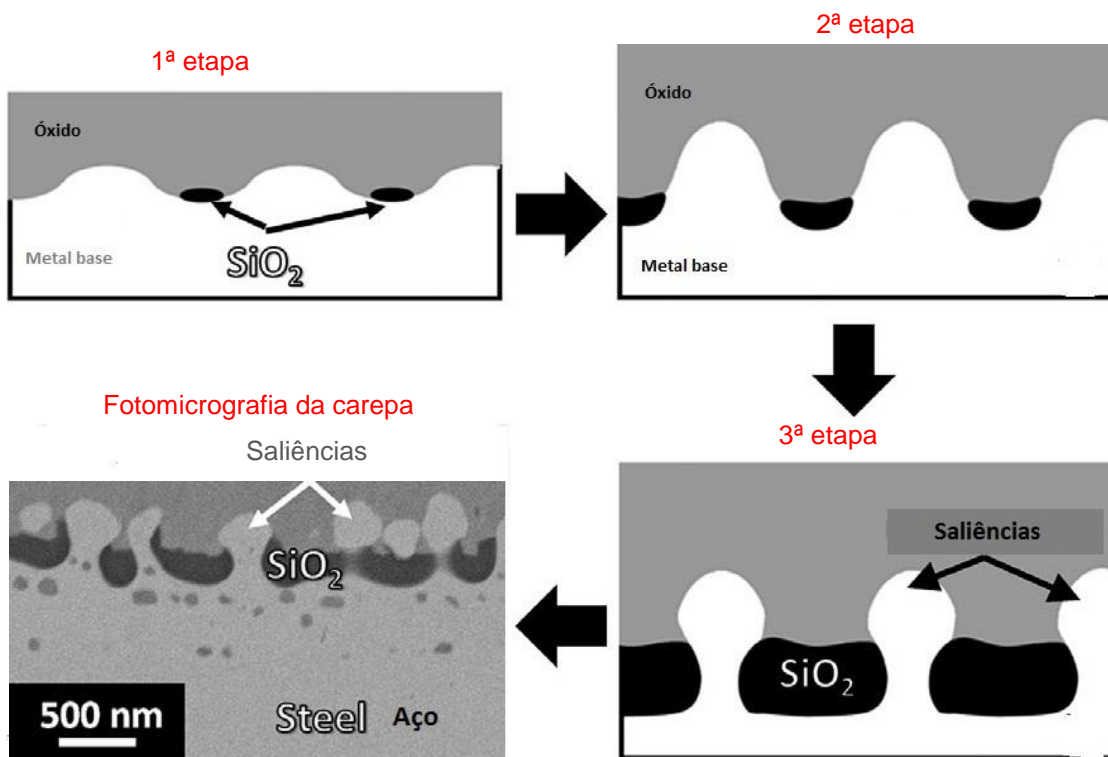


Figura 3-9: Desenho ilustrativo do mecanismo composto de três etapas de formação de saliências numa camada de óxido na superfície de aço inoxidável ferrítico 441, ISSARTEL et al. (2012).

Esse mecanismo é baseado na difusão, concentração de oxigênio no local e diferenças entre as propriedades do metal e do óxido. Porém, não houve comprovação da relação direta entre as saliências formadas e a deterioração da superfície nos aços inoxidáveis ferríticos estudados. No entanto, determinou-se que a temperatura de recozimento tem uma influência sobre a deterioração da superfície e na formação de saliências. Foi observada que a deterioração vem da camada descromizada, enquanto que a formação de saliências vem da precipitação de sílica, ISSARTEL (2012).

Num cenário possível, o metal endurecido é recristalizado em alta temperatura, por 45 segundos, numa atmosfera oxidante. Inicialmente é formada uma camada de óxido de rica em ferro, cuja frente de oxidação na interface metal e óxido é ondulada. A camada de óxido é em compressão e o conduto de metal. A combinação das propriedades mecânicas do metal e do óxido provoca o aparecimento de um gradiente de pressão hidrostática na camada de óxido. Esse gradiente de pressão promove a difusão de oxigênio para o fundo da ondulação e permite a formação de sílica nesse local. O aumento do tempo de oxidação é refletido no crescimento lateral da sílica e uma

alteração da composição da camada de óxido, com enriquecimento em cromo, ISSARTEL (2012).

### **3.7 Processo de Fabricação do Aço Inoxidável Ferrítico**

Serão apresentadas, brevemente, as principais etapas da produção de aços inoxidáveis ferríticos, com ênfase em algumas características críticas para a formação da superfície final do aço inox 439 na linha industrial da Aperam South America.

#### **3.7.1 Elaboração e Solidificação**

Os processos iniciais são de redução (fabricação do ferro gusa) e de aciaria (elaboração e solidificação dos aços). Placas de aço inox 439 na espessura de 200mm, na largura de 1000mm a 1550mm, no comprimento máximo de 13m, são obtidas no lingotamento contínuo. As superfícies de algumas placas são esmerilhadas com o objetivo de retirar resíduos, marcas e outras imperfeições visíveis.

A adição de titânio em aço inoxidável provoca o entupimento no aço líquido no lingotamento e a formação de aglomerados. Como o silício em torno de 0,76% nos aços estudados, o conteúdo de titânio para atender aos requisitos de produção é de 0,10% a 0,20% em peso, sendo 0,13% o valor mais adequado, KANG (2016). A relação Si/Ti ideal é maior ou igual a 4, de modo que é operacionalmente possível produzir com essa relação mínima de 3,5 nos aços inoxidáveis ferríticos estabilizados pela adição de titânio, para evitar a obstrução da válvula submersa. Quanto maior o teor de silício no aço líquido, menor o teor de oxigênio, o que evita a formação de  $TiO_2$  e a obstrução da válvula submersa, SILVA (2009).

A relação Si/Ti observada nos aços inox 439 e 441 foi sempre acima de 3, o que tornou possível lingotar as placas.

Essa relação não é uma característica crítica no processo de fabricação de aço inox 430Nb. Esse aço não tem adição de titânio, sendo assim, pode-se ter menor conteúdo de silício.

Ainda no lingotamento contínuo, uma grande quantidade de grãos de pequena dimensão são gerados a partir de núcleos pré-existentes de (C,N)(Nb,Ti), incrementando a fração de grãos equiaxiais BRAMFITT (1987); KANG *et. al.* (2016).

### **3.7.2 Laminação a Quente**

As placas de aços inoxidáveis ferríticos 439 e 441 são reaquecidas em temperaturas em torno de 1200°C, enquanto que as placas de aço 430Nb são reaquecidas em temperatura significativamente menor.

Todas as placas reaquecidas são laminadas a quente, obtendo bobinas de espessuras nominais 3mm, 4mm e 5mm, entre outras.

Sabe-se que, durante a laminação a quente, há um intenso cisalhamento próximo à superfície e um cisalhamento baixo ou nulo no centro da espessura. O efeito da redução na temperatura da superfície, devido ao contato com os cilindros de trabalho refrigerados, entre outros, é muito significativo. Conseqüentemente, grãos recristalizados são observados na superfície e grãos recuperados podem ser observados no centro da espessura. Assim, na superfície a textura predominante é de cisalhamento simples e no centro da espessura predomina textura de compressão plana.

### **3.7.3 Laminação a Frio**

As bobinas laminadas a quente de aço inox 430Nb são recozidas e decapadas. Já as bobinas de inox 439 e 441 são somente decapadas. Os ácidos nítrico e fluorídrico são utilizados na última fase de decapagem.

As bobinas são laminadas a frio em taxas de redução de espessura acima de 0,7 e com cilindros de rugosidades variadas, de modo a provocar um endurecimento (encruamento) nos aços.

Em seguida, as bobinas são novamente recozidas (amaciadas - recristalizadas), sendo que esse processo, que ocorre em altas temperaturas (850 a 1050°C nos aços 430Nb, 439 e 441) e numa atmosfera oxidante, é utilizado para restaurar as

propriedades mecânicas dos aços. Durante o recozimento, uma fina camada de óxido é formada, sendo removida na etapa seguinte de decapagem. Os ácidos nítrico e fluorídrico também são utilizados na última fase de decapagem

### 3.7.4 Decapagem Eletrolítica e Química

A remoção dos óxidos é realizada por ataque direto numa ação química ou eletroquímica, e por um ataque no metal de base, onde o "insolúvel" é removido. Para a obtenção de uma superfície decapada nos aços inoxidáveis é necessária uma sequência que envolve dois processos que são a decapagem eletrolítica e a decapagem química em ambientes diferentes, COVINO (1987, 1995); MORTOIA (2007). O foco é a decapagem de bobinas laminadas a frio e recozidas.

Os processos de decapagem devem remover as camadas de óxidos e a camada descromizada (cujo teor em cromo é menor que 11% em peso). Caso isso não ocorra, não haverá cromo suficiente para a formação da camada passiva na superfície do aço inoxidável.

Inicialmente ocorre a decapagem eletrolítica, que remove parte do óxido e facilita o acesso dos ácidos mistos ( $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ ) na zona empobrecida de cromo, COVINO (1995). Ocorre em meio aquoso, através da aplicação de uma diferença de potencial entre os eletrodos mergulhados em um eletrólito ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Há duas barreiras, que são a formação de hidrogênio e oxigênio, conforme o desenho ilustrativo na Figura 3.10.

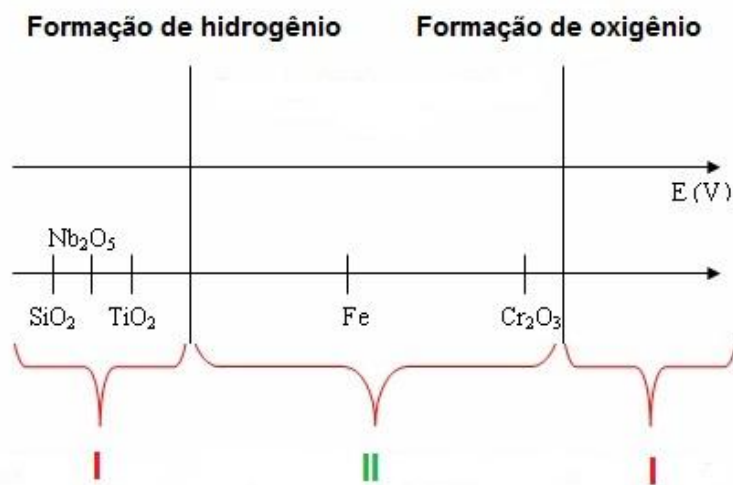
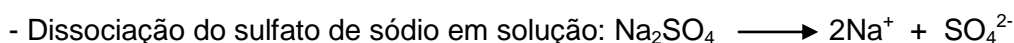


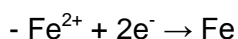
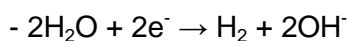
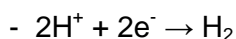
Figura 3-10: Representação do domínio de atividade da água.

Nas regiões "I" não é possível remover os óxidos por eletrólise aquosa, enquanto que na região II é possível remove-los. Sendo assim, por eletrólise aquosa não é possível remover todos os óxidos, a exemplo dos óxidos de Ti, Nb e Si, MORTOIA (2007).

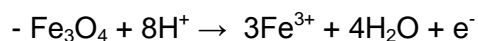
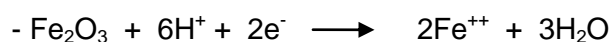
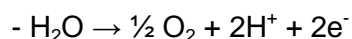
Compreende-se que o processo eletrolítico promove a dissolução e o desprendimento dos óxidos da superfície. No ciclo anódico (catodo) há a dissolução da carepa. No ciclo catódico (anodo) há o desprendimento da carepa. As principais reações são as seguintes, COVINO (1987, 1995); GENTIL (2007); APERAM (2016):



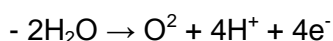
- Eletrodo (catodo), que corresponde ao ciclo anódico:



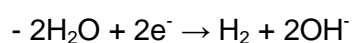
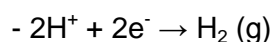
- Superfície do aço inox ferrítico (anodo):



- Eletrodo (anodo), que corresponde ao ciclo catódico:

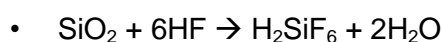
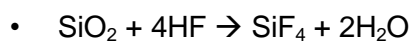


- Superfície do aço inox ferrítico (catodo):



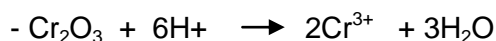
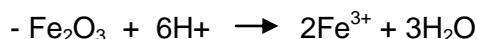
- A formação do  $\text{H}_2$  promove o desprendimento do óxido da superfície do aço.

O segundo processo é a decapagem ácida, sendo apenas de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) ou misto de ácidos nítrico e fluorídrico ( $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ ). O  $\text{HNO}_3$  é um agente oxidante. O  $\text{HF}$  é um forte agente complexante e é essencial para a remoção dos óxidos de silício, sendo, COVINO (1987, 1995); MORTOIA (2007):



A decapagem ácida promove a dissolução dos óxidos pela ação do HF, além da dissolução da camada descromizada e passivação da superfície pela ação do HNO<sub>3</sub>. As principais reações são as seguintes, COVINO (1987, 1995); GENTIL (2007); APERAM (2016):

- Dissociação dos óxidos pela ação do HF:



### 3.8 Estrutura e Textura

#### 3.8.1 A Estrutura Deformada

As características microestruturais dos materiais desempenham um papel fundamental na determinação das propriedades. A deformação plástica de um agregado policristalino envolve a acomodação e o rearranjo dos defeitos cristalinos introduzidos (deslocações e lacunas). A deformação plástica pode ser analisada tanto na escala macroscópica como na microscópica. Os modelos macroscópicos tentam explicar a deformação contínua dos grãos, levando em consideração as restrições impostas pelos grãos vizinhos e o número de sistemas de deslizamento independentes necessários para a compatibilidade da deformação. Do ponto de vista microscópico, a subdivisão do grão continua com a formação de subestruturas de deslocações para acomodar a diferença de orientação crescente entre as regiões deformadas. Vários fatores podem influenciar a microestrutura do estado deformado num policristal: estrutura cristalina, o modo e a taxa de deformação, a temperatura, a deformação verdadeira, a composição química e a energia de falha de empilhamento – EFE. A distribuição e a quantidade de deslocações presentes no estado deformado são bastante dependentes da sua mobilidade, que é proporcional ao valor da EFE, HUMPHREYS e HATHERLY (2004); SIQUEIRA (2010).

O primeiro modelo para explicar macroscopicamente a acomodação da deformação num metal policristalino foi proposto por Sachs em 1928. O modelo sugeria que cada grão no policristal se deformava como um monocristal, ignorando as restrições impostas pelos grãos vizinhos. No entanto, esse comportamento levaria à

desagregação na região dos contornos de grão, de modo que a deformação contínua não seria mantida. Esse equívoco foi corrigido pelo modelo proposto por Taylor em 1938, o qual sugeria que todos os grãos no policristal se deformavam homogeneamente, mediante a ativação simultânea de pelo menos cinco sistemas de deslizamentos independentes. O ponto crítico dessa análise é satisfazer a continuidade entre os grãos e, assim, a compatibilidade da deformação. Esse modelo explicava bem a acomodação da deformação de Taylor, denominado *Relaxed Constraints Model*, TAYLOR (1938); KOCKS and CANOVA (1981); HOUTE (1987). Levou-se em consideração que nas regiões próximas aos contornos de grão era possível que um número maior de sistemas de deslizamentos fosse ativado para acomodar a deformação, enquanto que mais próximo ao centro do grão um número menor já fosse suficiente. Portanto, a continuidade da deformação poderia ser mantida com um número menor do que cinco sistemas de deslizamento, HUMPHREYS e HATHERLY (2004); SIQUEIRA (2010).

Taylor mostrou que o valor médio da tensão de escoamento para uma distribuição uniforme de orientações é:  $\sigma_0 = 3,06 \tau_c$  onde  $\tau_c$  é a tensão cisalhante crítica. O trabalho máximo determina o Fator de Taylor. Essa teoria é um limite superior para o escoamento. O Fator de Taylor é função da orientação do cristal. As rotações da rede cristalina de cada grão podem ser calculadas a partir dos cisalhamentos ativados pela imposição do tensor deformação sobre o grão. A nova textura, após cada passe da deformação, é a coleção das novas orientações calculadas para os grãos. Então, o fator de Taylor é uma medida da quantidade total de deslizamento em todos os sistemas que operam sob um estado de tensão externa. Dessa forma, está relacionado com o grau de endurecimento de um grão com uma orientação cristalográfica. Assim, os mapas do fator de Taylor pode revelar a distribuição da energia armazenada na microestrutura deformada. Esses mapas podem ser calculados via EBSD sob a hipótese de deslizamento na direção  $\langle 111 \rangle$  e nos planos  $\{110\}$ ,  $\{112\}$  e  $\{123\}$ , num estado plano de deformação típica de laminação. Os resultados do fator de Taylor estão contidos entre 2,2 e 4,2, obtidos para as orientações em  $\varphi_2 = 45^\circ$ , VIANA (2001); LEE *et al.* (2015).

A literatura reporta que os metais com microestrutura formada por grãos grosseiros deformam-se plasticamente de forma heterogênea dentro do mesmo grão. Desta forma, diferentes sistemas de deslizamento podem ser ativados em distintas regiões

do grão. Portanto, para que a compatibilidade da deformação seja mantida num policristal formado por grãos grosseiros é necessário que ocorram significativas rotações naqueles grãos com orientações menos favoráveis ao carregamento. Do ponto de vista macroscópico, os grãos grosseiros podem se fragmentar em diferentes orientações, dando origem às heterogeneidades de deformação tais como as bandas de transição, de deformação e de cisalhamento HUMPHREYS e HATHERLY (2004); SIQUEIRA (2010).

As bandas de deformação são regiões vizinhas do mesmo grão que sofreram rotações distintas devido à ativação de mais de um conjunto de sistemas de deslizamento em diferentes regiões do grão. Existem dois mecanismos que explicam a formação das bandas de deformação. O primeiro mecanismo leva em consideração que a deformação imposta pode ser acomodada por mais de um conjunto de sistemas de deslizamento dentro do grão, o que leva a rotações em diferentes direções. No segundo mecanismo, diferentes regiões do mesmo grão experimentam diferentes deformações, desde que a energia necessária para formar a banda de deformação seja menor do que a necessária para a ocorrência de deformação homogênea. Com a rotação dos grãos, interfaces entre as bandas de deformação são criadas. Estas regiões de fronteira são delimitadas por contornos bidimensionais formados por células de deslocações bastante estreitas e alongadas conhecidas como bandas de transição. Estas bandas têm o propósito de acomodar gradualmente a diferença de orientação entre as bandas de deformação, HUMPHREYS e HATHERLY (2004).

Normalmente as bandas de deformação ocorrem em grãos grosseiros e são delimitadas pelas bandas de transição. Sua origem pode ser relacionada à ativação de mais de um sistema de escorregamento ou devido a deformações distintas em diferentes regiões no interior de um mesmo grão. Essa hipótese é válida somente se a energia necessária para esse tipo de deformação for menor do que para a deformação homogênea, TANURE (2016).

Em um aço inoxidável ferrítico com cerca de 19% em peso de cromo laminado a frio, observou-se a formação de bandas de deformação alongadas em grãos com orientação (001)[100] (cubo). Para os grãos com a orientação (001)[110] (cubo rodado) não foi observada a presença de bandas na subestrutura, o que indica uma deformação mais homogênea nestes grãos. Os grãos com orientações entre cubo e

cubo girado, por exemplo, a orientação (001)[510], apresentaram finas bandas de deformação próximas ao contorno de grão e a ausência de bandeamento no centro. Estes resultados permitem concluir que a ocorrência, a morfologia e a distribuição das bandas dependem da orientação original do grão (efeitos de orientação), SANDIM (2003); SIQUEIRA (2010).

Compreende-se que as bandas de deformações são a fragmentação do grão. Pode existir uma relação do tamanho de grão e a deformação para a formação de bandas em metais CCC como no caso do inox ferrítico.

Geralmente, uma microestrutura mais fragmentada após a laminação a quente produz a melhor chapa laminada a frio. A adição de nióbio é mais eficaz do que a adição de titânio, para a fragmentação, quando o tempo de espera é mais elevado (intervalos entre os passes de laminação a quente no laminador reversível tipo “Steckel”), OLIVIERA (2003).

As bandas de cisalhamento são regiões na microestrutura que sofreram intensa atividade de deslizamento localizado durante a deformação plástica. Este bandeamento origina-se de uma instabilidade plástica que ocorre de forma independente da estrutura cristalina e orientação cristalográfica dos grãos. Nos metais laminados a frio, as bandas de cisalhamento estão dispostas à cerca de 35° com a direção de laminação (DL) e não se limitam a apenas um determinado grão, podendo atravessar vários grãos consecutivos. Este bandeamento ocorre mais favoravelmente em metais com grãos grosseiros altamente deformados, RAABE (1993); HUMPHREYS e HATHERLY (2004); SIQUEIRA (2010).

Os aços inoxidáveis ferríticos possuem estrutura CCC e elevados valores de EFE (cerca de 320mJ.m<sup>-2</sup>), como é amplamente citado na literatura, SIQUEIRA (2010). As deslocações que são geradas com a deformação se aniquilam parcialmente formando uma configuração de menor energia conhecida como célula. Essas são, então, arranjos de deslocações sob a forma de estrutura celular cujas paredes são compostas por complexos emaranhados de deslocações. Durante a recuperação, no interior das células, o número de deslocações diminui e o emaranhado presente nas paredes se torna mais organizado ou um contorno de baixo ângulo, transformando a célula em sub-grão, reduzindo a energia total associada aos defeitos cristalino, VIANA

(2001); HUMPHREYS e HATHERLY (2004); TANURE (2016). A diferença de orientação entre as células de deslocamentos é bastante pequena, SIQUEIRA (2010).

Algumas das principais componentes de textura presentes nos aços ferríticos são apresentadas na Tabela III.2.

Tabela III.2: Principais componentes de textura presentes em metais CCC, RAABE (1993); SIQUEIRA (2010).

$\{hkl\}\langle uvw \rangle$	Nome da componente	Sigla	Notação de Bunge ( $\Phi$ , $\varphi_1, \varphi_2$ )
$\{001\}\langle 100 \rangle$	Cubo	C	$(0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$ ou $(0^\circ, 45^\circ, 45^\circ)$
$\{001\}\langle 110 \rangle$	Cubo girado	H	$(0^\circ, 45^\circ, 0^\circ)$ ou $(0^\circ, 0^\circ, 45^\circ)$
$\{001\}\langle 210 \rangle$	-	CH	$(0^\circ, 26^\circ, 0^\circ)$
$\{011\}\langle 100 \rangle$	Goss	G	$(45^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$ ou $(90^\circ, 90^\circ, 45^\circ)$
$\{021\}\langle 100 \rangle$	-	CG	$(26^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$
$\{4\ 4\ 11\}\langle 11\ 11\ 8 \rangle$	Taylor	T	$(27^\circ, 90^\circ, 45^\circ)$

Os aços inoxidáveis ferríticos, após o lingotamento contínuo, apresentam uma fração da estrutura constituída de grãos colunares com rápido crescimento na direção  $\langle 001 \rangle$  paralela a direção normal ao plano da placa e uma fração de grãos equiaxiais formados na região coquilhada e na central, SIQUEIRA *et al.* (2008).

Dependendo das condições térmicas no lingotamento contínuo, não há formação de grãos colunares cuja direção cristalográfica  $\langle 100 \rangle$  esteja alinhada com a retirada de calor da placa ( $\langle 100 \rangle$  paralelo ao sentido normal DN), OLIVIERA (2003).

Sabe-se que as componentes cubo e cubo rodado acumulam pouca energia durante a deformação e tem a recristalização dificultada. A componente (100)[001] é típica de laminação mesmo não partindo do grão colunar da placa solidificada.

A deformação por laminação consiste de reduções na espessura e alongamento na direção de laminação. Regiões na superfície deformam principalmente por cisalhamento, devido à fricção entre o cilindro e a tira de aço durante a laminação a quente. Já as regiões centrais, no meio da espessura, são deformadas principalmente por estado plano de deformação, SANDIM (2003) e YAN *et al.* (2008). O modo de deformação semelhante à compressão plana é observado no centro em relação à espessura. As texturas de laminação a quente nos aços inox ferríticos exibem

principalmente as componentes  $\{001\}\langle 110\rangle$  (cubo rodado) e/ou  $\{-112\}\langle 110\rangle$ , as quais pertencem a fibra  $\alpha$ , exceto na região logo abaixo da superfície, onde orientações de cisalhamento  $\{110\}\langle 001\rangle$  (Goss) são as mais importantes, RAABE (1993), OLIVEIRA (2003), APERAM (2016). Um gradiente de textura muito forte é observado ao longo da espessura da bobina laminada a quente. A microestrutura também é heterogênea ao longo da espessura, mas muito menos do que a textura. Os grãos são normalmente alongados na direção de laminação, com exceção para a região perto da superfície, onde alguns grãos recristalizados misturar com grãos alongados, OLIVIERA (2003). O aumento na quantidade de deformação a frio é o principal fator para aumentar a quantidade de deslocamentos e a formação de uma microestrutura fina após a recristalização, COOPER *et al.* (2008). Uma maior taxa de redução a frio aumenta a intensidade da componente de  $\{112\}\langle -110\rangle$ . Já a menor taxa de deformação aumenta a componente  $\{001\}\langle 110\rangle$ , OLIVEIRA (2003). A intensidade da deformação a frio e suas texturas correspondentes têm uma grande influência sobre a textura do produto acabado após o recozimento.

Há relatos na literatura que a adição de nióbio e de titânio em alguns aços inoxidáveis ferríticos estabilizados (Fe-16,6%Cr-0,64%Nb e Fe-16,5%Cr-0,47%Ti), não alterou significativamente a textura de deformação, RAABE (1993); SIQUEIRA (2010).

A uniformidade na superfície é função da deformação a frio. A cinética de oxidação muda de parabólica para cúbica ou logarítmica quando a taxa de redução a frio é aumentada. Isso altera a superfície do inox ferrítico após um processo de oxidação, COOPER *et al.* (2008). Altera, também, a uniformidade superficial após o processo de decapagem das bobinas de aço inox ferrítico laminados a frio, MORTOIA (2008).

### 3.8.2 O Recozimento

A etapa de recozimento é composta pelo processo de recuperação, recristalização e crescimento dos grãos e a microestrutura desenvolvida após o processo é composta por novos grãos formados a partir da microestrutura do estado laminado, sendo geralmente os grãos equiaxiais, DOHERTY (1997). Outras componentes de textura presentes nos aços inoxidáveis ferríticos são apresentadas na Tabela III.3.

Tabela III.3: Fibras para os metais e ligas CCC, RAABE *et al.* (1993).

Fibra	Eixo da fibra	Componentes
$\alpha$	$\langle 011 \rangle \parallel DL$	$\{001\} \langle 110 \rangle, \{112\} \langle 110 \rangle, \{111\} \langle 110 \rangle$
$\gamma$	$\langle 111 \rangle \parallel DN$	$\{111\} \langle 110 \rangle, \{111\} \langle 112 \rangle$
$\eta$	$\langle 001 \rangle \parallel DL$	$\{001\} \langle 100 \rangle, \{011\} \langle 100 \rangle$
$\zeta$	$\langle 110 \rangle \parallel DN$	$\{110\} \langle 112 \rangle, \{110\} \langle 110 \rangle$
$\varepsilon$	$\langle 110 \rangle \parallel DT$	$\{001\} \langle 110 \rangle, \{112\} \langle 111 \rangle, \{4\ 4\ 11\} \langle 11\ 11\ 8 \rangle, \{111\} \langle 112 \rangle, \{11\ 11\ 8\} \langle 4\ 4\ 11 \rangle, \{011\} \langle 100 \rangle$

O recozimento causa a reconstituição e/ou recristalização do metal deformado. A evolução da microestrutura resultante pode ser acompanhada por uma mudança na textura cristalográfica, promovendo o desenvolvimento de grãos de orientações específicas. Para otimizar a capacidade de estampagem profunda, o ideal é a presença da fibra  $\gamma$  ( $\langle 111 \rangle$  paralelo a DN) como a textura após recozimento, OLIVEIRA (2003).

Como amplamente divulgado na literatura, a primeira etapa que ocorre no recozimento é a recuperação. Pode ocorrer durante a deformação plástica, sendo nesse caso chamada de recuperação dinâmica. Durante a recuperação, há o rearranjo de deslocações com a finalidade de diminuir a energia associada aos campos de deformação elástica produzida pelas deslocações existentes e por aquelas criadas durante a deformação a frio. Esse rearranjo ocorre através dos processos de aniquilação de deslocações e a poligonização (com os mecanismos de escorregamento e escalada). A recuperação exige a escalada (movimento de lacunas, autodifusão). É responsável pela recuperação parcial das propriedades alteradas na deformação. Quanto maior a deformação, mais prontamente o metal recupera.

Há, sempre, uma competição entre a recuperação e a recristalização. Dependendo da temperatura, a recristalização poderá ocorrer antes que aconteça a significativa recuperação.

A recristalização é definida como uma reação no estado sólido que leva à diminuição da quantidade de defeitos cristalinos por meio da migração de contornos de alto

ângulo, levando ao surgimento de uma nova estrutura de grãos a partir do material deformado (DOHERTY *et al.*, 1997).

A recristalização é mais facilmente observada por envolver a formação de novos grãos livres de deformação. O processo de recristalização pode ser basicamente dividido em dois estágios, HUMPHREYS e HATHERLY (2004); SIQUEIRA (2010):

I. Nucleação: É a etapa que possui um tempo de incubação para o surgimento dos primeiros novos grãos a partir do crescimento de subgrão ou migração dos contornos de alto ângulo pré-existentes na microestrutura deformada.

II. Crescimento: É a etapa onde os novos grãos se expandem e substituem gradualmente a matriz deformada.

Embora os dois estágios ocorram consecutivamente no mesmo grão, ambos podem ocorrer em tempos distintos em outros grãos do material. Dependendo da orientação inicial do grão, a recristalização pode ocorrer prontamente. Em outros casos pode ocorrer de forma mais lenta (ou ocorrer somente a recuperação), HUMPHREYS e HATHERLY (2004); SIQUEIRA (2010).

A nucleação ocorre, preferencialmente, em sítios de alta energia, sendo os contornos de grãos de alto ângulo, na interface com precipitados e nas subestruturas originadas das heterogeneidades de deformação. Os núcleos podem ser formados pelo coalescimento de sub-grãos ou através da migração de contornos de alto ângulo. Uma vez formados, os núcleos recristalizados tendem a crescer para substituir a microestrutura deformada, diminuindo a energia e assim restaurando as propriedades mecânicas a valores próximos daqueles anteriores ao encruamento, HUMPHREYS e HATHERLY (2004); TANURE (2016).

No caso de materiais que contêm inclusões ou precipitados grosseiros (maiores que  $1\mu\text{m}$ ), os quais não se deformam durante a conformação, a matriz metálica tem que se acomodar em torno deles, por meio de deslizamento de deslocações adicionais. Isso cria um gradiente de deformação e acentuada curvatura de rede nas proximidades da partícula e faz que esta região se torne um local propício à nucleação de novos grãos, como mostra a Figura 3.11.

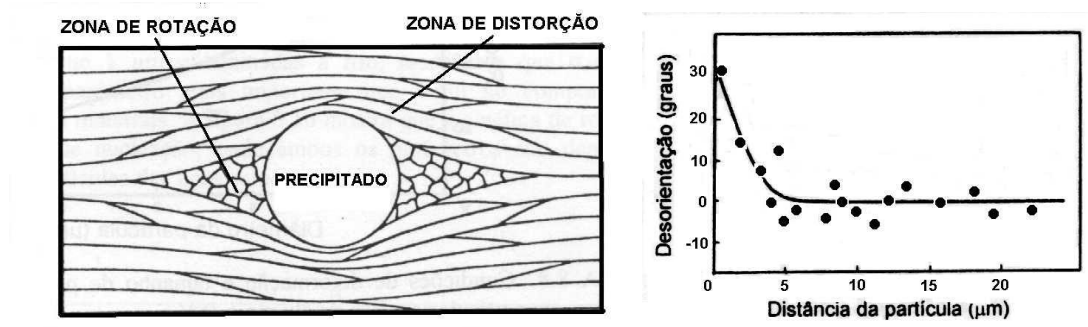


Figura 3-11: À esquerda, deformação da matriz em torno de um precipitado duro. À direita, desorientação das células da matriz próxima à interface com o precipitado, VIANA (2001).

A recristalização dos aços inoxidáveis ferríticos durante a laminação a quente não ocorre facilmente, pois a recuperação é rápida. A taxa de recristalização é extremamente baixa nos cristais com orientação  $\{001\}\langle 110\rangle$  e  $\{112\}\langle 110\rangle$ , devido à baixa energia armazenada. Essa energia armazenada de várias orientações é apresentada na seguinte sequência para o ferro deformado:  $E_{\{001\}} < E_{\{112\}} < E_{\{111\}} < E_{\{011\}}$ , HUTCHINSON (1984) e YAN (2008). Esquemáticamente, o progresso da nucleação pode ser representado como citado na figura 3.12.

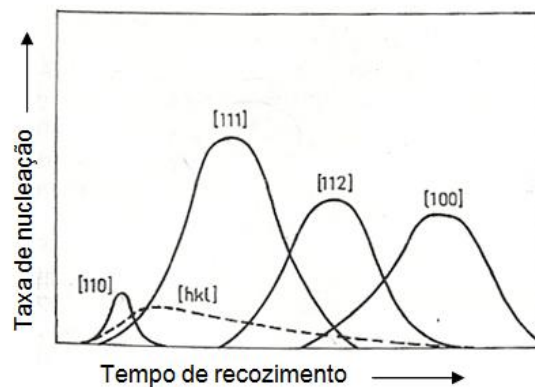


Figura 3-12: Representação esquemática da taxa de nucleação e a dependência da orientação, HUTCHINSON (1984) e VIANA (2001).

A cinética de recristalização não pode ser claramente associada à textura resultante da deformação. Por exemplo, as orientações  $\{111\}\langle 112\rangle$  e  $\{110\}\langle 001\rangle$  desenvolveram texturas de laminação  $\{111\}\langle 112\rangle$  semelhantes, mas, devido às diferenças na natureza da estrutura deformada, a primeira recristalizou mais

rapidamente, como pode ser visto na Tabela III.4, VIANA (2001); HUMPHREYS e HATHERLY (2004).

Tabela III.4: Recristalização de monocristais de ferro-silício a 600°C, HUMPHREYS e HATHERLY (2004).

Orientação Inicial	Orientação Final	Tempo para 50% Recristalização (s)	Orientação após Recristalização
{111} < 112 >	{111} < 112 >	200	{110} < 001 >
{110} < 001 >	{111} < 112 >	1000	{110} < 001 >
{100} < 001 >	{001} < 210 >	7000	{001} < 210 >
{100} < 011 >	{100} < 011 >	Não recristaliza	{100} < 011 >

No método de avaliação da formação da textura, conhecido como “*etch pit*”, observa-se, por meio de microscopia ótica, que a orientação {111} tem aspecto escuro, a {100} claro e a orientação {110} tem brilho intermediário, FONSECA (1989).

O nióbio é eficiente no bloqueio da recristalização durante e após a deformação a quente e na fragmentação da estrutura, sendo sua ação mais efetiva quando em solução sólida. A ação do titânio é menos intensa, o que permite uma maior mobilidade dos contornos de grão e maior recuperação/recristalização da estrutura, OLIVEIRA (2003). O  $\Delta\text{Nb}$ , isso é, a fração de nióbio em solução sólida, influencia diretamente a temperatura de recristalização. Esta, por sua vez, tem relação com a oxidação a quente, CASTRO (2005) e ANTONI *et al.* (2010). Reduzindo o  $\Delta\text{Nb}$  pode-se reduzir a temperatura de recozimento.

A variação da taxa de aquecimento no recozimento final afetou o desenvolvimento da microestrutura do aço inoxidável ferrítico. O aumento da taxa de aquecimento reduziu o tamanho de grão recristalizado final, diminuiu a fração recristalizada e afetou as propriedades mecânicas. Nesse caso, houve um aumento do limite de escoamento, do limite de resistência e uma tendência de redução da ductilidade, devido à redução do tamanho de grão. O acréscimo da taxa de aquecimento aumentou a temperatura de início da recristalização. Conseqüentemente, a redução na velocidade de aquecimento no recozimento final tende a favorecer a redução na temperatura, RODRIGUES (2013).

A textura de recristalização típica dos metais ccc apresenta componentes pertencentes às fibras  $\alpha$  e  $\gamma$ . No entanto, as intensidades nessa condição são diferentes com relação ao estado deformado. A recristalização da orientação cubo rodado é bastante suprimida prevalecendo apenas intensa recuperação. A nucleação é dificilmente observada em grãos com esta orientação. Geralmente, estas regiões são consumidas com o avanço da recristalização. Para a componente de textura de laminação  $\{112\}\langle 110\rangle$ , o recozimento leva à nucleação de grãos  $\{111\}\langle 112\rangle$ . Os aços inoxidáveis ferríticos não estabilizados contendo cerca de 16% em peso de cromo e os aços elétricos (Fe-3%Si) apresentam componentes de textura de recristalização bastante semelhantes. Na região próxima à superfície, a componente  $\{111\}\langle 110\rangle$  é a mais intensa. Para os aços elétricos, diferentemente dos aços inoxidáveis ferríticos, a componente  $\{011\}\langle 100\rangle$  é fortalecida na região próxima da superfície durante a recristalização. Estes grãos com orientação Goss favorecem o crescimento anormal de grão durante o recozimento em altas temperaturas. Nas regiões próximas ao centro, a componente  $\{111\}\langle 112\rangle$  é a mais intensa, enquanto que a componente  $\{111\}\langle 110\rangle$  aparece de forma discreta. Apenas o aço inoxidável ferrítico com 11% de cromo e adição de 0,21% em peso de titânio apresentou a nucleação clássica da componente  $\{111\}\langle 112\rangle$ , RAABE (1993); OLIVEIRA (2003); HUMPHREYS e HATHERLY (2004); SIQUEIRA (2010). Compreende-se que o principal efeito da recristalização nos aços inoxidáveis ferríticos é o fortalecimento da fibra  $\gamma$  em detrimento da fibra  $\alpha$ . A fibra  $\gamma$  na textura de recristalização é atribuída à nucleação preferencial nos contornos de alto ângulo, entre os grãos deformados,.

A estabilização dos ferríticos resulta em uma melhora considerável nas propriedades de mecânicas (estampagem). Aços estabilizados têm um coeficiente de anisotropia (rN) superior. A principal razão para esse comportamento é a presença de uma fibra  $\alpha$  menos intensa em bobinas após a laminação a quente em comparação a outras de aços inoxidáveis não estabilizadas. Isso se deve graças à cinética de recristalização lenta ocasionado pelos elementos estabilizantes (nióbio ou titânio), RAABE (1993); OLIVEIRA (2003). A adição de nióbio tem um efeito semelhante ao aumento da taxa de redução a frio para a formação da componente  $\{112\}\langle 110\rangle$ , OLIVERIA (2003).

A energia para crescimento dos grãos é bem menor que a da recristalização, portanto, a velocidade do movimento dos contornos de grão, durante o crescimento, é também menor que a da recristalização. Um material com textura cristalográfica forte tem, em geral, muitos contornos com ângulos baixos. Isso reduz a força motriz e, com isso, a

cinética de crescimento dos grãos. Observa-se que a mobilidade,  $M$  e a tensão superficial,  $\gamma$ , são dependentes das características de orientação e de desorientação dos contornos de grãos. Dessa forma, num material com fortes componentes de textura, a frequência de um dado tipo de contorno deveria ter um peso relativo à fração da componente a qual ele está ligado. A mobilidade de contornos de alto ângulo ( $> 15^\circ$ ) é mais de 100 vezes maior que a mobilidade de contornos de baixo ângulo ( $2^\circ$  a  $5^\circ$ ). A movimentação de contornos de baixo ângulo é controlada por difusão no volume, enquanto que a movimentação de contornos de alto ângulo é controlada por difusão através do contorno, VIANA (2001).

A desorientação entre grãos vizinhos tem influência significativa na migração dos contornos de grãos durante o recozimento. Essa migração pode levar à formação de texturas únicas e à melhoria das propriedades dos materiais. Portanto, a caracterização das distribuições de desorientação pode ser importante para a compreensão dos mecanismos, ZHU *et al.* (2000). Com base na teoria de grupo e na suposição de distribuição de orientação aleatória, MacKenzie calculou a distribuição de ângulos de desorientação e eixos de rotação em materiais policristalinos com estrutura cúbica, MACKENZIE (1958), ZHU *et al.* (2000). Isso passou a ser conhecido como "distribuição do eixo Mackenzie" ou "triângulo Mackenzie". De forma semelhante ao caso da distribuição de eixos, a distribuição angular de Mackenzie é usada para avaliar a diferença da aleatoriedade em uma população de amostra de ângulos de desorientação. A distribuição de probabilidade para ângulos de desorientação em materiais policristalinos cúbicos tem um máximo a  $45^\circ$  e um limite a  $62,8^\circ$ . A distribuição também é traçada como correlacionada ("*correlated*"), ou seja, desorientações à medida que ocorrem na microestrutura, e não correlacionadas ("*uncorrelated*"), ou seja, pares aleatórios selecionados a partir da população de amostra experimental, RANDLE (2001). A distribuição da desorientação entre a matriz deformada e os grãos recristalizados é significativamente diferente da distribuição dos grãos orientados de forma aleatória. Há um máximo na distribuição da desorientação em aproximadamente  $45^\circ$  (até  $50^\circ$ ). Cerca de 80% da fração de volume está localizada dentro do intervalo entre  $35^\circ$  e  $60^\circ$ , indicando a migração predominante de contornos de ângulos elevados durante a recristalização, ZHU *et al.* (2000).

## 4 METODOLOGIA

O estudo da formação das superfícies heterogêneas foi realizado em amostras de aço inoxidável ferrítico 439. Por se tratar de material industrial, existem diferenças nos teores de silício, titânio e nióbio, além dos intersticiais (carbono e nitrogênio), entre as corridas. Amostras de vinte corridas foram obtidas durante e após os processos de laminação a quente e a frio.

Para a comparação de resultados de caracterizações e de ensaios, nesse estudo, foram utilizadas amostras de três corridas de aço 430Nb e duas de 441, também obtidas industrialmente, nas mesmas espessuras, tanto na laminação a quente como a frio.

### 4.1 Materiais

A composição química das corridas foram caracterizadas num espectrômetro de emissão óptica modelo *Applied Research Laboratories* (ARL™) 4460 juntamente com o software Winoe versão 2.1-3 para identificar o conteúdo de silício (Si), manganês (Mn), cromo (Cr), níquel (Ni), molibdênio (Mo), Boro (B), fósforo (P), cálcio (Ca), vanádio (V), estanho (Sn), cobalto (Co), tungstênio (W), titânio (Ti), nióbio (Nb), alumínio (Al) e cobre (Cu). Os teores de enxofre (S) e de carbono (C) foram analisados através da técnica de detecção de infravermelhos de combustão utilizando um Leco™ CS 444. Já o nitrogênio (N) foi analisado por detecção de infravermelho de fusão de gás inerte num Leco™ TC 436. A Tabela IV.1 mostra a composição química das corridas.

Tabela IV.1: Composição química dos aços inoxidáveis ferríticos (em peso).

Aços	Mn (%)	Si (%)	Cr (%)	Ni (%)	Nb (%)	Ti (%)	Al (%)	C (ppm)	N (ppm)	Fe	TiN	ΔNb (%)	ΔTi (%)	Ensaio	
430Nb	0,22	0,33	16,18	0,23	0,36			212	213			0,03			
	0,17	0,34	16,45	0,23	0,31	0,003	0,002	171	219	Balanço	1	0,01	---	X	
	0,23	0,42	16,05	0,22	0,38			228	224			0,03			
439	0,23	0,44	17,20	0,25	0,19	0,171		96	118			20	0,14	0,12	X
	0,20	0,45	17,11	0,19	0,16	0,153	0,005	158	131	Balanço	20	0,08	0,09	X	
	0,14	0,43	17,22	0,24	0,18	0,136		154	104		14	0,09	0,08	X	
	0,21	0,45	17,09	0,22	0,20	0,149		92	89		13	0,15	0,11	X	
441	0,18	0,50	17,65	0,22	0,40	0,144	0,005	106	129	Balanço	19	0,34	0,09		
	0,22	0,52	17,68	0,20	0,43	0,141		111	118		17	0,37	0,09	X	

O valor TiN, para cada corrida, foi obtido pela multiplicação dos teores de titânio (%) e nitrogênio (ppm). Quanto maior esse valor, maior a tendência de formação de nitretos de titânio.

O aço 430Nb é monoestabilizado (Nb). Os aços 439 e 441 são biestabilizados (Nb e Ti). Os teores dos elementos estabilizadores nos aços estão em destaque na tabela anterior. Os valores de  $\Delta Nb$  e  $\Delta Ti$  foram calculados a partir das estabilizações e de acordo com as seguintes equações, FUJIMURA e TSUGE (1999):

$$\text{I. 430Nb: } \Delta Nb = [Nb] - 7,74([C]+[N]) \quad \text{Equação 4.1.}$$

$$\text{II. 439 e 441: } \Delta Nb = [Nb] - (0,7) \cdot (7,74([C]) \quad \text{Equação 4.2;}$$

$$\Delta Ti = [Ti] - 3,42[N] - (0,3) \cdot (4[C]) \quad \text{Equação 4.3.}$$

De forma aleatória no processo produtivo, foram coletadas amostras de outras corridas de aço inoxidável ferrítico 439, em diferentes teores de silício, nióbio e titânio, como mostradas na tabela IV.2.

Tabela IV.2: Composição química das amostras de aço inoxidável ferrítico 439 (em peso) e espessuras nominais das bobinas (mm).

Corridas	Si (%)	Nb (%)	Ti (%)	C (ppm)	N (ppm)	TiN	$\Delta Nb$ (%)	$\Delta Ti$ (%)	Espessuras das bobinas	
									A quente (mm)	A frio (mm)
503747H	0,41	0,18	0,15	101	127	19	0,13	0,12	3	0,5
407961B	0,47	0,17	0,16	122	131	21	0,10	0,13	3	0,6
106956F	0,54	0,18	0,16	82	125	20	0,14	0,13	3	0,9
303164H	0,42	0,19	0,17	158	94	16	0,10	0,16	3	0,9
306062A	0,49	0,17	0,18	78	106	19	0,13	0,15	3	0,9
307320B	0,50	0,20	0,14	109	93	13	0,14	0,12	3	0,9
307368A	0,51	0,19	0,16	83	156	25	0,15	0,12	3	0,9
501409G	0,48	0,19	0,13	80	108	14	0,15	0,10	3	0,9
501420D	0,49	0,18	0,13	62	108	14	0,15	0,10	3	0,9
407513A	0,40	0,19	0,16	92	115	18	0,14	0,13	4	0,9
103034E	0,51	0,19	0,16	101	69	11	0,14	0,15	5	1,2
305689B	0,51	0,19	0,14	98	150	21	0,14	0,10	5	1,2
305381F	0,42	0,19	0,11	82	127	14	0,15	0,08	3	0,6 - 0,9
307351G	0,45	0,19	0,14	122	143	20	0,12	0,11	3	0,9 - 1,0
301320B	0,53	0,20	0,14	126	118	17	0,13	0,12	3	0,9 - 1,2
503745B	0,44	0,18	0,17	99	100	17	0,13	0,15	4	0,9 - 1,2

O principal lote de amostras industriais foi obtido antes e após a decapagem de bobinas laminadas a quente, nas espessuras nominais de 3mm (foco) e 4mm. Em laboratório, as amostras foram laminadas a frio para a espessura nominal 0,9 mm, recozidas, decapadas e caracterizadas. Foram obtidas 56 amostras.

Outras amostras foram coletadas ao longo do processo produtivo, para caracterização do produto industrial e para a validação dos testes realizados em laboratório, sendo:

- Um lote de sete amostras após a laminação a frio e antes do recozimento. Nesse caso, o recozimento e a decapagem foram realizadas em laboratório. As espessuras nominais das bobinas foram de 0,5 mm, 0,6 mm e 0,9 mm.
- Outro lote seis de amostras após o recozimento e antes da decapagem. Nesse caso, a decapagem foi realizada em laboratório. As espessuras nominais das bobinas foram de 0,5 mm, 0,6 mm e 0,9 mm.
- O último lote de dezesseis amostras foi obtido após a decapagem. As espessuras nominais das bobinas foram de 0,5 mm, 0,6 mm, 0,9 mm e 1,2 mm.

A posição padrão de amostragem em todos os casos foi no centro em relação ao comprimento e a largura das bobinas.

## **4.2 Método**

Foram realizados testes de oxidação, laminação a frio, recozimento e decapagem (remoção das camadas oxidadas em laboratório), além da caracterização de amostras industriais e obtidas nos testes.

### **4.2.1 Laminação a Frio, Recozimento e Decapagem**

Todos os ensaios foram realizados em duplicata. Caso houvesse diferença entre as amostras ensaiadas e as réplicas ou entre essas duas e as industriais, uma terceira amostra foi ensaiada.

Nesse principal ciclo termomecânico de ensaios, inicialmente as amostras laminadas a quente e decapadas industrialmente, de aços 430Nb e 439, foram laminadas a frio no laminador piloto de acordo com o plano de passes descritos na Tabela IV.3.

Tabela IV.3: Planos de passes utilizados no laminador piloto.

De 4mm para 0,9mm					De 3mm para 0,9mm					De 3mm para 0,9mm - Cilindros lisos				
Passe	Espessura (mm)		Redução		Passe	Espessura (mm)		Redução		Passe	Espessura (mm)		Redução	
	Entrada	Saída	%	mm		Entrada	Saída	%	mm		Entrada	Saída	%	mm
1	4,00	3,22	20	0,78	1	3,00	2,50	17	0,50	1	3,00	2,55	15	0,45
2	3,22	2,60	19	0,62	2	2,50	2,07	17	0,43	2	2,55	2,21	13	0,34
3	2,60	2,14	18	0,46	3	2,07	1,73	16	0,34	3	2,21	1,97	11	0,24
4	2,14	1,80	16	0,34	4	1,73	1,47	15	0,26	4	1,97	1,75	11	0,22
5	1,80	1,53	15	0,27	5	1,47	1,27	14	0,20	5	1,75	1,56	11	0,19
6	1,53	1,30	15	0,23	6	1,27	1,12	12	0,15	6	1,56	1,39	11	0,17
7	1,30	1,12	14	0,18	7	1,12	1,00	11	0,12	7	1,39	1,24	11	0,15
8	1,12	1,00	11	0,12	8	1,00	0,90	10	0,10	8	1,24	1,11	10	0,13
9	1,00	0,90	10	0,10						9	1,11	1,00	10	0,11

Nas amostras utilizadas na redução da espessura de 4mm para 0,9mm (77,5% de redução), em nove passes, a rugosidade nos cilindros de trabalho foi a seguinte:

- 7 passes intermediários: 0,40 $\mu$ mRa.
- 2 últimos passes: 0,04 $\mu$ mRa.

Nas amostras utilizadas na redução da espessura de 3mm para 0,9mm (70% de redução), em oito passes, a rugosidade nos cilindros de trabalho foi a seguinte (por lote de amostras):

- 1º lote: 0,40 $\mu$ mRa em todos os passes.
- 2º lote: 0,25 $\mu$ mRa em todos os passes.
- 3º lote: 0,40 $\mu$ mRa nos passes intermediários e 0,04 $\mu$ mRa nos dois últimos passes.

Nas amostras utilizadas na redução da espessura de 3mm para 0,9mm, em nove passes, a rugosidade nos cilindros de trabalho foi 0,04 $\mu$ mRa em todos os passes.

O recozimento das amostras foi realizado em dois fornos resistivos com atmosfera oxidante. O aquecimento das amostras foi realizado no forno da marca Combustol, enquanto que o encharque das amostras foi realizado num segundo forno e da marca EDG. As amostras foram completamente limpas (lavadas com detergente neutro), utilizando tempo de aquecimento de 40s e de encharque de 20s. As temperaturas de encharque foram 850°C, 950°C e 1050°C e as taxas de aquecimentos obtidas foram de 21°C/s, 23°C/s e 26°C/s para os ensaios a 850°C, 950°C e 1050°C respectivamente. Os termopares foram fixados nas amostras.

Outras amostras contendo resíduo de óleo de laminação na superfície foram também recozidas. Essas foram laminadas em cilindros de trabalho com rugosidade 0,40 $\mu$ mRa nos passes intermediários e 0,04 $\mu$ mRa nos dois últimos passes. A redução da

espessura foi de 3mm para 0,9mm (70% de redução) em oito passes. A queima do resíduo de óleo gerou um aquecimento nas amostras, que foram obtidas nas mesmas condições de laminação e oriundas da mesma bobina laminada a quente. A Figura 4.1 mostra a típica diferença no perfil térmico das amostras devido queima do resíduo de óleo de laminação.

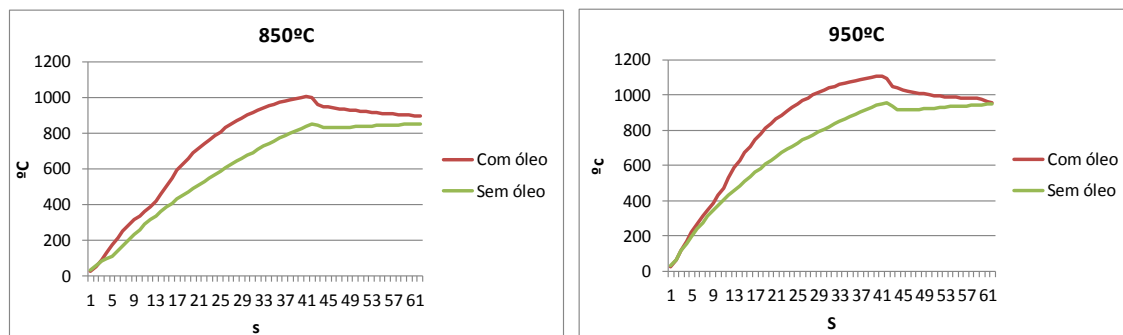


Figura 4-1: Recozimento a 850°C e 950°C em amostras limpas (sem óleo) e contendo resíduo de óleo de laminação (com óleo).

Nas amostras com óleo de laminação, a taxa de aquecimento foi de 24°C/s para o recozimento a 850°C, 27°C/s para o recozimento a 950°C e 29°C/s para o recozimento a 1050°C. Houve um crescimento médio de 3°C/s na taxa de aquecimento. Devido à similaridade com o processo produtivo, somente as amostras recozidas a 950°C foram utilizadas na caracterização de superfícies. Há linha de recozimento que não possui unidade de desengraxe no início do processo e a temperatura de recozimento é em torno de 950°C.

Em todas as amostras houve uma queda nas temperaturas das amostras a 40s de ensaio, devido à transferência entre os fornos Combustol e EDG.

Na remoção das camadas de óxidos, a decapagem eletrolítica foi realizada com tempo no catodo de 2s e tempo no anodo de 2s, repetindo 6 vezes, totalizando 24s, 60°C, pH 5,5, com 150 g/l de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e com densidade de corrente de 5A/cm<sup>2</sup>, 10A/cm<sup>2</sup>, 15A/cm<sup>2</sup> e 18A/cm<sup>2</sup>.

Para avaliar a perda de massa, a decapagem química ocorreu a 55°C, com 30s e 45s, nas seguintes concentrações:

- Somente com HNO<sub>3</sub>: 12%, 15%, 18% e 20% desse ácido.

- Ácidos mistos: 12%, 15%, 18% e 20% de  $\text{HNO}_3$ , além de 0,5%, 1% e 2% de HF.

As condições industriais se aproximam da densidade de corrente de  $15\text{A}/\text{cm}^2$  na decapagem eletrolítica, além das seguintes condições na decapagem química:

- Somente com  $\text{HNO}_3$ : 12% desse ácido e tempo de 45s.

- Ácidos mistos: 12% de  $\text{HNO}_3$ , 2% de HF e tempo de 30s.

Os ensaios para o estudo da cinética de oxidação foram realizados somente em amostras de aço inox 439 previamente decapadas e lavadas com detergente neutro (sem resíduo de óleo). Foi utilizada a temperatura de  $1050^\circ\text{C}$  com duração de 60s, 80s, 900s e 1800s. Após o resfriamento as amostras foram pesadas, cortadas e decapadas com  $\text{KMnO}_4$  e NaOH. As amostras foram pesadas antes e após cada etapa desse ensaio.

#### 4.2.2 Ataque Químico

Para avaliar o efeito do ataque químico aos grãos isoladamente, duas amostras de aço 430 e quatro de 439 laminadas a frio, recozidas, decapadas, com diferentes tamanhos de grãos, foram preparadas e novamente atacadas.

A preparação consistiu em sequencias de lixamento e polimento, seguindo o padrão para metalografia. Houve uma perda na espessura das amostras em torno de  $300\mu\text{m}$  nas faces polidas. Foram obtidas superfícies completamente polidas e homogêneas, com alto brilho e num valor superior a 1100 GU a  $20^\circ$ . O valor do brilho é apenas uma referência, pois foi feita apenas uma medida por amostra devido à pequena dimensão imposta pela preparação. O brilho é mensurado por um medidor de brilho de superfície. É a razão entre a quantidade de luz refletida e a quantidade de luz incidente. O valor do brilho é expresso em unidades de brilho (U.B.) ou “*gloss units*” (GU).

As amostras foram submetidas ao ataque químico dos ácidos  $\text{HNO}_3$  (12%) e HF (2%) ou somente  $\text{HNO}_3$  (12%), que são utilizados na decapagem, por 45s, a  $55^\circ\text{C}$  e sem residual de ferro nas soluções.

### **4.2.3 Taxa de Aquecimento e Temperatura durante o Recozimento do Aço Inox 439**

Para avaliar o efeito da taxa de aquecimento e da temperatura na formação de heterogeneidades na superfície, amostras de aço inox 439 laminadas a frio industrialmente (rugosidade nos cilindros de trabalho de  $0,25\mu\text{mRa}$  em todos os passes) foram ensaiadas nas seguintes condições (por lote de amostras):

- 1º lote, seis amostras: Taxa de aquecimento de  $24^{\circ}\text{C/s}$ , tempo de encharque de 20s e temperaturas de encharques de  $825^{\circ}\text{C}$ ,  $830^{\circ}\text{C}$  e  $835^{\circ}\text{C}$ .
- 2º lote, oito amostras: Taxas de aquecimentos de  $13^{\circ}\text{C/s}$  e  $33^{\circ}\text{C/s}$ , temperaturas de encharque de  $855^{\circ}\text{C}$  e  $925^{\circ}\text{C}$ , tempo de encharque de 20s.

O recozimento das amostras foi realizado em dois fornos resistivos com atmosfera oxidante (Combustol e EDG.).

### **4.2.4 Preparação de amostras**

Foram realizadas as etapas de preparação metalográfica convencional (corte, embutimento, lixamento, polimento e ataque químico) para as caracterizações feitas nas seções transversais e longitudinais das amostras por microscopia ótica e eletrônica de varredura. O ataque metalográfico foi feito com o reagente Villela.

As amostras para análise da camada de óxido tiveram a metalização com carbono e posterior niquelagem, de modo a garantir a fixação do óxido no substrato. As amostras foram preparadas na forma de sanduíche, sendo colocadas chapas de níquel como separação entre elas. As superfícies das amostras foram preparadas somente com lixa #600 (SiC) e durante 2 minutos de polimento, para a caracterização da textura e do tamanho de grão por EBSD. Essa preparação gerou uma perda na espessura em torno de  $50\mu\text{m}$  apenas. Alguns arranhões foram eventualmente observados, devido a menor preparação, mas que não comprometeram a análise.

### **4.2.5 Microscopia Ótica e Eletrônica de Varredura**

A caracterização de superfícies, da microestrutura (tamanho de grão) e da camada de óxidos (mapeamento da composição química) foi realizada por microscopia ótica

(marca LEICA equipado com câmera digital) e por Microscopia Eletrônica de Varredura (FEI / FEG). Análises de composição química no MEV foram realizadas pela técnica de EDS. A textura cristalográfica e a quantificação das suas componentes nas amostras foram analisadas no Microscópio Eletrônico de Varredura (EBSD), modelo XL-30 da marca Philips com aceleração do feixe de elétrons de 20kV, juntamente com o software OIM™. As análises foram realizadas em seções de 50 μm em cada face, ao longo da espessura e a 1/3 da espessura em cada face como mostrado na Figura 4.2.

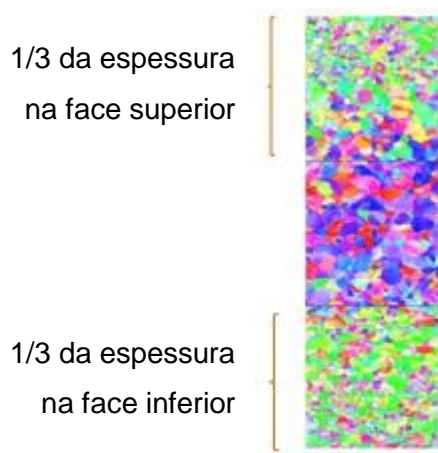


Figura 4-2: Ilustração da região caracterizada (1/3 da espessura por face).

#### 4.2.6 Difração de Raios-X

A textura em materiais deformados foi caracterizada num equipamento de DRX (Difração de Raios-X). As figuras de pólo foram obtidas utilizando-se um difratômetro (goniômetro) de textura da marca Philips modelo X'Pert PRO MPD, com tubo de cobre operando a 40 kV e 40 mA, sendo avaliado os planos cristalográficos (110), (200) e (211). As figuras de pólo medidas foram geradas pelo software X'Pert da Philips.

A tensão residual foi caracterizada numa profundidade máxima de 10 μm. Foi utilizado o plano {222} com  $2\theta$  de 137°.

A determinação da natureza físico-química das camadas de óxidos (fases) foi realizada utilizando o ângulo de incidência rasante (5°). A técnica é adequada para o estudo de camadas de óxido de baixas espessuras, CASTRO (2005); ISSARTEL (2012). As fases cristalinas foram identificadas por comparação do difratograma da amostra com o banco de dados ICDD – *International Center for Diffraction Data*. O ensaio foi efetuado utilizando tubo de cobalto e monocromador. Foi utilizado o fator de

empacotamento de 0,8 e a densidade de 5,2 g/cm<sup>3</sup>, que corresponde à média da densidade dos compostos Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e do FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. A análise semiquantitativa das fases foi realizada pelo próprio software com utilização do método RIR (Método das Relações de Intensidade de Referência) e desconsiderado o efeito de textura, CASTRO (2005); TEIXEIRA (2014).

#### 4.2.7 Brilho, Rugosidade e Perfilometria

As superfícies das amostras que foram caracterizadas quanto ao brilho, rugosidade e suas morfologias. O ângulo de incidência é definido pela norma ISO 2813 a 20°, 60° ou 85°. O ângulo padrão é de 60°. Abaixo de 150 GU utiliza-se o ângulo de 85°. Acima de 400 GU, utiliza-se o ângulo de 20°.

A rugosidade da superfície das amostras foi caracterizada (rugosímetro portátil e perfilômetro 3D) através dos seguintes indicadores:

- Ra e SA: Correspondem à microrrugosidade média, que é a mais utilizada, mas que não define a forma das irregularidades da superfície, sendo os dados em µm.
- Ry: Corresponde à cota máxima medida na superfície vertical da peça entre picos e vales, sendo os dados em µm.
- Rt e St: Correspondem à distância vertical entre o pico mais alto e o vale mais profundo em um determinado comprimento, independente dos valores da rugosidade parcial. Tem o mesmo conceito do indicador Ry, porém com maior rigor, sendo os dados em µm.
- Rpc e Spc: Na imagem invertida correspondem à quantidade de picos por mm<sup>2</sup>. Esses picos identificados correspondem aos vales na imagem normal.
- Rsk e Ssk: Correspondem à simetria do perfil de rugosidade. Valores negativos correspondem a vales profundos no perfil. O valor zero indica uma distribuição simétrica.
- Sp e Sv: Correspondem à altura dos picos e às profundidades dos vales, sendo os dados em µm.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Conceituando a Superfície Heterogênea

Visualmente, foi observada que a heterogeneidade na superfície do aço inoxidável é caracterizada pela presença de faixas retilíneas, aleatórias, sinuosas, esbranquiçadas, paralelas no sentido de laminação, tendo ou não o aspecto poroso, numa ou nas duas faces das bobinas laminadas a quente e a frio, recozidas e decapadas, como mostradas nas Figuras 5.1 e 5.2.



Figura 5-1: Faixas em forte impacto visual após a decapagem química mista ( $\text{HNO}_3$  e  $\text{HF}$ ) e aspecto visual poroso. Na foto a esquerda é mostrada a superfície heterogênea numa bobina laminada a quente e, à direita, noutra bobina laminada a frio e recozida, sendo ambas na largura 1240mm.

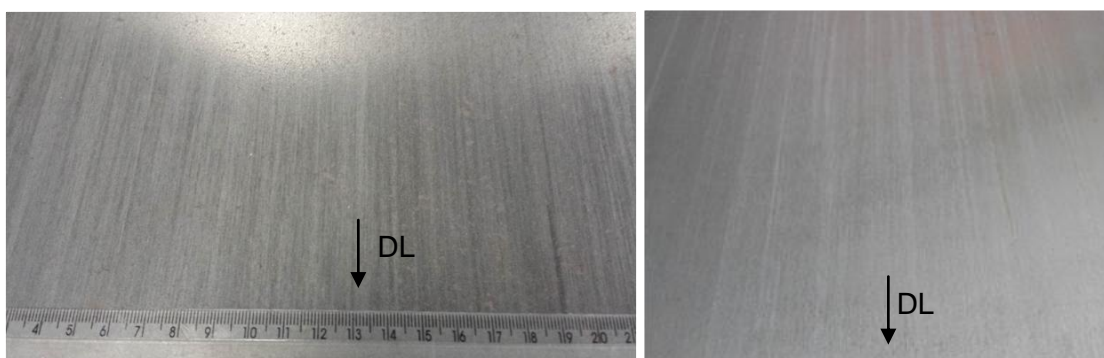


Figura 5-2: Faixas estreitas e paralelas no centro, tanto em relação ao comprimento como na largura, e numa mesma bobina laminada a quente de aço inox 439. A foto a esquerda mostra a superfície da camada de óxido. Na foto a direita é mostrada a superfície da bobina após a decapagem.

As faixas estreitas também são chamadas de finas. Possuem tonalidade clara e escura.

Numa mesma seção transversal, faixas de menor e maior largura são também observadas especialmente na superfície de bobinas laminadas a frio, recozidas e decapadas, conforme a Figura 5.3.

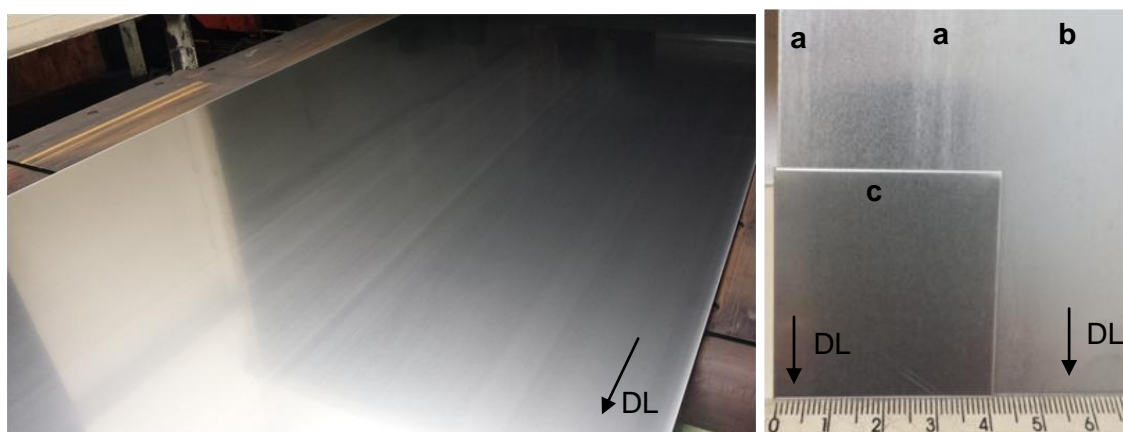


Figura 5-3: Superfícies de bobinas de inox 439 laminadas a frio, recozidas e decapadas de espessura nominal 0,9mm. A foto a esquerda mostra a superfície heterogênea em uma bobina decapada quimicamente somente com  $\text{HNO}_3$ . A foto a direita mostra amostras após a decapagem química mista ( $\text{HNO}_3$  e  $\text{HF}$ ).

Na figura anterior, as regiões heterogêneas identificadas como “a” e “b” são devido às faixas estreita e larga respectivamente numa amostra. Já o “c” refere-se à região homogênea numa outra amostra que foi sobreposta na figura para mostrar as diferenças de superfícies. Todas as amostras são de aço 439 e espessura 0,9mm.

As superfícies das bobinas de aço inox 430 laminadas a frio, recozidas e decapadas, são homogêneas, acinzentadas, isentas de faixas e contém alto brilho. A decapagem química é realizada somente com ácido nítrico.

As superfícies das bobinas de aços inox 439 e 441 laminadas a frio, recozidas e decapadas, são foscas e heterogêneas devido à presença de faixas. No aço 441, normalmente, essas faixas são de maior impacto visual que no inox 439. É feita a decapagem química mista nesses aços, na qual são utilizados os ácidos nítrico e fluorídrico (que tira o brilho da superfície).

A utilização somente de ácido nítrico na decapagem de bobinas laminadas a frio e recozidas de aço inox 439 reduz o impacto visual das faixas. Por outro lado, resíduos de óxidos foram observados nas superfícies dessas bobinas com alta frequência.

Neste trabalho, as superfícies das amostras foram classificadas em heterogêneas de forte impacto visual (“H”, *high intensity*), heterogêneas com fraco (leve) impacto visual (“L”, *low intensity*) e homogênea. Nas amostras de aços 439 e 441 com heterogeneidade em forte impacto visual predomina a faixa estreita com aspecto visual poroso e fosco. A superfície heterogênea tem aspecto visual similar a uma degradação do acabamento do aço inox.

## **5.2 Efeito da Oxidação a Quente na Superfície do Aço Inox 439**

### **5.2.1 Caracterização da Camada de Óxidos em Bobinas Laminadas a Quente**

A uniformidade da superfície oxidada na laminação a quente é de crucial importância no desempenho das bobinas em processos a jusante tais como laminação a frio, recozimento e decapagem. Na laminação a quente as superfícies das bobinas são expostas não só a alta temperatura, mas também a uma atmosfera muito úmida.

A alta concentração de vapor d’água no ar afeta as condições de atrito, de transferência de calor e gera dano na superfície dos produtos laminados a quente associado à temperatura elevada, CHENG *et al.* (2015).

No reaquecimento de placas de aços inox 439 e 441, a temperatura é em torno de 1200°C e sabe-se que nessa temperatura o óxido de cromo perde a capacidade de proteção. A carepa estilhaça quando a temperatura é maior ou igual a 1200°C, o que incrementa a taxa de oxidação, CASTRO (2005). Em 1200°C ocorre uma oxidação intensa pois é formada uma camada de óxido rica em ferro e não protetora na superfície dos aços inoxidáveis, CHENG *et al.* (2015).

As camadas de óxidos sobre a superfície de bobinas laminadas a quente, também chamada de carepa, podem ser separadas em dois grupos. O primeiro é constituído por superfícies heterogêneas com faixas escuras e claras na carepa. O segundo é

constituído por superfícies homogêneas em amostras de aço 430Nb e de aço 439 em amostras da ponta final no processo de laminação a quente.

Foi observado que a carepa com superfície heterogênea gera metal base (aço) com a superfície também heterogênea após a decapagem. A carepa com a superfície homogênea gera metal base com a superfície também homogênea na maioria dos casos observados ou faixas em leve intensidade no metal base. A carepa heterogênea tem colorações esbranquiçadas (brancas) e escuras, na forma de faixas retilíneas. A carepa homogênea tem coloração cinza (mais escuro do que claro) e não apresenta faixas.

No processo industrial, as amostras de aço inox 439 contendo óxidos foram retiradas no centro das bobinas laminadas a quente em relação ao comprimento. Essas amostras apresentam superfícies heterogêneas com regiões (faixas) escuras e claras. As topografias são mostradas nas Figuras 5.4 e 5.5 (superfícies típicas).

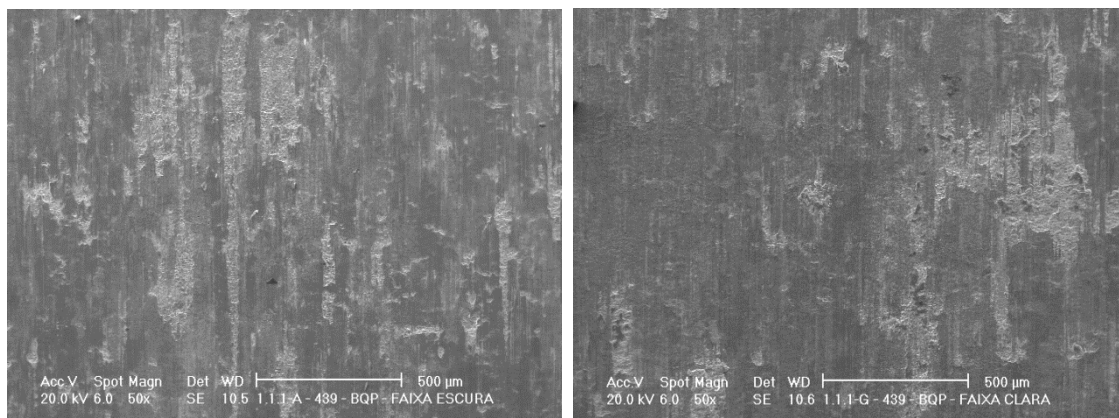


Figura 5-4: Fotografias de superfícies oxidadas após a laminação a quente. À esquerda, faixa escura. À direita, faixa clara.

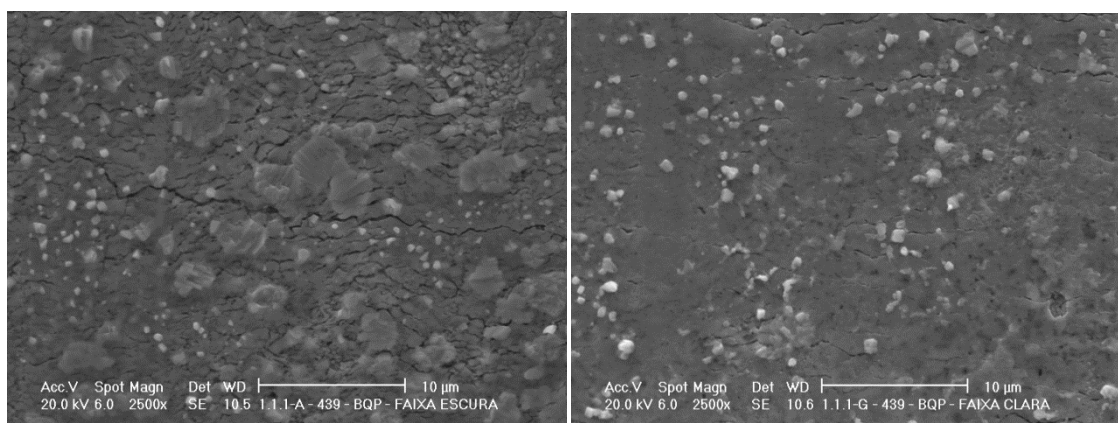


Figura 5-5: Fotografias de superfícies oxidadas após a laminação a quente. À esquerda, faixa escura. À direita, faixa clara.

Arranhões são observados nas superfícies devido ao atrito entre as espiras das bobinas. Isso não foi considerado no estudo.

Observa-se que a camada de óxido é, em geral, contínua e contém poucas trincas, principalmente em faixas escuras. Foi observado, também, que há mais regiões esboroadas nas superfícies dos óxidos com faixas claras que nas faixas escuras (a diferença foi significativa). A Figura 5.6 mostra uma interface típica na camada mais externa de óxidos com aspectos contínuo e esboroado na faixa clara.

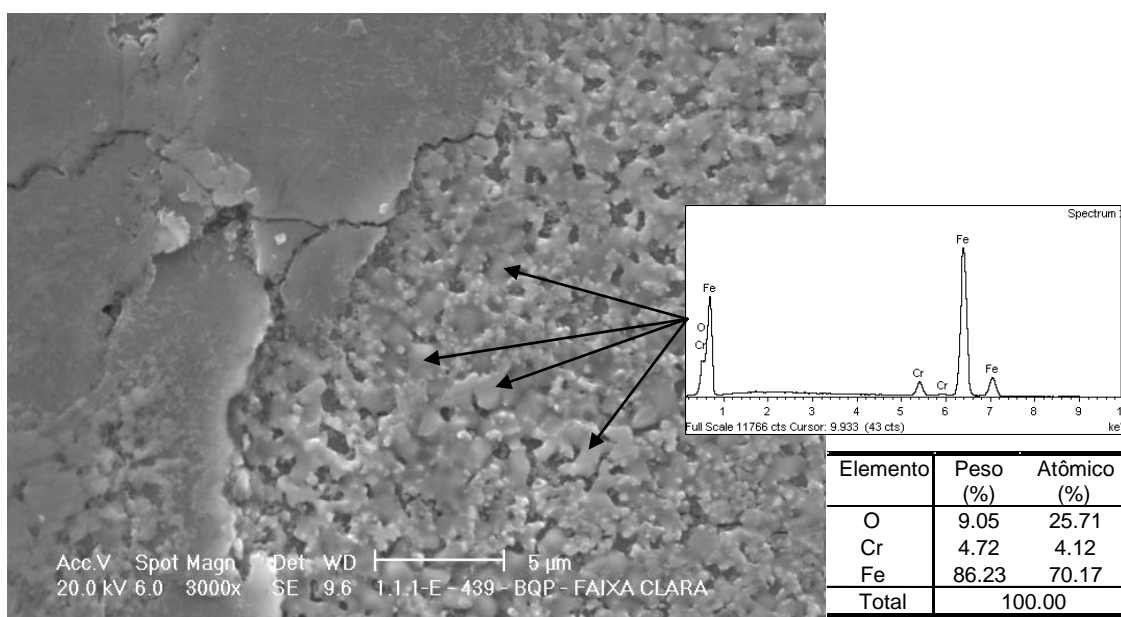


Figura 5-6: Superfície de óxidos com aspecto visual frágil em local com faixa clara, e com alto conteúdo de ferro como mostrado à direita.

A faixa clara, devido ao conteúdo de ferro, de óxidos de ferro e o aspecto esboroadado, tende a ser de mais fácil remoção na decapagem que a faixa escura.

A Figura 5.7 mostra a interface entre as faixas clara e escura na superfície oxidada de uma bobina laminada a quente de aço inox 439, espessura 3mm.

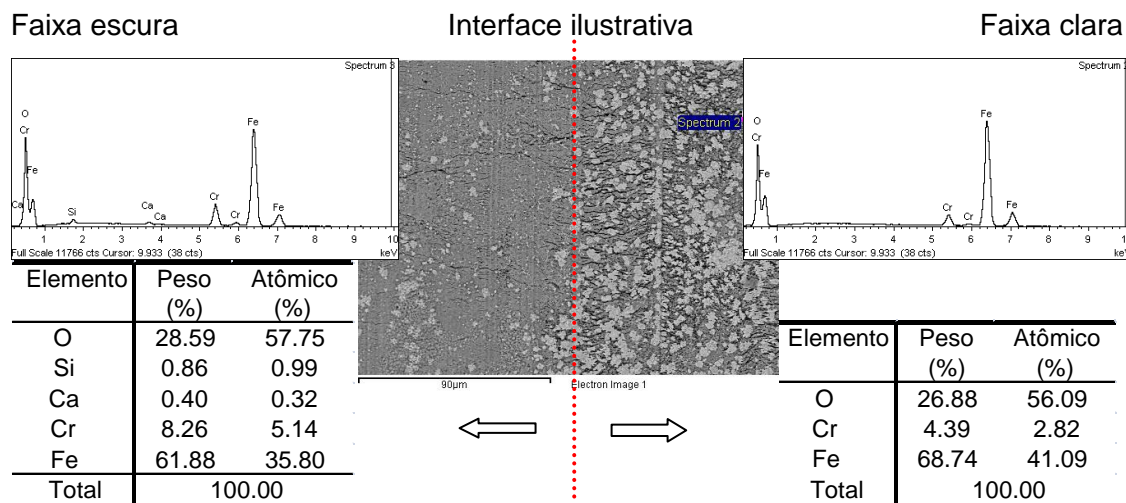


Figura 5-7: Interface entre as faixas escura e clara na superfície oxidada de aço inox 439. À esquerda, faixa escura. À direita, clara.

A composição química obtida na faixa clara, mostrada na figura anterior, é similar à fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . A energia de ligação calculada para o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  é baixa e em torno de 200kJ/mol, CASTRO (2005). É um óxido de fácil remoção na decapagem.

A razão "R" entre o volume dos óxidos e o volume do metal base, como citado na revisão bibliográfica, é em torno de 2,1 para o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Os óxidos crescem em esforços de compressão. Aliado a baixa energia de ligação, CASTRO (2005), camadas externas onde predomina o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  apresentam trincas e fragilidade.

O óxido  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  está localizado na camada mais externa da carepa devido à difusão do íon  $\text{O}^{2-}$  a partir da superfície, CAHN (1996).

Regiões onde a carepa na superfície do inox 430 está compacta são de difícil remoção na decapagem, CASTRO (2005). A maior ou menor facilidade na remoção de determinadas regiões da carepa tende a ser uma importante variável no maior ou menor ataque químico da superfície durante a decapagem, principalmente pela

atuação do HF. Também foi observada uma camada de óxido compacta na superfície homogênea (de tonalidade cinza) do inox 430Nb como mostra a Figura 5.8.

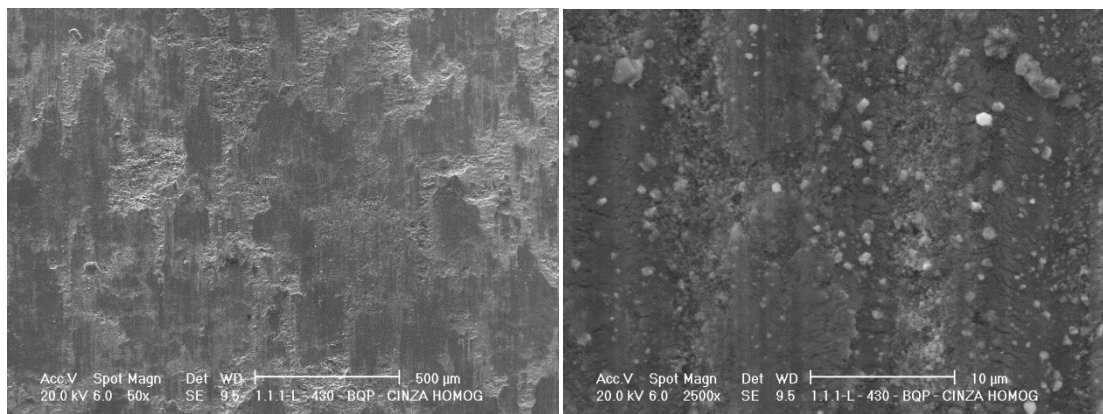


Figura 5-8: Camada de óxido de tonalidade cinza escuro e de aspecto visual homogêneo, na superfície de uma bobina de aço 430Nb após a laminação a quente.

Observou-se que quanto mais escura a superfície da camada de óxidos após a laminação a quente, mais contínua é. Isso é mais evidente em amostras de aço 439.

A fração de óxidos contendo silício e cromo tende a ser maior na carepa do aço inox 439 (heterogêneo) que no inox 430Nb (homogêneo). A Figura 5.9 mostra uma comparação entre as fases que foram observadas nas camadas de óxidos através de difração de raios-X.

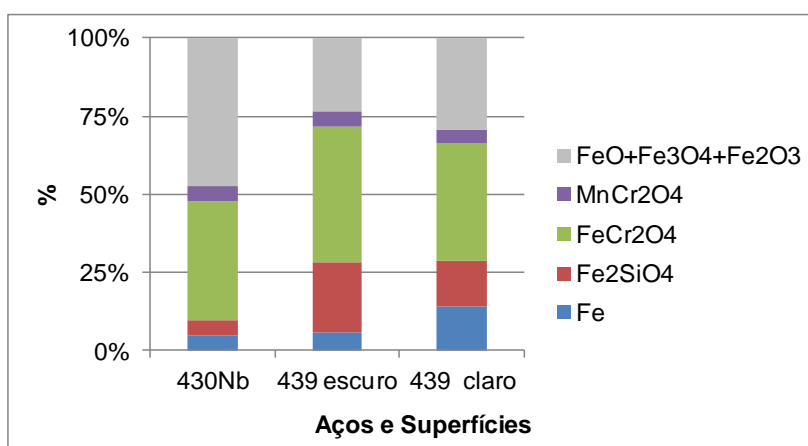


Figura 5-9: Fases observadas nas camadas de óxidos após a laminação a quente. Foi observado um maior conteúdo de ferro na faixa clara que comparado à faixa escura em óxidos nos aços 439.

As principais fases na carepa de aço inoxidável são a romboédrica  $M_2O_3$  e o espinélio  $M_3O_4$ . A carepa formada em tiras laminadas a quente de aço inox 430 é constituída, principalmente, de  $FeCr_2O_4$ ,  $Fe_3O_4$  e  $Fe_2O_3$ , CASTRO (20015); CHENG (2015).

ISSARTEL (2012), em seu trabalho, indicou a possibilidade de ocorrer a redução da camada inicialmente rica em óxido de ferro pelo silício em solução no metal, na interface metal base e camada de óxido, de acordo com a seguinte reação:



Acredita-se que essa reação não seja uma das fontes de ferro situada na camada mais externa da carepa.

A camada de óxidos formada em atmosfera seca por 120 minutos a  $1090^\circ C$  é constituída de  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$  e espinélio Fe-Cr. Em atmosfera úmida é constituída de  $Fe_2O_3$ , FeO e o espinélio Fe-Cr, CHENG *et al.* (2015). A transformação eutetóide da Wustita (FeO) durante o resfriamento lento da bobina laminada a quente é uma fonte de ferro na carepa, conforme a reação:  $4 FeO = Fe + Fe_3O_4$ ,  $T_e \sim 561^\circ C$ .

O espinélio de Fe-Cr mais fino está propenso a ser fragmentado durante as deformações elevadas na laminação a quente. As camadas externas de óxidos de ferro apresentam rachaduras, CHENG *et al.* (2015).

Na faixa clara, além da presença de ferro na parte mais externa, as regiões com aspecto esboroado são observadas com frequência. Destacam-se, também, o cromo na interface com o metal base (na oxidação seletiva e na camada descromizada no metal) e a presença de partículas de óxidos de silício no metal base. As Figuras 5.10 e 5.11 mostram os resultados típicos de caracterizações químicas da carepa do aço inox 439 onde há faixa clara.

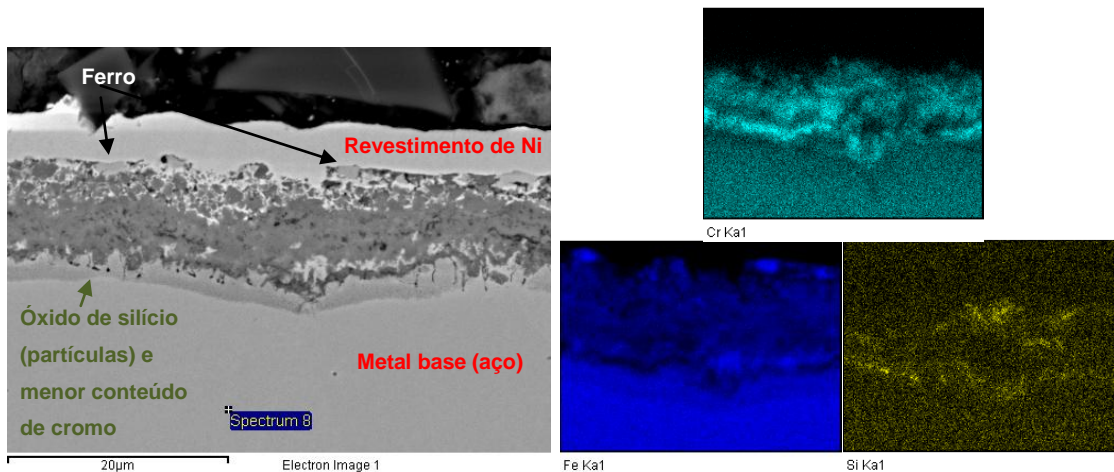


Figura 5-10: Caracterização química da carepa onde há faixa clara. À direita são mostrados os mapas de composição química, sendo verde para o cromo, azul para o ferro e em amarelo o silício.

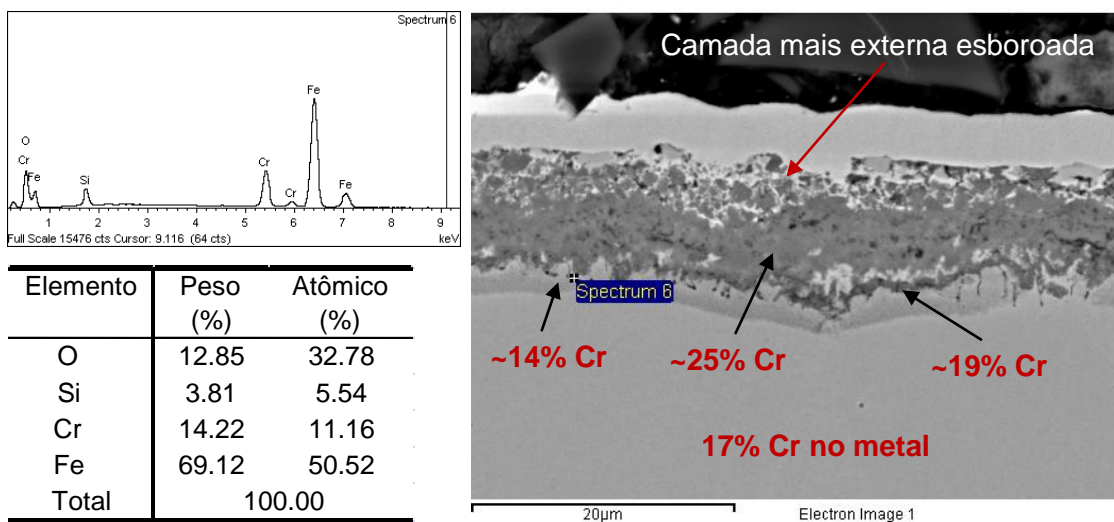


Figura 5-11: Caracterização química da camada de óxido na faixa clara. À esquerda é mostrada a composição no ponto “Spectrum 6” que equivale à partícula de óxido de silício na camada descromizada no metal base.

O óxido de silício, na forma de partículas incrustadas, está situado na região descromizada no metal base (interface metal e camada de óxido).

O silício precipita sob a forma de uma camada de sílica na interface metal base / óxido de metal, podendo ser descontínua ou contínua. A camada descontínua é observada nas saliências e a contínua em inclusões, ISSARTEL (2012).

A intensidade de Si na interface metal/óxido aumenta à medida que a temperatura aumenta. A camada de sílica localiza-se abaixo do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . É descontínua e contém vazios interfaciais formando locais propícios à formação de cavidades na superfície do substrato (metal base), CHENG *et al.* (2014).

Observa-se um incremento significativo do cromo na região da oxidação seletiva. O alumínio, o silício e o cromo formam óxidos de alta energia de ligação e de difícil remoção na decapagem, CASTRO (2005). A Figura 5.12 mostra a evolução da concentração de alguns elementos químicos, partindo da superfície da carepa e finalizando no metal base.

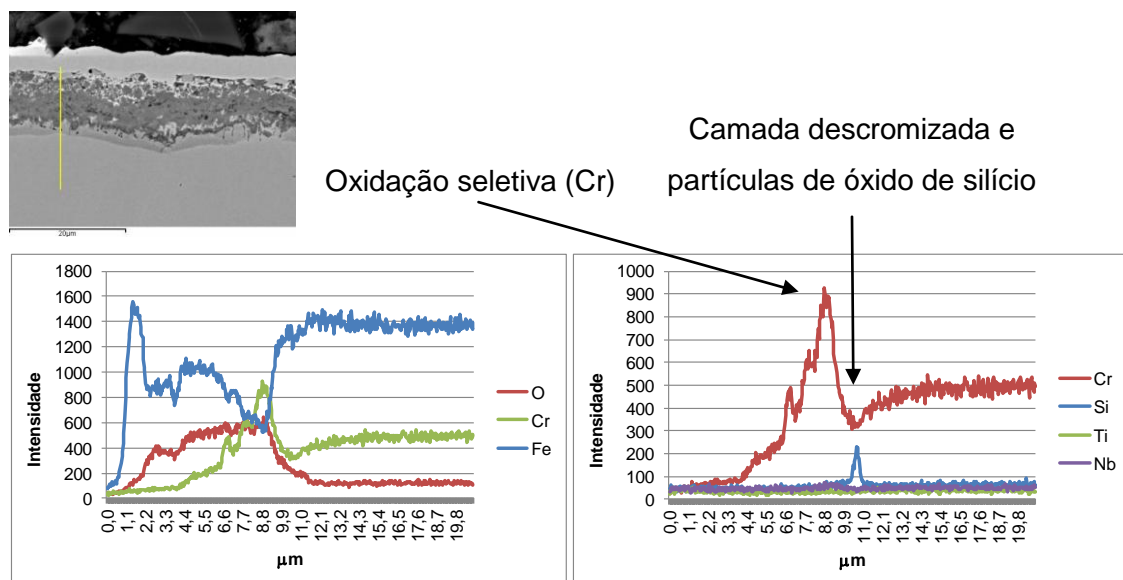


Figura 5-12: Evolução dos elementos cromo, oxigênio, ferro, titânio e nióbio na carepa e na interface com o metal base.

O metal base possui 0,42% de silício, 17,2% de cromo, 0,08% de  $\Delta\text{Ti}$  e 14 no produto  $\text{TiN}$ . Foram utilizadas amostras da mesma bobina laminada a quente para caracterizar a evolução dos elementos químicos nas faixas claras e escuras, que são adjacentes.

Na faixa escura e numa região próxima a interface com a clara, a camada de óxido torna-se mais compacta, com maior conteúdo de silício e cromo. É uma carepa com características físico-químicas de mais difícil remoção na decapagem. As Figuras 5.13 a 5.17 mostram resultados de caracterização química nessa carepa.

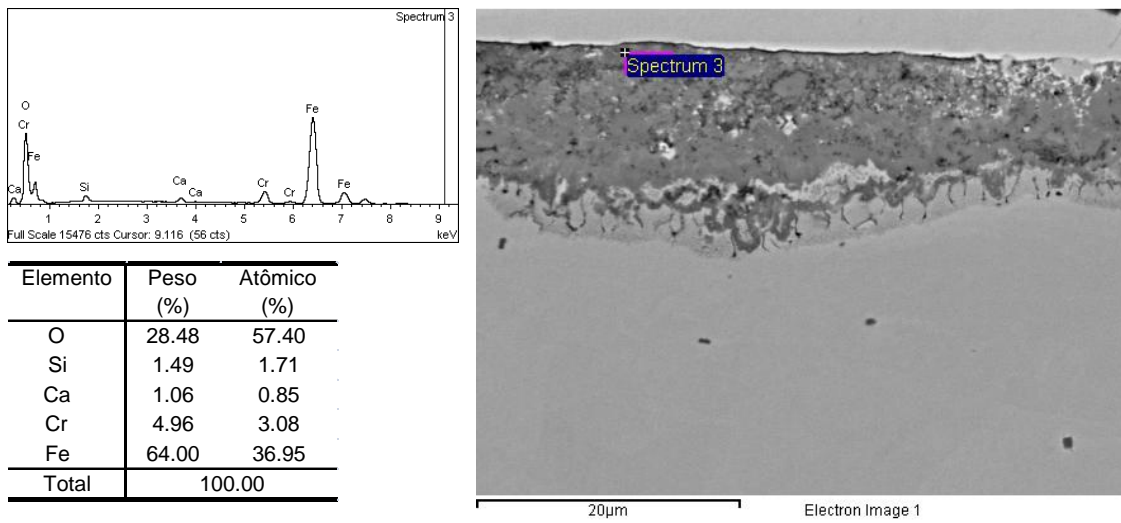


Figura 5-13: Faixa escura na superfície da carepa de aço 439, contendo 1,5% de silício e 5% de cromo na camada mais externa.

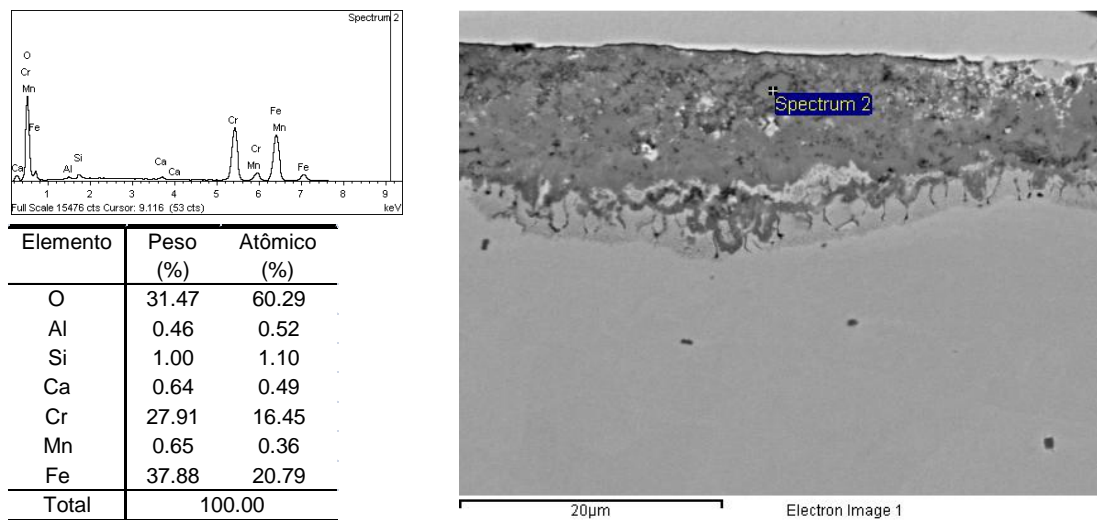


Figura 5-14: Faixa escura na superfície da carepa de aço 439, contendo 1% de silício e 28% de cromo numa região intermediária.

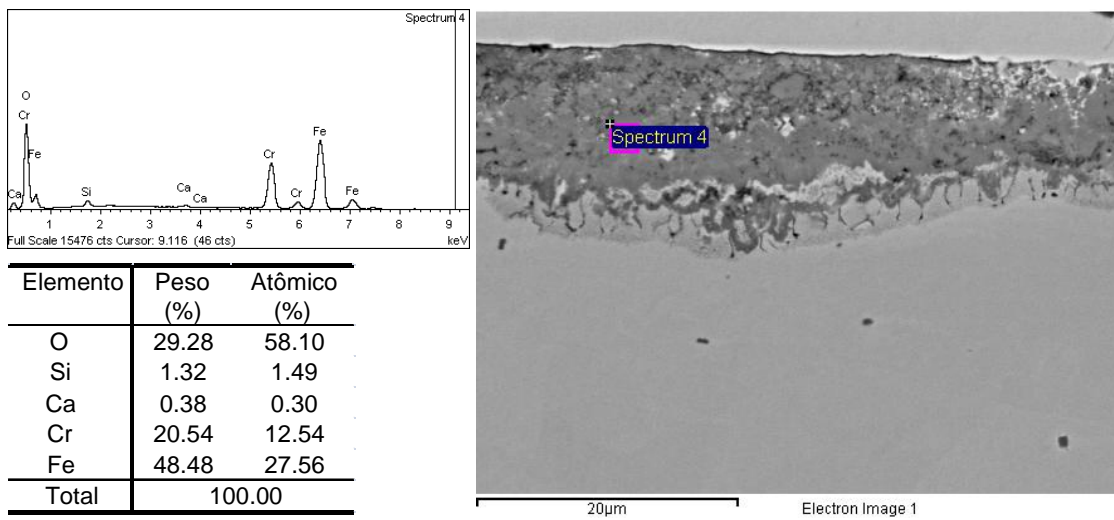


Figura 5-15: Faixa escura na superfície da carepa de aço 439, contendo mais de 1% de silício e 21% de cromo numa região intermediária.

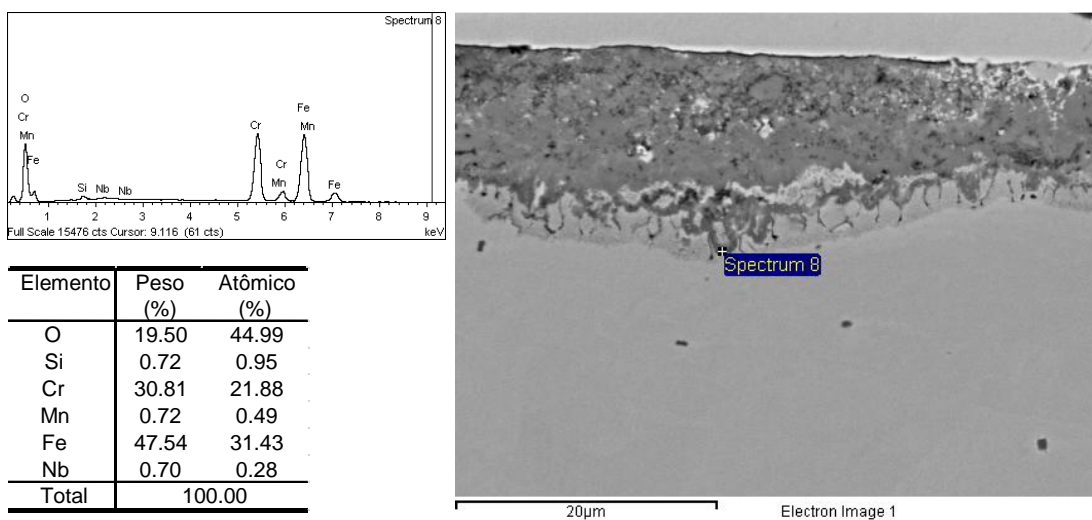


Figura 5-16: Faixa escura na superfície da carepa de aço 439, contendo 0,8% de silício e 31% de cromo na região da oxidação seletiva (interface camada de óxido e metal base).

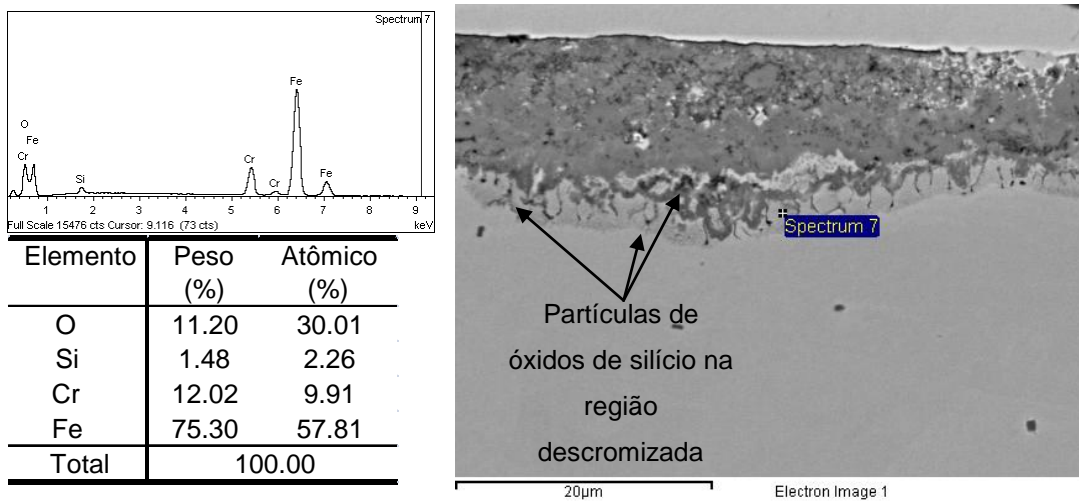


Figura 5-17: Faixa escura na superfície da carepa de aço 439, contendo 1,5% de silício e apenas 12% de cromo na região descromizada (interface metal base e camada de óxido), contendo muitos golfos.

A Figura 5.18 mostra a evolução do conteúdo de cromo e de silício, ao longo da camada de carepa.

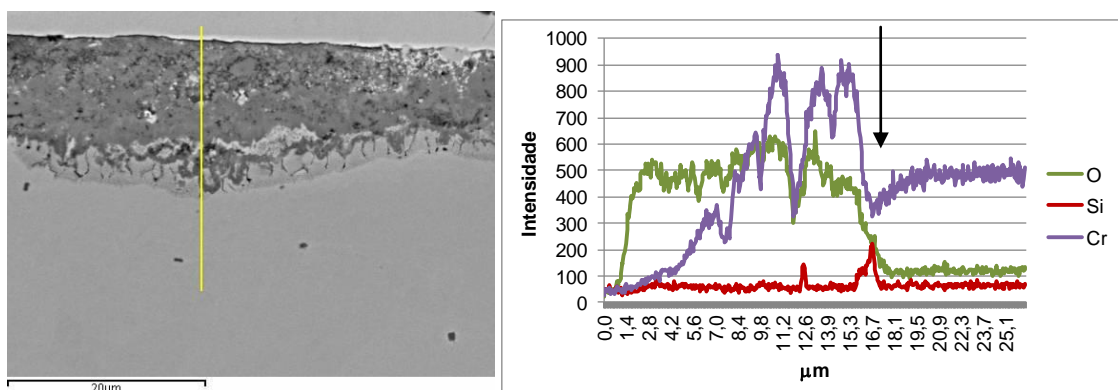


Figura 5-18: Evolução no conteúdo de cromo e de silício na camada de carepa com faixa escura. Óxidos de titânio e nióbio não foram observados.

O segundo grupo de produtos refere-se às bobinas de aço inox 430Nb e 439, sendo esse último somente na ponta final (a partir dos 80m finais) das bobinas em relação ao processo de laminação a quente. Esse grupo apresenta, em geral, superfícies homogêneas ao longo de todo o processo de fabricação. As faixas, quando observadas, são de leve intensidade. Há o incremento de cromo na região da oxidação seletiva. Porém, as partículas de óxidos de silício na região descromizada

não são observadas com facilidade. A carepa do aço inox 430Nb, em amostras retiradas na posição central em relação ao comprimento das bobinas, tem aspecto visual frágil, coloração cinza e menor espessura, como mostra a Figura 5.19.

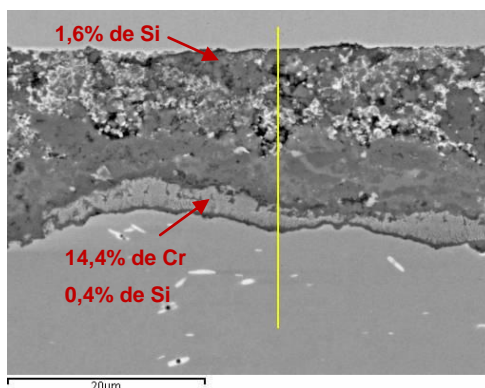


Figura 5-19: Fotografia da carepa de aço inox 430Nb, destacando o conteúdo de cromo e silício em duas regiões.

Os resultados de composição química ao longo da espessura da carepa (linha amarela na Figura anterior) são mostrados na Figura 5.20 e a distribuição dos elementos (Cr e Si) na Figura 5.21.

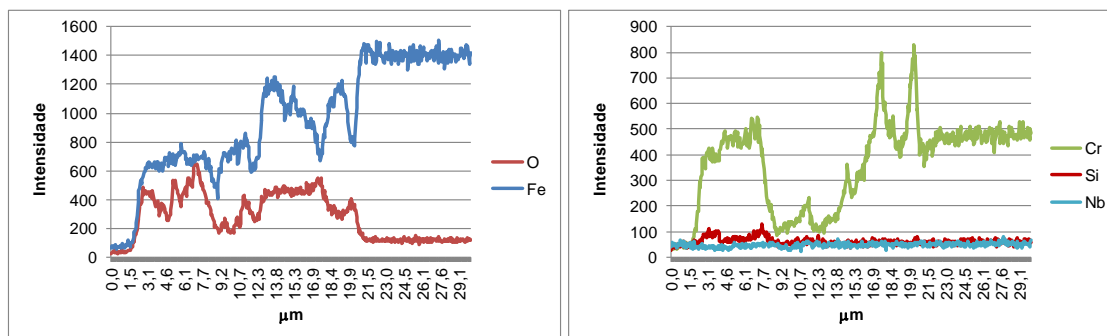


Figura 5-20: Perfil da composição química da carepa em região acinzentada com faixa escura em leve intensidade e na linha amarela da figura anterior.

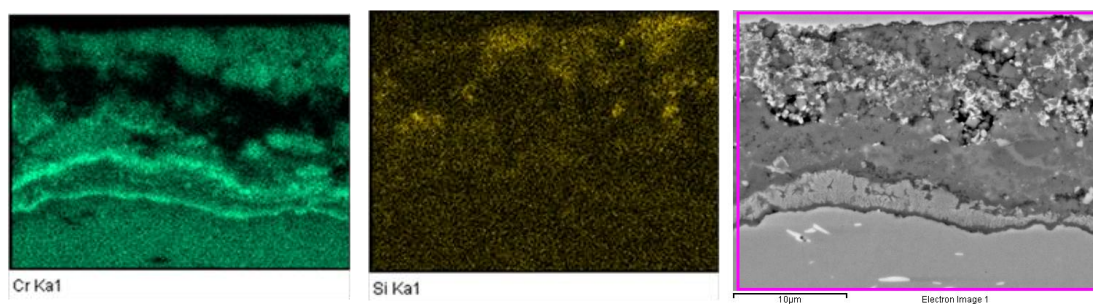


Figura 5-21: Mapas de composição química da carepa com faixa escura em leve intensidade. À esquerda, teor de cromo. No centro, teor de silício. À direita, fotografia da carepa.

A Figura 5.22 mostra mais resultados típicos da carepa de aço inox 430Nb de tonalidade cinza e homogêneo.

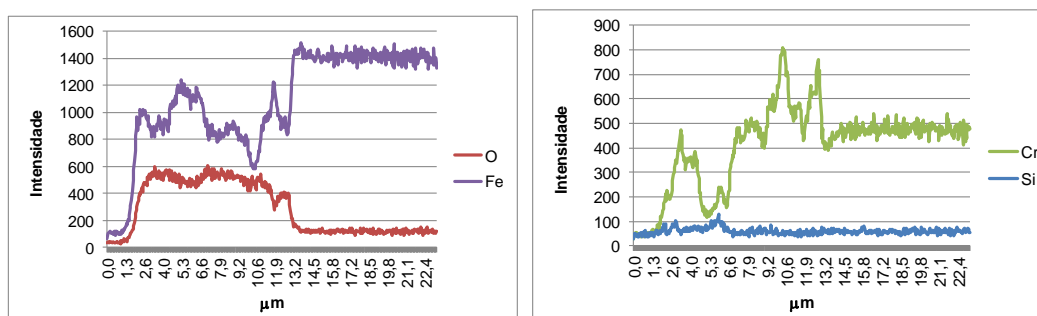


Figura 5-22: Evolução dos teores de cromo, silício, ferro e oxigênio na camada de carepa de tonalidade cinza escura e homogênea, na região central (comprimento) da bobina de aço 430Nb após a laminação a quente.

As pontas de bobinas, principalmente a de final de processo na laminação a quente, possuem menor espessura de carepa. Os golfos e as frentes de oxidação estão em menor intensidade, inclusive no aço 439. São regiões de menor temperatura, o que afeta a cinética de oxidação. Foi observada uma menor frequência e a menor intensidade dos picos de óxidos de silício na camada descromizada. As partículas de sílica, quando observadas, não estão numa profundidade maior que o ponto de mínimo teor de cromo na camada descromizada.

Em ligas Fe-Cr oxidadas em atmosfera úmida contendo 18% de vapor d'água e durante 120 minutos, CHENG *et al.* (2014) mostraram que a intensidade da sílica presente na interface metal base / carepa duplicou quando a temperatura passou de 1000°C para 1030°C. Em temperatura de 1050°C, a intensidade de sílica foi 5 vezes

maior que a 1000°C. Quanto maior a temperatura mais, profunda está localizada a sílica, passando o seu pico de intensidade na camada de carepa de 13µm a 1000°C para 17µm a 1060°C, de acordo com a evolução do Cr na interface metal / camada de óxido.

A temperatura (ativação térmica) é o principal fator relacionado à espessura da carepa e à microrrugosidade superficial. O aumento na temperatura durante a oxidação eleva a espessura da camada de óxido e a microrrugosidade no metal base, CASTRO (2005).

O incremento de sílica está associado ao aumento de óxidos de cromo, os quais dependem da temperatura. O Si dificilmente difunde em óxidos de ferro, CHENG (2014).

A espessura da camada de óxido diminui com o aumento da taxa de deformação e a redução da temperatura de início de laminação para valores abaixo de 1050°C, fato que resulta em melhor superfície nos aços inoxidáveis ferríticos, CHENG *et al.* (2015).

As Figuras 5.23 a 5.25 mostram resultados de caracterizações da camada homogênea de óxidos sobre a superfície de bobinas de aço inox 439, laminado a quente, nas regiões das pontas.

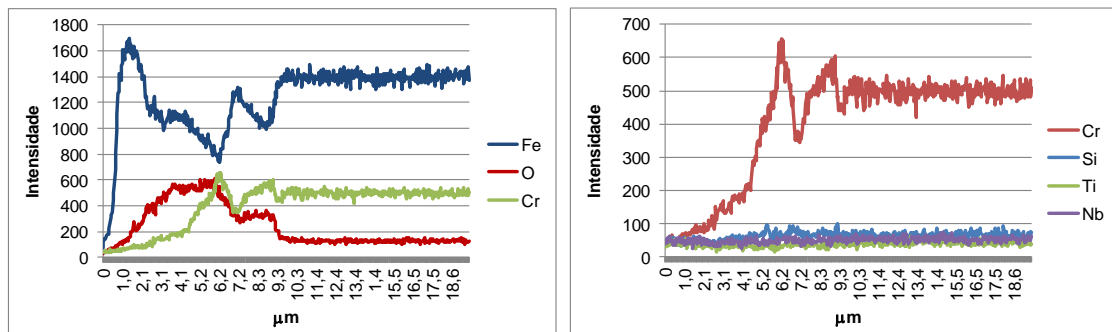
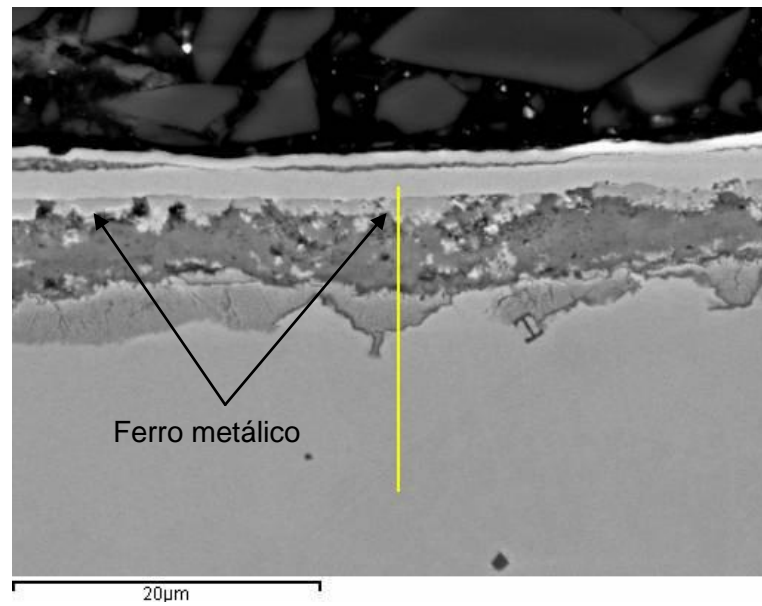


Figura 5-23: Conteúdo de Fe, O, Cr, Si, Ti e Nb ao longo da camada de carepa de superfície homogênea e clara, em amostra a 70m da ponta final de uma bobina de aço inox 439 laminada a quente.

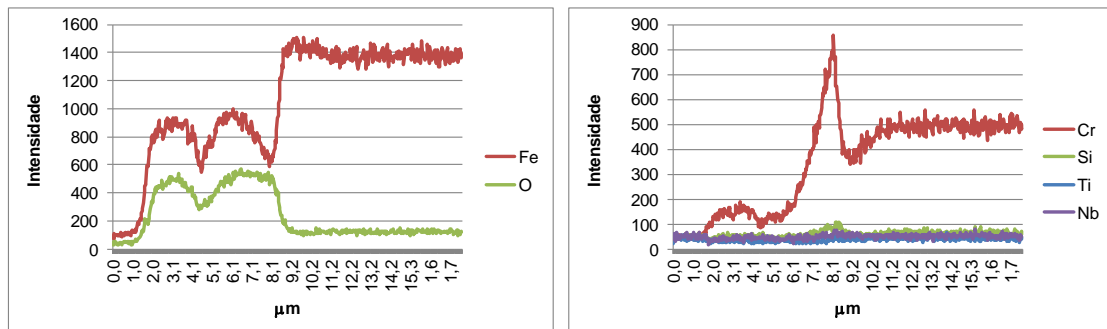
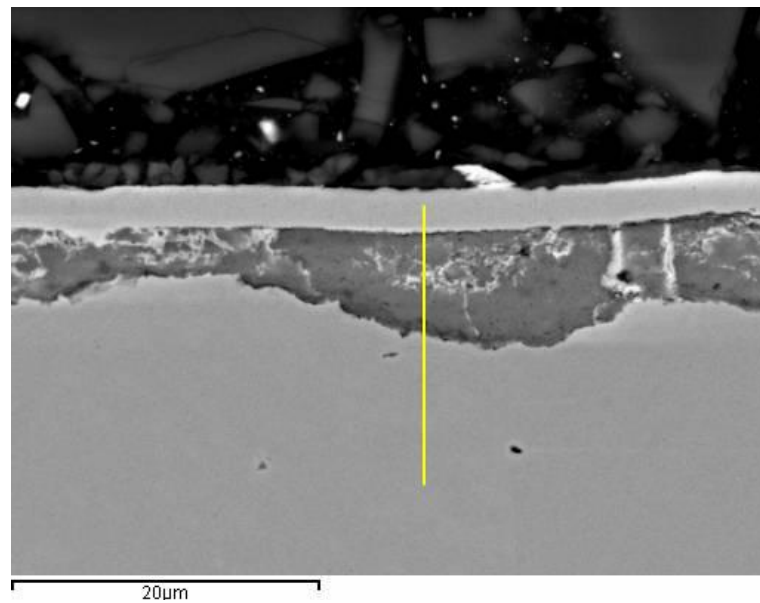


Figura 5-24: Conteúdo de Fe, O, Cr, Si, Ti e Nb ao longo da camada de carepa de superfície homogênea e de tonalidade cinza, em amostra a 20m da ponta final de uma bobina de aço inox 439 laminada a quente.

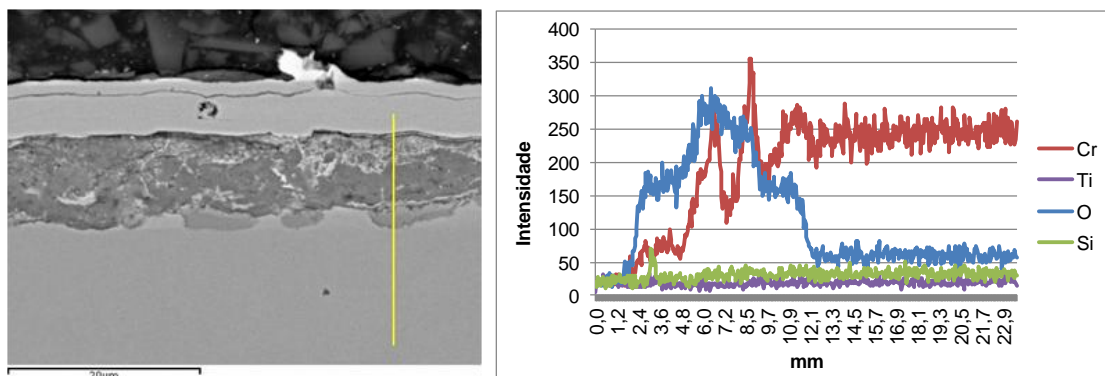


Figura 5-25: Conteúdo de Cr, Si, Ti e O ao longo da camada de carepa de superfície homogênea de tonalidade cinza mais escura, em amostra a 20m da ponta inicial de uma bobina de aço inox 439 laminada a quente.

O ferro metálico também foi observado na camada mais externa da carepa de pontas de bobinas com faixas esbranquiçadas de leve intensidade.

O incremento de cromo na região da oxidação seletiva (interface com o metal base) é mais relevante em amostras obtidas na posição central em relação ao comprimento (meio), devido à maior temperatura no processo de laminação a quente. Para qualificar a diferença entre as pontas e o meio, a Figura 5.26 mostra as razões entre os valores máximos de intensidades de cromo na carepa (picos de intensidades máximas) e a intensidade média desse elemento no metal base, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV – *line scan*).

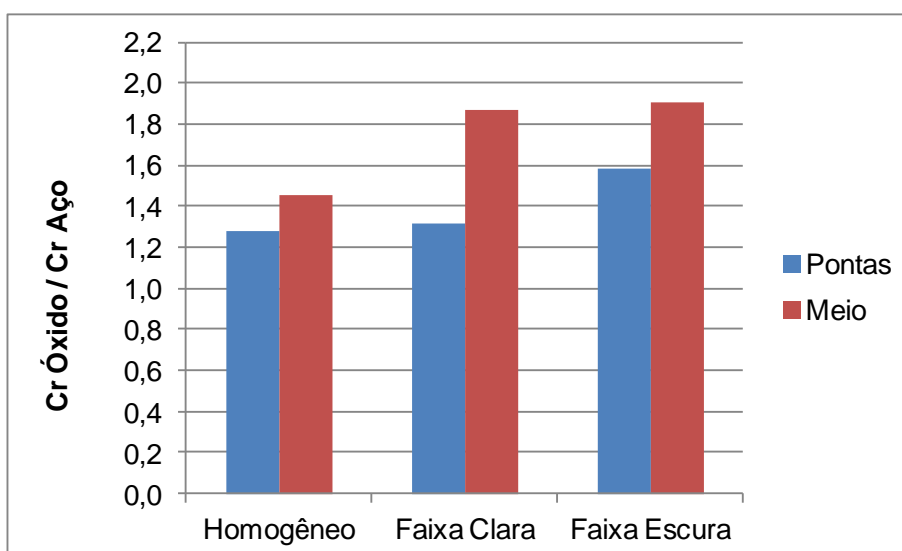


Figura 5-26: Razão entre a intensidade máxima de cromo na carepa e a intensidade média desse elemento no metal base de aço 439. Indica o incremento de cromo na região da oxidação seletiva em relação ao aço.

A camada descromizada no metal base é mais significativa no aço 439 que no 430Nb e no meio em relação ao comprimento que nas pontas. É função da temperatura (difusão).

O incremento de silício foi avaliado pela razão entre a intensidade máxima desse elemento na camada descromizada (na forma de óxido) e a intensidade média no metal base. Nas pontas finais das bobinas de aço 439, que correspondem à região de menor temperatura no processo de laminação a quente, e nas bobinas de aço 430Nb, o incremento médio de silício foi em torno de 1,1, já em amostras retiradas a 70m da

ponta final de bobinas de aço 439 foi em torno de 1,3, enquanto que nas regiões centrais das bobinas de aço inox 439, esse incremento médio foi em torno de 3,5.

As faixas esbranquiçadas (com ferro e aspecto esboroadado) em superfícies oxidadas geram faixas escuras no aço após a decapagem.

As faixas escuras (compacta, com maior conteúdo de cromo e silício) em superfícies oxidadas geram faixas também escuras no aço após a decapagem com  $\text{HNO}_3$  e, eventualmente, após a decapagem com  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HF}$ . Nesse caso são observados resíduos de óxidos de cromo e silício sobre a superfície do aço. A Figura 5.27 mostra essa faixa, onde a decapagem não foi suficiente para remover completamente os óxidos de cromo e silício.

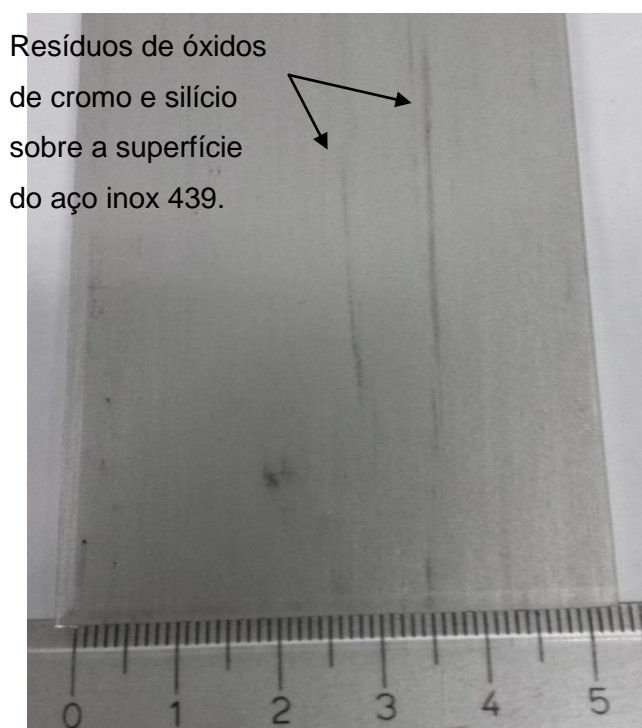


Figura 5-27: Faixas escuras remanescentes na superfície de amostra de aço inox 439 após a decapagem química em laboratório com  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HF}$ .

As faixas escuras (também compactas, com maior conteúdo de cromo e silício) em superfícies oxidadas geram faixas esbranquiçadas (claras) e com aspecto visual rugoso no aço após a decapagem com  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HF}$ . No metal base e na região de interface com a camada de óxidos, há golfos intensos contendo partículas de óxidos de silício.

A rugosidade no metal base após a decapagem com  $\text{KMnO}_4$ , que não o ataca, teve relação com a intensidade das frentes de oxidação e não com a rugosidade da superfície dos cilindros de trabalho na laminação a quente, CASTRO (2005).

Óxidos contendo titânio foram observados somente em regiões de menor temperatura de laminação, como nas pontas das bobinas. Eles estão presentes em camadas mais internas e não alteram a homogeneidade da superfície da carepa (camada mais externa). O óxido de titânio afetará a remoção da carepa na decapagem, podendo afetar a superfície do metal base.

Na faixa de temperatura de  $1000^\circ\text{C}$  a  $1030^\circ\text{C}$ , o óxido de titânio segrega na interface metal/carepa. Regiões contendo titânio na camada de óxidos são mostradas nas Figuras 5.28, 5.29 e 5.30.

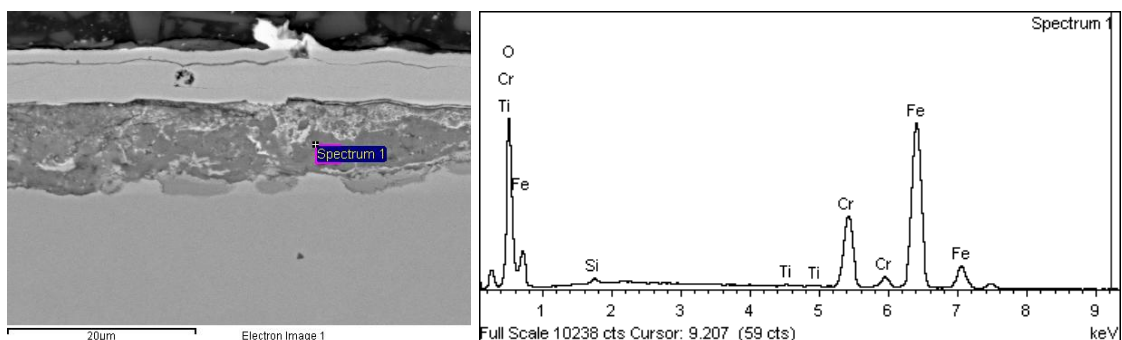


Figura 5-28: Óxido contendo 0,8% de titânio em peso. Metal base contendo  $\Delta\text{Ti}$  de 0,15%.

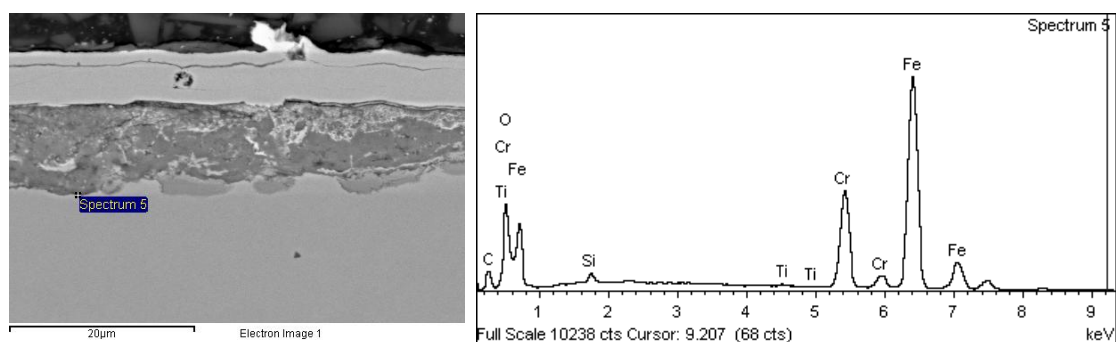


Figura 5-29: Óxido contendo 0,2% de titânio em peso. Metal base contendo  $\Delta\text{Ti}$  de 0,15%.

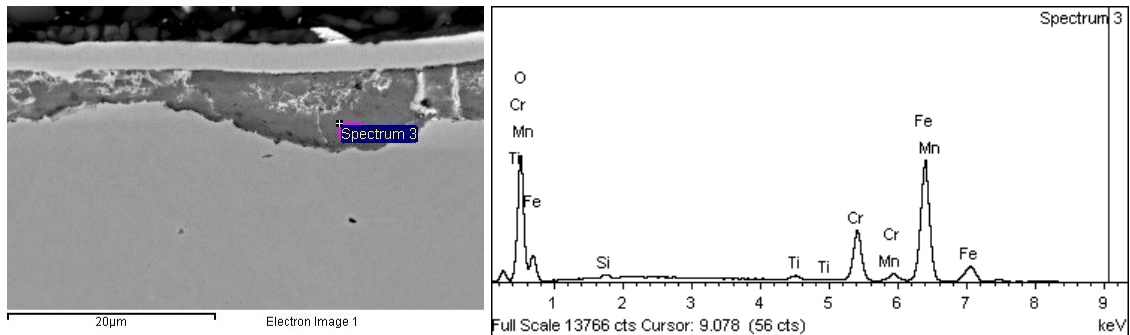


Figura 5-30: Óxido contendo 0,9% de titânio em peso. Metal base contendo  $\Delta\text{Ti}$  de 0,12%.

O Titânio em excesso na matriz  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  diminui a barreira para crescimento da camada de óxidos. O óxido de titânio tende a difundir na camada no sentido da superfície, SEO (2013).

A presença do titânio em excesso no aço causa a formação de  $\text{TiO}_2$ . Estudos têm mostrado que esse elemento aumenta a aderência da camada de óxido sobre o metal base. A precipitação intergranular de  $\text{TiO}_2$  gera uma ancoragem mecânica da camada de óxido no metal base, ISSARTEL (2012).

Portanto, as questões consideradas fundamentais são as seguintes:

- A camada mais externa da carepa com faixa clara tem regiões esboroadas e maior conteúdo de ferro e de óxidos de ferro, dando o efeito esbranquiçado. Essas características tendem a facilitar a remoção dessa camada na decapagem;
- A faixa escura é devida ao aspecto mais compacto da carepa, ao maior conteúdo de óxidos de cromo e de silício nas camadas mais externas. Essas características tendem a dificultar a remoção dessa camada na decapagem;
- Há partículas de óxidos de silício no metal base, na região descromizada, tanto na faixa clara como na escura. Essa região contém golfos e frentes de oxidação heterogêneas que são propícias ao ataque químico mais intenso na decapagem com HF, podendo gerar heterogeneidades nas superfícies;
- Partículas de óxidos de silício foram observadas no metal base e em locais abaixo do conteúdo mínimo de cromo que foi mensurado (MEV) na região descromizada (mínimo em torno de 12%);

- O incremento de cromo na região da oxidação seletiva (interface camada de óxido e metal base) dificulta a remoção das camadas de óxido na decapagem. Quanto maior a temperatura na laminação a quente, maior o incremento de cromo na região da oxidação seletiva nos aços inox 430, CASTRO (2005);
- Há maior severidade na oxidação durante a laminação a quente que no recozimento das bobinas. Isso ocorre devido a maior temperatura e ao maior tempo de exposição à atmosfera oxidante. Dessa forma, a formação de golfos (saliências) é muito intensa;
- A formação da superfície heterogênea na bobina laminada a frio tem origem na oxidação do aço inox ferrítico durante o processo de fabricação da bobina laminada a quente.

A formação das faixas sobre as superfícies com carepa não foram estudadas em função do escopo deste trabalho. É sugestão para trabalhos futuros e tende a ter relação com o resfriamento heterogêneo da superfície devido à disposição dos bicos de descarepação e/ou de refrigeração dos cilindros de trabalho, além da temperatura.

CHENG *et al* (2015) relataram que as diferentes atmosferas, temperaturas e os tempos resultaram na formação de camadas de óxidos com diferentes composições, espessuras, topografias de superfície e aderência (entre a camada e o metal base). Assim, os efeitos no atrito e na superfície do aço inoxidável durante a laminação a quente foram considerados complexos e de difícil compreensão pelos autores.

### **5.2.2 Caracterização da Camada de Óxidos no Recozimento de Bobinas Laminadas a Frio**

As bobinas laminadas a quente de aço inox 430Nb são recozidas, enquanto as de 439 e 441 não. Após a laminação a frio, todas as bobinas são novamente recozidas (chamado de recozimento final) e decapadas.

O recozimento das bobinas laminadas a frio ocorre em tempos curtos, sob atmosfera oxidante e em menor temperatura que na laminação a quente. No aço inox 439, a espessura típica da camada de óxido após a laminação a quente é em torno de 16 $\mu$ m e normalmente menor que 1 $\mu$ m após o recozimento.

As heterogeneidades na superfície oxidada após o recozimento são de menor impacto visual que após a laminação a quente. Da mesma forma, são faixas retilíneas de tonalidade escura ou clara.

ISSARTEL (2012), em seu trabalho, mostrou que a espessura do metal base afetada pela degradação é menor do que um micrometro, ou seja, ela equivale à parte mais externa do aço e não revela uma relação direta entre as saliências e a deterioração da superfície dos aços.

A cor da superfície homogênea e oxidada varia de marrom claro a marrom bem escuro em função da temperatura e do tempo no recozimento. Quanto menor a intensidade da oxidação, mais clara é a superfície (marrom claro). Já os contaminantes, a exemplo de resíduos de óleo de laminação, tornam a superfície da camada de óxidos escura.

A Figura 5.31 mostra a superfície da camada de óxidos, tanto homogênea como heterogênea, em amostras industriais de uma mesma bobina de aço inox 439.

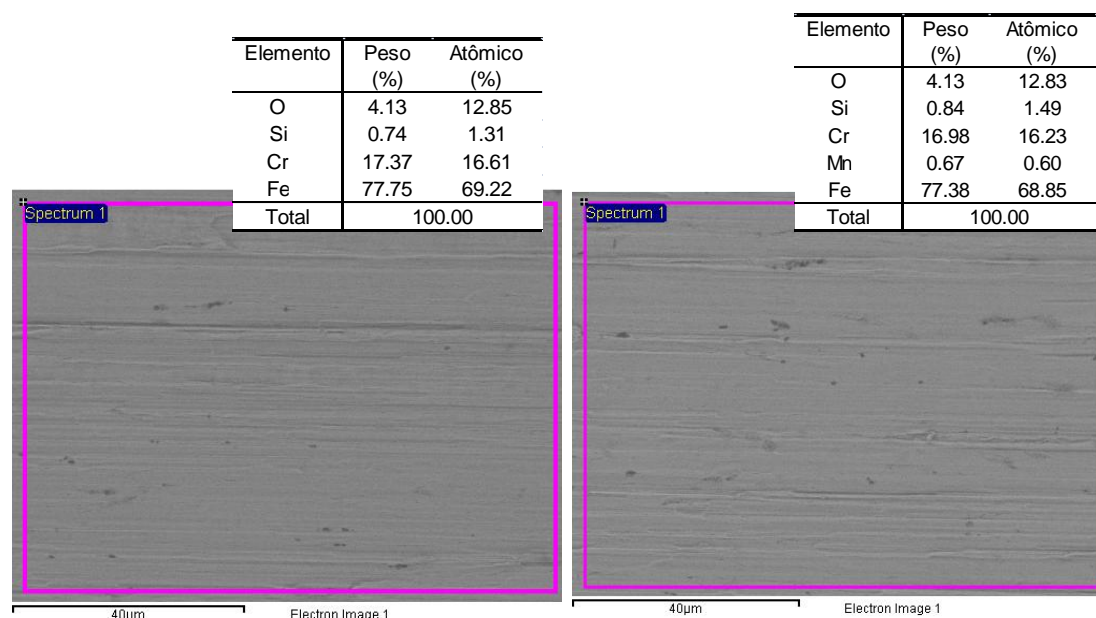


Figura 5-31: Amostras de inox 439 oxidadas após o recozimento e antes da decapagem. À esquerda, superfície oxidada e homogênea. À direita, superfície oxidada, heterogênea e exatamente sobre a faixa.

Os pontos escuros na superfície são óxidos de ferro, cromo e silício. A maioria contém, também, titânio e manganês. Eventualmente são observados os elementos

magnésio, cálcio e nióbio sobre as superfícies. A Figura 5.32 mostra a composição química típica.

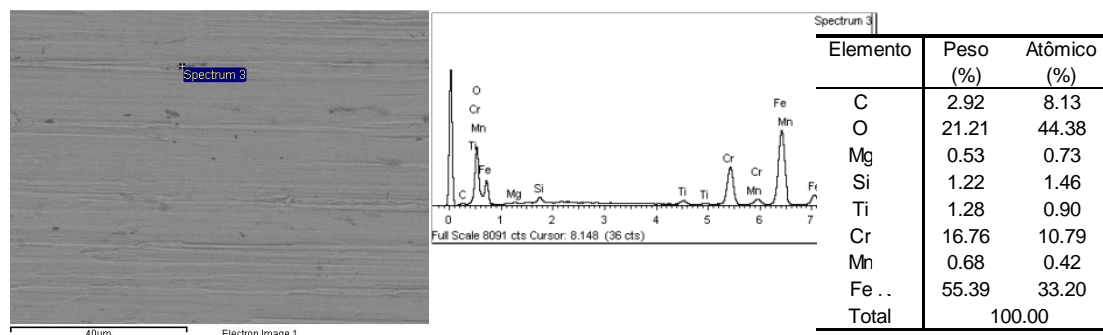


Figura 5-32: Composição química de um ponto escuro na superfície oxidada e heterogênea.

A fonte de cálcio e magnésio é conhecida: são resíduos oriundos do processo de lingotamento contínuo de placas e não tem relação com a oxidação a quente.

As partículas ricas em Mn na superfície externa resultaram da oxidação inicial, devido ao fato de que a afinidade desse elemento com o oxigênio é maior do que a do cromo. Ao longo do tempo, o íon de manganês irá difundir através do óxido de cromo para a superfície externa da camada de óxido, SABIONI *et al.* (2003) e HUNTZ *et al.* (2007). Em aço inoxidável 430 oxidado a 1000°C, SAEKI *et al.* (1996) descobriram que os óxidos de manganês são formados nos primeiros 30 segundos, seguido da formação de espinélio nucleado a partir dos óxidos preexistentes. O manganês necessita de tempo para difundir e formar os picos de concentração, CASTRO (2005). Observou-se que o óxido de manganês fica espalhado uniformemente na camada de óxido, CHENG *et al.* (2015). Há formação de pico de óxido de manganês somente no recozimento em caixa em função do alto tempo de processo, CASTRO (2005). ISSARTEL *et al.* (2012) realizaram análises em aços inoxidáveis ferríticos com teor de Mn de 0,45% em peso. Um espinélio do tipo  $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$  aparece após 13h a 800°C em atmosfera oxidante. No entanto, com o aumento do teor de Mn, os óxidos  $Mn_2O_3$  e  $Mn_3O_4$  são formados na superfície mais externa das ligas de Fe-Cr e resultam numa maior taxa de oxidação, CHENG *et al.* (2014). Os óxidos de manganês apresentam baixa energia de ligação, CASTRO (2005), fato que indica fácil remoção na decapagem. Foi observado que os óxidos de manganês não participam, por si só, da formação de superfícies heterogêneas em bobinas na laminação a quente e no recozimento durante 60s.

O óxido de silício participava ativamente na formação da superfície heterogênea na forma de partículas presentes em regiões descromizadas, como já citado neste trabalho. CHENG *et al.* (2014) mostraram que o Si é encontrado predominantemente abaixo da camada de óxido rica em Cr e que aquele elemento dificilmente difunde em óxidos de ferro.

O nióbio, quando identificado, está acompanhado pelo titânio e ambos numa concentração que é considerada alta em comparação com os demais metais (silício por exemplo) oxidados. É mais provável que seja uma partícula de segunda fase que se despreendeu da superfície do metal base pelo avanço da oxidação. Os pontos escuros contendo nióbio são observados tanto em superfícies homogêneas como heterogêneas. A Figura 5.33 mostra um resultado típico.

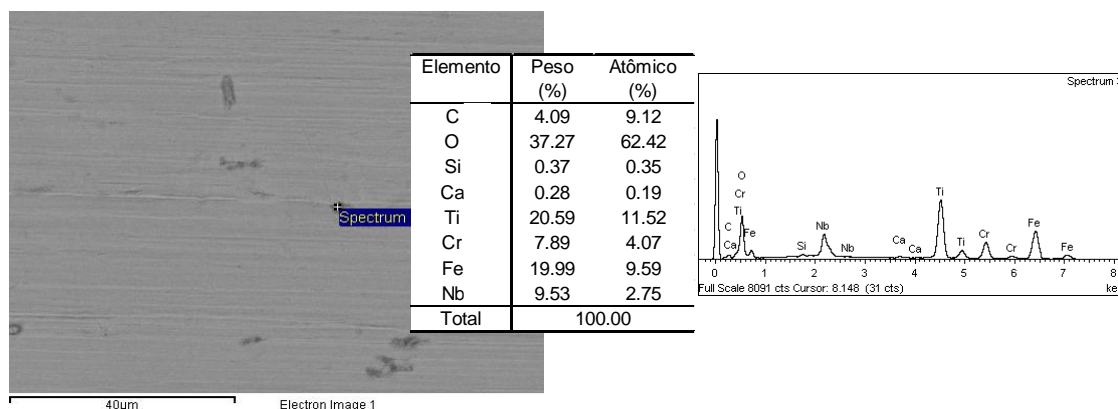


Figura 5-33: Composição química de um ponto escuro contendo nióbio na superfície oxidada e heterogênea.

As marcas e deformações superficiais, de origens variadas, são observadas com elevada frequência nas superfícies oxidadas e heterogêneas, como mostra a Figura 5.34.

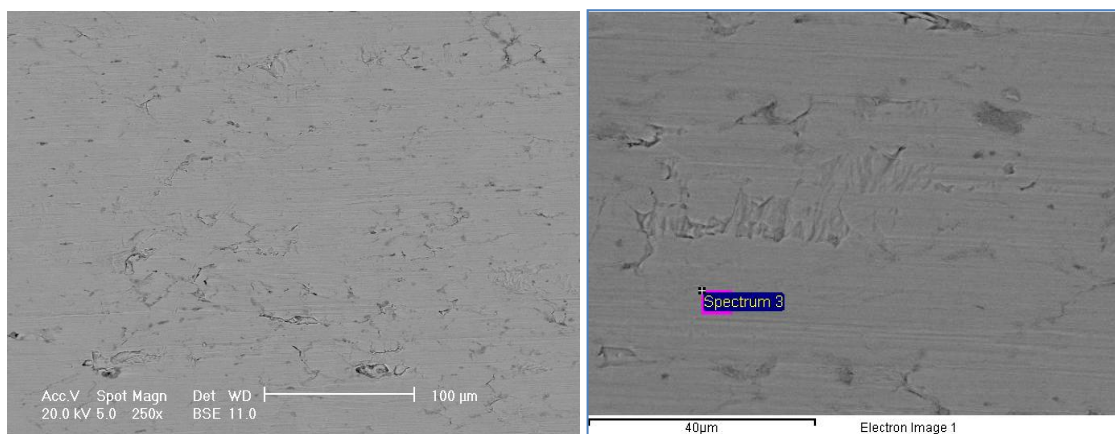


Figura 5-34: Marcas de origens variadas em superfícies de amostras oxidadas e heterogêneas obtidas no meio em relação ao comprimento de bobinas.

As marcas e deformações tornam-se mais evidentes na superfície dos aços inoxidáveis após a oxidação durante o recozimento, pois são locais de maior energia e favoráveis a oxidação.

A formação de superfícies heterogêneas de origem no recozimento é devida a fatores que afetam a cinética de oxidação. Assim como em bobinas laminadas a quente, o incremento de partículas de sílica na interface com o metal base, em golfos (frentes de oxidação ondulada e heterogênea), é a condição fundamental. Os óxidos presentes em pontos escuros nas faixas, como apresentado, além das marcas e deformações, participam da formação da superfície heterogênea. Provavelmente há uma temperatura crítica de recozimento para formar as superfícies heterogêneas.

ISSARTEL *et al.* (2012) mostraram que o recozimento na temperatura de 1060°C, por 60s, em atmosfera oxidante, é crítica para a formação de saliências contendo sílica em camada descontínua e na forma de partículas, na interface metal base / camada de óxidos, nos aços inox 439 e 441.

ISSARTEL (2012) mostrou que é difícil responder sobre a deteriorização da superfície das bobinas, mas que parece estar relacionado com a presença de sílica na interface metal / óxido em saliências e a temperatura de recozimento principalmente a 1060°C.

### 5.2.3 Caracterização da Camada de Óxidos em Amostras de Bobinas Laminadas a Frio após Testes de Recozimento

Foram utilizadas as amostras de aço 430Nb e 439 laminadas a frio no laboratório, recozidas nas temperaturas de 850°C, 950°C e 1050°C, por 60s (40s de aquecimento e 20s de encharque) e decapadas, citadas no item metodologia deste trabalho. Para simplificar a redação nesse capítulo, os testes de decapagem realizados na receita 15A/cm<sup>2</sup> (densidade de corrente na decapagem eletrolítica) e 12% de HNO<sub>3</sub> por 45s (decapagem química) serão chamados de HNO<sub>3</sub>. Os testes com 15A/cm<sup>2</sup>, 12% de HNO<sub>3</sub> e 2% de HF por 45s, que corresponde a decapagem química mista, serão chamados de HNO<sub>3</sub>+HF.

Independente da temperatura de recozimento, foi observada a superfície heterogênea após a decapagem com HNO<sub>3</sub>+HF em todas as amostras de uma mesma bobina laminada a quente (407513A) de aço inox 439. Picos contendo óxidos de silício na camada descromizada e grãos recuperados próximos à superfície, foram observados na amostra laminada a quente. A temperatura na laminação a quente nessa bobina foi a maior entre todas as amostradas (T > 1050°C), o que intensificou a oxidação. Após o recozimento, partículas de óxido de silício (pontos escuros) foram observadas no metal base, como mostram as Figuras 5.35 e 5.36.

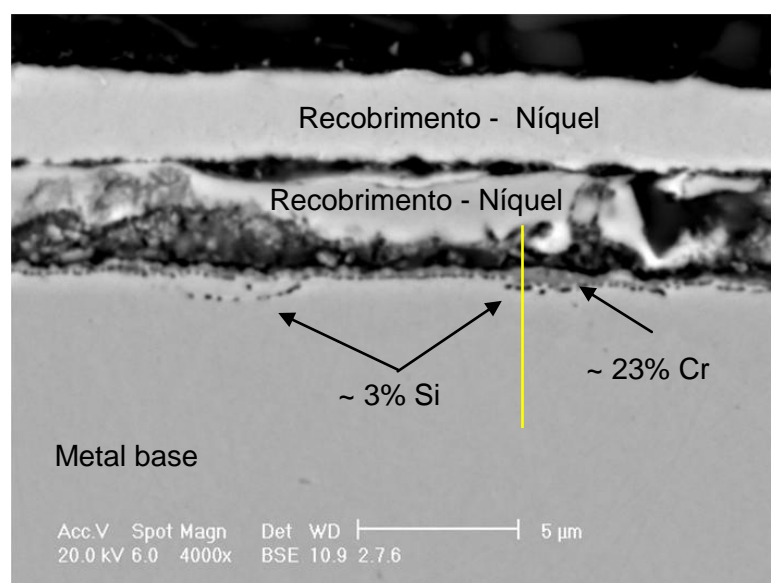


Figura 5-35: Fotografia da interface metal base / camada de óxido após o recozimento a 950°C mostrando partículas de sílica aprisionadas no metal base.

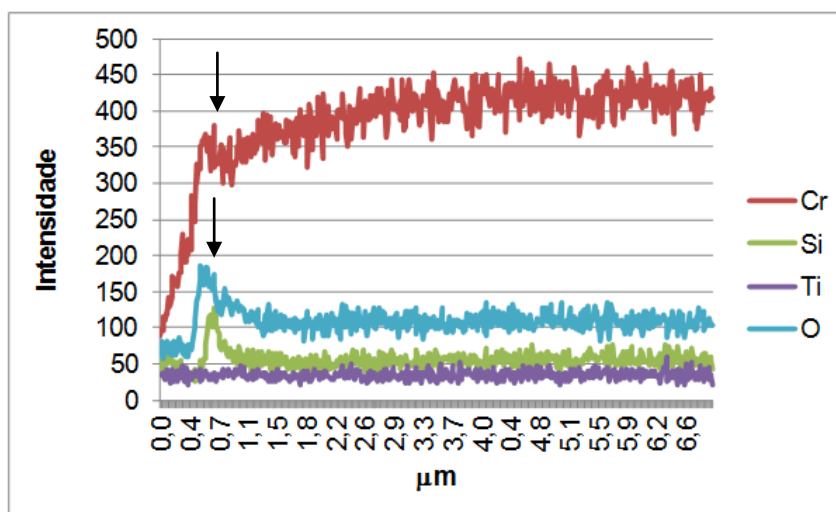


Figura 5-36: Evolução da composição química na interface entre a camada de óxidos e o metal base após o recozimento a 950°C.

A superfície das amostras decapadas somente com  $\text{HNO}_3$  não foi degradada, pois a remoção do óxido de silício é realizada pelo HF, que não foi utilizado nesses casos. Resíduos de óxidos de silício são observados quando é utilizado somente o ácido nítrico na decapagem do aço inox 439, porém sem a formação de cavidades. Sabe-se que o HF é um forte agente complexante e essencial para a remoção dos óxidos de silício.

As amostras de 430Nb e 439 recozidas a 850°C apresentaram espessura de camada de óxido homogênea, menor que 1  $\mu\text{m}$  de espessura e com poucos pontos escuros. A homogeneidade nas superfícies foi mantida após a decapagem com  $\text{HNO}_3$  em todas as amostras. Os resultados mostraram que essa condição é adequada para obter a superfície homogênea no recozimento e decapagem de bobinas de aço inox 430Nb e 439. Mas, mesmo tendo aspecto visual homogêneo após a oxidação a 850°C por 60s, um terço das amostras de 439 apresentou faixa de leve impacto visual após a decapagem com  $\text{HNO}_3$ +HF em locais onde existiam marcas na superfície, inclusive de origem na decapagem mecânica industrial (jatos de granalhas) da bobina laminada a quente.

No tratamento térmico a 950°C e sem contaminante, a superfície das amostras de aço 430Nb permaneceram homogêneas e, no caso do 439, foi possível separar regiões adjacentes de superfícies homogêneas e heterogêneas nas mesmas amostras. As faixas oxidadas mais escuras (e aparentemente mais brilhantes) geraram faixas

esbranquiçadas no metal base após a decapagem com  $\text{HNO}_3+\text{HF}$ . Essas faixas oxidadas mais escuras nas superfícies de amostras de 439 apresentaram picos de sílica na interface metal base / camada de óxido, como mostra a Figura 5.37.

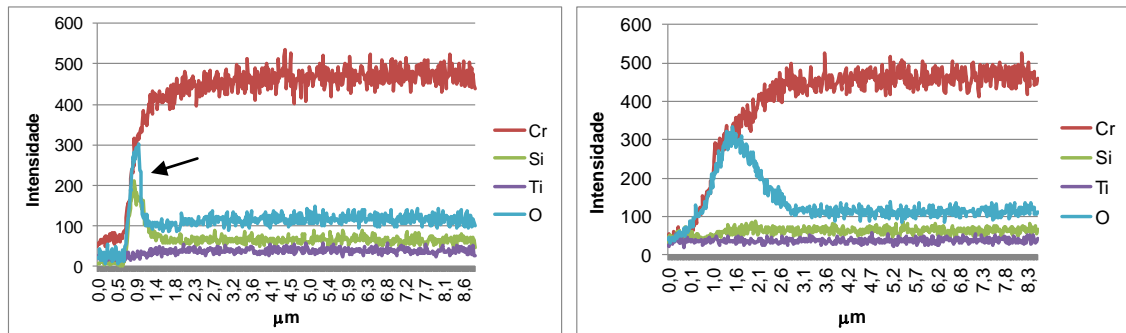


Figura 5-37: Camada de óxido em amostra de aço 439 após recozimento a  $950^\circ\text{C}$ . À esquerda, superfície com faixa e contendo pico de sílica. À direita, superfície homogênea em região adjacente e sem pico de sílica.

As partículas de sílica foram observadas na interface metal base / camada de óxido em amostras oxidadas a  $1050^\circ\text{C}$  tanto de inox 430Nb como no 439. Foram também observadas no metal base de aço 439. As Figuras 5.38 e 5.39 mostram os resultados.

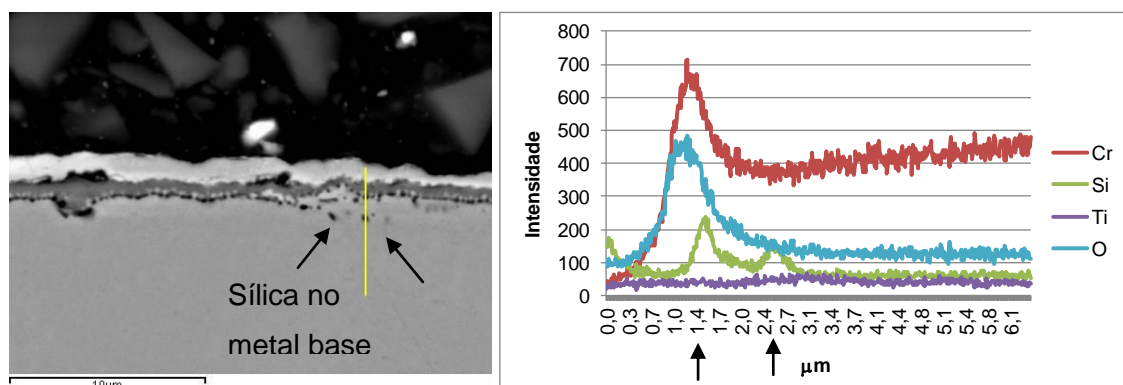


Figura 5-38: Camada de óxido em local de superfície heterogênea em amostra de aço inox 439 oxidado a  $1050^\circ\text{C}$ .

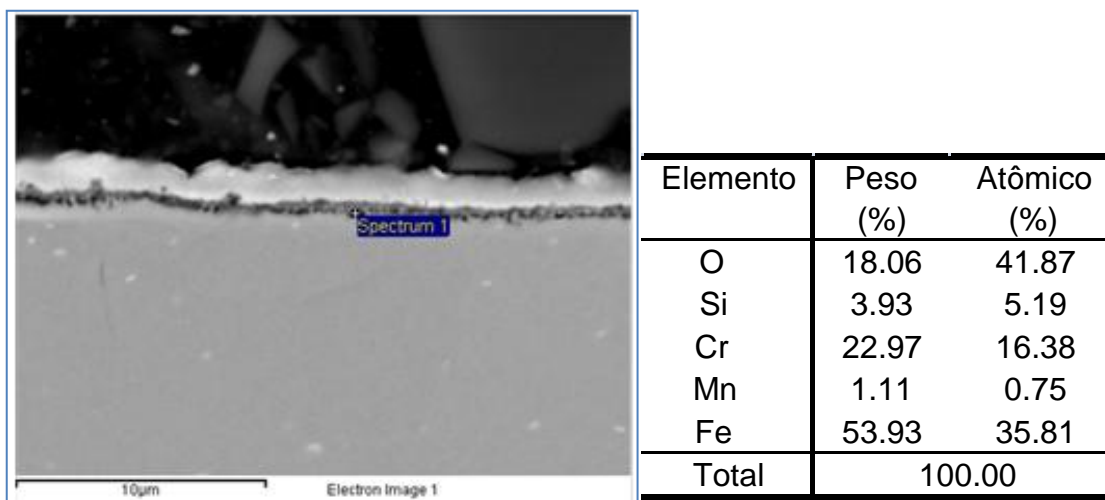


Figura 5-39: Camada de óxido em local de superfície heterogênea em amostra de aço inox 430Nb oxidado a 1050°C.

Da mesma forma, partículas de sílica foram observadas na interface metal base / camada de óxido, inclusive na superfície heterogênea de amostras de aço inox 430Nb oxidadas a 950°C com contaminante (resíduo de óleo), como mostra a Figura 5.40.

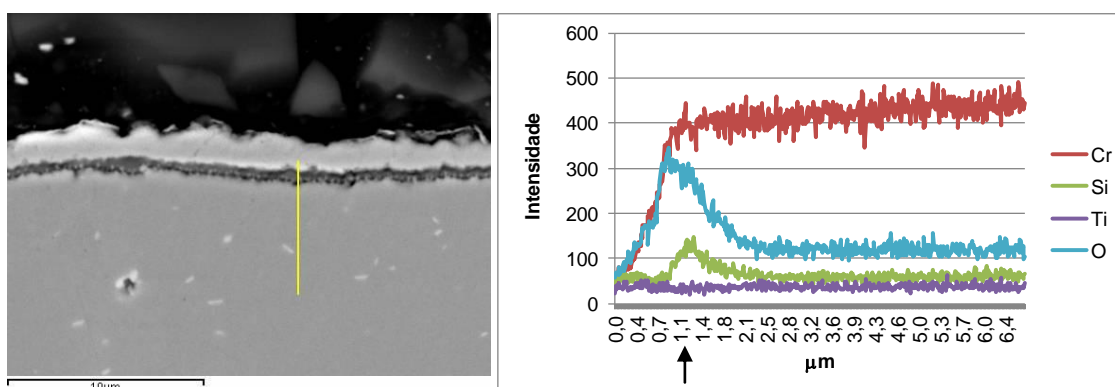


Figura 5-40: Camada de óxido em local de superfície heterogênea em amostra de aço inox 430Nb oxidado a 950°C com resíduo de óleo de laminação (contaminante).

Geralmente a exposição de ligas de Fe-Cr a misturas de  $O_2/H_2O$  em temperaturas acima de 500°C resulta numa degradação do óxido de Cr pela volatilização de  $CrO_2(OH)_2$  ou  $CrO_3$ . A taxa de evaporação de  $Cr_2O_3$  é linearmente dependente do tempo em atmosferas  $N_2-O_2-H_2O$ . Uma temperatura mais alta resulta em uma maior taxa de volatilização do cromo e ocasiona a formação de óxido pobremente protetor, rico em óxido de ferro e, portanto, numa taxa de oxidação aumentada. As taxas de

oxidação mais rápidas podem ser atribuídas a menores relações Cr/Fe nas camadas de óxidos e, conseqüentemente, a maiores taxas de difusão no estado sólido, YU *et al.* (2015).

A contaminação por vapor de água no recozimento desempenha um papel importante, pois parece controlar tanto a cinética de crescimento como a natureza físico-química da camada de óxido, ISSARTEL (2012).

Partículas contendo nióbio (em torno de 5% em peso) tornaram visíveis na superfície oxidada de amostras de 430Nb, a 950°C, com contaminante. Da mesma forma, partículas contendo nióbio (em torno de 5% em peso) e titânio (em torno de 10% em peso) tornaram visíveis na superfície de todas as amostras de aço inox 439 oxidadas a 950°C com resíduo de óleo de laminação. A Figura 5.41 mostra as superfícies típicas.

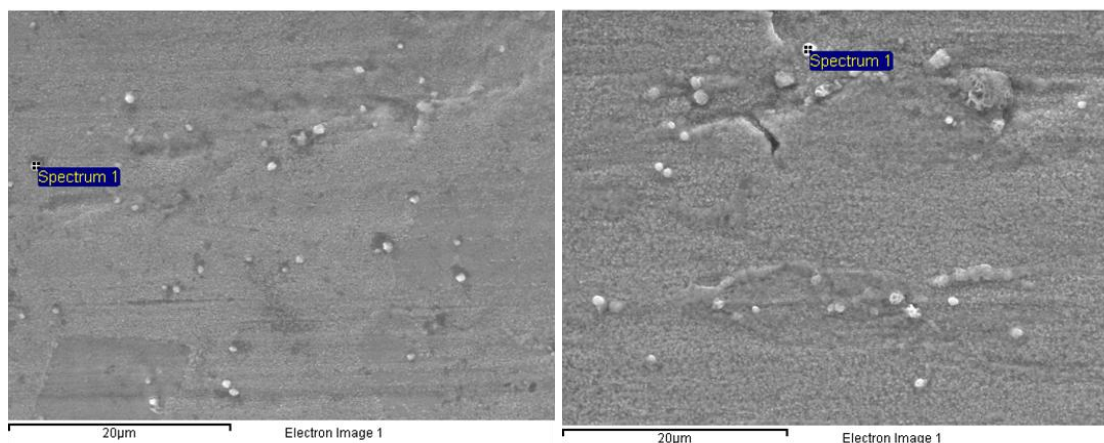


Figura 5-41: Superfície oxidada a 950°C com contaminante (óleo de laminação). À esquerda aço 430Nb e a direita aço 439.

No caso do inox 439, uma fração importante de partículas observadas na superfície oxidada é de nitreto de titânio. Não é possível afirmar a densidade de partículas de óxidos de nióbio e titânio, bem como de carbonitretos de nióbio e titânio, nessas superfícies. É necessária a continuidade dos estudos (sugestão de trabalho futuro).

Nódulos esféricos fortemente enriquecidos com titânio e identificados como  $TiO_2$  foram observados no metal base e abaixo da camada de sílica durante o recozimento a 1060°C por 60s, com atmosfera oxidante ( $O_2/H_2O/CO_2/N_2$ ) e em amostras de aço 439

monoestabilizado ao titânio. Esses nódulos são originados na oxidação do titânio, ISSARTEL (2012).

A diferença na cinética de oxidação não está relacionada com a presença de nióbio, mas com o gradiente de conteúdo titânio e de silício do aço. No aço inox 441, as saliências são formadas a 1010°C durante 45s (oxidação no recozimento). A 1075°C grandes nódulos são formados na região das saliências, que contém oxigênio, o nióbio e o titânio. Esses nódulos são atribuídos ao óxido NbTiO que cobrem as saliências formadas a 1010°C, ISSARTEL (2012).

As amostras de 430Nb e 439 recozidas a 950°C e 1050°C, e decapadas somente com HNO<sub>3</sub>, apresentaram resíduos de óxidos sobre a superfície, principalmente de cromo e silício. A decapagem não foi suficiente para remover a camada de óxido. Logo, essas amostras não podem ser utilizadas no estudo da cinética de oxidação. Foi observado que a maior temperatura (1050°C) e o contaminante (óleo de laminação a 950°C) tornaram as superfícies das amostras mais escuras, manchadas e contendo faixas tanto antes como após a decapagem com HNO<sub>3</sub>. A taxa de dissolução dos óxidos na decapagem com HNO<sub>3</sub> (mg.cm<sup>-2</sup>) é mostrada na Figura 5.42, não sendo observadas diferenças de performance entre os aços.

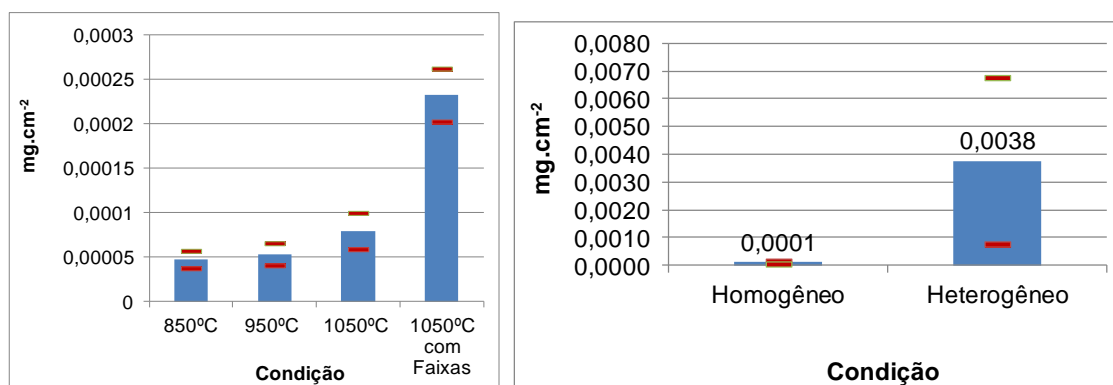


Figura 5-42: Taxa de dissolução das camadas de óxidos na decapagem com HNO<sub>3</sub> após o recozimento. À direita, ensaios em amostras limpas nas temperaturas de 850°C, 950°C e 1050°C. À esquerda, ensaios em amostras com resíduo de óleo de laminação a 950°C.

As amostras com faixas (1050°C, amostras limpas) e com heterogeneidades na superfície (950°C, amostras com óleo) apresentaram maior taxa de dissolução de

óxidos. Nesses casos, a oxidação e/ou a decapagem foram mais intensas. A queima do óleo de laminação (contaminante) na superfície das amostras também intensificou a oxidação, sendo significativamente maior no caso de superfícies heterogêneas. A taxa de dissolução dos óxidos na decapagem com  $\text{HNO}_3+\text{HF}$  ( $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) foi significativamente maior em todos os casos. O HF é fundamental para remover o óxido de silício. O incremento da oxidação e a formação de faixas na superfície oxidada, geraram faixas brancas mais intensas após a decapagem, exceto no caso das amostras oxidadas a  $950^\circ\text{C}$  com resíduo de óleo que apresentaram também manchas escuras. Quanto maior a temperatura, mais intensa foram as faixas observadas com aspecto visual rugoso nas superfícies das amostras. Como o ataque na superfície foi severo, essas amostras também não foram utilizadas no estudo da cinética de oxidação. A taxa de dissolução dos óxidos na decapagem com  $\text{HNO}_3+\text{HF}$  é mostrada na Figura 5.43.

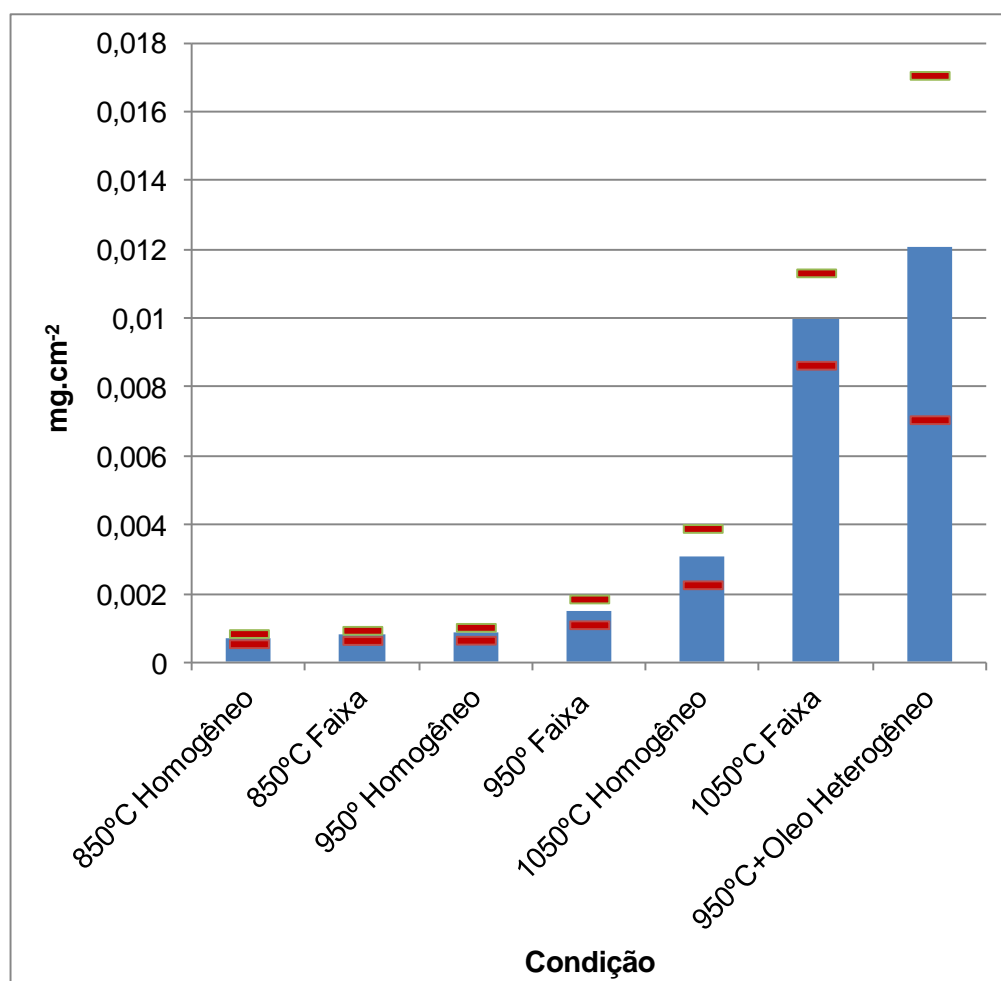


Figura 5-43: Taxa de dissolução das camadas de óxidos na decapagem com  $\text{HNO}_3+\text{HF}$  após o recozimento.

Os resultados indicam que a temperatura de encharque ideal no recozimento de aços inox 430Nb e 439 é 850°C, por 20s (espessura 0,9mm das bobinas), seguindo para a decapagem eletrolítica utilizando densidade de corrente de 15A/cm<sup>2</sup> e decapagem química somente com HNO<sub>3</sub> (12%). Nessas condições houve o menor ataque na superfície das bobinas.

A presença de óxidos de silício em partículas descontínuas na interface metal base / camada de óxido, bem como a presença dessas partículas no aço em regiões descromizadas ou abaixo do ponto de mínimo teor de cromo, além de uma fração na camada mais externa dando o aspecto escuro da superfície oxidada, é a questão fundamental para a formação de superfícies heterogêneas nos aços inox ferrítico. A superfície é deteriorada a partir da ação do HF na decapagem química para remover esse óxido.

Inserir cátion de maior valência na camada de óxido aumenta a concentração de lacunas e a taxa de oxidação. Para cada Si<sup>4+</sup> que substituir o Fe<sup>2+</sup> na camada de óxidos, será criada uma lacuna de cátion para a manutenção da neutralidade de carga. Incrementar a quantidade de lacunas aumenta a formação de óxidos em baixos potenciais de oxigênio, como o próprio SiO<sub>2</sub> e o Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SHEWMON (1989) e CASTRO (2005).

A frente de oxidação na interface com o metal base é ondulada. Em altas temperaturas de recozimento, a camada de óxido está em compressão. A combinação das propriedades mecânicas do metal base e dos óxidos gera o aparecimento de gradiente de pressão hidrostática. Esse gradiente promove a difusão de oxigênio para o fundo da ondulação e permite a formação da sílica no local. O aumento do tempo de oxidação gera um crescimento lateral da sílica, ISSARTEL *et al.* (2012).

O tempo de oxidação tem uma influência sobre a morfologia da interface metal / óxido formado em 1060°C, pois as saliências são observadas entre 60s a 180s nessa temperatura. A partir de 900s, a camada de sílica é contínua. A temperatura de recozimento tem uma influência sobre a presença de saliências. No aço 439 (Ti), as saliências são formadas em todas as temperaturas estudadas (de 980°C a 1150°C). No aço inox 441 (Nb, Ti), as saliências formadas são observadas em temperaturas superiores a 1010°C, ISSARTEL (2012).

A degradação é devida ao ataque de alguns grãos na superfície. A proporção desses grãos atacados aumenta com a temperatura de recozimento e estende-se por toda a superfície quando é superior a 1080°C para o inox 441 (Nb, Ti) e maior que 1040°C para o 439 (Ti), ISSARTEL *et al.* (2012). Os resultados mostram que a degradação da superfície ocorre quando a temperatura na laminação a quente e no recozimento é alta. Além disso, a degradação está relacionada a decapagem do aço inox ferrítico.

### 5.3 Cinética de Oxidação

O aço inox 439 apresentou uma tendência de comportamento linear durante a oxidação de amostras na temperatura de 1050°C em atmosfera oxidante (ao ar natural) e sem contaminantes, em tempos curtos, como mostra a Figura 5.44.

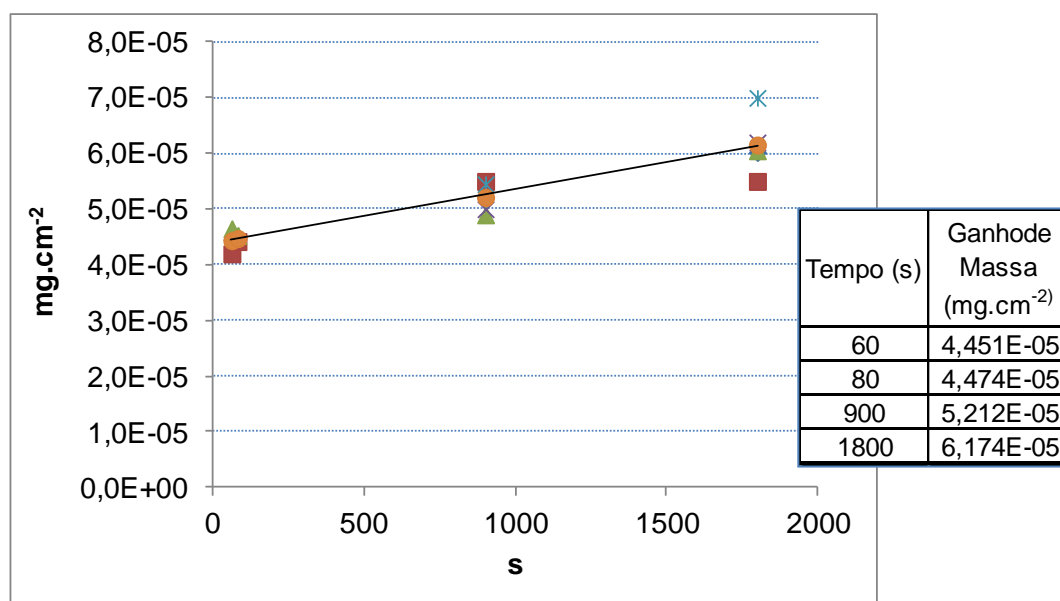


Figura 5-44: Ganho de massa em amostras de aço inox 439 oxidadas a 1050°C.

As linhas sólidas são os melhores ajustes para os dados obtidos.

CASTRO (2005) mostrou em seu trabalho um comportamento aparentemente linear para os aços inox ferrítico AISI 430 devido ao tempo reduzido dos ensaios, de modo que a região estudada estava localizada no início da parábola, que, por aproximação, pode ser considerada uma reta. Isso se refere aos tempos e temperaturas utilizados na laminação a quente.

CARVALHO (2004) mostrou que a cinética de crescimento da camada de óxidos do aço AISI 430 é aproximadamente linear, para o intervalo de temperatura de 1000°C a 1200°C e tempo de ensaio de 10 a 30 minutos.

SAEKI *et al.* (1996) mostraram um comportamento linear nos estágios iniciais de oxidação (~10 minutos).

ISSARTEL (2012) mostrou que a cinética de oxidação dos aços inoxidáveis 439 (Ti) e 441 (Nb, Ti) é linear na temperatura de 1060°C, tempo de ensaio de até 250s e atmosfera oxidante.

CHENG *et al.* (2014) mostraram um comportamento parabólico para o aço inox ferrítico B443NT (21% de Cr e biestabilizado Nb+Ti), no intervalo de 1000°C a 1060°C e tempo de 120 minutos. A 1090°C e 1120°C houve um aumento abrupto na taxa de oxidação que passou a seguir uma lei linear. A 1150°C a alta taxa de oxidação foi alcançada no intervalo de 10 minutos seguindo uma lei linear.

A cinética de oxidação em alta temperatura de metais é comumente controlada pela difusão de cátions e ânions através da camada de óxidos, que conduz a uma constante parabólica,  $K_p$ , expressa em  $\text{mg}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$ .

O conteúdo de nióbio não influenciou na cinética de oxidação dos aços ferríticos. No entanto, o teor de silício tem uma forte influência, ISSARTEL (2012).

A constante de oxidação  $k$  segue a uma lei de Arrhenius ( $k = k^0 e^{-Q/RT}$ ), conforme a revisão bibliográfica deste trabalho.  $K^0$  é uma constante de oxidação que depende de cada material.  $Q$  é a energia de ativação,  $R$  é a constante dos gases e  $T$  a temperatura absoluta.  $K^0$  corresponde aos dados iniciais de tempo de ensaio (para  $t = 0\text{s}$ , interseção do eixo  $y$ ).  $Q$  foi calculado em função da inclinação da reta, sendo:

- $\log k = (-Q/2,303R)(1/T) + \log k^0$ .

Neste trabalho, para o aço 439, obtiveram-se os seguintes valores:

-  $K^0$ :  $4,4 \text{ mg}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$ ;

-  $Q$ : 134kJ/mol.

As condições de menor Q e maior k indicam menor resistência à oxidação, CASTRO (2005). O valor de Q para o óxido  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  é em torno de 240kJ/mol, FONTANA (1967). Para tempo de oxidação de 50h obteve-se energia de ativação (Q) de 237kJ/mol, numa cinética parabólica, para o aço inox 439, SABIONI *et. al.* (2003).

A espessura da camada de óxidos, mensurada em várias amostras, mostra uma tendência para o ganho de peso, já que a densidade é amplamente divulgada na literatura. Assim, considerando as amostras oxidadas a 950°C com resíduo de óleo de laminação, o valor da energia “Q” seria similar ao do inox 430 não estabilizado no mesmo intervalo de tempo e temperatura de oxidação. A energia de ativação “Q” do inox 430 não estabilizado foi de 111kJ/mol, CASTRO (2005). Esse exercício mostra como o resíduo de óleo de laminação incrementou a oxidação no aço inox 439 e serve de alerta para aços de menor conteúdo de cromo, como o AISI 409 e o próprio AISI 430 não estabilizado.

Utilizando os valores calculados nesse trabalho, os dados industriais e uma planilha eletrônica, uma possível redução na temperatura de reaquecimento de placas de aço 439 em 80°C, reduziria a espessura da carepa na superfície das bobinas laminadas a quente para valores próximos ao atual padrão do inox 430Nb. A redução da oxidação deve ser compreendida como uma possibilidade de melhoria na uniformidade da superfície do aço inox 439 laminado a quente.

Os dados calculados validam a espessura da camada de óxidos e a perda de peso obtida em amostras de aço inox 439 recozidas a 850°C sem conter resíduo de óleo. A temperatura ideal de recozimento é em torno de 850°C com decapagem química utilizando somente ácido nítrico.

Outra possibilidade é reduzir o conteúdo de titânio no aço para valores em torno de 0,08% em peso, com aumento na estabilização através do nióbio, para que o residual do silício seja similar ao praticado no inox 430Nb, mantendo a relação Si/Ti acima de 3,5 como citado na revisão bibliográfica.

A possibilidade de redução de temperatura de processo e do teor de silício no aço inox 439 visa propor estudos industriais com foco na melhoria da uniformidade da superfície das bobinas. O objetivo é reduzir a formação de óxidos de silício.

## 5.4 As Morfologias das Superfícies de Bobinas

A morfologia das superfícies é função da oxidação a quente e a remoção da camada de óxidos, tanto na bobina laminada a quente como a frio.

### 5.4.1 Bobinas Laminadas a Quente

O ataque em contornos e nos grãos foi observado na superfície fosca (de menor brilho) em amostras de aço inox 439 laminado a quente e decapado com  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HF}$ .

Em geral, quanto mais fosca a superfície, mais intenso foi o ataque observado nos contornos e nos grãos. As Figuras 5.45 e 5.46 mostram as típicas superfícies foscas cuja decapagem foi realizada em laboratório.

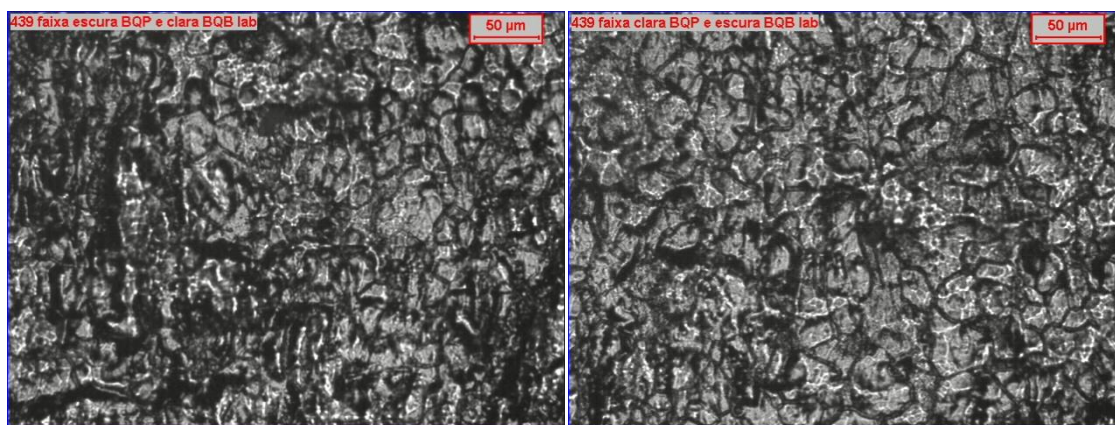


Figura 5-45: Superfícies foscas numa mesma bobina de aço inox 439 laminada a quente e decapada. À esquerda, região de tonalidade mais clara. À direita, escura.

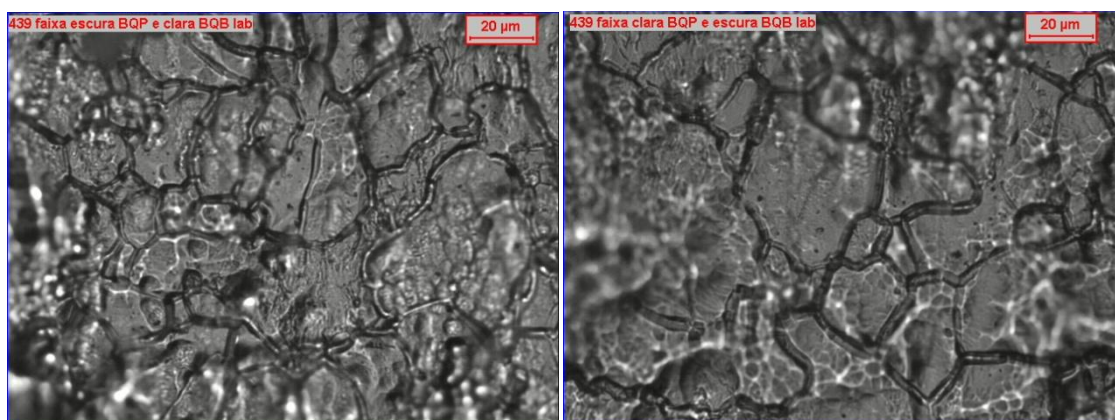


Figura 5-46: Superfícies foscas numa mesma bobina de aço inox 439 laminada a quente e decapada. À esquerda, região de tonalidade mais clara. À direita, escura.

A Figura 5-47 mostra a foto da superfície e a Figura 5.48 mostra a topografia observada em regiões de diferentes tonalidades.

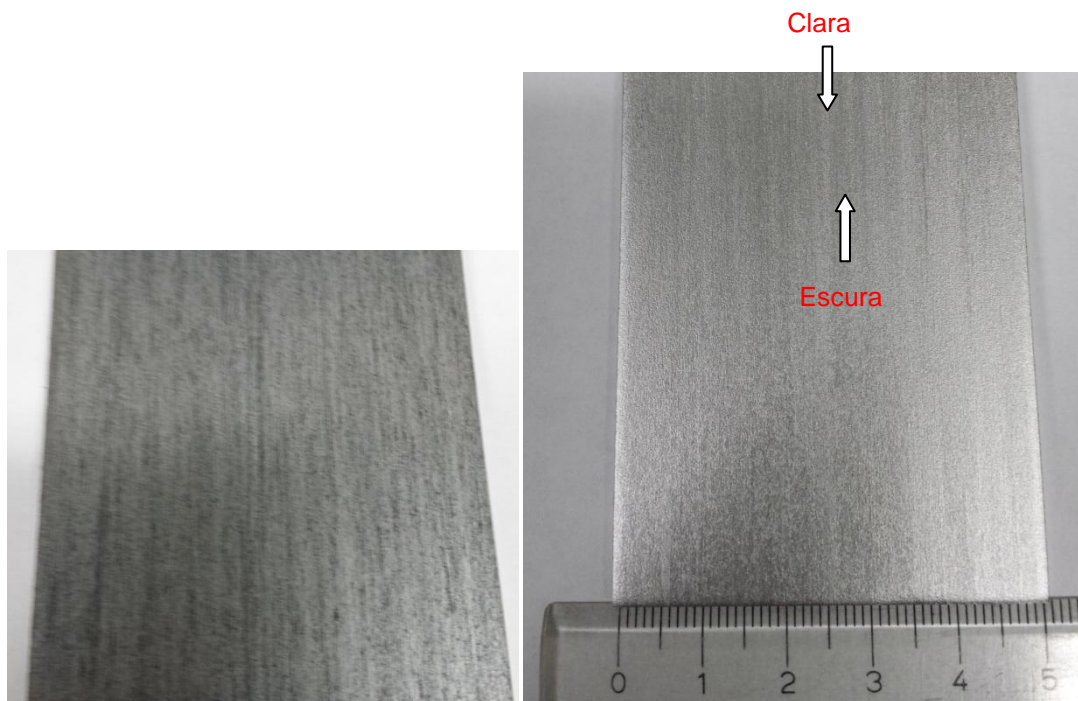


Figura 5-47: Fotos da superfície homogênea, aço 439. À esquerda, superfície da amostra após a laminação a quente (óxido). À direita, superfície da mesma amostra após decapagem química em laboratório (aço).

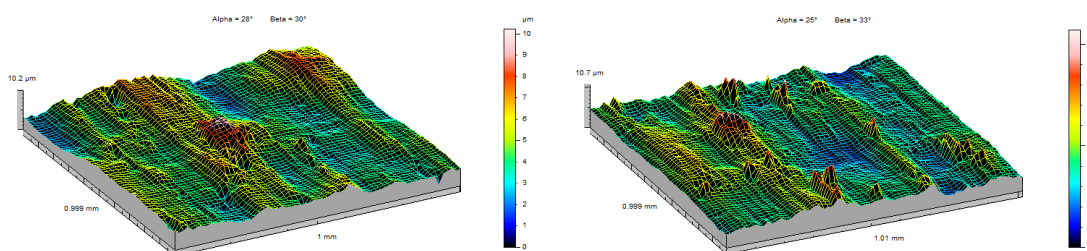


Figura 5-48: Superfícies com leve diferença de tonalidade. À esquerda, região escura. À direita, região clara.

Foi observada que a simetria do perfil de rugosidade das superfícies homogêneas e heterogêneas de leve impacto visual, caracterizada pelo parâmetro  $S_{sk}$ , é sempre positivo e, em geral, maior que 0,3. Como exemplo, na figura anterior, a região escura apresentou  $S_{sk}$  no valor de 0,659. Já a região clara, 0,781 foi o valor desse parâmetro. Em geral, as superfícies contendo faixas em maior impacto visual apresentam uma tendência de formação de cavidades (vales) e uma simetria próxima à zero ou

negativa no perfil de rugosidade. Quanto maior o impacto visual da heterogeneidade na superfície, mais vales, menor o parâmetro Ssk e mais rugoso é o aspecto visual superficial.

A Figura 5.49 mostra uma típica superfície contendo faixa esbranquiçada (clara) em forte impacto visual, obtida de uma bobina oriunda da corrida 504745B, que possui teor de silício de 0,44%, TiN no valor de 17 e  $\Delta Ti$  no valor de 0,15%.

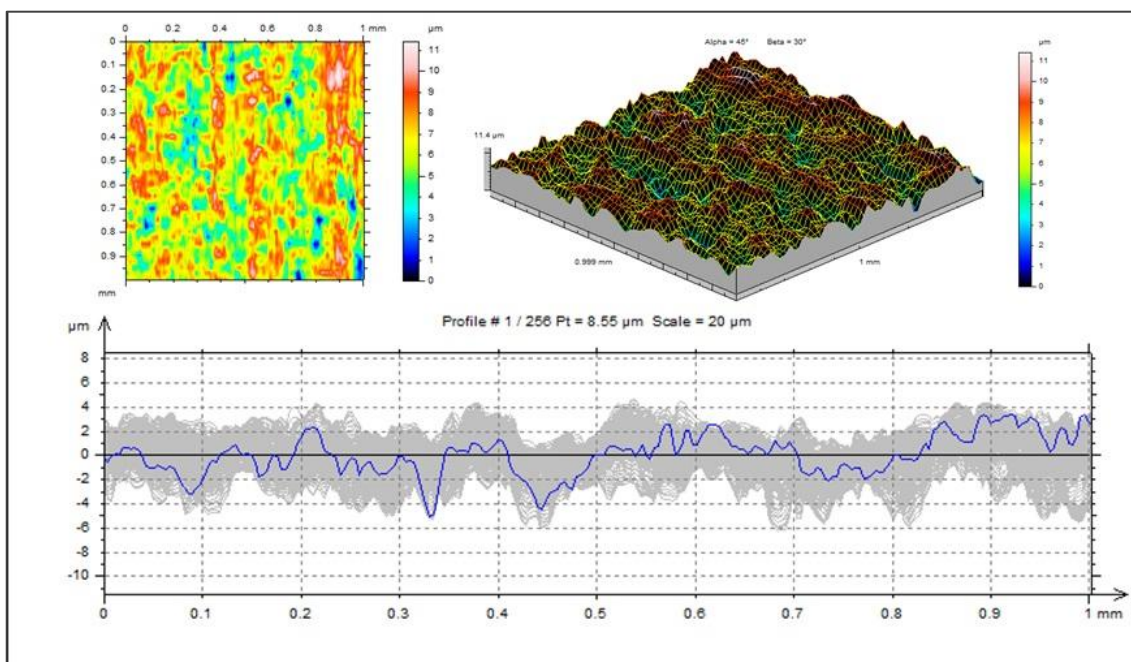


Figura 5-49: Topografia de uma superfície contendo faixa esbranquiçada em forte impacto visual.

Foi observado durante a decapagem das amostras em laboratório, que as regiões com óxidos de tonalidade mais clara são as primeiras a serem removidas no ataque químico na decapagem e formam a superfície cinza típico do aço inox ferrítico.

Foi observado, também, que os óxidos de tonalidade mais escura requerem, em geral, mais tempo na decapagem química. Após a remoção, faixas esbranquiçadas de diferentes intensidades foram observadas como tendência nessas regiões. A Figura 5.50 mostra a superfície de uma amostra de aço 439, espessura 3mm, com decapagem química interrompida (tempo de decapagem menor em 20%), antes de lavar e escovar.

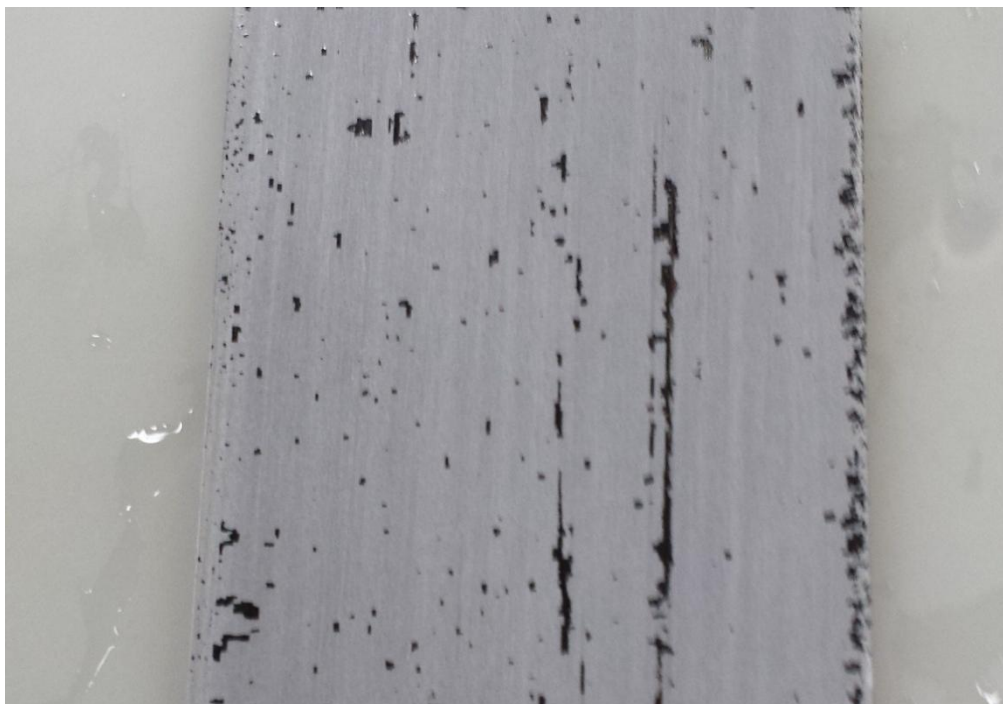


Figura 5-50: Foto da superfície de uma amostra de aço 439, espessura 3mm, decapada quimicamente com tempo 20% menor, mostrando regiões com óxidos escuros não removidos.

A natureza físico-química dos óxidos afeta a morfologia das superfícies após a decapagem.

#### 5.4.2 Bobinas Laminadas a Frio

Normalmente o metal base de superfícies mais degradadas possui residual de silício e/ou  $\Delta\text{Ti}$  e/ou produto  $\text{TiN}$  mais elevado. As Figuras 5.51 a 5.56 mostram as típicas superfícies de bobinas laminadas a frio, de espessura nominal 0,9mm, recozidas e decapadas, com destaque para as cavidades, partículas, grãos atacados, conteúdo de silício,  $\Delta\text{Ti}$  e  $\text{TiN}$  para o aço 439.

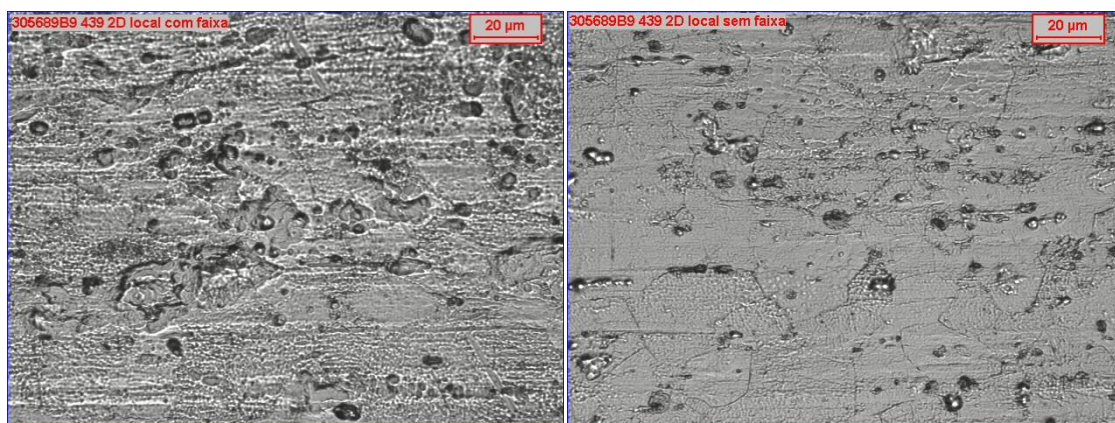


Figura 5-51: Fotos de superfícies heterogêneas numa mesma bobina de aço inox 439 (Si = 0,51% / TiN = 21 /  $\Delta$ Ti = 0,10%), decapada com HNO<sub>3</sub> e HF. À esquerda, faixa esbranquiçada com forte impacto visual e aspecto visual poroso. À direita, superfície adjacente à faixa e de aspecto visual cinza.

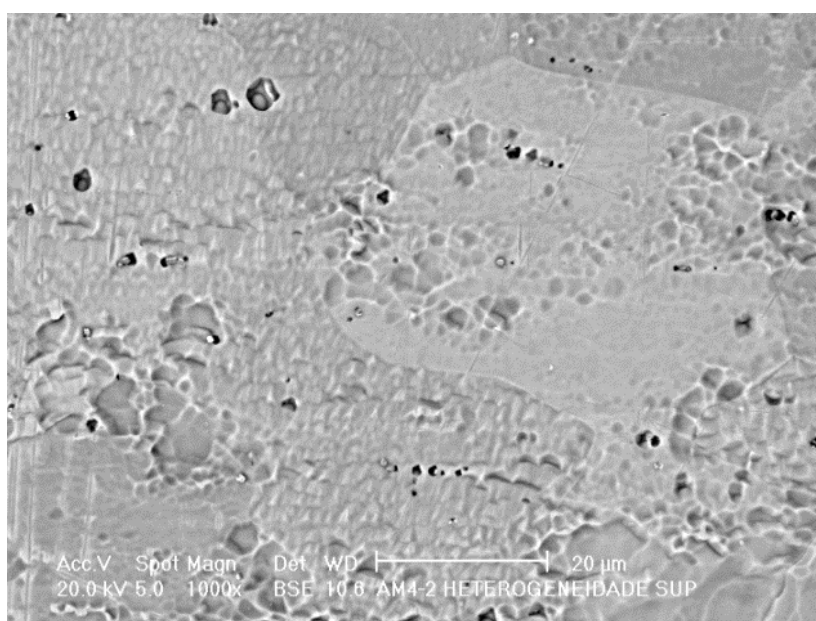


Figura 5-52: Foto da superfície heterogênea de forte impacto visual numa bobina de aço inox 439 (Si = 0,51% / TiN = 25 /  $\Delta$ Ti = 0,12%), decapada com HNO<sub>3</sub> e HF.

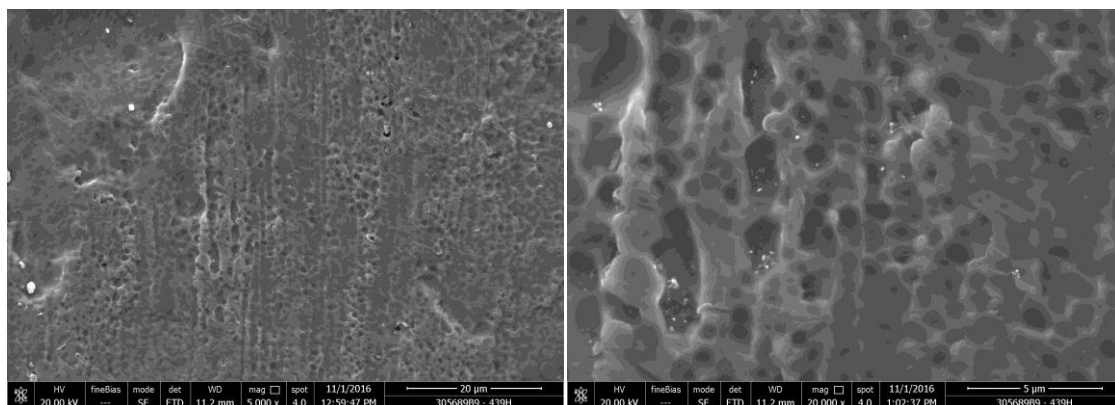


Figura 5-53: Fotos da superfície heterogênea de forte impacto visual contendo várias cavidades numa bobina de aço inox 439 (Si = 0,51% / TiN = 21 /  $\Delta$ Ti = 0,10%) decapada com HNO<sub>3</sub> e HF.

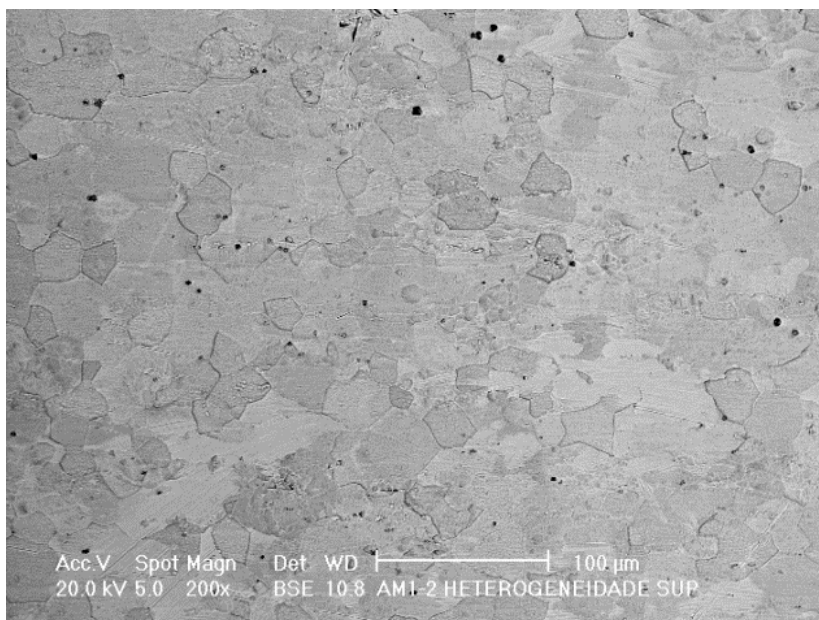


Figura 5-54: Foto da superfície heterogênea em leve impacto visual numa bobina de aço inox 439 (Si = 0,43% / TiN = 14 /  $\Delta$ Ti = 0,08%) decapada com HNO<sub>3</sub> e HF.

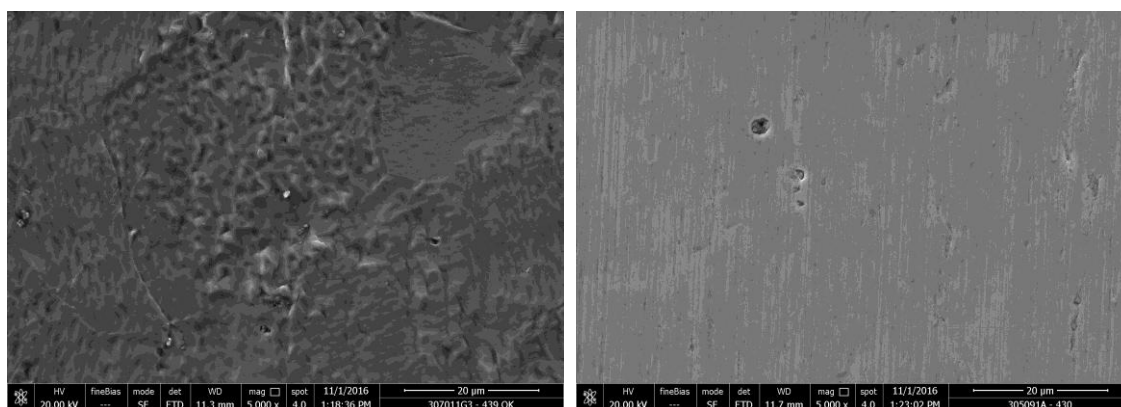


Figura 5-55: Fotos de superfícies homogêneas. À esquerda, aço 439 ( $\text{Si} = 0,42\%$  /  $\text{TiN} = 14$  /  $\Delta\text{Ti} = 0,08\%$ ) após decapagem com  $\text{HNO}_3$  e HF, e com superfície fosca. À direita, aço 430Nb após decapagem com  $\text{HNO}_3$  e com superfície brilhante.

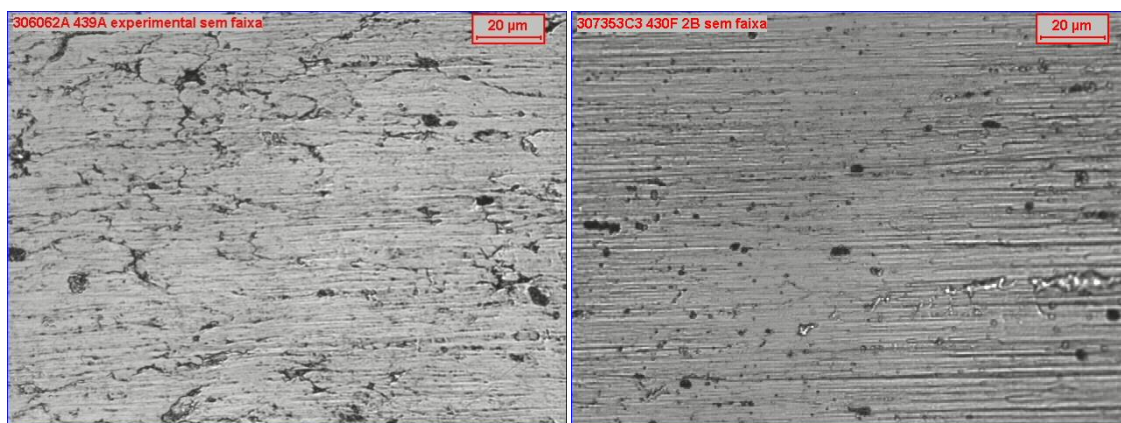


Figura 5-56: Fotos de superfícies de bobinas decapadas somente com  $\text{HNO}_3$ . À esquerda, superfície fosca contendo marcas de origens variadas e heterogênea em leve impacto visual, de aço inox 439 ( $\text{Si} = 0,49\%$  /  $\text{TiN} = 19$  /  $\Delta\text{Ti} = 0,15\%$ ). À direita, superfície do aço inox 430Nb.

São observadas, também, cavidades onde, provavelmente, havia uma partícula de segunda fase ou resíduo de óxidos, em superfícies heterogêneas, como mostrado na Figura 5.57.

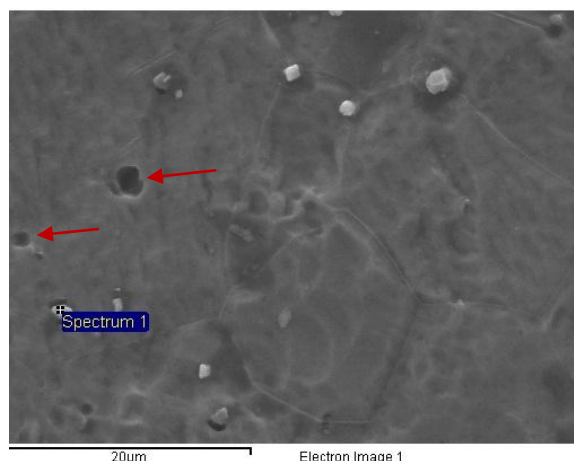


Figura 5-57: Cavidades na superfície heterogênea de aço inox 441 ( $\text{Si} = 0,50\%$  /  $\text{TiN} = 19$  /  $\Delta\text{Ti} = 0,09\%$ ) e decapada com  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HF}$ .

As superfícies podem ser consideradas como homogêneas, mesmo que contenham menor brilho devido a marcas de origens variadas ou que sejam foscas devido ao uso de  $\text{HF}$  na decapagem, mas sempre com baixa densidade de cavidades. O brilho de um aço está relacionado com a topografia da superfície. A decapagem resulta numa degradação da superfície ainda mais intensa quando a temperatura de recozimento é alta. A degradação é devida ao ataque de alguns grãos na superfície. A proporção desses grãos atacados aumenta com a temperatura de recozimento e estende-se por toda a superfície quando é superior a  $1080^\circ\text{C}$  para o inox 441 ( $\text{Nb}$ ,  $\text{Ti}$ ) e maior que  $1040^\circ\text{C}$  para o 439 ( $\text{Ti}$ ). As morfologias superficiais, após a decapagem de aços inoxidáveis ferríticos 441 e 439, não apresentam contornos de grão atacados como é observado para o aço austenítico 304. A degradação da superfície poderia estar relacionada a decapagem dos aços. No entanto, os estudos mostraram que a degradação ocorre quando a temperatura de recozimento é alta, ISSARTEL (2012).

Nas amostras de aços 439 e 441 com heterogeneidade em forte impacto visual predomina a faixa estreita com aspecto visual poroso e fosco.

A Figura 5.58 mostra resultados de caracterização da rugosidade nas superfícies das amostras de aço inox, de mesmo acabamento (2D) e espessuras nominais variando de 0,9 mm a 1,2 mm.

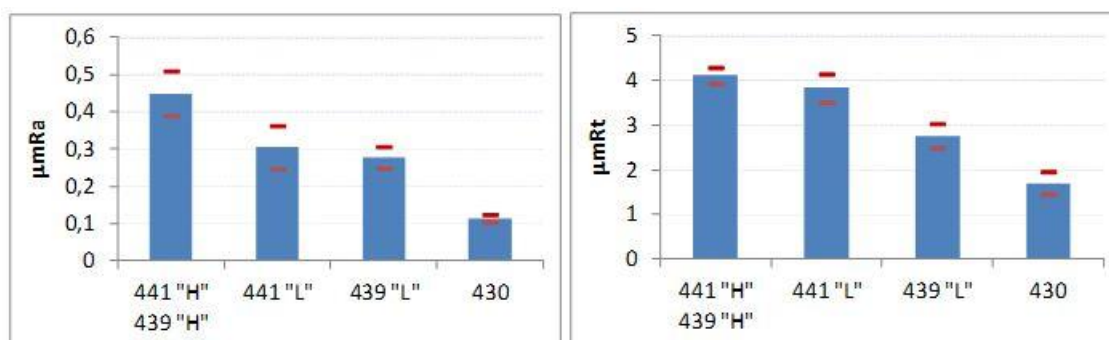


Figura 5-58: Rugosidade Ra (a esquerda) e Rt (a direita) na superfície das amostras.

A rugosidade total (Rt) em amostras com heterogeneidades de fraco impacto visual tende a se aproximar de alguns resultados em amostras de forte impacto visual, indicando a necessidade de caracterizar os vales e picos cujos resultados de caracterização são mostrados na Figura 5.59.

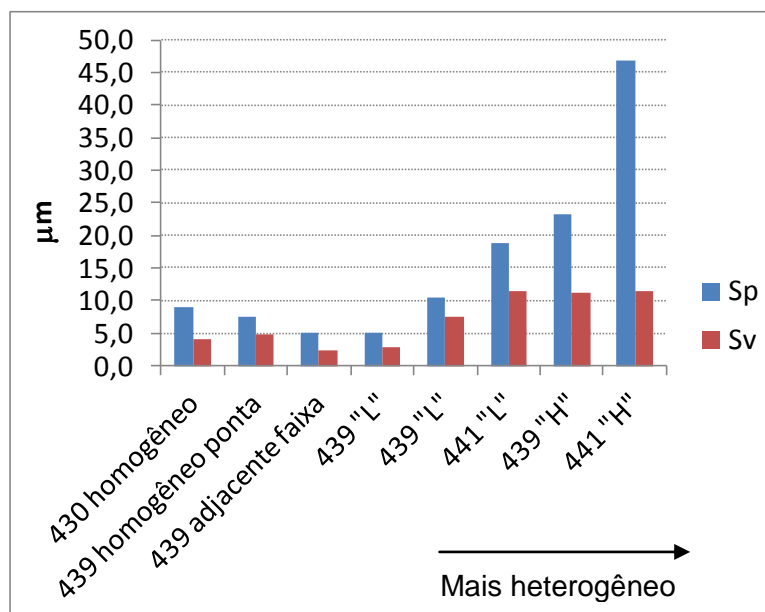


Figura 5-59: Evolução da profundidade de picos e vales em função da superfície.

A profundidade de vales em superfícies heterogêneas é mais do dobro de superfícies homogêneas, com tendência de estabilizar em torno de 11  $\mu m$ . Já a altura dos picos aumenta significativamente com o aumento na heterogeneidade na superfície, ocasionando o aspecto fosco como mostrado na Figura 5.60.

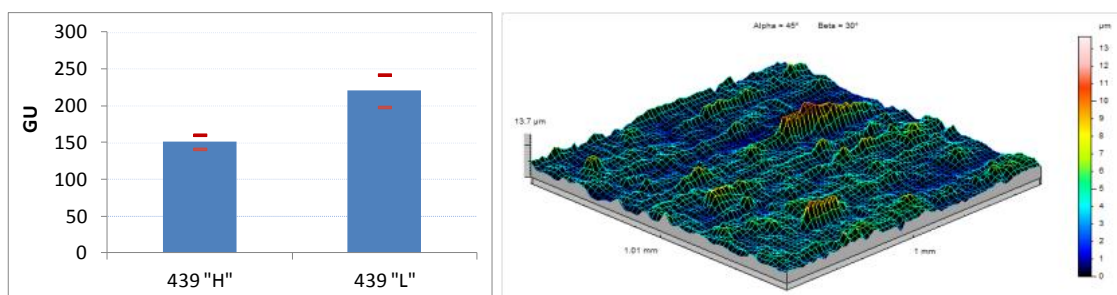


Figura 5-60: À esquerda, é comparado o brilho a  $60^\circ$  em superfícies heterogêneas de forte e fraco impacto visual de bobinas de aço inox 439, recozidas e decapadas ( $\text{HNO}_3$  e HF). À direita é mostrada a superfície heterogênea do aço 439 em forte impacto visual com destaque aos picos.

A Figura 5.61 mostra a interface entre as regiões esbranquiçadas e escuras numa mesma amostra de aço 439, de espessura 0,9 mm, laminada a frio, recozida e decapada com ácidos mistos ( $\text{HNO}_3$  e HF).

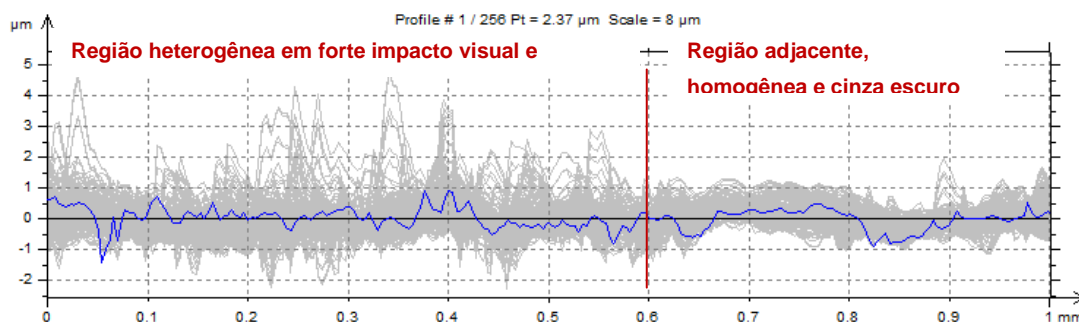


Figura 5-61: Interface entre as regiões visualmente esbranquiçada e escura.

Em superfícies com heterogeneidade em fraco impacto visual e com menores valores de  $S_p$  (altura dos picos) e  $S_v$  (profundidade dos vales), o que difere entre as regiões esbranquiçadas e cinza escuro é a quantidade de picos. Observou-se a maior quantidade de picos dentro de faixas esbranquiçadas como é mostrada na tabela V.1, através do parâmetro  $RPC$  (número de picos por mm).

Tabela V.1: Comparação de regiões esbranquiçadas e cinza escuro em superfícies heterogêneas de baixo impacto visual, bobina 103034E9000B.

Parâmetro	Dentro da faixa, esbranquiçado	Adjacente a faixa, cinza escuro
Sa ( $\mu\text{m}$ )	0,39	0,36
Sp ( $\mu\text{m}$ )	5,0	4,9
Sv ( $\mu\text{m}$ )	2,9	2,4
<b>RPc médio (picos / mm)</b>	<b>1,9 (+/- 0,5)</b>	<b>1,1 (+/- 0,5)</b>
<b>RPc máximo (picos / mm)</b>	<b>8</b>	<b>4</b>

As Figuras 5.62 e 5.63 mostram as superfícies homogênea e heterogênea em forte impacto visual através de imagens invertidas, em diferentes escalas na direção normal (eixo "Z"), sendo que os picos visualizados nessas imagens são os vales na superfície original.

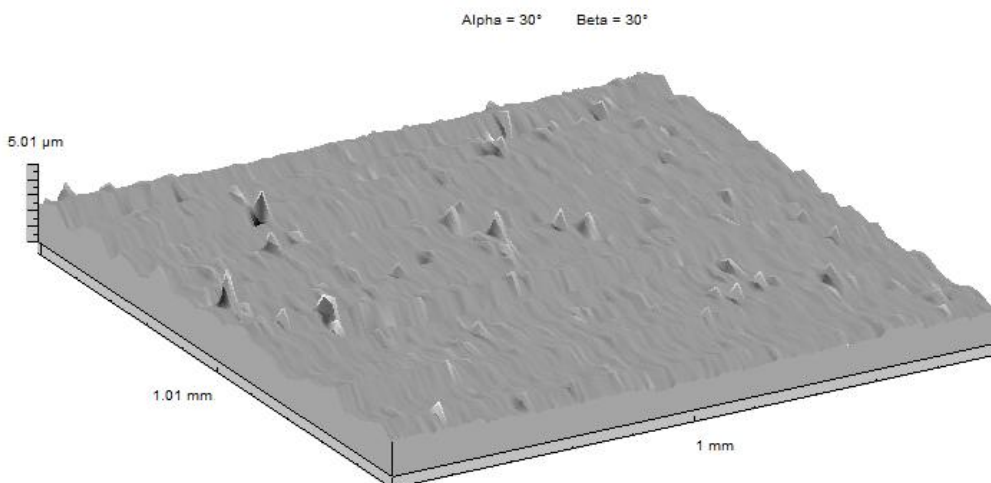


Figura 5-62: Imagem invertida da superfície homogênea em bobina de aço 439 de acabamento 2D recozida e decapada (HNO<sub>3</sub> e HF).

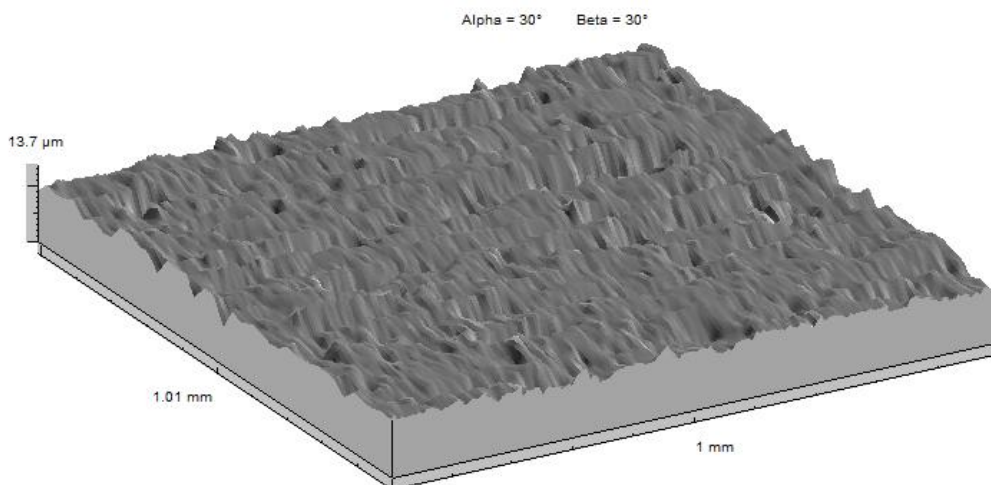


Figura 5-63: Imagem invertida da superfície heterogênea de forte impacto visual, devido faixa estreita, esbranquiçada e fosca, em bobina de aço 441 de acabamento 2D recozida e decapada ( $\text{HNO}_3$  e HF).

Mesmo em superfícies homogêneas há vales profundos. Quanto mais heterogênea a superfície, mais vales são observados. Esses são mais bem visualizados em superfície somente polida (sem lixamento), onde os picos foram removidos. Antes do polimento, a bobina de aço inox 439 apresentava uma superfície heterogênea de fraco impacto visual. As Figuras 5.64, 5.65 e 5.66 mostram resultados típicos.

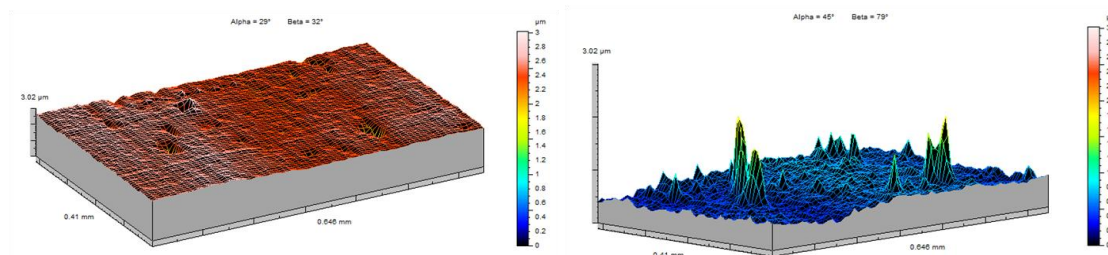


Figura 5-64: Superfície de bobina de aço inox 439 com heterogeneidade em fraco impacto visual e polida industrialmente. À esquerda é mostrada a superfície após o polimento, enquanto que à direita é mostrada a superfície polida invertida, onde os picos evidenciados na imagem são os vales na superfície da amostra.

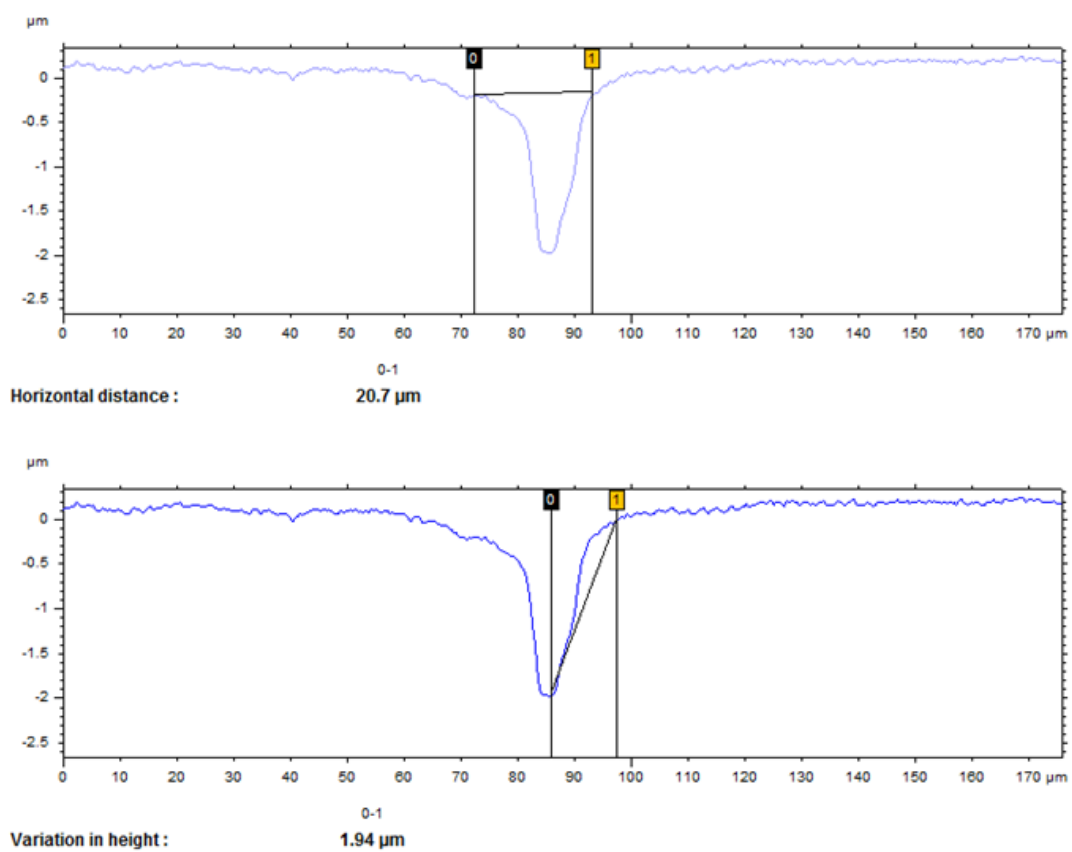


Figura 5-65: Vale típico observado na superfície de bobina de aço inox 439 com heterogeneidade em fraco impacto visual e polida industrialmente.

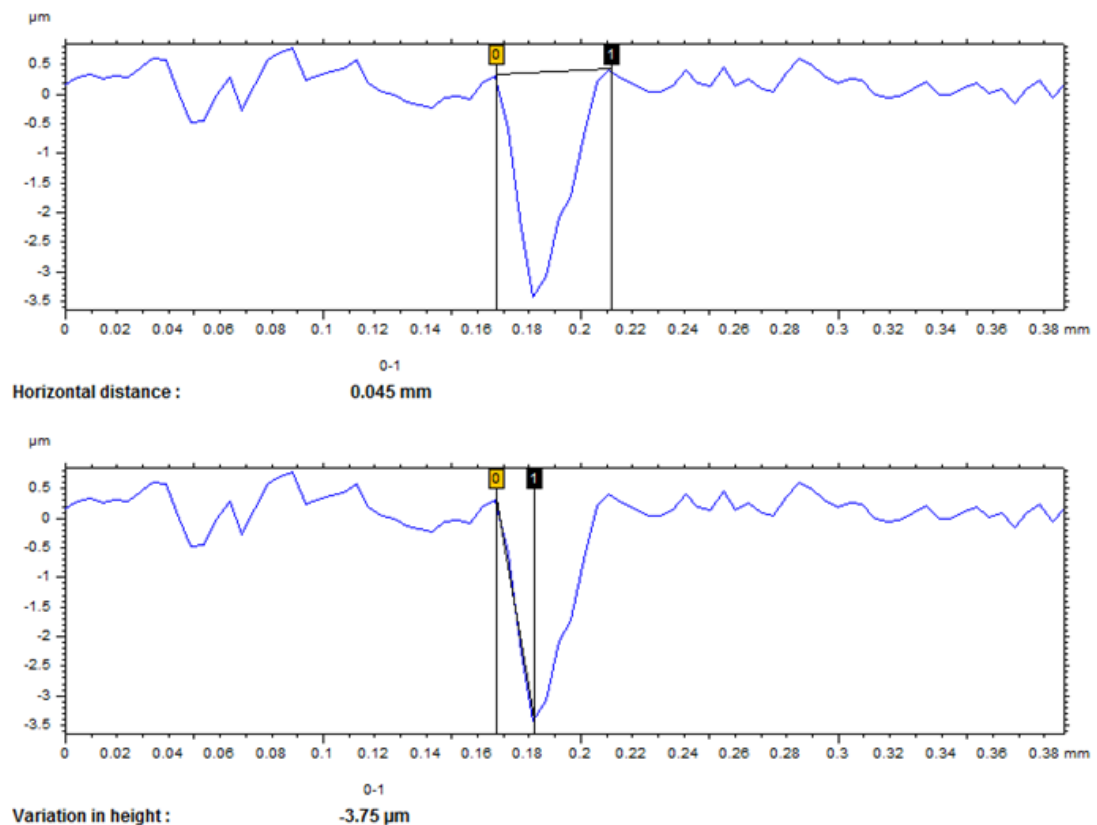


Figura 5-66: Vale típico observado na superfície de bobina de aço inox 439 com heterogeneidade em fraco impacto visual e polida industrialmente.

Os vales observados têm aspecto visual similar a pites de pequena profundidade e estreitos. Observou-se densidade superior a  $5 \times 10^5$  vales/m<sup>2</sup> em locais onde a superfície heterogênea foi polida industrialmente. Quanto mais heterogênea a superfície, maior a densidade de vales. Pites se caracterizam pelo ataque de pequenas áreas e ocorrem preferencialmente em impurezas, óxidos, contornos de grão e em locais onde a rede cristalina está distorcida. Esse tipo de corrosão manifesta-se em certos pontos da superfície passiva pela formação de cavidades que variam de alguns micrômetros a alguns milímetros, PANOSSIAN (2015).

Os pites resultam de uma falha na camada passiva. Podem ser iniciados em discontinuidades na superfície, incluindo inclusões, depósitos, óxidos, resíduos, entre outros, JONES (1996). Deformações superficiais, precipitação, segregação, incrustações e resíduos de óxidos são locais que favorecem a formação do pite, PANOSSIAN (2015).

As cavidades (vales) observadas nas superfícies heterogêneas tendem a ter a profundidade equivalente ao tamanho do grão. ISSARTEL (2012), em seus estudos, mostrou que a espessura da zona afetada pela deterioração na superfície é menor ou igual ao tamanho do grão. Ocorreu na região mais externa. Os grãos são apenas atacados por impressões provocadas pela camada de óxidos.

Cavidades com diferentes formatos em cada grão ou colônias de grãos, similar ao ataque químico preferencial ("*etch pits*"), foram observadas após a oxidação e remoção dos óxidos através de decapagem com ácidos mistos ( $\text{HNO}_3$  e  $\text{HF}$ ), em bobinas de espessura nominal 0,9mm.

A degradação traduz em uma morfologia específica caracterizada pelos grãos atacados. Esta morfologia é responsável pela perda de brilho, ISSARTEL (2012).

A Figura 5.67 mostra cavidades de diferentes formatos nas superfícies de dois grãos após a decapagem.

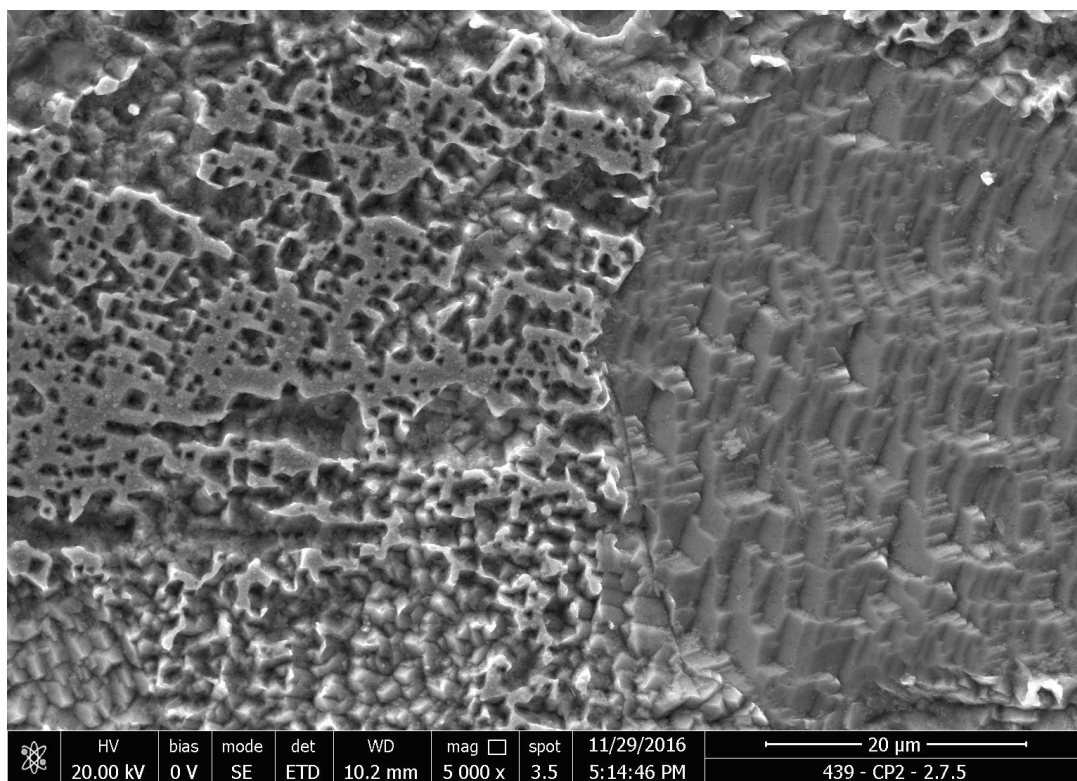


Figura 5-67: Cavidades na superfície de dois grãos de aço inox 439 após a decapagem com ácidos mistos ( $\text{HF}+\text{HNO}_3$ ).

O ataque químico preferencial tem forte dependência do material e do método de ensaio. Somente alguns planos cristalográficos são atacados e aparecem como polígonos característicos cuja forma é determinada pela orientação cristalográfica. Os padrões de ataque na superfície diferem em vários grãos deformados, sendo resultado de suas diferentes orientações cristalográficas, RANDLE (2010). A Figura 5.68 mostra a superfície de grãos mais atacados e outros menos atacados, inclusive no aço inox 430.

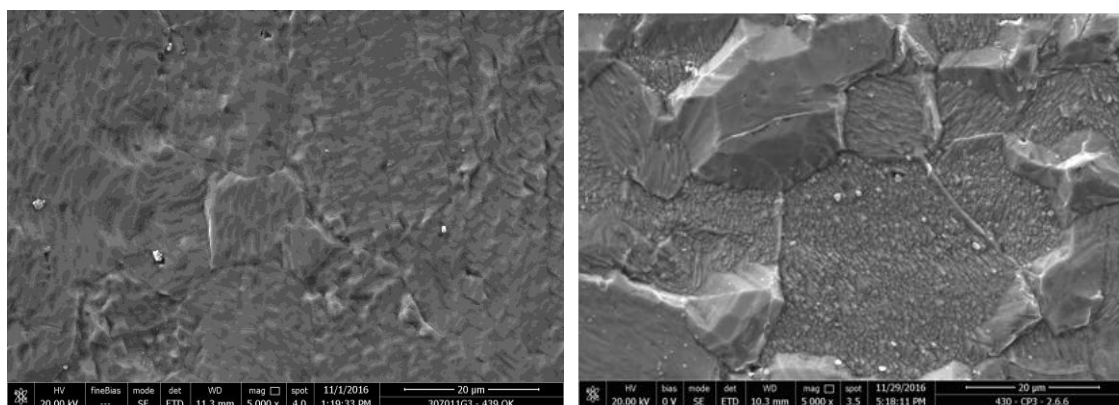


Figura 5-68: Fotos de superfície heterogêneas obtidas em laboratório, após o recozimento a 950°C e decapagem com ácidos mistos, sendo 0,9 mm a espessura nominal das amostras. À esquerda, aço inox 439 com ataque mais homogêneo nos grãos. À direita, aço inox 430 com grãos mais e outros menos atacados.

Pequenas cavidades com aspecto triangular foram observadas nas superfícies de alguns grãos após a decapagem com ácidos mistos, como é mostrado na Figura 5.69.

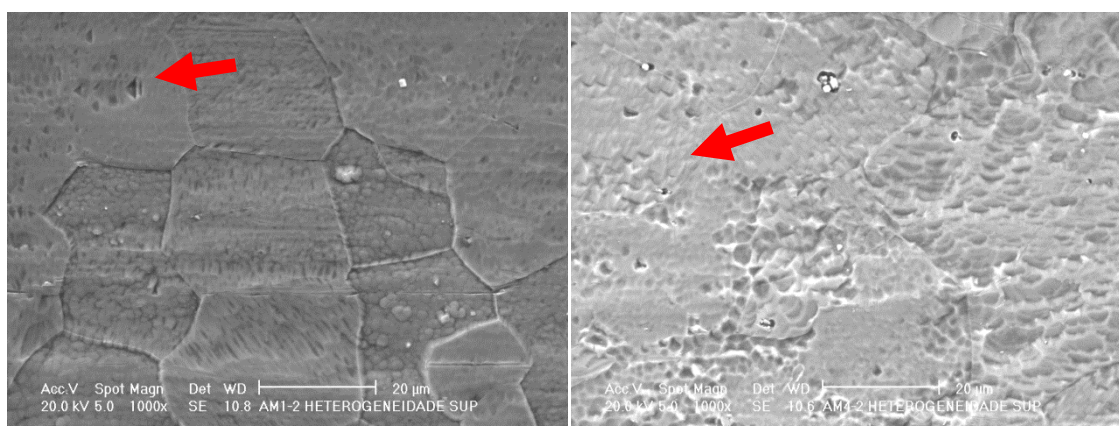


Figura 5-69: Cavidades com aspecto triangular na superfície de grãos de aço inox 439 após a decapagem com ácidos mistos.

As cavidades de corrosão em uma superfície  $\{111\}$  de um monocristal de nióbio tem formato triangular e é resultante da anisotropia da reatividade química, WULFF *et al.* (1972).

As cavidades com formato cúbico de lado menor que  $10\ \mu\text{m}$  foram observadas em grãos na superfície heterogênea de forte impacto visual, em bobina recozida em laboratório na temperatura de  $1050^\circ\text{C}$ , como mostrado na Figura 5.70.

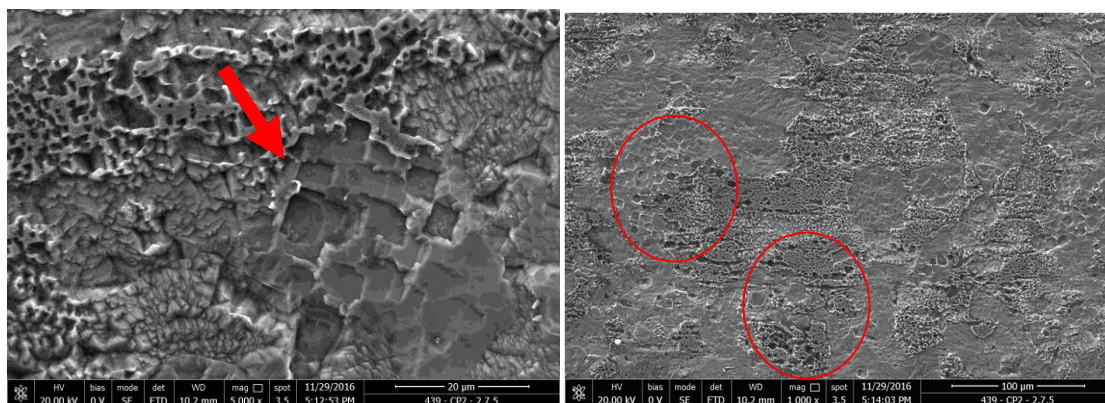


Figura 5-70: Cavidades com aspecto cúbico na superfície de grãos de aço inox 439 após a decapagem com ácidos mistos.

Esse aspecto visual cúbico também foi observado em algumas superfícies heterogêneas de amostras recozidas a  $950^\circ\text{C}$  que continha resíduo de óleo de laminação na superfície.

ISSARTEL (2012) observou a presença de cavidades cúbicas, de lado  $1\ \mu\text{m}$  a  $2\ \mu\text{m}$ , em superfícies altamente degradadas devido ao recozimento a temperatura de  $1150^\circ\text{C}$  e após a decapagem.

O conceito de densidade linear e densidade planar é bastante difundido na literatura. Resultados de cálculos realizados mostram que a direção  $\langle 111 \rangle$  é a de maior empacotamento e o plano  $\{110\}$  é o de maior densidade, conforme abaixo:

I. Densidade atômica linear:

- $\text{Fe}_{\text{ccc}} \langle 111 \rangle$ :  $4,0 \times 10^9 \text{m}^{-1}$ .
- $\text{Fe}_{\text{ccc}} \langle 001 \rangle$ :  $3,4 \times 10^9 \text{m}^{-1}$ .
- $\text{Fe}_{\text{ccc}} \langle 110 \rangle$ :  $2,4 \times 10^9 \text{m}^{-1}$ .

II. Densidade atômica planar:

- Fe<sub>ccc</sub> {110}:  $1,7 \times 10^{13}$  átomos.mm<sup>-2</sup>.
- Fe<sub>ccc</sub> {100}:  $1,2 \times 10^{13}$  átomos.mm<sup>-2</sup>.
- Fe<sub>ccc</sub> {112}:  $9,9 \times 10^{12}$  átomos.mm<sup>-2</sup>.
- Fe<sub>ccc</sub> {111}:  $7,0 \times 10^{12}$  átomos.mm<sup>-2</sup>.

A alta densidade de empacotamento dos planos e orientações cristalinas oferece uma melhor resistência ao ataque químico e passivação, e melhores características de repassivação, CHOUTHAI e ELAYAPERUMAL (1976). Espera-se que orientações com menor densidade atômica possuam uma menor resistência ao pite, SHAHRYARI *et al* (2009).

A degradação da superfície é devido ao ataque sofrido por alguns grãos e de forma heterogênea, nos aços inox 439 e 441, ISSARTEL (2012). Observa-se que essa degradação tem relação com grãos e colônias de grãos, em escala microscópica e de menor dimensão que as faixas observadas.

### **5.5 Efeito dos Ácidos Nítrico e Fluorídrico na Superfície Polida de Aços Inoxidáveis:**

Para avaliar o efeito do ataque químico dos ácidos aos grãos e contornos, foram utilizadas amostras com superfícies completamente polidas e homogêneas de bobinas de aços inox laminadas a frio, recozidas, decapadas, com diferentes tamanhos de grãos. As amostras polidas de aços 430 e 439 apresentaram alto brilho num valor superior a 1100 GU a 20°. O valor do brilho é apenas uma referência, pois foi feita apenas uma medida por amostra devido à pequena dimensão imposta pela preparação. As soluções químicas não continham residual de ferro.

O ataque químico do HF na superfície da bobina de aço inox ferrítico gera um incremento na rugosidade, CASTRO (2005). Sabe-se que a maior ou menor intensidade nas faixas está associada ao ataque diferenciado de grãos na decapagem química com HF, que gera regiões claras e outras escuras, APERAM (2016). Sabe-se, também, que as frentes de oxidação não são uniformes, o que gera rugosidade nas bobinas após a decapagem, CASTRO (2005). MORTOIA (2008) concluiu que as faixas e bandas que ocorrem na superfície de aços estabilizados ao Nb e Ti são

oriundas de oxidação preferencial na superfície, onde o mecanismo hipotético é a combinação dos “sistemas” de oxidação e ataque na decapagem. Esses mecanismos sempre partem da superfície oxidada, isto é, do ataque químico nas superfícies durante a remoção das camadas de óxidos.

Por outro lado, ISSARTEL (2012) removeu a superfície degradada de amostras de aço inox 441 (biestabilizado pela adição de Nb e Ti) recozidas, através de polimento (com lixa de SiC). Em seguida, submeteu-as a uma nova sequência de decapagem com soluções compostas de ácido fluorídrico, peróxido de hidrogênio, íons de ferro e ácido nítrico. Observou, através de microscopia ótica, que os grãos não foram atacados após a nova sequência de decapagem. Concluiu que o óxido formado durante o recozimento teve o papel importante na degradação da superfície, numa profundidade menor que o tamanho de um grão.

O tamanho de grão médio na superfície das amostras polidas, mensurado no EBSD, foi de 16  $\mu\text{m}$  para o aço inox 430, 11  $\mu\text{m}$  para o inox 439 fino e 76  $\mu\text{m}$  para o inox 439 com microestrutura grosseira. O menor e o maior tamanho de grão nas amostras de aço 439 foram obtidos intencionalmente em laboratório.

Visualmente não houve perda visual no brilho das superfícies após o ataque químico somente com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) em todas as amostras. Manchas de muito baixo impacto visual foram observadas em algumas regiões, tanto em amostras de aço 439 como de 430. Algumas pequenas cavidades foram observadas em regiões adjacentes as partículas de segunda fase, principalmente de nitretos de titânio no aço 439. As superfícies de todas as amostras continuaram homogêneas. As Figuras 5.71 e 5.72 mostram resultados.

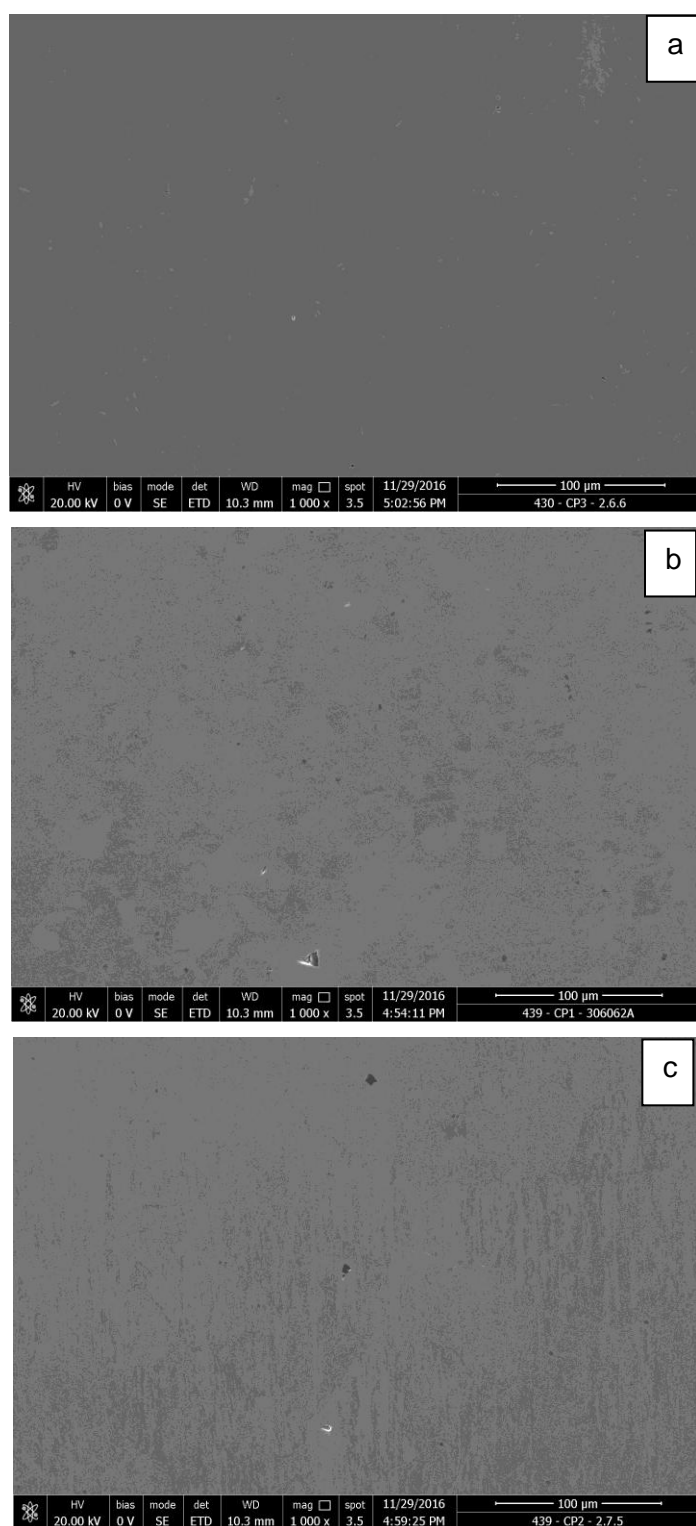


Figura 5-71: Superfícies após polimento e ataque químico com 12% de  $\text{HNO}_3$ . Foto “a” aço 430. Foto “b”, aço 439 de granulação fina. Foto “c”, aço 439 com grãos grossos.

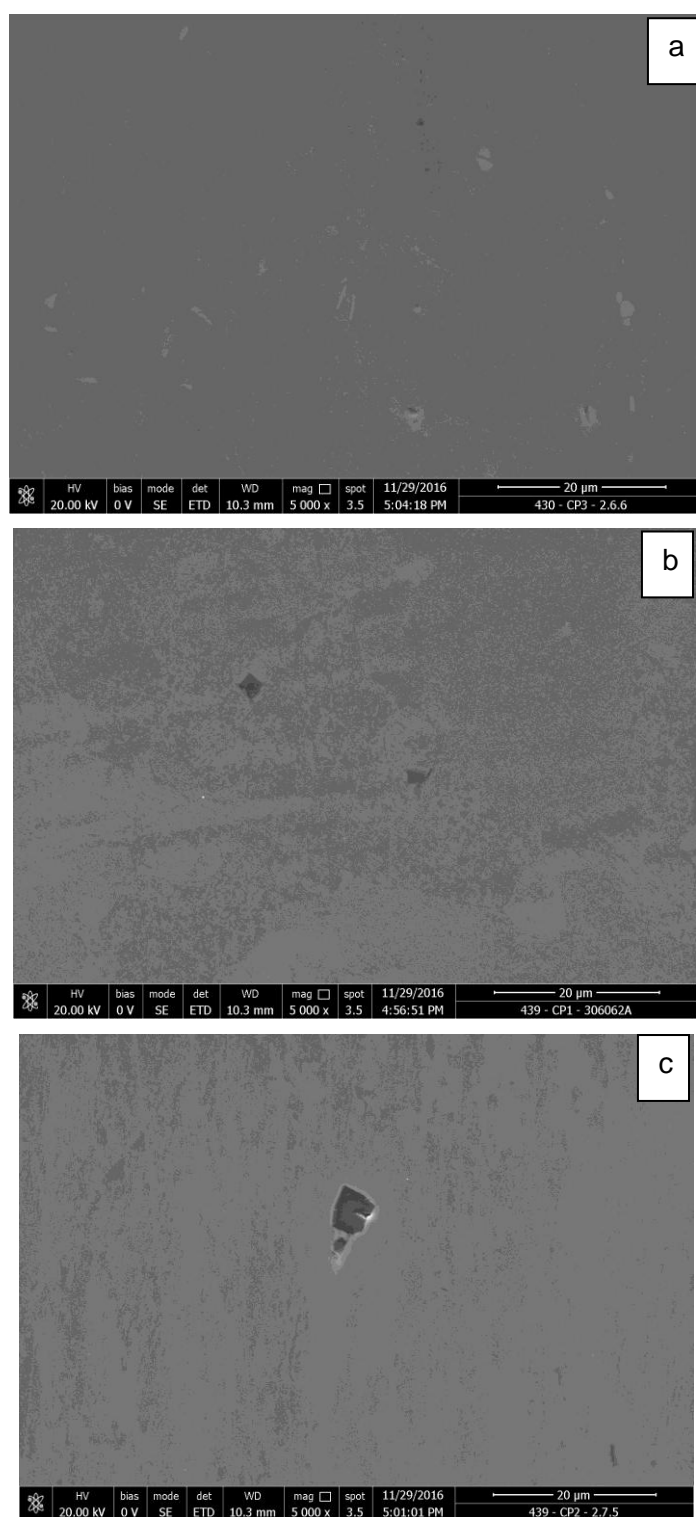


Figura 5-72: Superfícies após polimento e ataque químico com 12% de HNO<sub>3</sub>. Foto “a” aço 430. Foto “b”, aço 439 de granulação fina. Foto “c”, aço 439 com grãos grossos.

A interação química do ácido nítrico, sem residual de ferro, com a superfície polida de aços inox 430 e 439, foi insuficiente para alterar a homogeneidade. Não houve degradação nas superfícies das amostras.

Por outro lado, visualmente, notou-se uma ligeira perda no brilho em todas as amostras atacadas com ácidos mistos ( $\text{HNO}_3$  e HF). Utilizou-se 12% de  $\text{HNO}_3$  e 2% de HF, sem ferro residual nas soluções, em todas as amostras. Como referência, a perda de brilho foi em torno de 14% em todas as amostras, que foi mensurado em apenas um campo por amostra. Houve uma ligeira diferença na degradação das superfícies de aços 430 e 439 de diferentes tamanhos de grãos, usando ácidos mistos, como mostrado nas Figuras 5.73 e 5.74, através de microscopia ótica.

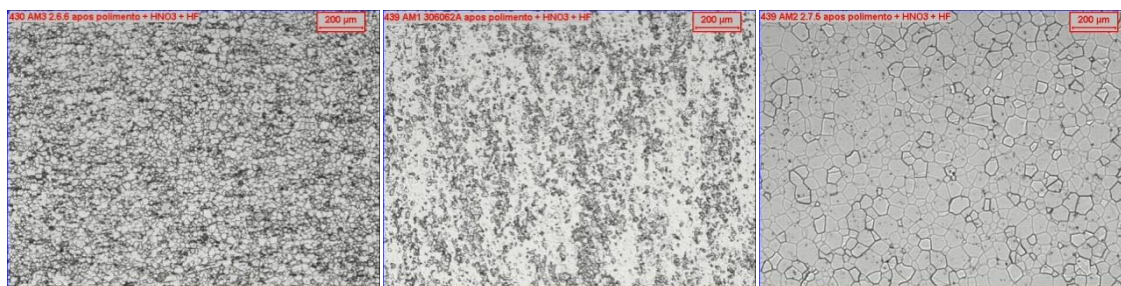


Figura 5-73: Superfícies após polimento e ataque químico com ácidos mistos. À esquerda, aço 430. No centro, aço 439 de granulação fina. À direita, aço 439 com grãos grossos.

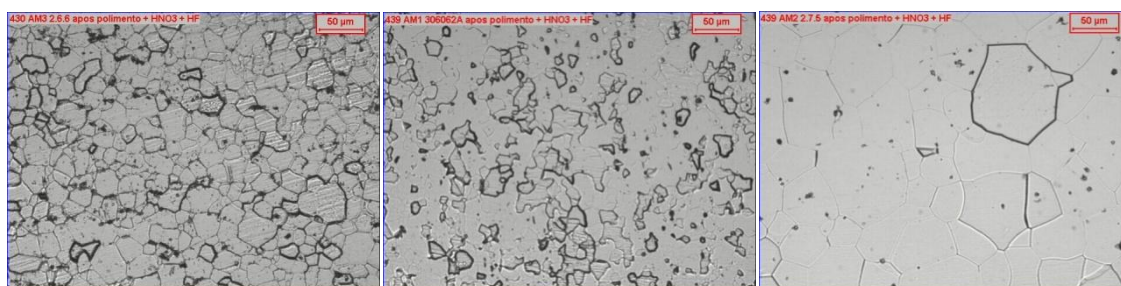


Figura 5-74: Superfícies após polimento e ataque químico com ácidos mistos. À esquerda, aço 430. No centro, aço 439 de granulação fina. À direita, aço 439 com grãos grossos.

Os contornos de grãos de aço 430 foram atacados homogeneamente e visualmente de forma mais intensa. Nas amostras de aços 439, observou-se que o ataque dos contornos foi heterogêneo na amostra de grãos finos. No caso do aço 439 de grãos

grossos, em geral, observou-se que o ataque nos contornos foi menos intenso. Não foi avaliado o efeito das impurezas nos contornos dos grãos nas amostras.

Algumas cavidades e diferença de altura entre os grãos foram observadas nas superfícies das amostras, mostrando que houve uma interação química que gerou uma degradação na superfície. A atuação fundamental na superfície das amostras foi do ácido fluorídrico, que contribuiu na perda de brilho, mesmo não tendo óxidos e nem camada descromizada. As Figuras 5.75, 5.76 e 5.77 mostram os resultados.

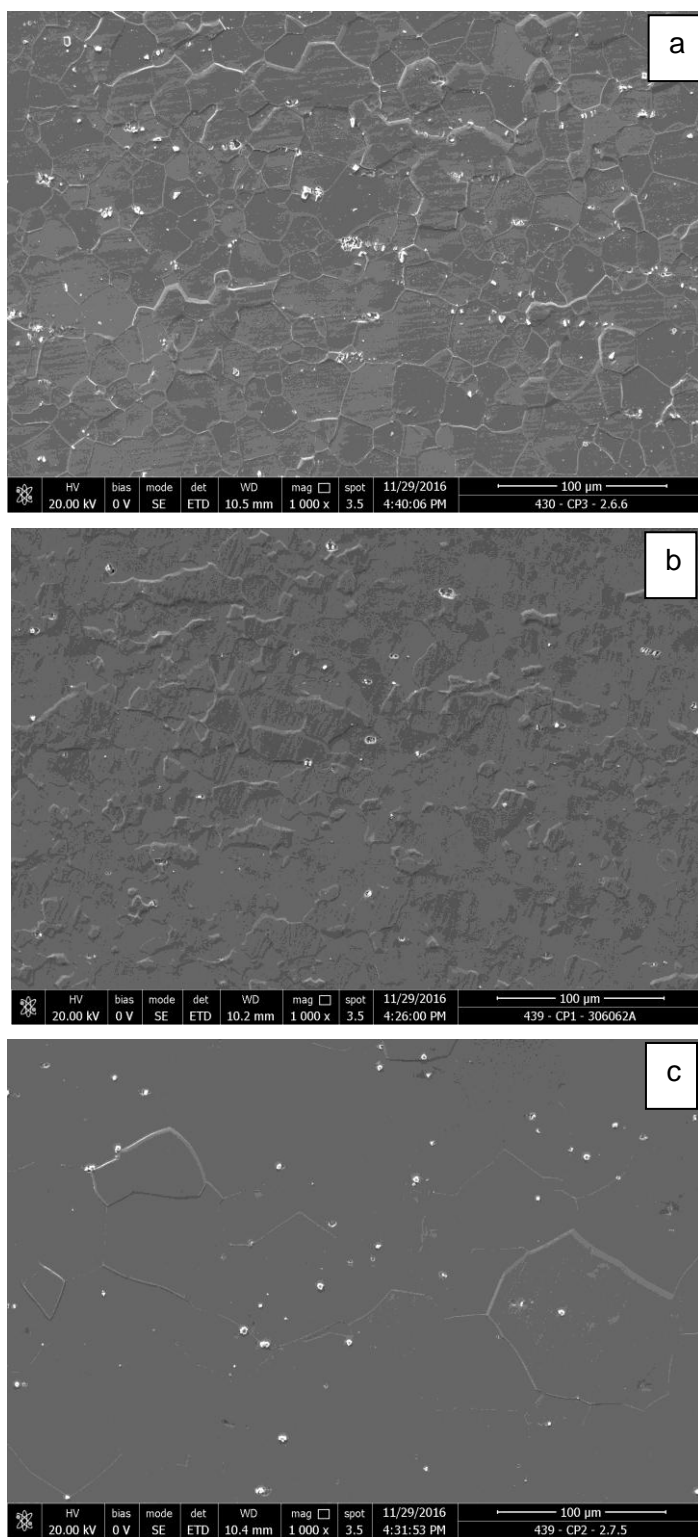


Figura 5-75: Superfícies após polimento e ataque químico com ácidos mistos. Foto “a” aço 430. Foto “b”, aço 439 de granulação fina. Foto “c”, aço 439 com grãos grossos.

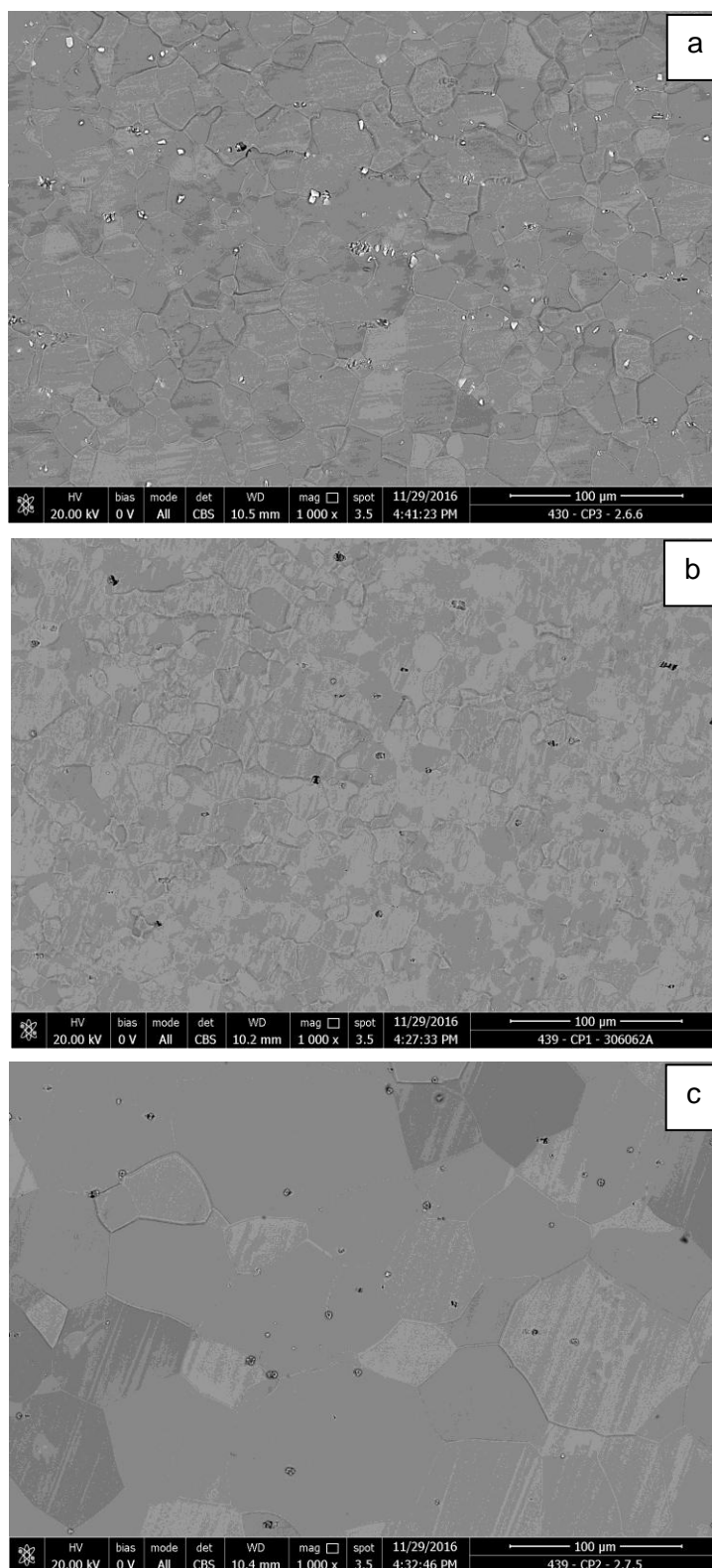


Figura 5-76: Superfícies após polimento e ataque químico com ácidos mistos. Foto “a” aço 430. Foto “b”, aço 439 de granulação fina. Foto “c”, aço 439 com grãos grossos. Os pontos escuros nas fotografias são carbonitretos de nióbio e titânio.



Figura 5-77: Superfícies após polimento e ataque químico com ácidos mistos. Foto “a” aço 430. Foto “b”, aço 439 de granulação fina. Foto “c”, aço 439 com grãos grossos..

Foi observado que os precipitados agiram como catodos e as regiões adjacentes tornam-se anódicas, provocando a formação de cavidades quando são usados ácidos mistos ( $\text{HNO}_3$  e HF).

Nesse trabalho, as etapas de lixamento e de polimento das amostras provocaram esforços de compressão na superfície das amostras, como mostra a Figura 5.78.

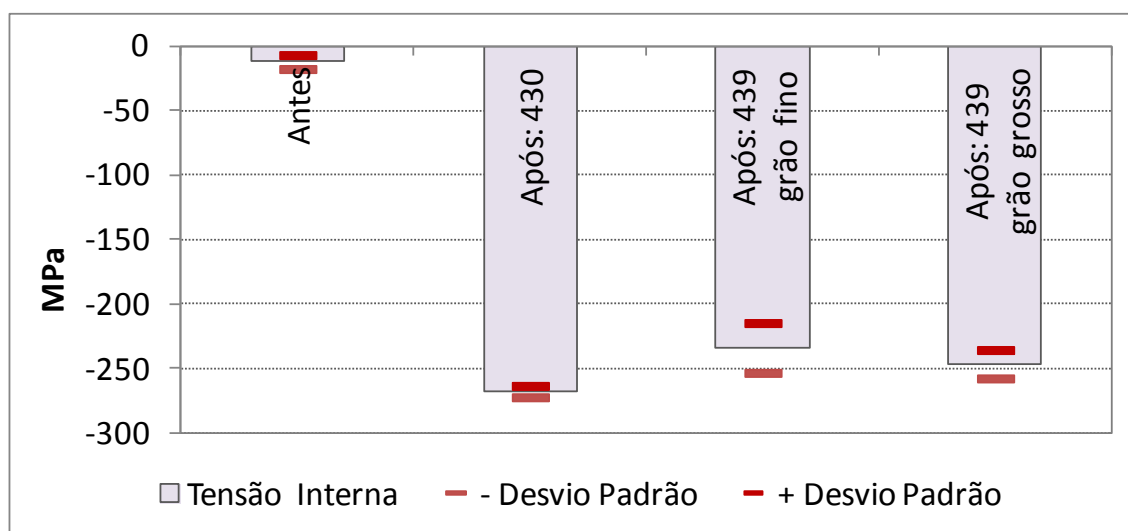


Figura 5-78: Tensão residual na superfície das amostras antes e após a preparação (lixamento e polimento) mensurada por difração de raios-X.

Os esforços de compressão mensurados podem ser interpretados como uma energia armazenada que favoreceu o ataque químico nos grãos da superfície. A deformação na superfície induz tensões que podem acelerar as taxas de oxidação e de corrosão. Locais onde há mais deformação tem maior probabilidade de oxidar a quente e sofrer corrosão por pite de forma mais acentuada, PANOSSIAN (2015). Sendo assim, superfícies com maior tensão residual poderão intensificar as heterogeneidades tanto durante a oxidação como durante a decapagem, independente se são esforços de tração ou de compressão.

O ácido fluorídrico promoveu o início da degradação da superfície dos aços inox 430 e 439, mesmo não tendo a presença de óxidos, camada descromizada e residual de ferro na solução. A degradação foi observada pela perda de brilho, pelo ataque de contornos, ataque na superfície de grãos e no ataque em regiões adjacentes aos

precipitados. O ataque à superfície dos grãos pode ter sido intensificado pelo incremento na tensão residual em função da preparação de amostras.

### 5.6 Efeito do Ataque Químico à Superfície Oxidada do Aço Inoxidável 439

Os resultados mostram que o HF participa dos mecanismos de formação das superfícies heterogêneas. Esse capítulo visa caracterizar o ataque a superfície do metal base em amostras oxidadas.

Utilizando amostras oxidadas de aço 439, obtidas industrialmente após o recozimento a 925°C em fornos com atmosfera oxidante, ensaios de decapagem eletrolítica e química foram realizados em laboratório, com o objetivo de avaliar a perda de peso.

Quanto maior a densidade de corrente na decapagem eletrolítica, maior a perda de peso. Na decapagem química somente com HNO<sub>3</sub>, a perda de peso média foi próxima à zero, com desvio padrão de 0,002% considerando todas as amostras, onde tempo variou de 30s a 60s, e a concentração desse ácido variou de 12% a 20%. Na decapagem química com ácidos mistos, a variável principal foi a concentração de HF. A Figura 5.79 mostra os resultados.

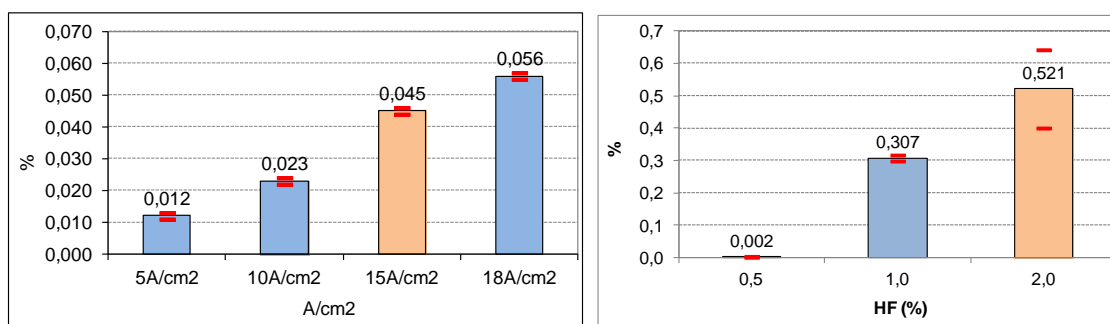


Figura 5-79: Perda de peso em ensaios de decapagem de amostras industriais oriundas de mesma bobina de aço inox 439 oxidada. A esquerda é mostrado o resultado em função da densidade de corrente na decapagem eletrolítica. A direita é mostrado o resultado em função da concentração de HF, sendo o tempo de 30s.

A densidade de corrente e a concentração de HF que foram destacadas na Figura são as condições que se aproximam da industrial e que foi utilizada em outros ensaios nesse trabalho. Quanto maior a concentração de HF maior o desvio padrão nos

resultados. Essa variação é função do maior ou menor ataque a superfície do metal base (camada descromizada) para a remoção dos óxidos.

O ácido nítrico é oxidante, o que poderia ter gerado um ganho no peso nas amostras durante esse ensaio em função da fixação de oxigênio. Como o resultado tendeu a zero, significa que o ácido nítrico interagiu com a superfície e removeu uma fração dos óxidos (atuação como decapante). O peso de óxido removido foi similar ao peso do oxigênio fixado. Sem variar o residual de ferro no banho, o resultado indica que a ação do ácido nítrico na degradação da superfície e na formação de heterogeneidades tende a ser desprezível ou bem localizada (como em região adjacente a precipitados, por exemplo). Os cátions  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  são oxidantes e intensificam a ação do ácido nítrico, PANOSSIAN (2015). O  $\text{HNO}_3$  é um agente oxidante, que ataca os contornos e os grãos pela ação de íons de ferro. Tem cinética lenta e a região de “máximo” ocorre entre 15% a 20% de concentração no banho, COVINO (1995) e MORTOIA (2007).

A ação do ácido fluorídrico na decapagem com ácidos mistos ( $\text{HNO}_3$  e HF) tende a ser importante na maior ou menor degradação da superfície. É fundamental para a remoção de óxidos de silício e titânio gerados na oxidação a quente. Os resultados são mostrados na Figura 5,80.

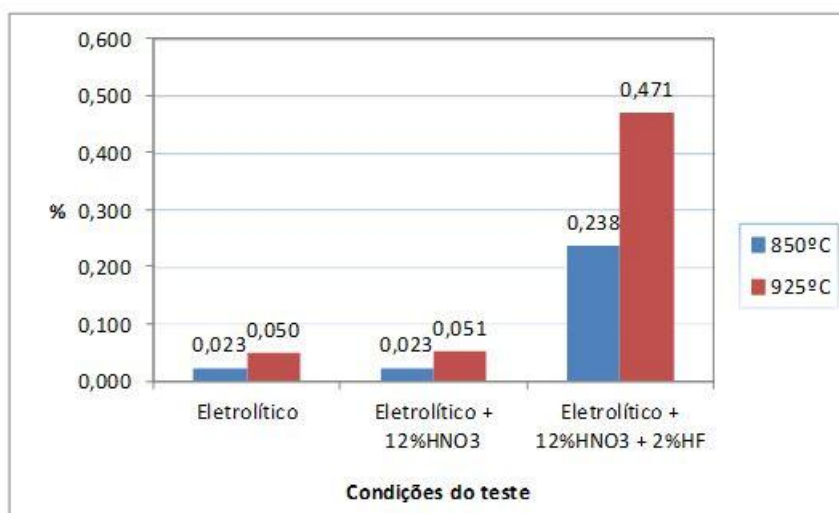


Figura 5-80: Perda de peso em ensaios de decapagem, em amostras de aço 439, espessura 0,6 mm, oriundas de bobinas recozidas industrialmente em duas temperaturas de encharque.

O ácido fluorídrico (HF) ataca fortemente a região descromizada tanto nos contornos como nos grãos e potencializa a ação oxidante do  $\text{HNO}_3$  por transformar  $\text{Fe}^{3+}$  em  $\text{Fe}^{2+}$  na decapagem mista. É essencial para remover os óxidos de silício e titânio. O HF tem cinética linear e acima de 4% há intensa formação de precipitados no banho, COVINO (1995), MORTOIA (2007). Torna fosca a superfície dos aços inox. É utilizado na decapagem dos aços inox 439 e 441, que possuem uma camada rica em óxidos de silício na interface com o metal base.

A temperatura de recozimento influencia na deterioração da superfície do aço inox e na formação de saliências devido às partículas de sílica na interface do metal base com a camada de óxidos.

Os resultados confirmam a relevância da ação do HF na remoção da camada de óxidos.

### **5.7 A Ação da Decapagem Química na Formação da Superfície Heterogênea**

A morfologia das superfícies mostra que o ataque químico na decapagem é heterogêneo.

Os ácidos  $\text{HNO}_3$  e HF atacam a superfície do aço inox durante a remoção da camada de óxido. Havendo região descromizada na superfície, o ataque será mais intenso, COVINO (1987, 1995); MORTOIA (2007).

A utilização do ácido fluorídrico (HF) na decapagem química mista intensificou a formação de cavidades nas superfícies das bobinas. Quanto maior a densidade de cavidades, mais heterogênea é a superfície.

Utilizando somente o ácido nítrico, os resíduos de óxidos de silício foram observados na superfície decapada e sem formar cavidades. Essas poderiam ser geradas devido a atuação de íons de ferro nos banhos químicos, que incrementa a ação oxidante e que não foi abordado no estudo. Os resíduos de óxido, por si só, já são responsáveis pela perda de brilho e a formação de superfícies heterogêneas de menor impacto visual no aço inox 439.

ALI-LOYTTY *et al.* (2016) estudaram a formação de compostos na superfície de amostras de aço inox ferrítico Fe-17Cr no recozimento. Mostraram que os precipitados do tipo Ti(CN) e (NbTi)C originados do processamento industrial da liga não dissolveram e nem coalesceram durante os experimentos de tratamento térmico entre 450°C a 800°C. Mostraram, também, que a segregação superficial de Cr devido à oxidação (incremento de cromo no óxido da interface com o metal base) foi fortemente limitada nos locais onde havia os precipitados, o que poderá favorecer ao ataque químico localizado e intenso pela ação do HF.

Foi observada uma maior quantidade de cavidades na superfície heterogênea de amostras com maior quantidade de partículas de segunda fase. As partículas são de composição química e aspectos visuais similares a carbonitretos de nióbio e titânio, contendo ou não alumínio, como mostrado na Figura 5.81 e na Tabela V.2.

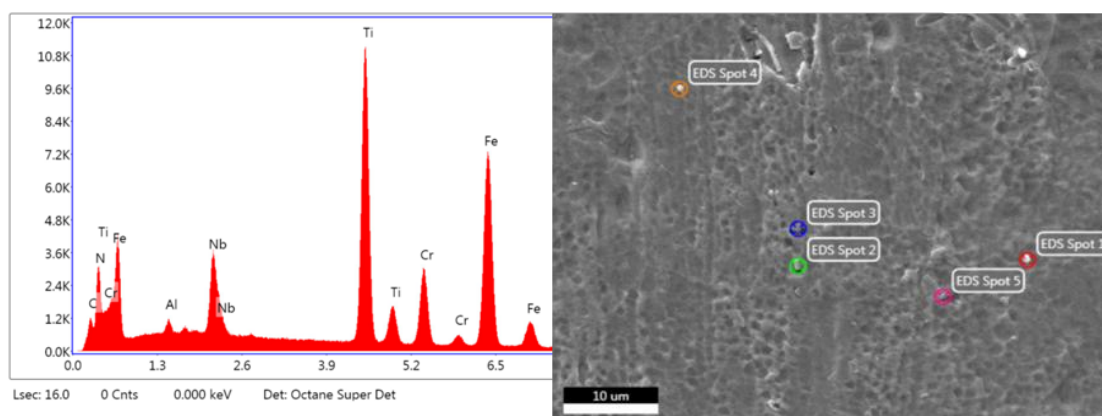


Figura 5-81: Partículas presentes na superfície heterogênea no aço inox 439.

Tabela V.2: Composição química típica das partículas de segunda fase presentes na superfície heterogênea no aço inox 439.

Elemento	Peso (%)	Número (%)
C	9.15	23.48
N	15.32	33.72
Nb	5.31	1.76
Ti	20.48	13.18
Cr	9.85	5.84
Fe	39.89	22.02

Não foi observada uma maior fração de cavidades contendo partículas de (C,N)(Nb,Ti)

nos contornos de grãos de superfícies heterogêneas, como também é mostrado nas Figuras 5.82 e 5.83.

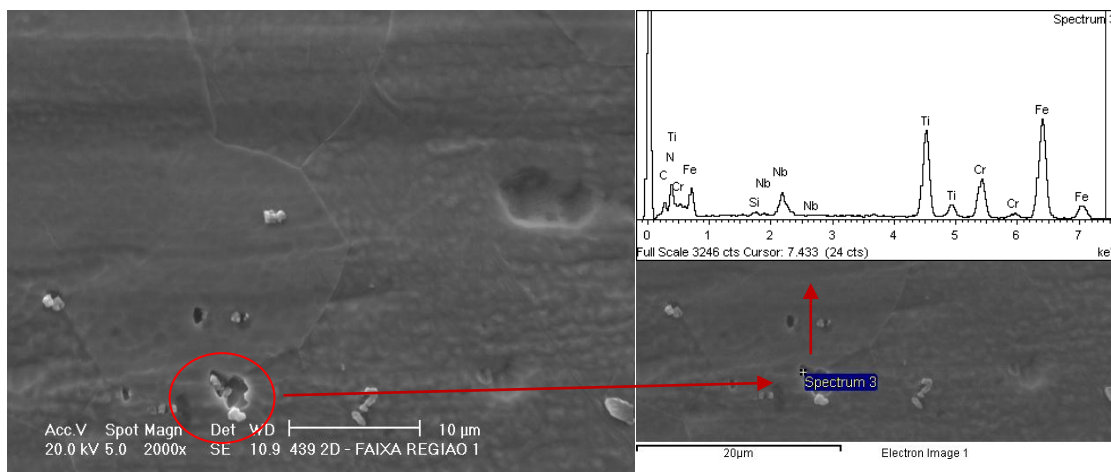


Figura 5-82: Partículas de constituição similar a  $(C,N)(Nb,Ti)$  na borda de cavidade adjacente ao contorno de grão de aço inox 439, com faixa esbranquiçada em forte impacto visual, TiN 20 e decapada com ácidos mistos ( $HNO_3$  e HF).

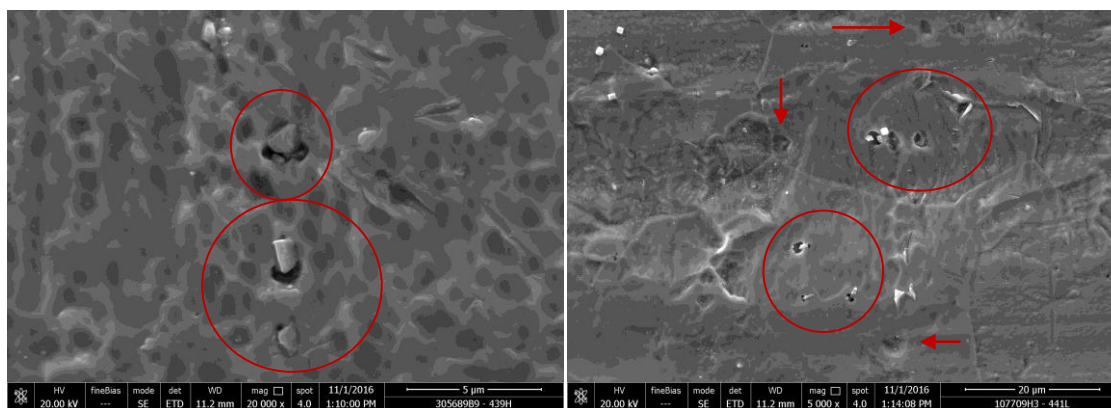


Figura 5-83: Precipitados e cavidades na superfície heterogênea de bobinas após a decapagem com ácidos mistos ( $HNO_3$  e HF). A esquerda, superfície do aço inox 439. A direita, superfície do aço inox 441.

KANG *et. al.* (2016) observou que havia um pequeno número de precipitados curtos, em forma de bastão ou de forma irregular, contendo mais Nb do que Ti, no metal base. Havia um grande número de precipitados  $(C,N)(Nb,Ti)$  distribuídos no metal base, alguns dos quais também foram encontrados nos contornos de grãos. As partículas de segunda fase agem como catodos, tornando anódica a região adjacente e formando

cavidades. Quanto maior a fração dessas partículas na superfície, quanto mais intensa for a oxidação a quente e quanto mais intenso for a decapagem (uso de HF), maior é a densidade de cavidades que estarão presentes na superfície heterogênea do aço inox.

Óxidos de cromo, silício, titânio, manganês, entre outros, foram caracterizados na superfície das bobinas de aços inoxidáveis ferríticos, principalmente do 439 e do 441, neste trabalho. Resíduos de óxidos de silício foram observados, também, dentro de cavidades em superfícies heterogêneas das bobinas de aço inox 439, como mostra a Figura 5.84.

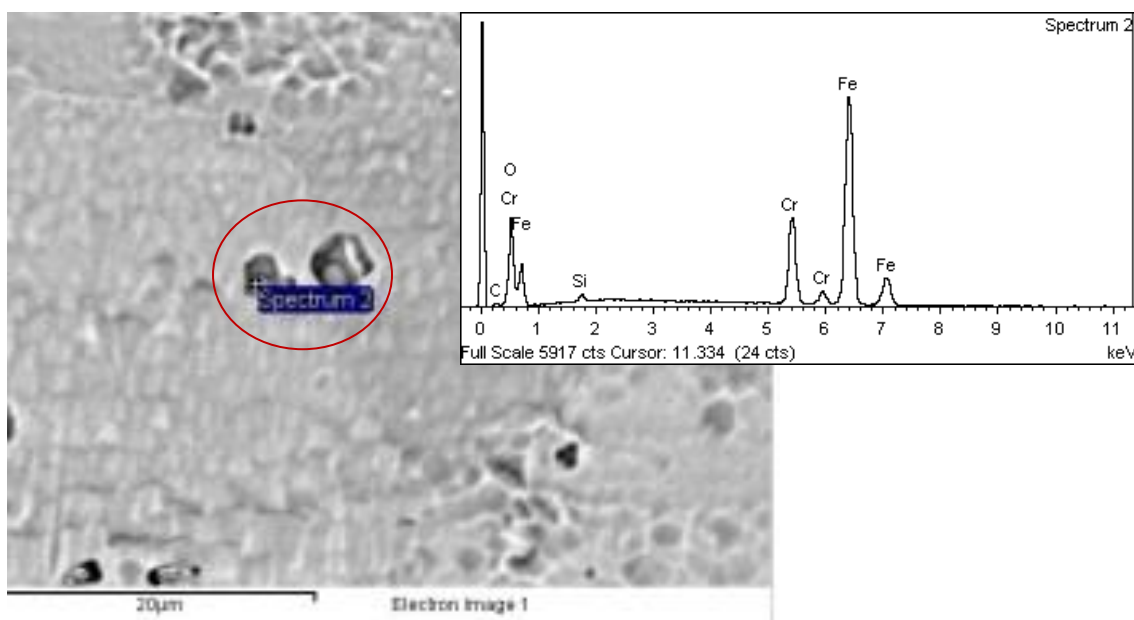


Figura 5-84: Resíduo de óxido contendo ferro, cromo e silício dentro de duas cavidades na superfície heterogênea de forte impacto visual, em bobina de aço inox 439 laminada a frio, recozida e decapada com ácidos mistos ( $\text{HNO}_3$  e HF).

Os óxidos ricos em titânio e os nódulos de sílica são frequentemente observados na superfície do aço inox ferrítico 439. A oxidação interna devido ao silício é significativa, HUNTZ *et. al.* (2007).

Sabe-se que as inclusões contendo cálcio, silício, alumínio e magnésio são formados durante o lingotamento contínuo das placas. Esses óxidos podem ficar incrustados na superfície das bobinas durante todo o processo de fabricação e foram também caracterizados na superfície do aço inox ferrítico neste trabalho. Em amostras de aço

inox ferrítico com grandes grãos solidificados, as inclusões eram, geralmente, um sistema de duas fases em que o óxido de titânio foi precipitado na matriz líquida  $TiO_x$ - $Cr_2O_3$ - $SiO_2$  durante o resfriamento. Em amostras de aço com grãos equiaxiais finos, foram observadas partículas complexas de TiN e  $MgAl_2O_4$ -TiN. O TiN nucleou na superfície das partículas de  $MgAl_2O_4$  porque a diferença na rede cristalina (estrutura planar – ambos cúbicos) entre eles é pequena, PARK (2011).

O incremento de partículas de (C,N)(Nb,Ti) com dimensões de 2 a 4  $\mu m$ , incrementa a fração de grãos equiaxiais. Porém, aumentando o conteúdo de titânio no aço, uma grande quantidade de aglomerados (“clusters”) de TiN e  $Al_2O_3$  são observados nos contornos de grãos. Os aglomerados contêm partículas quase esféricas de  $Al_2O_3$  ao redor de partículas cúbicas de nitreto de titânio, têm maior dimensão e são identificados como inclusões tipo D (óxidos globulares). Os “clusters”, também, são pontos de concentração de tensões, que geram perdas de propriedades mecânicas e piora na qualidade superficial, KANG *et. al.* (2016).

Do ponto de vista superficial, aços ao titânio apresentam um pior acabamento superficial e são fortemente atacados quando em meios altamente oxidantes, GORDON e BENNEKOM (1996). O titânio é ávido pelo oxigênio. Inclusões e óxidos na superfície são regiões mais propícias ao ataque diferenciado e mais agressivo em relação à matriz em meios altamente oxidantes, como em soluções de ácido nítrico, FARIA (2006). Não foi observada alteração na distribuição das inclusões em amostras laminadas a frio e recristalizadas por várias vezes, AGHUY *et al.* (2015).

As cavidades são formadas devido ao ataque químico na superfície do aço inox pelo ácido fluorídrico e durante a decapagem química mista, em locais onde há resíduos de óxidos, principalmente de silício (partículas de sílica), inclusões, precipitados (partículas de segunda fase), em marcas e deformações. Essas regiões são descontinuidades superficiais e pontos de nucleação de pites e cavidades, pois agem como catodos, tornam anódica a região adjacente e formam cavidades. Quanto maior a densidade de descontinuidades na superfície, maior a densidade de cavidades após a decapagem química.

## 5.8 Resultados Industriais

Resultados industriais em aproximadamente 18.000t de bobinas de aço inox 439 laminadas a frio, recozidas e decapadas, produzidas entre meados de 2014 e 2016, mostraram que, quanto maior o produto TiN e/ou quanto maior o conteúdo de silício no metal base, maior o desvio de qualidade por heterogeneidades de superfícies. O desvio de qualidade significa que houve faixas esbranquiçadas em mais forte impacto visual na superfície. O critério é a divisão do somatório do peso desviado pelo somatório do peso produzido. Para preservar os indicadores técnicos, os dados foram colocados na base 100 para o maior índice de desvio, como mostra a Figura 5.85.

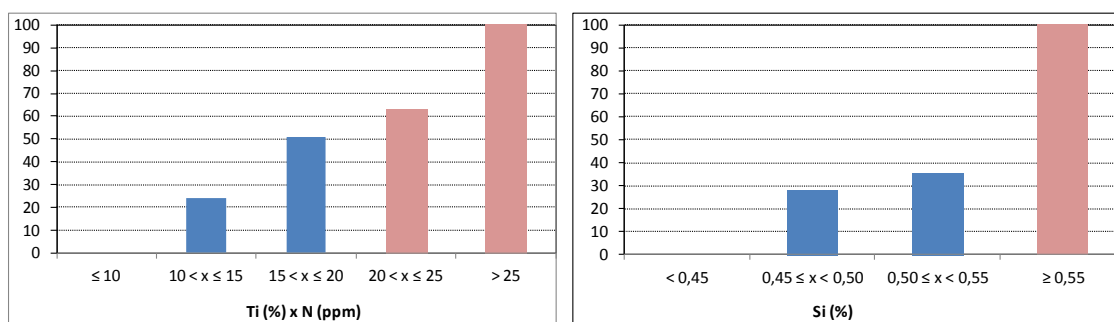


Figura 5-85: Desvios de qualidade, na base 100, devido a faixas esbranquiçadas em forte impacto visual, em função do produto TiN conforme o gráfico a esquerda, e o conteúdo de silício conforme o gráfico a direita.

Em vermelho na figura anterior, são as condições industriais em que foi percebida a maior ocorrência de superfície heterogênea com aspecto visual porosa. Vale ressaltar que industrialmente todas as bobinas de aço 439 foram decapadas com ácidos mistos (nitríco e fluorídrico). Partículas de TiN e de óxidos de sílica são pontos de formação de cavidades no ataque químico pela ação do HF.

Quanto não é usado o HF na decapagem, como no caso do aço 430F, a maior fração de TiN tende a aumentar o brilho e reduzir a rugosidade devido a uma textura mais fragmentada com origem nos grãos equiaxiais na placa solidificada. Esse aço tem menor conteúdo de silício, é laminado a quente e recozido em menores temperaturas, o que reduz a formação de óxidos desse elemento.

Nas 18.000 t de aço inox 439, o desvio de qualidade devido à presença de faixas esbranquiçadas em forte impacto visual na superfície foi quatro vezes maior nas

bobinas oriundas do lingotamento contínuo nº 1 que comparado ao nº 2. Somente a máquina de lingotamento contínuo nº 2 possui agitador eletromagnético. Sabe-se que a fração de grãos equiaxiais é significativamente maior quando é usado o agitador eletromagnético, de modo a obter assim uma macroestrutura nas placas com grãos menores e com orientações cristalográficas mais aleatórias. O fato mostrou, então, uma tendência importante relacionada ao tamanho de grão ferrítico.

A quantificação da reflexão especular na superfície via medida de brilho é um importante parâmetro nos aços inoxidáveis, assim como a medida da microrrugosidade média (Ra). Observou-se relações entre o produto TiN e o teor de silício do aço inox 439, com o brilho e a microrrugosidade na superfície das bobinas, conforme as Figuras 5.86 e 5.87.

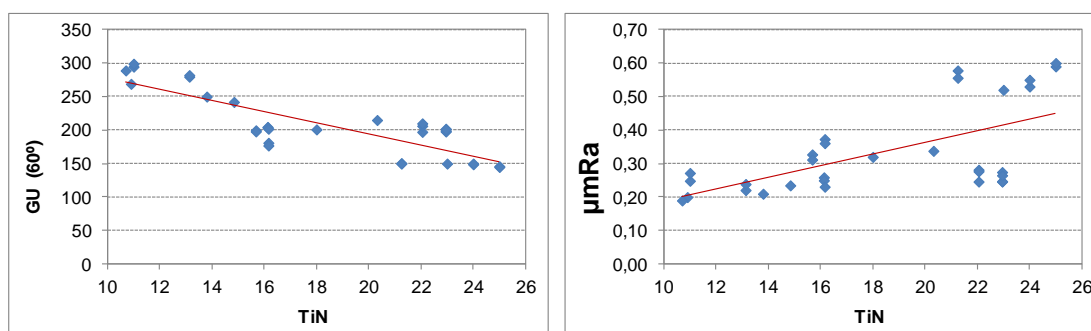


Figura 5-86: Resultados de brilho (gráfico a esquerda) e microrrugosidade média (gráfico a direita), pelo produto TiN, em 31 bobinas aleatórias oriundas de diferentes corridas de aço inox 439, acabamento 2D, de espessura nominal 0,9mm a 1,2mm, decapadas com ácidos mistos.

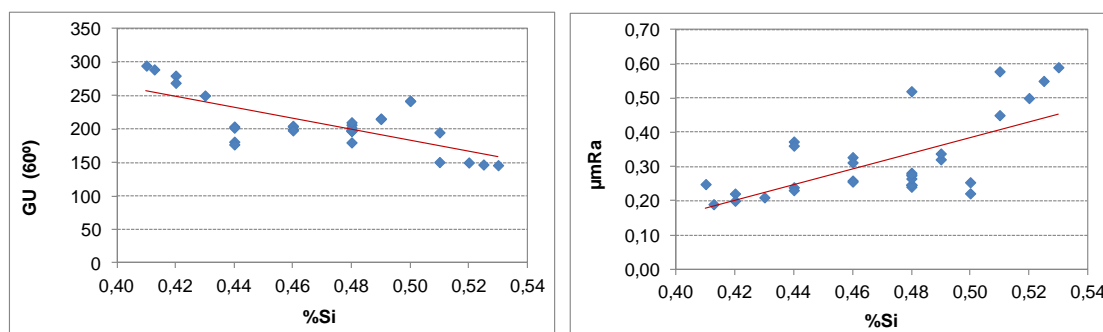


Figura 5-87: Resultados de brilho (gráfico a esquerda) e microrrugosidade média (gráfico a direita), pelo teor de silício, em 31 bobinas aleatórias oriundas de diferentes corridas de aço inox 439, acabamento 2D, de espessura nominal 0,9mm a 1,2mm, decapadas com ácidos mistos.

Nas bobinas de aço inox 439 utilizando ácidos mistos ( $\text{HNO}_3$  e HF) na decapagem, o brilho típico da superfície contendo faixas esbranquiçadas em forte impacto visual e com aspecto visual poroso é em torno de 150GU. Já o brilho típico da superfície homogênea, fosca (devido aos ácidos mistos) e isenta de faixas é em torno de 300GU.

Os resultados industriais validam os mecanismos formadores da superfície heterogênea associados a oxidação a quente e a decapagem. Reduzir as descontinuidades superficiais agindo em menor temperatura na laminação a quente, menor temperatura de recozimento e suprimindo a decapagem com HF, reduz significativamente a formação de cavidades. Com isso, foi possível obter algumas bobinas industriais de aço 439 com superfície brilhante e homogênea, como ilustra a Figura 5.88.

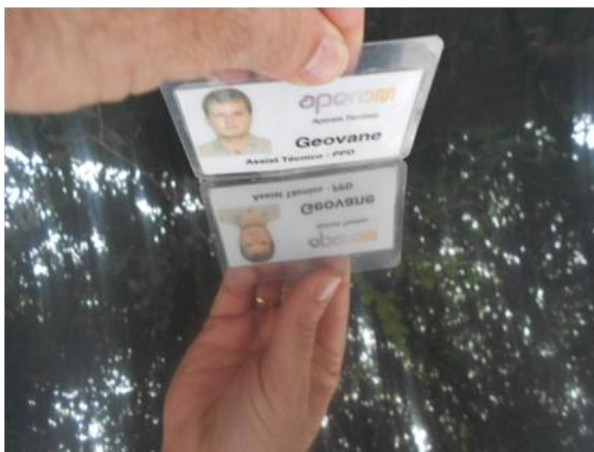


Figura 5-88: Foto ilustrativa da superfície homogênea e brilhante no aço inox 439.

Os golfos intensos e contendo partículas de sílica na interface com o metal base, devido a oxidação durante a laminação a quente e o recozimento, além da atuação do ácido fluorídrico na decapagem, que remove o óxido de silício e titânio, são os principais mecanismos formadores da superfície heterogênea no aço inox ferrítico 439.

## 5.9 A Influência do Tamanho de Grão e da Textura na Formação das Superfícies Heterogêneas

### 5.9.1 Interface com a Carepa em Bobinas Laminadas a Quente

O metal base possui uma camada descromizada na interface com a carepa, como já apresentado, com grãos ferríticos pequenos próximos às superfícies e maiores no centro. A caracterização foi feita no sentido longitudinal e as Figuras 5.89 e 5.90 mostram os resultados.

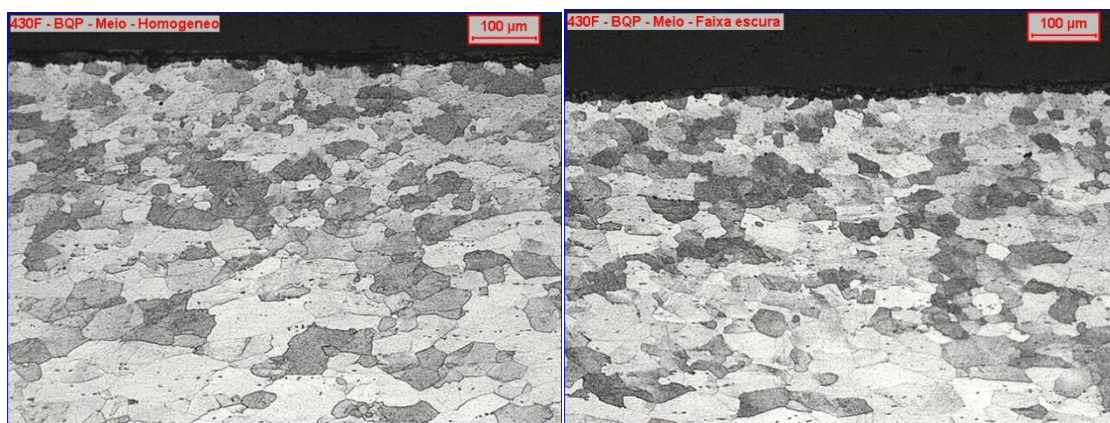


Figura 5-89: Grãos ferríticos próximos a superfície em amostras de aço 430Nb. À esquerda, superfície homogênea. À direita, superfície com faixa escura na carepa e clara no metal base após a decapagem.

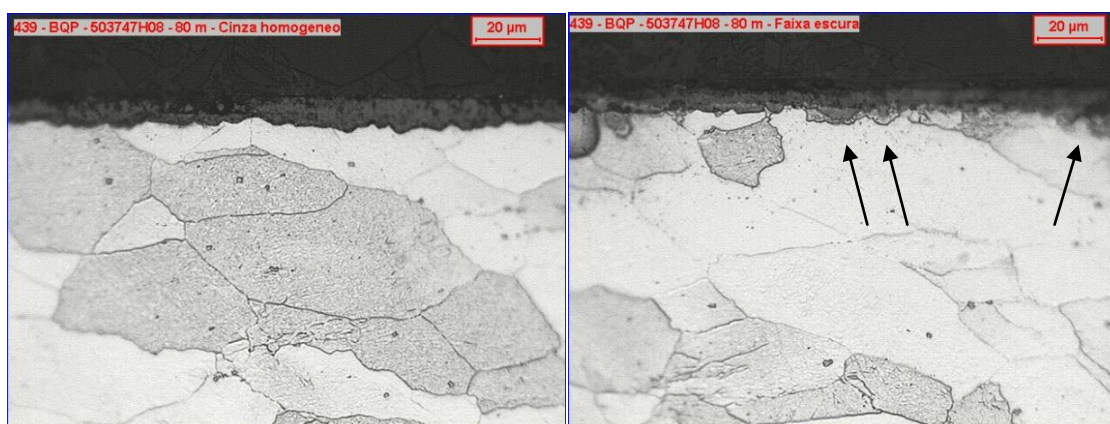


Figura 5-90: Grãos ferríticos próximos à superfície em amostras de aço 439. À esquerda, superfície homogênea. À direita, superfície com faixa escura na carepa e clara no metal base após a decapagem.

A cinética de oxidação, o vapor d'água, entre outros, regem a formação das superfícies heterogêneas, mesmo quando predomina grãos recuperados (e deformados) na interface, como mostra a Figura 5.91.

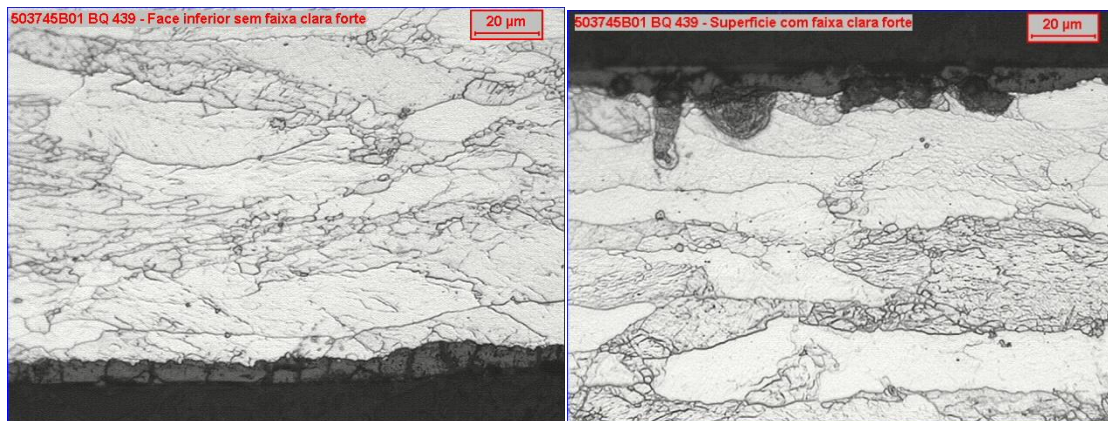


Figura 5-91: Grãos ferríticos próximos à superfície numa mesma amostra de aço 439. À esquerda, face inferior na laminação a quente, superfície com faixas claras leves. À direita, face superior na laminação a quente, superfície com faixas claras em forte impacto visual.

A diferença de temperatura, o maior ou menor contato com a água e os vapores, entre outros, alteram a cinética de oxidação entre as faces superior e inferior na laminação a quente.

Os golfos (saliências, frentes de oxidação) profundos foram observados em regiões com grãos recuperados ou deformados na região sub superficial, como mostrado na Figura 5.92.

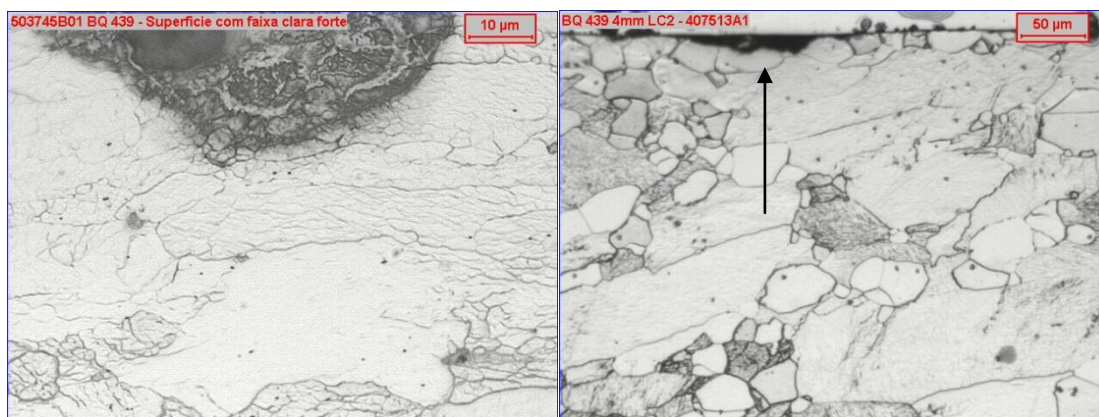


Figura 5-92: Fotografias dos grãos de aço ferrítico 439 em interfaces heterogêneas. À

esquerda, “ponta” do golfo no aço. À direita, superfície heterogênea após a decapagem de amostra com golfos intensos e muitas partículas de sílica no metal base.

Grãos pertencentes às fibras alfa e teta foram observados com mais frequência nas regiões de interface onde havia golfos e faixas em leve intensidade. São grãos alongados, de recristalização dificultada, que tendem a ser “caminho” para os golfos devido à energia armazenada. A Figura 5.93 apresenta as ODFs das amostras de bobinas laminadas a quente, no sentido longitudinal, na região central em relação ao comprimento das bobinas e a um terço da espessura a partir da superfície.

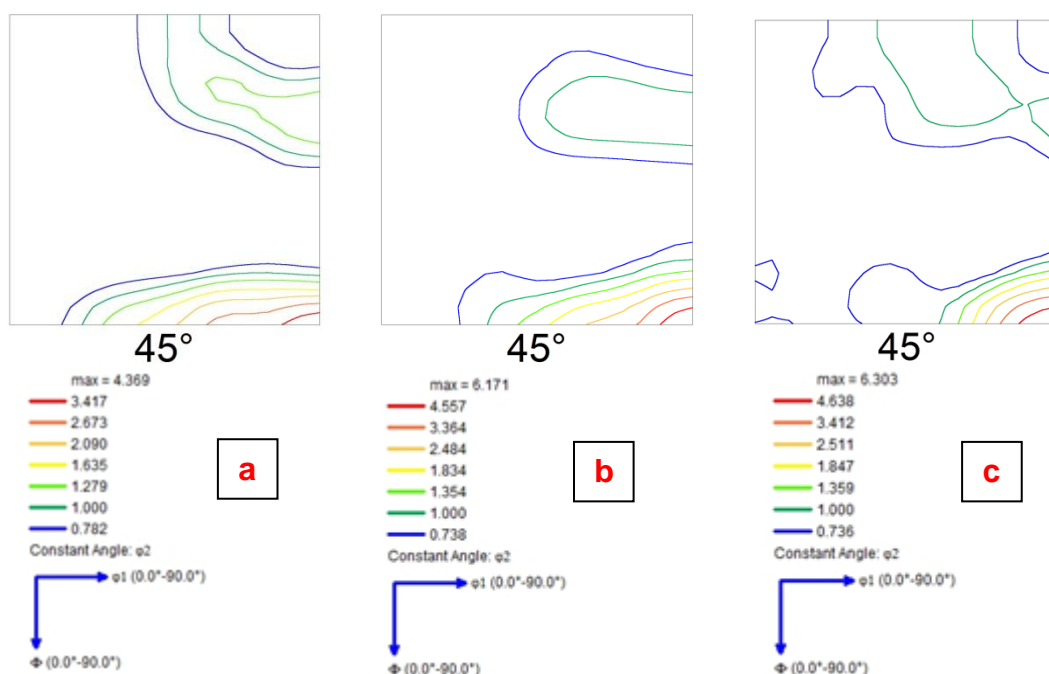


Figura 5-93: Mapas ODF das amostras de bobinas. À esquerda, “a”, aço 430Nb com superfície homogênea. Ao centro, “b”, aço 439 com superfície homogênea. A direita, “c”, aço 439 com a superfície heterogênea em leve intensidade.

As amostras de aço 439 apresentaram textura com maiores intensidades de componentes Goss, (110)[001] que o aço 430Nb.

O IPF e os mapas “*Grain Orientation Spread*” são apresentados nas Figuras 5.94 e 5.95.

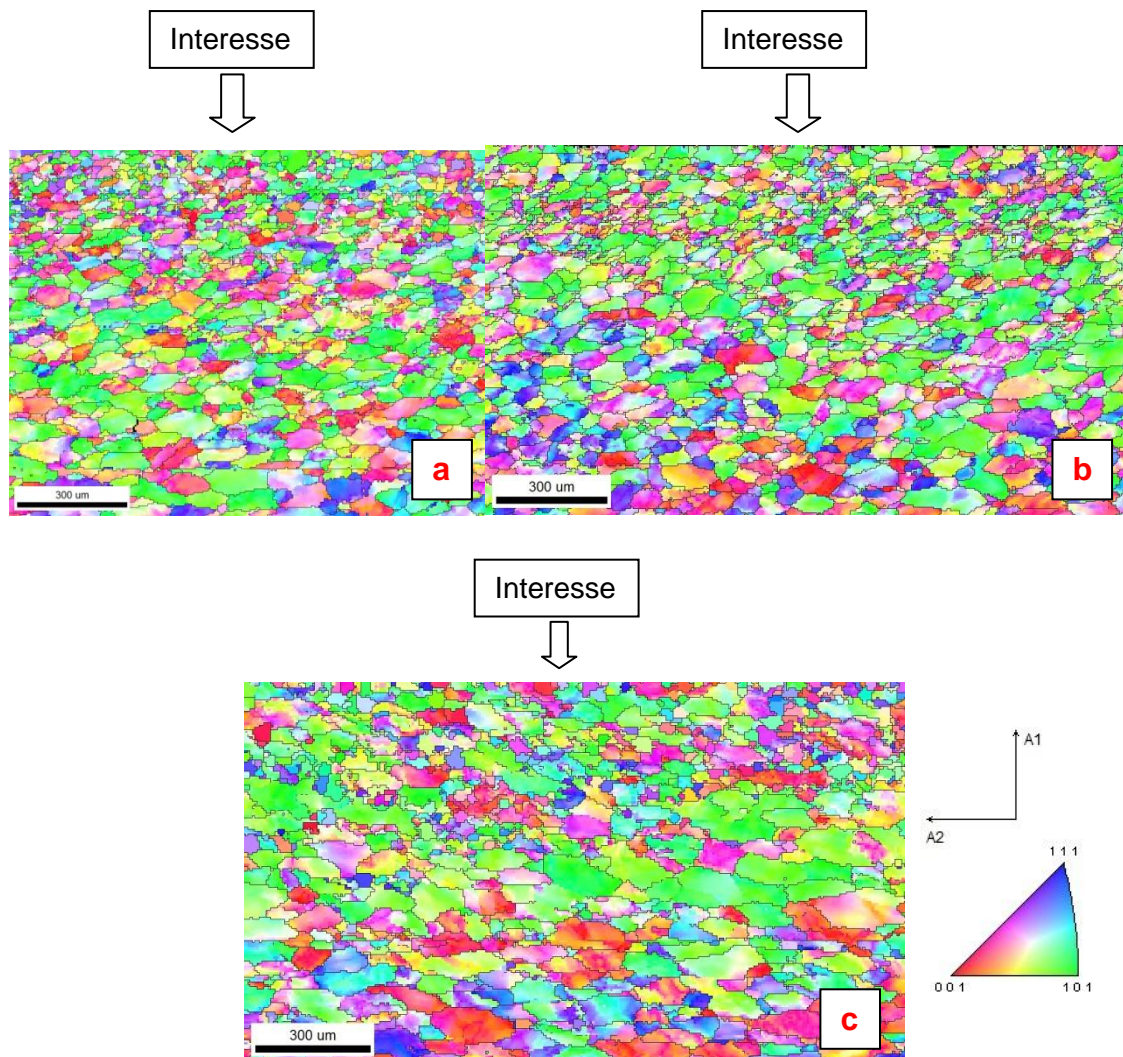


Figura 5-94: Figuras de polos inversas (IPF) das amostras de bobinas. À esquerda, “a”, aço 430Nb com superfície homogênea. Ao centro, “b”, aço 439 com superfície homogênea. A direita, “c”, aço 439 com a superfície heterogênea em leve intensidade.

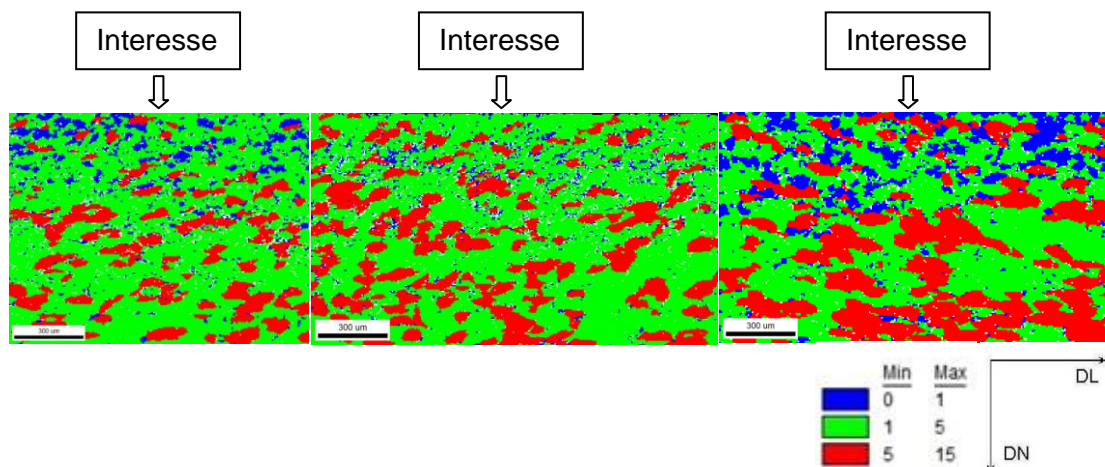


Figura 5-95: Mapas “*Grain Orientation Spread*”. À esquerda, aço 430Nb com superfície homogênea. Ao centro, aço 439 com superfície homogênea. À direita, aço 439 com a superfície heterogênea em leve intensidade.

Provavelmente os golfos (frentes de oxidação heterogêneas) penetram no metal base, de forma mais intensa, em regiões de grãos deformados ou recuperados, em função da energia armazenada.

As amostras caracterizadas quanto à textura possuem outros resultados apresentados nesta Tese nas seguintes figuras:

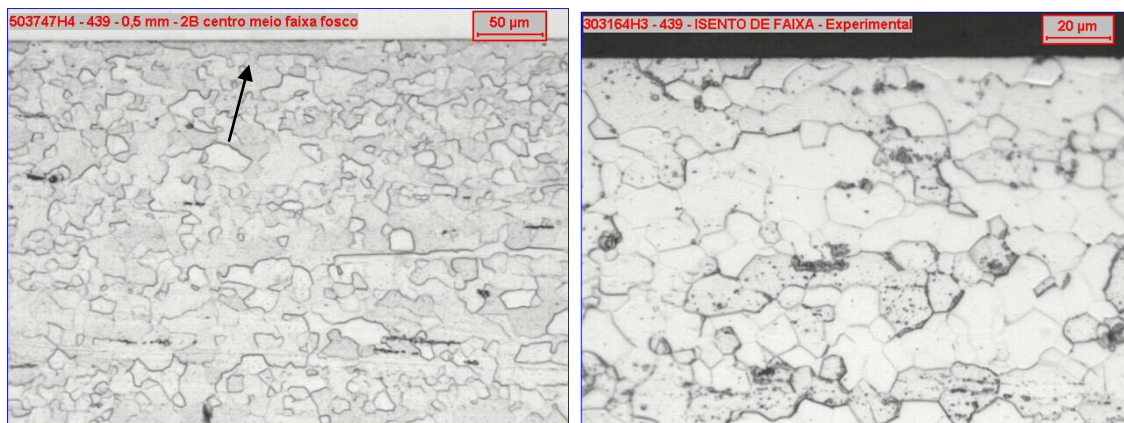
- Aço 430Nb com superfície homogênea: Figuras 5.8 e 5.89;
- Aço 439 com superfície homogênea: Figura 5.90;
- Aço 439 com a superfície heterogênea em leve intensidade: Figuras 5.13 a 5.18 em local adjacente devido ao CI (“*average confidence index*”).

Locais onde há mais deformação têm maior probabilidade de oxidar a quente e sofrer corrosão por pite de forma mais acentuada, PANOSSIAN (2015).

A produção em menor temperatura de laminação a quente trará benefícios importantes na redução da oxidação (como apresentado no capítulo sobre cinética), na redução da intensidade dos golfos (aliada à redução no teor de silício do aço) e na melhor fragmentação dos grãos da superfície, nas bobinas de aço inox 439. Produzir bobinas com melhor uniformidade na superfície tende a ser o resultado final.

### 5.9.2 Superfície das Bobinas Laminadas a Frio e Recozidas na Decapagem

Grãos ferríticos alongados são observados na superfície heterogênea de bobinas de aço 439 após a decapagem química mista ( $\text{HNO}_3+\text{HF}$ ), como mostra a Figura 5.96.



5-96: Fotografia dos grãos ferríticos de aço 439. À esquerda, superfície fosca e contendo faixas. À direita, superfície homogênea.

As superfícies das amostras obtidas industrialmente foram preparadas somente com lixa #600 (SiC) e durante 2 minutos de polimento. Foi realizada a caracterização da textura na superfície (DN) das amostras cuja superfície é mostrada na Figura 5.97.

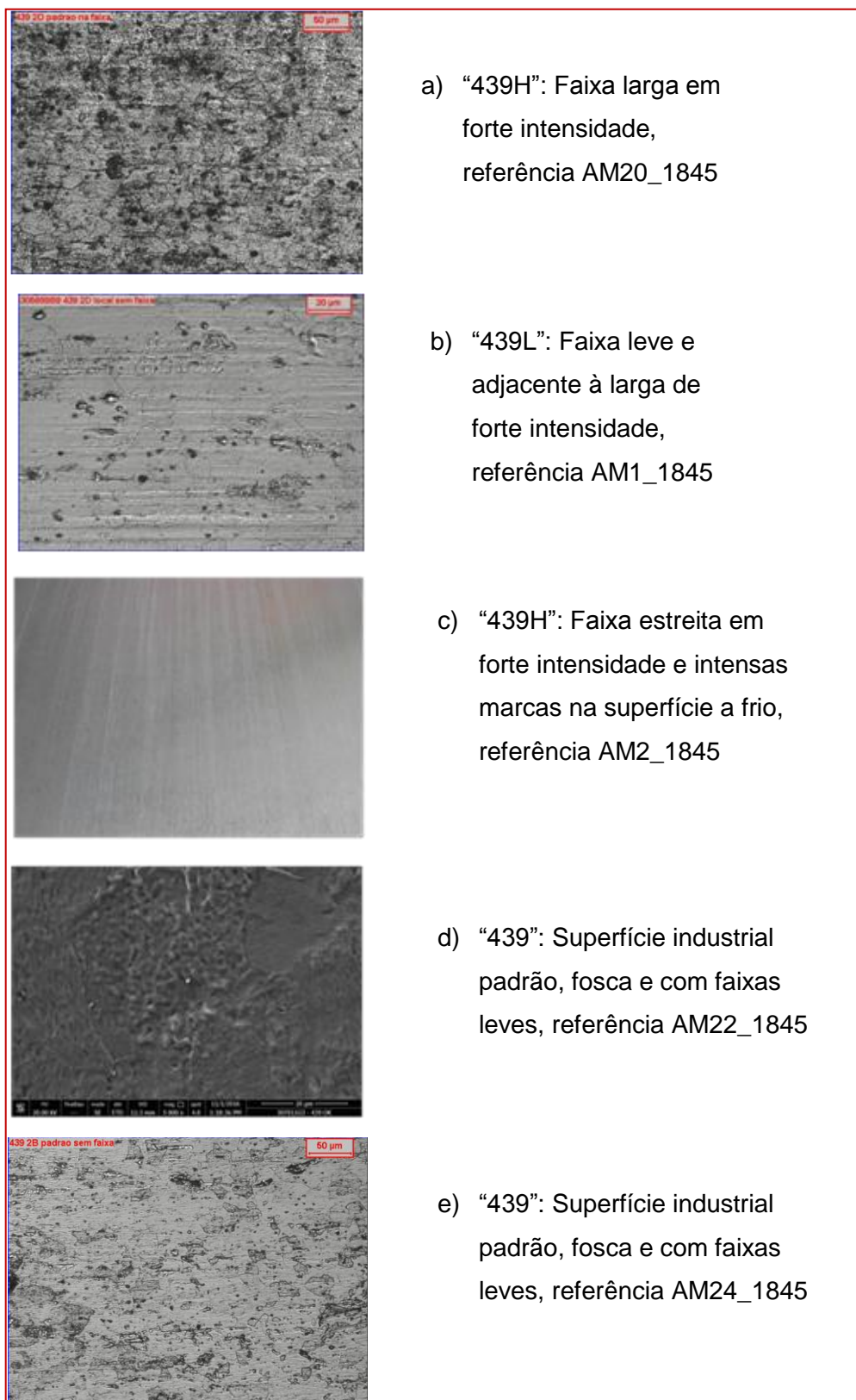


Figura 5-97: Mapas de superfícies de amostras de aço caracterizadas quanto à textura cristalográfica.

As Figuras 5.98 e 5.99 mostram as ODFs obtidas nas superfícies.

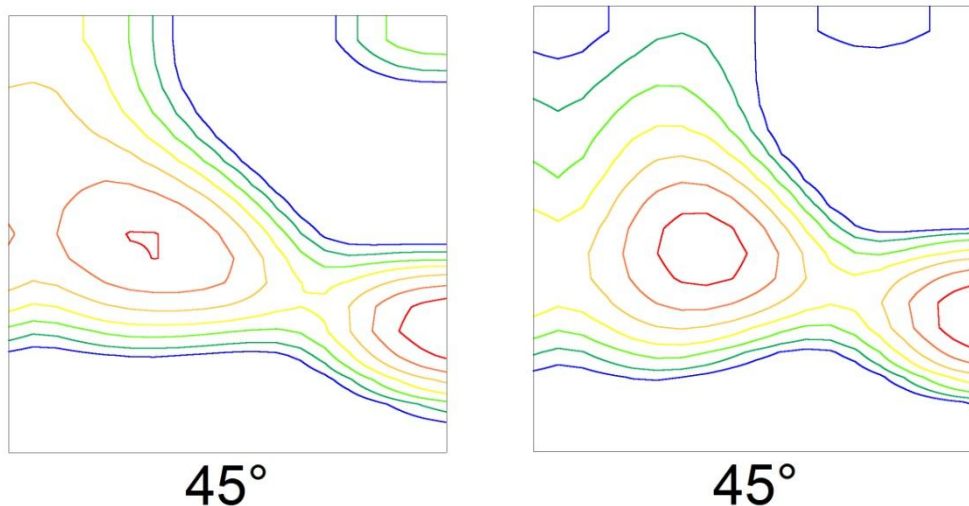


Figura 5-98: ODF's. À esquerda, faixa larga forte ("a"). À direita, adjacente à faixa ("b").

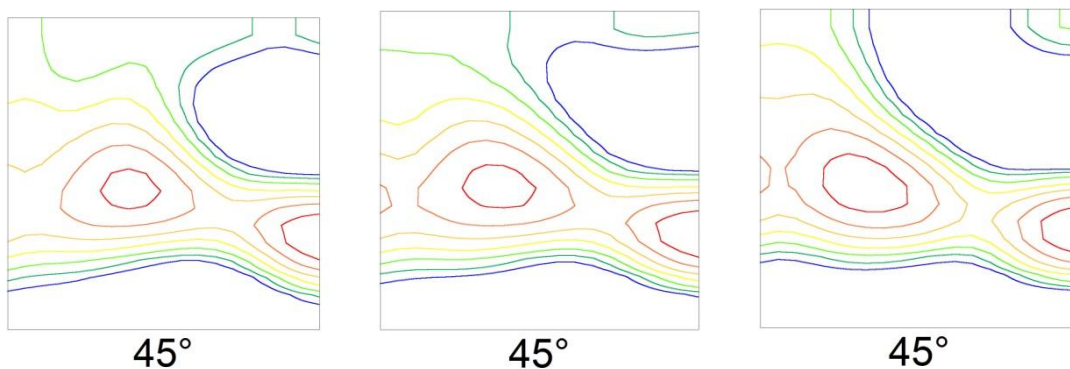


Figura 5-99: ODFs. À esquerda, faixa estreita forte ("c"). No centro faixa leve ("d"). A direita faixa leve ("e").

As Figuras 5.100, 5.101 e 5.102 mostram as figuras de polo inversas (IPF) obtidos nas superfícies.

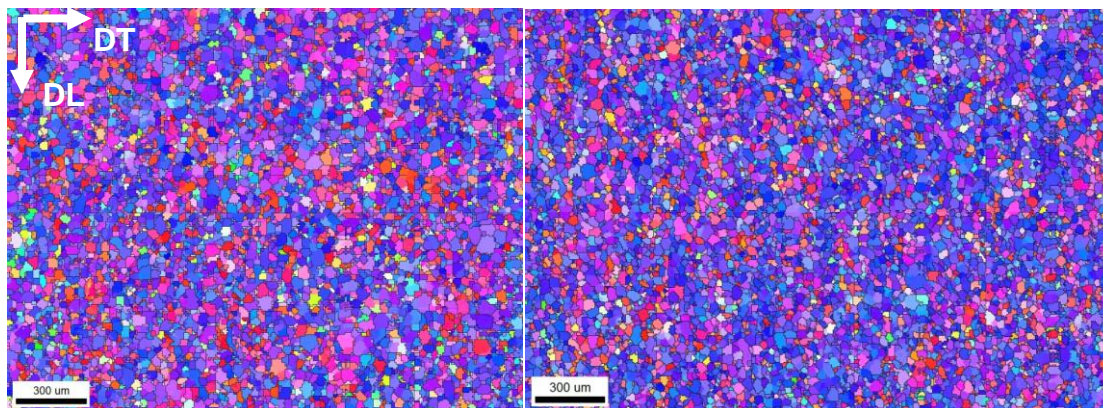


Figura 5-100: IPF's, DN. À esquerda, faixa larga forte ("a"). À direita, adjacente à faixa ("b").

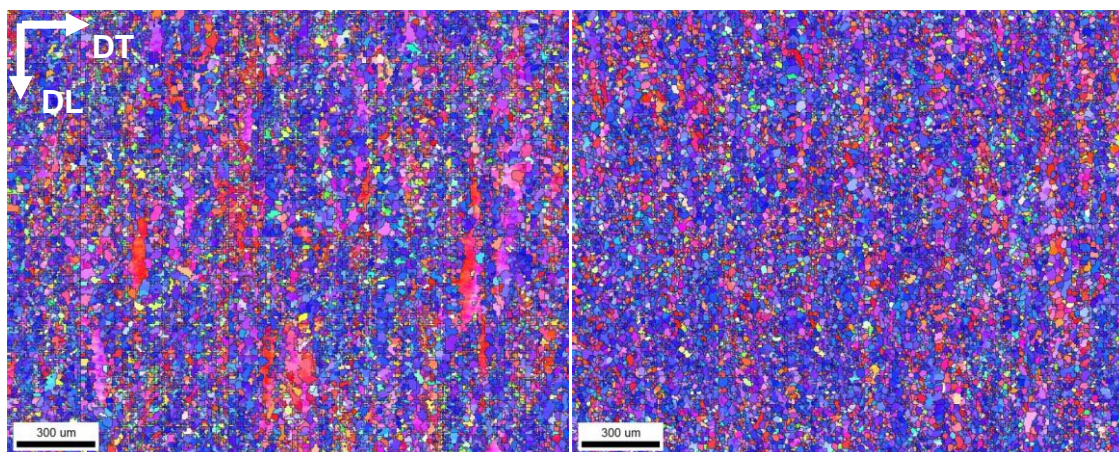


Figura 5-101: IPFs, DN. À esquerda, faixa estreita forte ("c"). À direita faixa leve ("d").

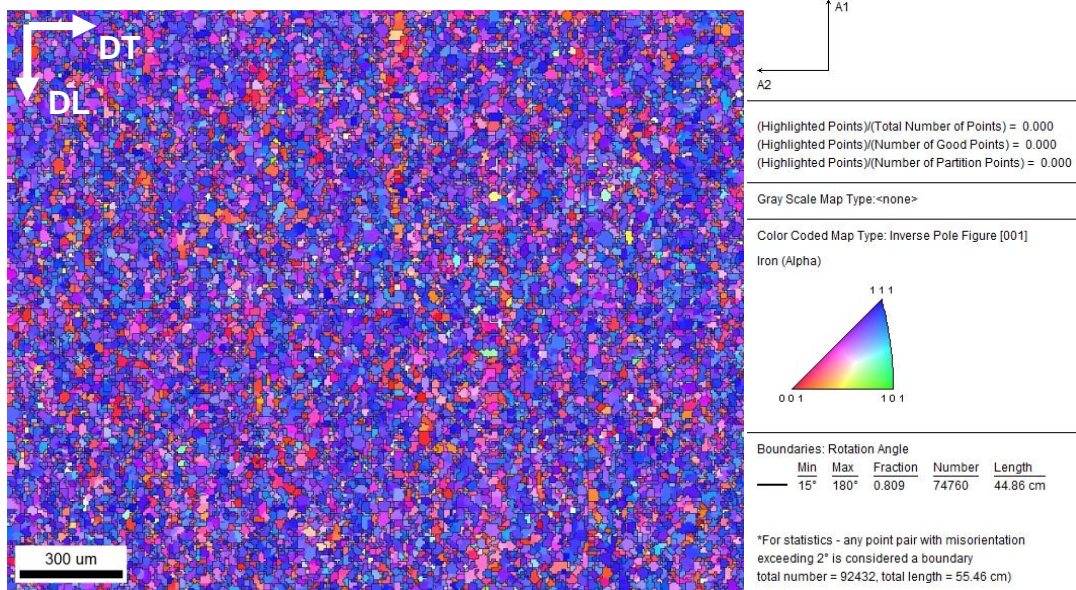


Figura 5-102: IPF, DN, faixa leve na superfície (“e”).

As Figuras 5.103 a 5.106 mostram os grãos da fibra alfa  $\langle 011 \rangle // RD$ , que são alongados e de origem na textura de laminação.

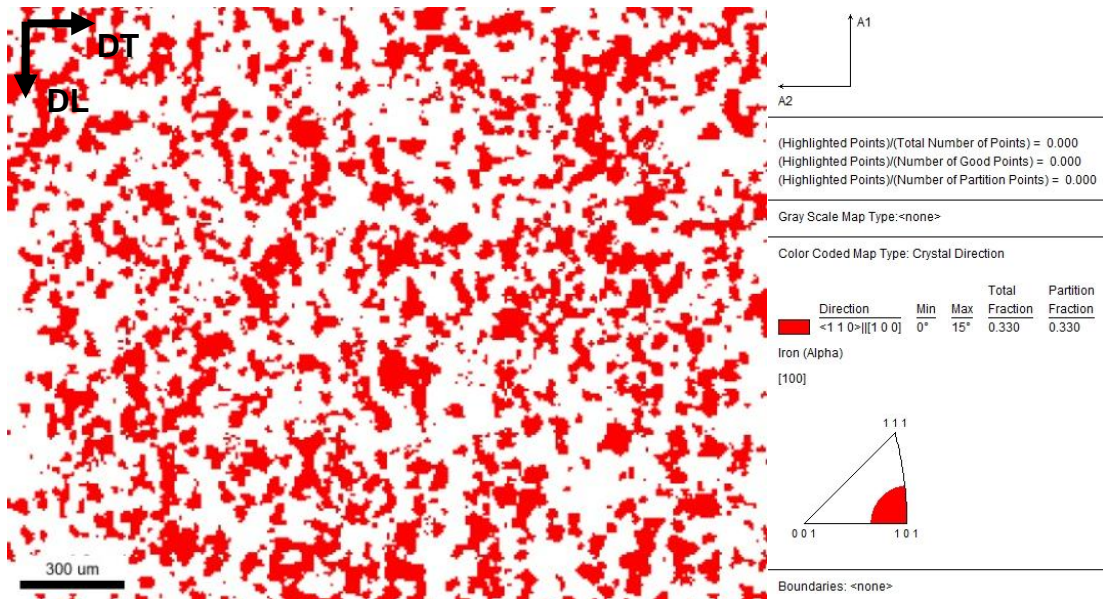


Figura 5-103: Fibra alfa, aço 439, com faixa larga forte.

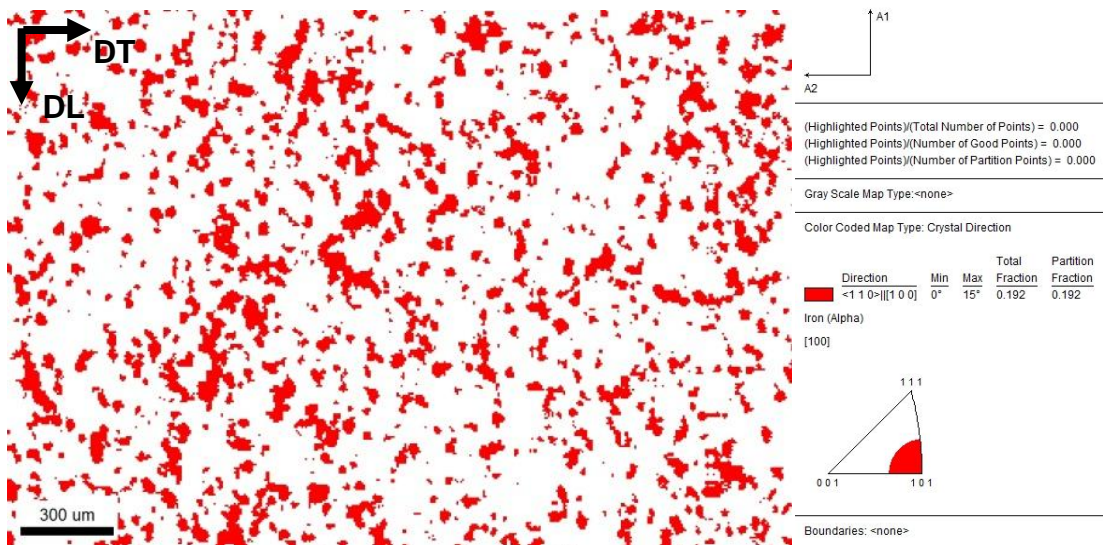


Figura 5-104: Fibra alfa, aço 439, em região adjacente a faixa larga.

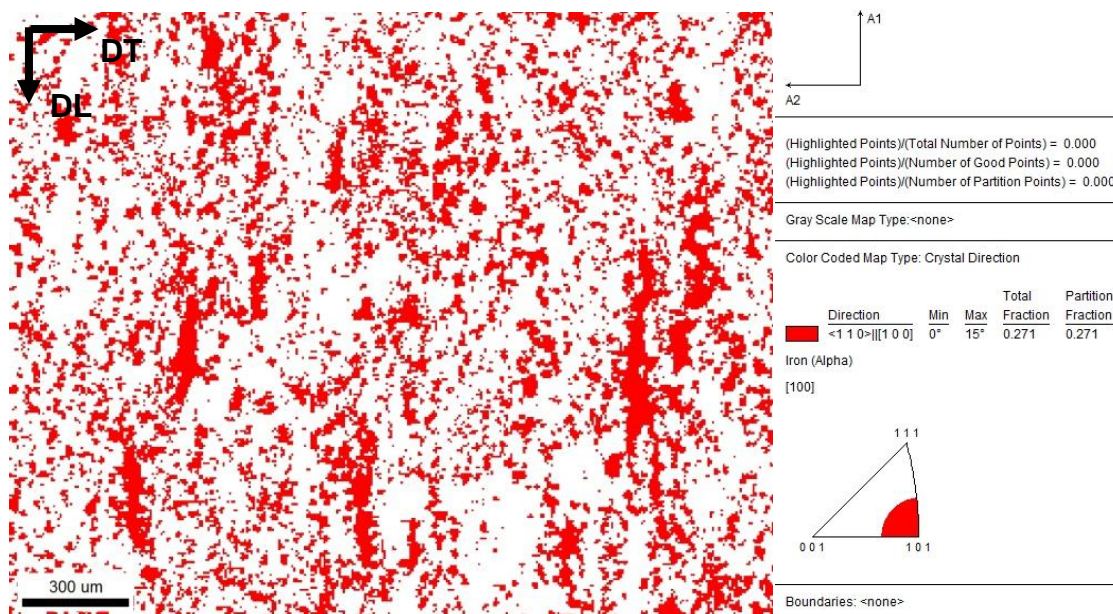


Figura 5-105: Fibra alfa, aço 439, com faixa estreita forte e com marcas de origem variada na superfície.

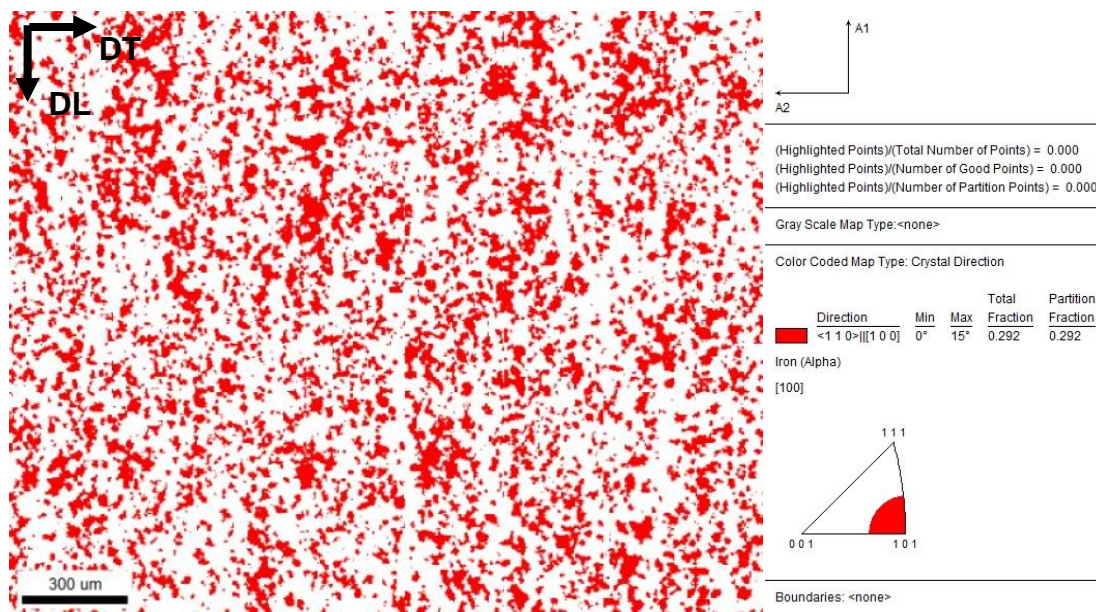


Figura 5-106: Fibra alfa, aço 439, com superfície padrão fosca e com faixas leves.

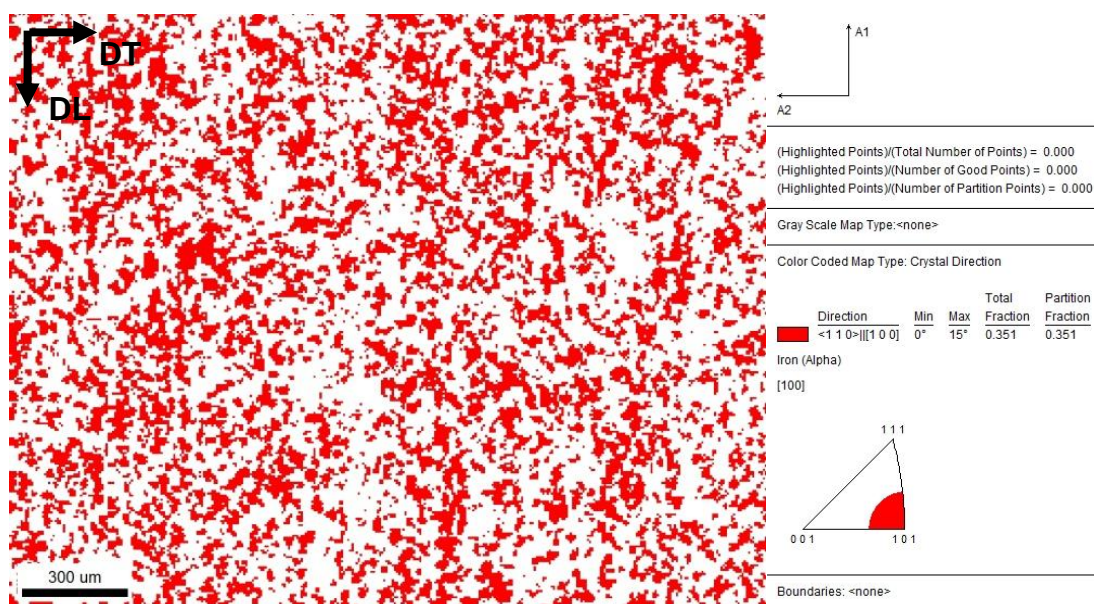


Figura 5-107: Fibra alfa, aço 439, com superfície padrão fosca e com faixas leves.

A amostra com faixas largas em forte intensidade apresenta maior fração de fibra alfa. A amostra contendo faixas estreitas apresenta “clusters” de textura, de grãos deformados, como pode ser visto também na Figura 5.108.

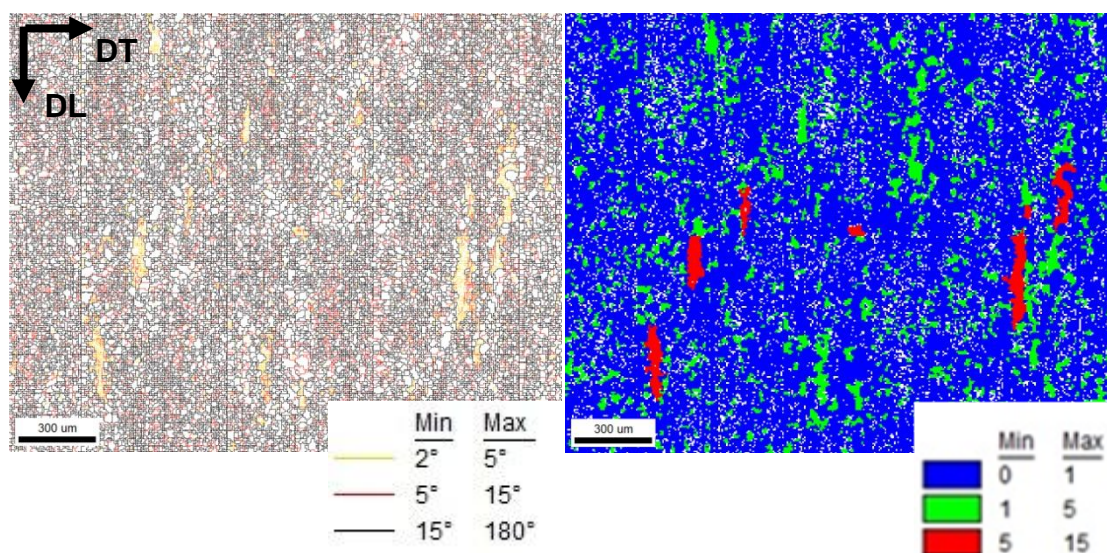


Figura 5-108: Aço 439 com faixas estreitas e “clusters” de textura. À esquerda, grãos e subgrãos. À direita, mapa “grain oriented spread” mostrando os grãos deformados em vermelho.

Provavelmente os golfos e o ataque químico na decapagem (HF) são mais intensos em regiões de grãos deformados ou recuperados, em função da energia armazenada.

Essa afirmação aplica-se para as bobinas laminadas a quente e a frio. Porém isso foi observado em escala microscópica, o que difere das dimensões das faixas observadas nas superfícies heterogêneas. Há relação da textura na superfície com a maior ou menor intensidade de ataque localizado.

Todos os resultados mostram tendências de aumento na intensidade da heterogeneidade na superfície em função das seguintes constatações:

- Presença de grãos deformados próximo a superfície no laminado a quente.
- Presença de grãos deformados próximos a ponta dos golfos.
- Presença de fibra alfa na superfície e próximo a superfície, na bobina laminada a quente e a frio.

Locais onde há mais deformação têm maior probabilidade de oxidar a quente e sofrer corrosão por pite, PANOSSIAN (2015).

Mas são tendências de aumento na intensidade da heterogeneidade, com contribuição localizada, mas não de formação da superfície heterogênea e de faixas. A textura na superfície não tem relação com os mecanismos de formação da superfície heterogênea.

### **5.9.3 Tamanho de Grão**

O tamanho de grão foi avaliado na região a um terço da espessura por face, tanto em bobinas laminadas a quente como em bobinas laminadas a frio. Os resultados são mostrados nas figuras 5.109 e 5.110.

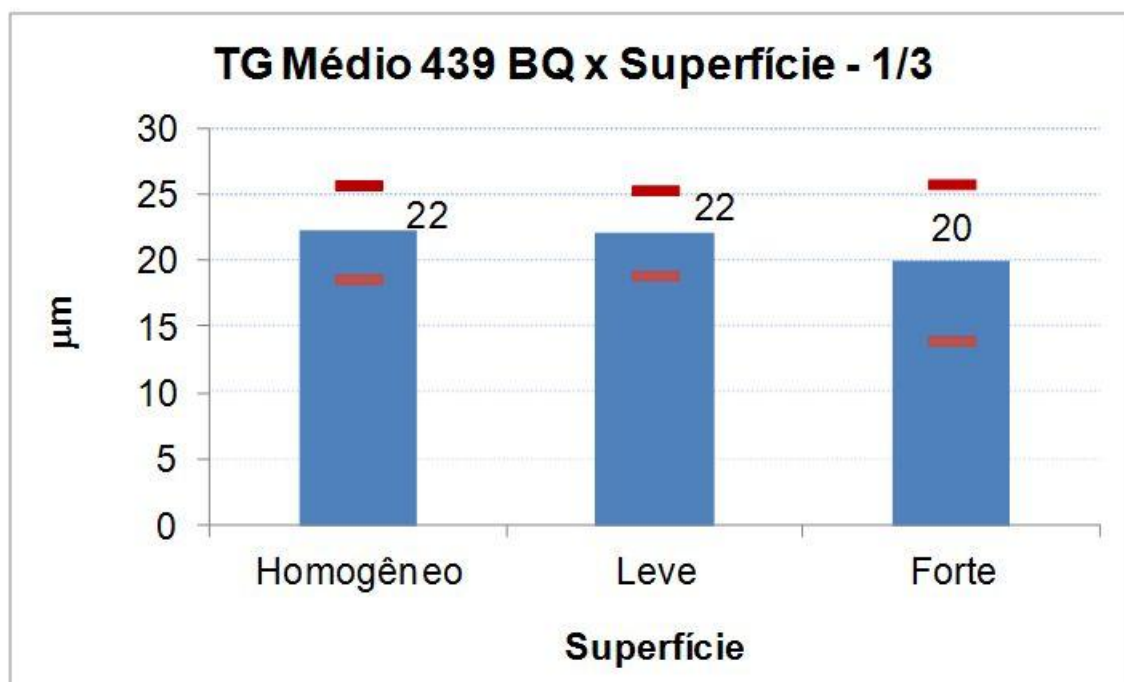


Figura 5-109: Tamanho de grão médio mensurado a 1/3 da espessura por face nas amostras de bobinas laminadas a quente, através de EBSD. Os limites em vermelho correspondem ao desvio padrão.

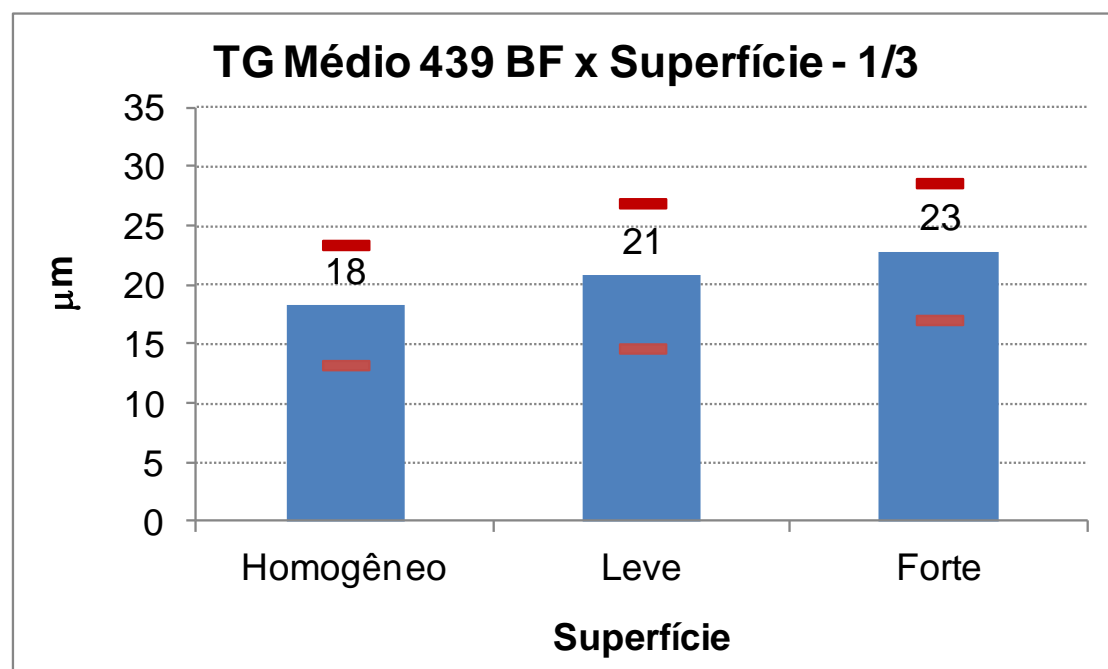


Figura 5-110: Tamanho de grão médio mensurado a 1/3 da espessura por face nas amostras de bobinas laminadas a frio, através de EBSD. Os limites em vermelho correspondem ao desvio padrão.

Da mesma forma, o tamanho de grão foi avaliado na região 50 $\mu\text{m}$  da espessura por face. Resultados são mostrados na figura 5.111.

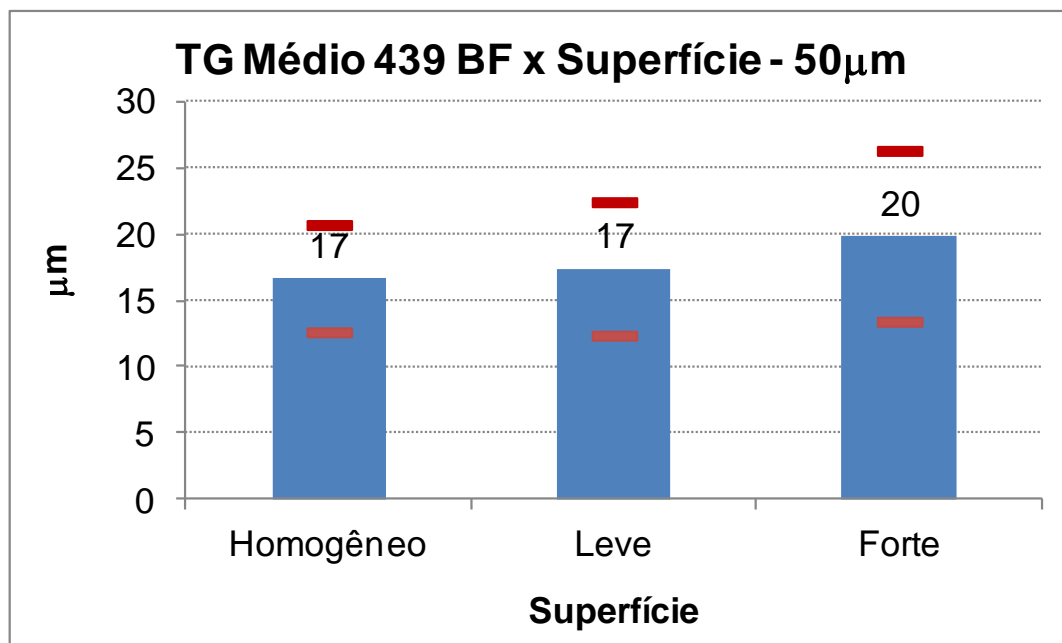


Figura 5-111: Tamanho de grão médio mensurado 50 $\mu\text{m}$  da espessura por face nas amostras de bobinas laminadas a frio, através de EBSD. Os limites em vermelho correspondem ao desvio padrão.

Foi constatado que não há relação entre o tamanho de grão e a heterogeneidade na superfície tanto para bobinas laminadas a quente como a frio. A região afetada pela deterioração da superfície é menor que o tamanho de grão, ISSARTEL (2012).

### 5.10 Mecanismos Formadores da Superfície Heterogênea

Os mecanismos formadores da superfície heterogênea no aço inox 439 são mostrados, simplificada, nas Figuras 5-112 e 5-113.

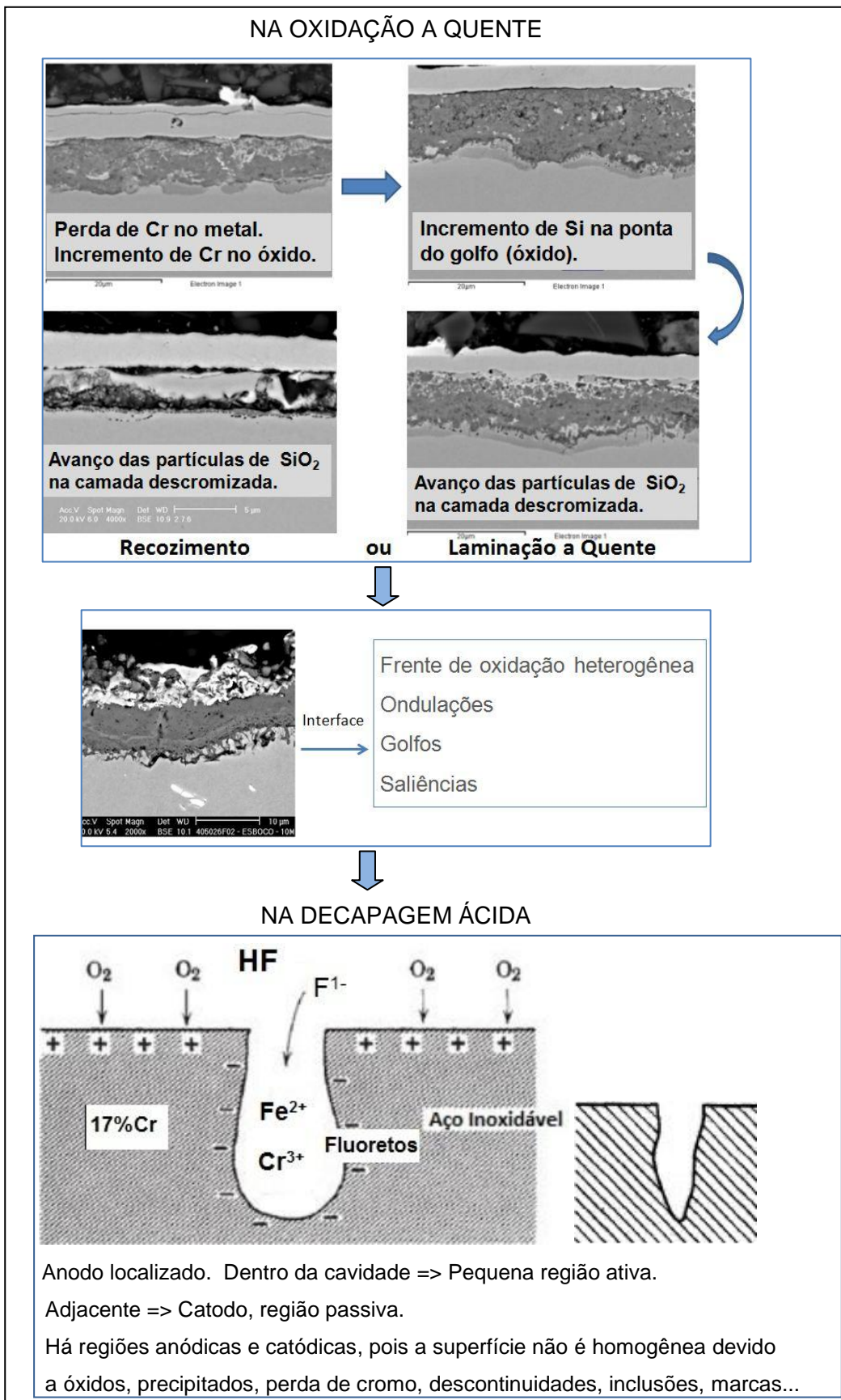


Figura 5-112: Mecanismos formadores da superfície heterogênea no aço inox 439.

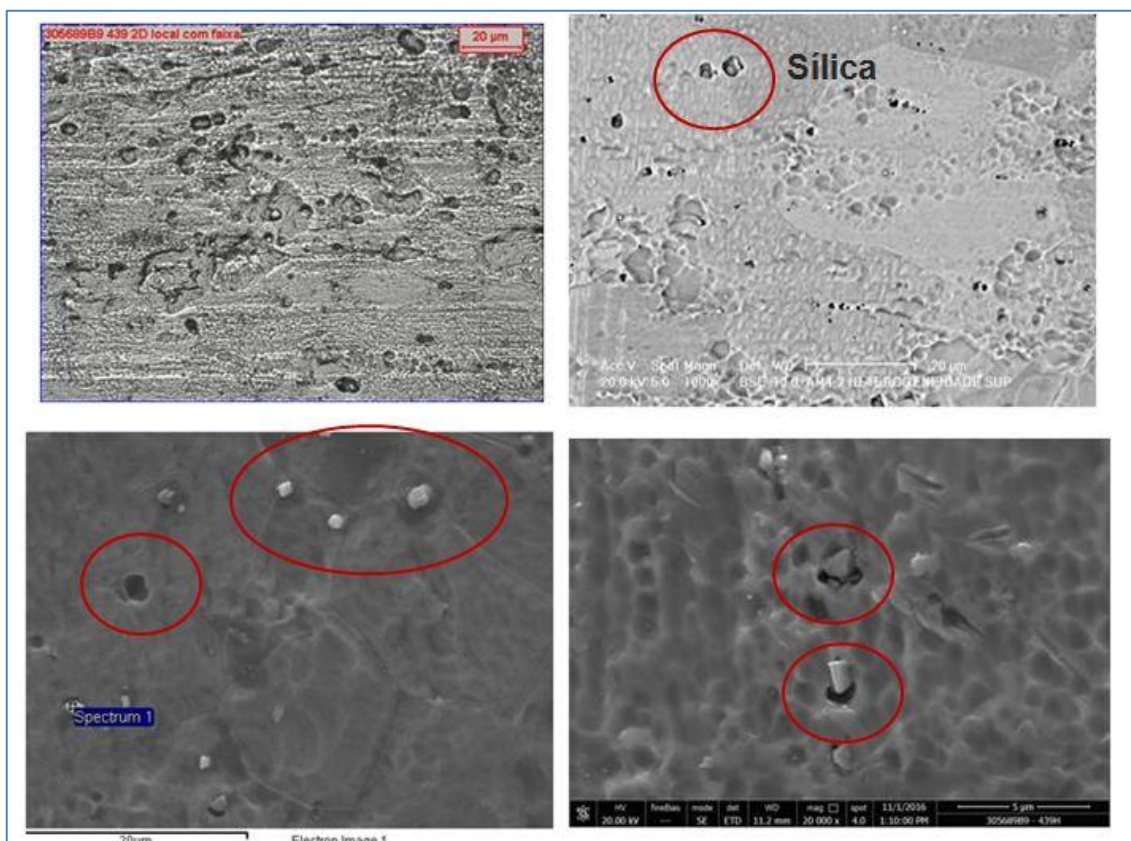


Figura 5-113: Consequência dos mecanismos na superfície do inox 439.

O tamanho de grão não tem relação com os mecanismos. A textura influencia no ataque localizado e em escala microscópica conforme a Figura 5.114.



Figura 5-114: Cavidades provocadas pelo ataque localizado na superfície (“etch pits”).

## 6. CONCLUSÕES

A heterogeneidade na superfície do aço inoxidável é caracterizada pela presença de faixas retilíneas, aleatórias, sinuosas, esbranquiçadas, paralelas no sentido de laminação, tendo ou não o aspecto visual poroso, numa ou nas duas faces das bobinas laminadas a quente e a frio, recozidas e decapadas. A superfície heterogênea é uma degradação do acabamento do aço inox.

As frentes de oxidação no metal base (interface) são onduladas e denominadas como golfos e/ou saliências, situada na região da oxidação seletiva. O silício precipita sob a forma de partículas escuras. À medida que o cromo é oxidado, é formada uma camada descromizada no aço. O menor conteúdo de cromo na camada descromizada gera maior conteúdo de cromo no óxido na região da interface. O óxido de silício difunde com o óxido de cromo, logo haverá maior conteúdo de partículas de sílica na região descromizada e torna a camada de óxido mais protetora e de mais difícil remoção na decapagem, sendo fundamental ter o ácido fluorídrico para removê-la. O mecanismo é controlado por difusão e tem início na formação da camada descromizada, no avanço da frente de oxidação e na formação de óxido de silício na região de interface metal base / camada de óxido. Os precipitados, resíduos de óxidos e as marcas na superfície (de origem diversa) agem como catodos e as regiões adjacentes tornam-se anódicas, provocando a formação de cavidades quando são usados ácidos mistos ( $\text{HNO}_3$  e HF) na decapagem. O agente principal é o ácido fluorídrico (HF) que intensifica a formação de cavidades nas superfícies das bobinas. Quanto maior a densidade de cavidades, mais heterogênea é a superfície.

O aço inox 439 apresentou uma tendência de comportamento linear durante a oxidação nas condições avaliadas, apresentando energia de ativação "Q" de 134kJ/mol e a constante  $K^0$  de  $4,4 \text{ mg}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$ .

O tamanho de grão e a textura não participam dos mecanismos de formação de superfícies heterogêneas (faixas). Há relação da textura com a maior ou menor intensidade de ataque localizado na superfície e em dimensões microscópicas, o que difere das faixas.

## 7. CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS AO CONHECIMENTO

O conhecimento desenvolvido sobre aços inoxidáveis, oxidação a quente, remoção da camada de óxidos nas superfícies desses aços, a atuação dos ácidos nítrico e fluorídrico e a degradação das superfícies após a oxidação em função da formação de golfos e saliências, permitiram elucidar os mecanismos de formação da superfície heterogênea.

O mecanismo de formação da superfície heterogênea, bem como os mecanismos que intensificam as faixas, são os mesmos na laminação a quente e no recozimento de bobinas. Todos são relacionados à cinética de oxidação a quente na interface metal base e camada de óxido.

Os precipitados, resíduos de óxidos, as marcas na superfície (de origem diversa) e outras descontinuidades superficiais agem como catodos e as regiões adjacentes tornam-se anódicas, provocando a formação de cavidades quando são usados ácidos mistos ( $\text{HNO}_3$  e  $\text{HF}$ ) na decapagem.

A utilização do ácido fluorídrico na remoção da camada de óxidos intensifica a formação de cavidades nas superfícies das bobinas. Quanto maior a densidade de cavidades, mais heterogênea é a superfície.

Dessa forma, a metodologia poderá ser aplicada em outros aços inoxidáveis para maximizar a uniformidade nas superfícies, que é a característica crítica de utilização no mercado e, também, para ser transformada num modelo matemático em trabalhos futuros.

## 8. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

- A superfície é um item de “*design*” em qualquer projeto envolvendo aços inoxidáveis.
- A homogeneidade da superfície em todos os aços inoxidáveis é uma característica crítica para a produção, para a fabricação de qualquer componente, e na utilização desses aços.
- O aço inoxidável é conhecido como belo. Logo, ter a superfície homogênea no inox 439 é fundamental para desenvolver novas aplicações e aumentar a utilização do aço no mercado.
- O principal fator limitador para a comercialização é a heterogeneidade na superfície do aço inox 439.
- Conhecendo os mecanismos, tornar-se possível adequar o processo produtivo e obter o aço inoxidável ferrítico 439 homogêneo.
- Um novo aço inoxidável ferrítico 439 poderá ser criado, com teores otimizados de silício (~0,35%), nióbio e titânio (~0,07% em peso), mantendo 17% de cromo mínimo, baixos intersticiais, melhor relação Si/Ti, a ser produzido em temperaturas otimizadas de processo na laminação a quente e no recozimento da bobina laminada a frio, para reduzir a oxidação e evitar o uso de ácido fluorídrico na decapagem, além de cuidados operacionais para evitar marcas e inclusões, mantendo a ótima performance na estampagem de peças (textura) e tendo a superfície homogênea.
- O conhecimento desenvolvido é o resultado mais relevante.

## 9. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Estudar a formação das faixas sobre as superfícies com carepa. Tende a ter relação com o resfriamento heterogêneo da superfície devido à disposição dos bicos de descarepação e/ou de refrigeração dos cilindros de trabalho, além da temperatura. Compreender o efeito da maior ou menor camada cisalhada na laminação a quente na formação da superfície heterogênea. Determinar as fontes de ferro na camada de carepa em bobinas laminadas a quente, com faixas esbranquiçadas, com foco nos aspectos termodinâmicos e cinéticos. Realizar ensaios variando a temperatura e a umidade. Repetir o cálculo da cinética de oxidação utilizando balança termogravimétrica e amostras de outros aços inoxidáveis ferríticos.

Criar um banco de dados de resultados de caracterização da textura cristalográfica com corte a 1/3 da espessura por face e a 50 $\mu$ m da espessura (são poucos grãos por face, sendo necessário um número de amostras mínimo significativo). Incluir a foto da superfície da amostra antes da preparação bem como a avaliação da homogeneidade da superfície. Criar uma relação matemática, inicialmente usando com base estatística a relação entre a fração de fibras (principalmente alfa) e a homogeneidade da superfície. Para as bobinas laminadas a quente, repetir as caracterizações utilizando FEG devido aos grãos deformados.

Mapear a relação Cr/Fe na camada descromizada e a penetração dos óxidos de silício através de XPS e Mössbauer (espectroscopias). Identificar condições (tempo, temperatura, metal base, etc.) para reduzir a intensidade da camada descromizada e a penetração dos óxidos de silício na superfície dos aços inox.

Compreender o efeito da rugosidade dos cilindros na laminação a frio na formação da superfície heterogênea.

Realizar experimentos industriais como indicado nesta Tese. Testar um novo aço 439 com as adequações no conteúdo de titânio e silício. Eliminar as fontes de marcas na superfície, presentes na maioria das amostras industriais de aço inox 439 e 441 na laminação a frio.

**BIBLIOGRAFIA**

- ANTONI, L. *et al.* Influence of Ti and Nb on the Competition between Oxidation Kinetics and Oxide Adhesion on 18% Cr Stainless Steels. **LTPCM**, St Martins d'Herès, UMR CNRS/INPG/UJF 5614 BP 75, 2010.
- AGHUY, A. A. *et al.* Effect of grain size on pitting corrosion of 304L austenitic stainless steel. **Corrosion Science**, vol.94, p.368-376. 2015.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2015.02.024>
- ALHOSSEINI, A. F.; VAFAEIAN, S. Comparison of electrochemical behavior between coarse-grained and fine-grained AISI 430 ferritic stainless steel by Mott–Schottky analysis and EIS measurements. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 639, p. 301–307. Iran, 2015.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.142>
- ALHOSSEINI, A. F.; VAFAEIAN, S. Influence of grain refinement on the electrochemical behavior of AISI430 ferritic stainless steel in an alkaline solution. **Applied Surface Science**, v. 360, p. 921-928. Iran, 2016.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.085>
- ALI-LOYTTY, H. *et al.* Grain orientation dependent Nb-Ti microalloying mediated surface segregation on ferritic stainless steel. **Corrosion Science**, v. 112, p. 204–213. Finlândia, 2016.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2016.07.024>
- Aperam, Relatórios internos, ensaios de rotina, manuais de especificação e Intranet. Relatórios e dados não divulgados, **Aperam South America**, Timóteo, MG, 2016.
- ARDILA, M. A. N. Influência do nióbio na textura e resistência a corrosão de aços inoxidáveis ferríticos em ambientes aerados e desaerados. Uberlândia: **Faculdade de Engenharia Mecânica da UFU**, 2013. 91p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Mecânica).

- ASTM A480/A480M – 13b. Standard Specification for General Requirements for Flat-Rolled Stainless and Heat-Resisting Steel Plate, Sheet, and Strip. **ASTM International**, 2013. 26p. (Downloaded Tue Nov 26 12:47:42 2013).
- BISCHOFF, J., MOTTA, A. T. Oxidation Behavior of Ferritics-Martensitic and ODS Steels. **Journal of Nuclear Materials**. V. 424, p.261–276. USA. 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.inucmat.2012.03.009>.
- BRAMFITT, B. The effect of carbide and nitride additions on the heterogeneous nucleation behavior of liquid iron. **Metallurgical Transactions**, v. 1, Issue 7, pp 1987–1995. (1970) 1: 1987. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02642799>
- CAHN, R. W.; HAASEN, P. Physical Metallurgy. Fourth edition, **Elsevier Science BV**, 1996, pg 1292-1307. [ISBN: 978-0-444-89875-3](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-89875-3)
- CARVALHO, C. E. R. Cinética de Oxidação e Caracterização da Carepa de Aços Inox SAE304 e SAE430. Ouro Preto: **Escola de Engenharia da UFOP**, 2004, 64p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia de Materiais).
- CASTRO, G. M. Estudo da Oxidação a Quente no Aço Inoxidável Ferrítico ABNT 430. Belo Horizonte: **Escola de Engenharia da UFMG**, 2005. 120p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica).
- CHANG, D. C. Caracterização da superfície do silício poroso por microscopia de força atômica. Campinas: **Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação – UNICAMP**. 1995. 108 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Elétrica).
- CHEN, Z. *et al.* The effects of temperature and oxygen pressure on the initial oxidation of stainless steel 441. **International journal of hydrogen energy**, n. 39. China. 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.188>

- CHENG, X. *et al.* Characteristics of oxide scale formed on ferritic stainless steels in simulated reheating atmosphere. **Surface & Coatings Technology**, v. 258, p. 257–267. 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.09.019>
- CHENG, X. *et al.* Oxide scale characterization of ferritic stainless steel and its deformation and friction in hot rolling. **Tribology International**, v. 84, p. 61-70. 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2014.11.026>
- CHOUTHAI, S. S.; ELAYAPERUMAL, K. Texture Dependence of Corrosion of Mild Steel after Cold Rolling. **Corrosion Journal**, v. 11, n. 1, p. 40-43. 1976.
- COOPER, L. *et al.* The Effect of Surface Treatment on the Oxidation of Ferritic Stainless Steels Used for Solid Oxide Fuel Cell Interconnects, **Journal of Power Sources**, n.184, 2008, p200-228.  
[doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.06.010](http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.06.010).
- COVINO, B. S. *et al.* Pickling of stainless steels – A review. **Avondale Research Center**. Bureau of Mines. US. 1987.
- COVINO, B. S. Fundamentals of stainless steels acid pickling processes. **Albany Research Center**. US. 1995.
- DAVIS, J. R. Stainless Steels. Materials Park. **ASM International Handbook Comitee**, p. 3-5 e 445 - 446, US. 1996. 576 p.
- DEMO, J.J. Structure, constitution and general characteristics of wrought ferritic stainless steel. **McGraw-Hill**, US. 1977.
- DOHERTY, R. *et al.* Current issues in recrystallization: a review. **Materials Science and Engineering**. A238, 1997, p. 219–274.  
[http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)00424-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00424-3)

- FARIA, R. A. Efeito dos elementos Ti e Nb no comportamento em fadiga de aços inoxidáveis ferríticos utilizados no sistema de exaustão de veículos automotores. Ouro Preto: **Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP**. 2006. 245p. (Tese, Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais).
- FONTANA, M.G.; GREENE, N.D. Corrosion Engineering. **McGraw-Hill Book Co.**, New York, 1967.
- FONTANA; M. G. Corrosion Engineering. **Mc-Graw-Hill Education**, 1986. 512p. [ISBN: 978-0070214637](#)
- FONSECA, A. J. F. Influência da Pré-Laminação nas Microestruturas e Propriedades Magnéticas do Aço Silício de Grão Orientado via Laminação Steckel. Belo Horizonte: **Escola de Engenharia da UFMG**, 1989. 112p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica).
- FUJIMURA, H.; TSUGE, S. Effect of C, Ti, Nb on recrystallization behavior after hot deformation in 16%Cr ferritic stainless steel. In: The Fourth International Conference on Recrystallization and Related Phenomena. **The Japan Institute of Metals**, p. 763-768, 1999.
- FUJITA, N. *et. al.* Effect of Nb on high-temperature properties for ferritic stainless steel **Scripta Materialia**, v.35, n. 6, p. 705-710, 1996.
- FUJITA, N.; OHMURA, K; YAMAMOTO, A. Changes of microstructures and high temperature properties during high temperature service of niobium added ferritic stainless steels. **Materials Science and Engineering**, A351. p. 272-281. 2003.
- FUJITA, N.; KIKUCHI, M.; OHMURA, K. Expressions for solubility products of  $Fe_3Nb_3C$  carbide and  $Fe_2Nb$  Laves phase in niobium alloyed ferritic stainless steels. **ISIJ International**. V.43, p. 1999-2006, 2003.

- GENTIL, V. Corrosão, Editora LTC, 5ª Edição, 2007. 453p.  
[ISBN: 978-8521615569](#)
- GONZALES, S. *et al.* Short Term Oxidation of Stainless Steels during Final Annealing. **Materials Science Forum**, 2008, p. 601-610.  
[DOI: 10.4028/MSF.595-598.601](#)
- GORDON, W.; BENNEKOM, A. Review of stabilisation of ferritic stainless steels. **Materials Science and Technology**, v. 12, p. 126-131. South Africa. 1996.
- HOUTTE, P. V. A Comprehensive Mathematical Formulation of an Extended Taylor-Bishop-Hill Model Featuring Relaxed Constraints, the Renouard-Wintenberger Theory and a Strain Rate Sensitivity Model. Textures and Microstructures, **Gordon and Breach Science Publishers Inc**, v. 8 & 9, p. 313-350. 1988.
- HORITA, T. *et al.* Effects of Si and Al concentrations in Fe–Cr alloy on the formation of oxide scales in H<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, Issue 21, p. 6308–6315. Japan. 2008.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.07.118>
- HUMPHREYS, F. J.; HATHERLY, M. Recrystallization and related annealing phenomena. 2nd ed. UK: **Elsevier**, 2004. 574p. [ISBN: 978-0-08-044164-1](#)
- HUNTZ, A. M. *et al.* Oxidation of AISI 304 and AISI 439 Stainless Steels, **Materials Science and Engineering**, 2007, p. 266-276.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2006.10.022>.
- HUTCHINSON, W. B. Development and control of annealing textures in low-carbon steels. **International Metals Reviews**, v. 29, p. 25-41, 1984.  
<http://dx.doi.org/10.1179/imtr.1984.29.1.25>

- ISSARTEL, J. Comportement des aciers inoxydables ferritiques stabilisés lors des étapes de recuit et decapagem. Grenoble: **Université de Grenoble**, 2012. 177 p. (Thèse, Docteur, Spécialité: Matériaux, Mécanique, Electrochimie).
- ISSARTEL, J. *et al.* High Temperature Behavior of the Metal/Oxide Interface of Ferritic Stainless Steels. **Corrosion Science**, 59, 2012, p. 148-159.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2012.02.025>.
- JACQUET, G. Étude de la Cinétique de Recristallisation au Cours du Laminage à Chaud D'Aciers Inoxydables Ferritiques Stabilisés. Saint Etienne: **Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne**, 2014. 175p. (Projet de Thèse, Docteur, Sciences et Génie des Matériaux).
- JONES, D. A. Principles and Prevention of Corrosion, Second Edition. **Macmillan Publishing Company**, 1996, cap 4, 9-12. [ISBN 0-13-359993-0](https://www.macmillan.com/9780133599930)
- KANG, Y. *et al.* Effect of deformation mode and grain orientation on misorientation development in a body-centered cubic steel. **Acta Materialia**, 55, p. 4935-4946. France. 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2007.05.014>
- KANG, Y. *et al.* Effect of Ti content on grain size and mechanical properties of UNS S44100 ferritic stainless steel. **Materials Science & Engineering, A** 677. China. 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2016.08.070>
- KOCKS, U. F.; CANOVA, G. R. Deformation of Polycrystals, p. 35-44. 1981.
- LACOMBE, P.; BAROUX, B.; BERANGER, G. Les aciers inoxydables. **Les Editions de Physique**, v. 01. France. 1990.
- LACOMBE, P.; BAROUX, B.; BERANGER, G. Les aciers inoxydables. **Les editions de Physique**, 2000, p. 437-462.
- LABIAPARI, W. S. Abrasão-corrosão em aços inoxidáveis ferríticos. Uberlândia: **Universidade Federal de Uberlândia – UFU**. 2015. 212p. (Tese, Doutorado em Materiais e Processos de Fabricação).

- LEE, K. M. *et al.* Effect of hot band grain size on development of textures and magnetic properties in 2.0% Si non-oriented electrical steel sheet. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 396, p. 53–64. 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.08.010>
- LEE, Y. D.; KIM, H.; AHN, S. K. Effects of microalloying elements on corrosion resistant and toughness of 26%Cr ferritic stainless steels. In: STAINLESS STEEL'99. **AIM**, Italia, v.3, p.3-11, Anais 1999.
- LULA, R.A. Stainless Steel. **Metals Park. American Society for Metals**. 1986.
- MACKENZIE, J. K. Statistic Associated with the random disorientation of cubes. **Oxford University Press on behalf of Biometrika Trust**, v. 45, p.229-240. 1958. [www.jstor.org/stable/2333059](http://www.jstor.org/stable/2333059) (acesso em 11/08/2016).
- MANTEL, M. Oxidação de Metais. **Acesita - Seminário Inox 2000**. Roças Novas, MG, 2000.
- MATSUHASHI, T. *et al.* Effects of Si, Mn contents on the descalability behavior of the scale of annealed austenitic stainless steels. **The Iron and Steel Institute of Japan**, v. 90, n. 7, p. 487-493. 2004.  
[ISSN: 1883-2954. Print ISSN: 0021-1575 \(As of January 10, 2017\)](#)
- MORTOIA, S. Décapage final des ferritiques stabilisés, synthèse bibliographique. **Arcelor Mittal Group**. Note Technique Projet PR12. France. 2007. Relatório interno.
- MORTOIA, S.; GONZALES, S. Impact of Final Annealing and Pickling on the Surface Quality of grade K41, **Groupe Arcelor Mittal**, Note Technique AMSE/2008NT n°1936, 2008. 20p.

- OLIVEIRA, T. R. Effet du niobium et du titane sur la déformation à chaud d'aciers inoxydables ferritiques stabilisés. Saint Etienne: **Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2003. 223p. (These, Docteur, Sciences et Génie des Matériaux).**
- OLIVEIRA, D. D. N. Características ópticas e morfológicas do silício poroso produzido por processo de anodização em soluções HF-Acetonitrila e HF-Etanol. São José dos Campos: **Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE. 2010. 42 p. (Relatório final, Iniciação Científica).**
- PARK, J. H. Effect of inclusions on the solidification structures of ferritic stainless steel: Computational and experimental study of inclusion evolution. **CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 35, p. 455–462. Republic of Korea. 2011.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2011.08.004>
- PANOSSIAN, Z. Corrosão em Aços Inoxidáveis. 12º Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável - parceria ABINOX e ABM. 2015. Curso. Rio de Janeiro: **Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 2015.**
- PICKERING, F. B. Physical metallurgy of stainless steel developments. **International metals reviews**. v. 21, p. 227-268, 1976.
- PULINO, Débora; ALONSO, Neusa. Métodos eletroquímicos de avaliação da susceptibilidade de um material à corrosão por pite. **Universidade de São Paulo - USP**. Boletim Técnico 93/003 do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. 1993.
- RAABE, D.; LÜCKE, K. Texture of ferritic stainless steels. **Materials Science and Technology**, v. 9, 1993.
- RALSTON, K. D., BIRBILIS, A. N. Effect of Grain Size on Corrosion: A Review. Corrosion Science. **Department of Materials Engineering**, Monash University, Australia. 2010. <http://dx.doi.org/10.5006/1.3462912>

- RAMANATHAN, L. V.; POHL, M.; PADILHA, A. F. The Effect of Niobium on the Oxidation Behavior of Fully Austenitic Fe-15% Cr-15% Ni Stainless Steels. **Materials and Corrosion**. Vol. 46, 1995, p. 71-75. [DOI: 10.1002/maco.19950460203](https://doi.org/10.1002/maco.19950460203)
- RANDLE, V. *et al.* Grain boundary misorientation distributions. **Solid State & Materials Science**, v. 5, p. 3-8. UK. 2001.
- REN, X. Effect of grain refinement on corrosion of ferritic–martensitic steels in supercritical water environment. *Materials and Corrosion*, v. 61, No. 9, 2010. [DOI: 10.1002/maco.200905446](https://doi.org/10.1002/maco.200905446)
- RODRIGUES, D. Influência da Taxa de Aquecimento do Tratamento Térmico Final na Microestrutura e Textura do Aço Inoxidável Ferrítico AISI 430 Estabilizado ao Nióbio. Belo Horizonte: **Escola de Engenharia da UFMG**, 2013. 139p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica).
- SABIONI, A. C. S.; HUNTZ, A. M.; LUZ, E. C.; MANTEL, M., HAUT, C. Comparative Study of High Temperature Oxidation Behavior in ABNT 304 and ABNT 439 Stainless Steels. **Materials Research**. Vol. 6, 2003, p. 179-185. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392003000200012>
- SAEKI, I.; KONNO, H.; FURUICHI, R. Initial Oxidation of Type 430 Stainless Steels with 0.09-0.9 Mn in O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> Atmosphere at 1273 K. **Corrosion Science**. Vol. 38, 1996, p. 1595-1612. [DOI: 10.1016/0010-938X\(96\)00054-6](https://doi.org/10.1016/0010-938X(96)00054-6)
- SANDIM, H. R. Z. Textura e Relações de Orientação. Deformação Plástica, Recristalização, Crescimento de Grão. 1ª Ed. **São Paulo: EPUSP-IPEN-IPT**, 2003. 19-34 p.
- SATO, N. Toward A More Fundamental Understanding Of Corrosion Processes. **Corrosion NACE**, 45, 1989.

- SCHMITT, J.H.; CHASSAGNE, F.; MITHIEUX, J.D. Some recent trends in niobium ferritic stainless steels. In: Recent advances of niobium containing materials in Europe. HULKA, K.; KLINKENBERG, C.; MOHRBACHER, H. Düsseldorf, Alemanha: **Verlag Stahleisen GmbH**, p. 134-148, 2005.
- SEO, H. S. *et al.* Effect of Ti addition on the electric and ionic property of the oxide scale formed on the ferritic stainless steel for SOFC interconnect. **International Journal of hydrogen energy**, v. 37, p. 16151-16160. Republic of Korea. 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.08.073>
- SHAEFFLER, A. L. Constitution diagram for Stainless Steel weld metal. **Metal Progress**, v. 56, p. 680-680b, 1949.
- SHAHRYARI, A. *et al.* The Influence of Crystallographic Orientation Distribution on 316LVM Stainless Steel Pitting Behavior. **Corrosion Science**, v. 51, p. 677-682, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2008.12.019>
- SHEWMON, P. Diffusion in Solids, Second Edition, **TMS**, Ohio, 1989. [ISBN: 978-0873391054](http://www.tms.org/Books/ISBN:978-0873391054)
- SIQUEIRA, R. P. Efeitos de orientação na recristalização do aço inoxidável ferrítico AISI 430 com grãos grosseiros e estabilizado ao nióbio. Lorena: **Universidade de São Paulo - USP**. 2010. 169p. (Tese, Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais).
- SIQUEIRA, R. P. *et al.* Composition and Orientation Effects on the Final Recrystallization Texture of Coarse-Grained Nb-Containing AISI 430 Ferritic Stainless Steels, **Materials Science and Engineering**, São Paulo, v.528, 2011, p. 3513-3519. [DOI: 10.1016/j.msea.2011.01.007](https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.01.007)
- SIQUEIRA, R. P. *et al.* Texture Evolution in Nb-Containing Ferritic Stainless Steels During Secondary Recrystallization. **Materials Science and Engineering**, São Paulo, v.497, 2008, p.216-223. [DOI: 10.1016/j.msea.2008.07.002](https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.07.002)

- SRISRUAL, A.; COINDEAU, S.; GALERIE, A.; WOUTERS, Y. Identification by Photoelectrochemistry of Oxide Phases Grown During the Initial Stages of Thermal Oxidation of AISI 441 Ferritic Stainless Steel in Air or Water Vapour. **Corrosion Science**, v. 51, 2009, p. 562–568. [doi:10.1016/j.corosci.2008.12.002](https://doi.org/10.1016/j.corosci.2008.12.002)
- SILVA, J. M. F. Melhoria da lingotabilidade do aço inoxidável ferrítico AISI 409 na ArcelorMittal Inox Brasil. Belo Horizonte: **Escola de Engenharia da UFMG**, 2009. 74 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica).
- SOUSA, C. A. C.; KURI, S. E. Relationship between niobium content and pitting corrosion resistance in ferritic stainless steels. **Materials Letters**, v. 25. p. 57-60. 1995.
- TAKEUCHI, M.; NAKAJIMA, Y.; HOSHINO, K. Controls of Chromium and Third Element Contents in Nickel-Base Alloys for Corrosion Resistant Alloys in HNO<sub>3</sub>–HF Mixtures. **Journal of Alloys and Compounds**, volume 506, 2010, p. 194-200. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.06.175>
- TANURE, L. A. R. Microestrutura e textura dos aços inoxidáveis ferríticos ASTM 439 e ASTM 430 estabilizado ao nióbio: influência nas propriedades mecânicas e de estampagem. Belo Horizonte: **Escola de Engenharia da UFMG**, 2016. 108p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica).
- TAYLOR, G. I. Plastics Strain in Metals. **May Lecture: Institute of Metals**, p. 307-325. 1938.
- TEIXEIRA, C. E. Sobre a teoria da difração de raios-X em estruturas tridimensionais. Belo Horizonte: **Escola de Engenharia da UFMG**, 2014. 144p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica).
- TOSCAN, F.; GALERIE, A.; SANTACREU, P.O. Relations Between Oxidation Kinetics and Chromium Diffusion in Stainless Steels. **Materials Science**, 2004. [DOI: 10.4028/MSF.461-464.45](https://doi.org/10.4028/MSF.461-464.45)

- VIANA, C. S. C. Deformação, recristalização e textura. **Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais – ABM**. São Paulo: Programa de educação continuada. 2001.
- VICKERMAN, J. C.; GILMORE, I. S. Surface Analysis – The Principal Techniques. **John Wiley & Sons, Ltd**. 2nd Edition, 666 p. 2009. [ISBN 978-0-470-01763-0](https://doi.org/10.1002/9780470017630)
- WEI, D. *et al.* Effect of hot band annealing processes on microstructure texture and r-value of ferritic stainless steel. **Journal of Iron and Steel Research**, v. 17, 2010, p. 58-62. [http://dx.doi.org/10.1016/S1006-706X\(10\)60157-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1006-706X(10)60157-4)
- YAN, H. *et al.* Microstructure and texture of Nb+Ti stabilized ferritic stainless steel. **Materials Characterization**, v. 59, p. 1741-1746, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2008.03.018>
- YU, X. *et al.* Dependence of texture development on the grain size of tertiary oxide scales formed on a microalloyed steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 272, p. 39-49. 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.04.026>
- YU, X. *et al.* Local strain analysis of the tertiary oxide scale formed on a hot-rolled steel strip via EBSD. **Surface and Coatings Technology**, v. 277, p. 151-159. 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.07.037>
- ZENG, C.; RAABE, D. Interaction between Recrystallization and phase transformation during intercritical annealing in a cold-rolled dual-phase steel: A cellular automaton model. **Acta Materialia**, 61, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.05.040>
- ZHANG, C. *et al.* Effects of hot rolled shear bands on formability and surface ridging of an ultra purified 21%Cr ferritic stainless steel. **Journal of Materials Processing Technology**, 211, p. 1051–1059, 2011. [doi:10.1016/j.jmatprotec.2011.01.005](https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2011.01.005)

- ZHU, G. *et al.* Calculation of misorientation distribution between recrystallized grains and deformed matrix. **Scripta mater**, v. 42, p. 37-41. China. 2000.  
[DOI: 10.1016/S1359-6462\(99\)00306-1](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(99)00306-1)