

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Escola de Engenharia

Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Felipe Augusto Prado da Silveira

**Influência da composição química de gás de proteção do tipo DX no
acabamento superficial de tubos de aço sem costura normalizados em
fornos de atmosfera controlada**

Belo Horizonte

2021

Felipe Augusto Prado da Silveira

Influência da composição química de gás de proteção do tipo DX no acabamento superficial de tubos de aço sem costura normalizados em fornos de atmosfera controlada

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa

Orientador: Prof. Roberto Parreiras Tavares

Coorientador: Dr. Ronaldo de Faria Antunes

Belo Horizonte

2021

S587i

Silveira, Felipe Augusto Prado da.

Influência da composição química de gás de proteção do tipo DX no acabamento superficial de tubos de aço sem costura normalizados em fornos de atmosfera controlada [recurso eletrônico] / Felipe Augusto Prado da Silveira. - 2021.

1 recurso online (x, 44 f.: il., color.) : pdf.

Orientador: Roberto Parreiras Tavares.

Coorientador: Ronaldo de Faria Antunes.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 43-44.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Metalurgia extrativa - Teses. 3. Carepa (Aço) - Teses. 4. Fornos - Teses. I. Tavares, Roberto Parreiras. II. Antunes, Ronaldo de Faria. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 669(043)

Ficha catalográfica elaborada pelo bibliotecário Reginaldo Cesar Vital dos Santos CRB/6 2165
Biblioteca Prof. Mário Werneck, Escola de Engenharia da UFMG



ATA DA DEFESA DA DISSERTAÇÃO DO ALUNO FELIPE AUGUSTO PRADO DA SILVEIRA

Realizou-se, no dia 14 de maio de 2021, às 08:00 horas, Virtual - Microsoft Teams, da Universidade Federal de Minas Gerais, a defesa de dissertação, intitulada *Influência da composição química de gás de proteção do tipo DX no acabamento superficial de tubos de aço sem costura normalizados em fornos de atmosfera controlada*, apresentada por FELIPE AUGUSTO PRADO DA SILVEIRA, número de registro 2019660118, graduado no curso de ENGENHARIA METALÚRGICA, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em ENGENHARIA METALÚRGICA, MATERIAIS E DE MINAS, à seguinte Comissão Examinadora: Prof. Roberto Parreiras Tavares - Orientador (UFMG), Dr. Ronaldo de Faria Antunes (Vallourec), Prof. Leandro Rocha Lemos (UFMG).

A Comissão considerou a dissertação:

Aprovada

Reprovada

Finalizados os trabalhos, lavrei a presente ata que, lida e aprovada, vai assinada por mim e pelos membros da Comissão.
Belo Horizonte, 14 de maio de 2021.

Prof. Roberto Parreiras Tavares (Doutor)

Dr. Ronaldo de Faria Antunes (Doutor)

Prof. Leandro Rocha Lemos (Doutor)

Dedico esse trabalho aos meus pais Emírson e Léa,
meu irmão Fred e minha noiva Ana Carolina.

AGRADECIMENTOS

À Vallourec Soluções Tubulares do Brasil S.A (VSB) pela oportunidade e disponibilização dos recursos necessários para a realização do trabalho.

Ao professor Roberto Parreiras Tavares, pela orientação que foi de extrema importância para o desenvolvimento do trabalho proposto.

Ao Dr. Ronaldo de Faria Antunes engenheiro sênior do Departamento de Pesquisa e desenvolvimento da VSB, pela oportunidade de tê-lo como coorientador nesse trabalho, ser um colega de trabalho e antigo gestor que fez parte do meu desenvolvimento profissional.

À Mirelle Spindola gerente da área de qualidade automotiva pelo apoio, suporte e boas discussões no âmbito de trabalho e comportamental.

A todos os colegas de trabalho da trefilaria da usina Barreiro, sobretudo, Marcelo Caitano, Heitor Campos, Glauco Luciano e toda equipe da operação térmica dos fornos pelo suporte nas experiências e discussões produtivas.

À equipe de laboratório metalográfico de Jeceaba pela execução dos testes de caracterização em especial à Srta. Júnia Ananias.

À professora Dra. Andreia Bicalho Henriques pela execução dos ensaios de difratometria de raios X.

À equipe de energia e utilidades da VSB pelo suporte dado, sobretudo com relação às geradoras de gás de proteção.

Ao meu irmão Frederico Prado da Silveira pela amizade sem limites, incentivo e suporte que me foram dados desde sempre. E a todos os demais membros da minha família.

À minha noiva Ana Carolina Alves Rangel pelo companheirismo, carinho e incentivos em todos os momentos.

Aos meus pais Emírson Moreira da Silveira e Léa Regina Lovizzi Prado da Silveira por todo amor, compreensão, carinho e tudo que sempre fizeram por mim.

“Ensina a criança no caminho em que deve andar, e, ainda quando for velho, não se desviará dele”. Provérbio 22:6.

Resumo

A Vallourec Soluções Tubulares do Brasil S.A (VSB) possui diversos fornos do tipo túnel, com atmosfera controlada, destinados a tratamentos térmicos do tipo: normalização, esferoidização, alívio de tensões, etc. Esses fornos utilizam gás protetivo exotérmico do tipo DX, o qual é composto de CO, CO₂, H₂, H₂O, O₂ (residual), CH₄ e N₂ (balanço). Neste trabalho foi avaliado o acabamento superficial de tubos trefilados a frio sem costura submetidos a tratamento térmico de normalização sob atmosfera controlada com gás de proteção redutor do tipo DX e nitrogênio. A partir da realização de experimento em escala industrial foi avaliado, sobretudo, se a atmosfera de tratamento térmico adotada seria a mais adequada visando-se evitar a formação de carepa durante processamento térmico e também permitiria um acabamento superficial homogêneo com relação à coloração do material. Foram adotadas vazões combinadas de nitrogênio e gás DX, tais que a quantidade de trocas de atmosfera do forno fosse de pelo menos duas a cada hora, conforme boas práticas comumente adotadas para fornos cuja entrada e saída ficam parcialmente abertas⁽¹⁾. Não foi adotada purga inicial da atmosfera, uma vez que o lote foi tratado quando a mesma já estava estabilizada. A purga da atmosfera é feita apenas no início de campanha de tratamento térmico, e o critério adotado para aprovação da mesma é o valor do %O₂ no interior do forno estar menor ou igual ao valor máximo estabelecido em padrão técnico. A composição química de equilíbrio do gás DX (CO, CO₂, H₂ e H₂O) adotado na experiência foi calculada, bem como aquelas atreladas às composições mínimas e máximas de cada uma das geradoras de gás de proteção. Verificou-se que todas essas composições de equilíbrio se localizaram em uma região de estabilidade do ferro no diagrama Fe-C-H-O para situações em que o O₂ está ausente. Observou-se que os tubos tratados termicamente não apresentaram carepa, todavia, a coloração dos mesmos foi heterogênea (clara e escura). Amostras foram submetidas à análise em MEV, onde não foi possível detectar uma diferença significativa na concentração de oxigênio entre as regiões distintas. Contudo, a análise via difratometria de raios-X revelou a presença de óxidos de ferro do tipo Fe₂O₃ e Fe₃O₄ em ambas as amostras. Demonstrando que a atmosfera adotada, em termos de composição química e vazões, apesar de ter evitado a formação de carepa visível, que é o caso mais crítico para a qualidade de fornecimento aos clientes, não evitou a ocorrência da oxidação do ferro mesmo na região clara dos tubos.

Palavras-chave: Atmosfera controlada. Gás protetivo DX. Carepa. Acabamento superficial.

Abstract

Vallourec Soluções Tubulares do Brasil S.A (VSB) has different tunnel furnaces, with controlled atmosphere, intended to heat treatments such as: normalizing, spheroidizing, stress relief, etc. These furnaces use an exothermal protective gas (DX type), which is composed by: CO, CO₂, H₂, H₂O, O₂ (residual), CH₄ e N₂ (balance). In the present study, the superficial finishing of seamless cold drawn tubes submitted to a normalizing heat treatment under controlled atmosphere with a reductive protective DX gas combined with nitrogen was analyzed. By means of an industrial scale experiment, it was assessed if the adopted atmosphere was the most adequate in order to avoid scale formation and to obtain an homogeneous superficial finishing in terms of material color. The nitrogen and DX gases flow rates used complied with the minimum atmospheres changes, two changes per hour, according to good practices established for furnaces that have entrance and exit doors partially open⁽¹⁾. The initial purge was not adopted considering that the atmosphere was already stabilized. The purge is used only before the first batch heat treated each week, based on the maximum admissible value established on the technical procedure. The DX gas (CO, CO₂, H₂ e H₂O) equilibrium chemical composition was calculated, as wells as, those ones concerning the minimum and maximum compositions of each protective gas generator. One verifies that all equilibrium chemical compositions reached an iron stability region on the Fe-C-H-O diagram, for situations free for oxygen. It was observed that the heat treated tubes do not exhibit scale, nevertheless, their colors were heterogeneous (light and dark). Samples were submitted to a SEM analysis, in which it was not possible to detect a significant oxygen concentration difference between the previous heterogeneous regions. However, the X-ray diffractometry revealed the presence of iron oxides (Fe₂O₃ and Fe₃O₄) on both samples. Demonstrating that even though the scale formation was avoided, which is the most critical for customer quality, the iron oxidation was not avoided.

Keywords: Controlled atmosphere. DX protective gas. Scale. Superficial finishing.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1.1: Tubos trefilados a frio sem costura exibindo coloração heterogênea após tratamento térmico de normalização. | 1 |
| Figura 1.2: Tubos trefilados a frio sem costura com presença de carepa longitudinal externa. | 2 |
| Figura 3.1: Desenho esquemático de um forno com soleira de rolos ⁽¹⁾ | 6 |
| Figura 3.2: Exemplo de forno do tipo sino ⁽²⁾ | 7 |
| Figura 3.3: Curva teórica de purga retratando o número de trocas de atmosfera de um determinado equipamento (eixo x), por exemplo, um forno, e a redução do percentual do gás que inicialmente se encontrava no interior desse equipamento (eixo y) ⁽⁴⁾ | 9 |
| Figura 4.1: Esquema de injeção de gases de proteção no forno 4002, adotados na experiência..... | 20 |
| Figura 4.2 Gráfico do sistema de registro de parâmetros de processo (“PI Process Book”) adotado na VSB..... | 21 |
| Figura 4.3: Diagrama de oxi-redução do sistema Fe-C-H-O ⁽⁸⁾ | 22 |
| Figura 5.1: Relação entre ponto de orvalho e pressão parcial de água na atmosfera ⁽⁹⁾ | 26 |
| Figura 5.2: Diagrama de oxi-redução do sistema Fe-C-H-O..... | 27 |
| Figura 5.3: Regiões de estabilidade de fases para vários óxidos de ferro em função da temperatura e pressão parcial de oxigênio ⁽¹⁰⁾ | 28 |
| Figura 5.4: Amostra de tubo trefilado a frio sem costura obtida após a experiência..... | 29 |
| Figura 5.5: Região no interior do forno ilustrando os rolos da soleira e tubos irradiadores de calor superiores..... | 30 |
| Figura 5.6: Região no interior do forno ilustrando os rolos da soleira e tubos irradiadores de calor inferiores..... | 30 |
| Figura 5.7: Disposição de tubos ao longo do mesa de saída após a zona de resfriamento do forno..... | 31 |
| Figura 5.8: Corpo de prova analisado em MEV..... | 32 |
| Figura 5.9: <i>Line scan</i> obtido na região de fronteira de coloração do corpo de prova analisado..... | 32 |
| Figura 5.10: Mapeamento químico da região de fronteira de coloração do corpo de prova analisado..... | 33 |
| Figura 5.11: Corpos de prova analisados em difração de raios X..... | 33 |
| Figura 5.12: Difratoograma de raios X da amostra 2..... | 34 |
| Figura 5.13: Difratoograma de raios X da amostra 4..... | 34 |
| Figura 5.14: Diagrama Ishikawa para a presença de óxido de ferro na amostra..... | 36 |
| Figura 5.15: Aspecto de carepa, gerada no forno, presente em tubo trefilado a frio sem costura após os processos, a) após tratamento térmico e b) após desempenho..... | 38 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela III.1: Efeito da quantidade de trocas de atmosfera no % inicial do gás ou mistura gasosa remanescente. | 9 |
| Tabela III. 2: Gases constituintes de uma atmosfera e sua ação ⁽¹⁾ | 10 |
| Tabela III.3: Temperatura e pressões parciais de oxigênio ⁽⁷⁾ | 17 |
| Tabela III.4: Diferentes óxidos de ferro e suas características ⁽⁶⁾ | 18 |
| Tabela IV.1: Composição Química do aço SAE 8617H. | 19 |
| Tabela IV.2: Rastreabilidade do material. | 19 |
| Tabela IV.3: Descritivo técnico do Forno Nassheuer 4002. | 20 |
| Tabela V.1: Faixas de composição química atreladas aos gases de proteção produzidos nas geradoras e adotadas na experiência. | 24 |
| Tabela V.2: Amplitudes de variação de concentração dos constituintes do gás de proteção DX adotado durante experiência. | 24 |
| Tabela V.3: Amplitudes de variação de concentração de O ₂ e ponto de orvalho no interior do forno. | 25 |

LISTA DE NOTAÇÕES

| | |
|------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| atm | atmosferas (unidade de pressão) |
| cps | contagem por segundo (unidade de intensidade) |
| h | Horas |
| K_{eq} | Constante de equilíbrio de uma reação |
| K | Kelvin |
| m | Metros |
| μm | Micrometros |
| min | Minutos |
| [p/p%] | Percentual peso por peso |
| R | Constante dos gases ($\text{cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) |
| T | Temperatura (K) |
| X | Fração molar |
| ΔG° | Varição de energia livre padrão (cal/mol) |

SUMÁRIO

| | | |
|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 | OBJETIVOS | 4 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 5 |
| 3.1 | Tipos de Fornos Industriais Para Recozimento | 5 |
| 3.1.1 | Fornos Contínuos | 5 |
| 3.1.2 | Fornos em batelada | 6 |
| 3.2 | Atmosferas de Fornos | 7 |
| 3.2.1 | Tipos de atmosferas protetoras | 12 |
| 3.2.1.1 | Nitrogênio e misturas de nitrogênio/hidrocarbonetos | 13 |
| 3.2.1.2 | Hidrogênio e misturas hidrogênio/nitrogênio | 14 |
| 3.2.1.3 | Amônia dissociada | 14 |
| 3.2.1.4 | Gases exotérmicos | 15 |
| 3.2.1.5 | Gases endotérmicos | 16 |
| 3.2.1.6 | Vácuo | 16 |
| 3.3 | Formação de Carepa | 16 |
| 4 | METODOLOGIA | 19 |
| 4.1 | Material utilizado | 19 |
| 4.2 | Tratamento térmico experimental sob atmosfera controlada | 20 |
| 4.3 | Análise Termodinâmica da Composição Química do Gás de Proteção Adotado | 22 |
| 4.4 | Ensaio de Caracterização do Acabamento Superficial Após Tratamento Térmico ²³ | |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 24 |
| 5.1 | Composição Química do Gás de Proteção Adotado | 24 |
| 5.2 | Composição Química da Atmosfera do Forno | 25 |
| 5.3 | Avaliação Termodinâmica da Composição do Gás Adotado na Experiência e dos Gases das Geradoras da VSB | 26 |
| 5.4 | Caracterização do Acabamento Superficial das Amostras | 29 |
| 6 | CONCLUSÕES | 39 |
| 7 | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 42 |
| 8 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 43 |
| 9 | BIBLIOGRAFIA | 44 |

1 INTRODUÇÃO

A trefilaria da Vallourec Soluções Tubulares do Brasil (VSB) possui diversos fornos do tipo túnel, com atmosfera controlada, destinados a tratamentos térmicos: normalização, esferoidização, alívio de tensões, etc. A atmosfera controlada é do tipo exotérmica através de uso de gás de proteção DX fornecidos por geradoras da empresa White Martins instaladas próximas à trefilaria. Esse gás é composto por uma mistura de CO, CO₂, H₂, H₂O, O₂ (residual), CH₄ e N₂ (balanço). Considerando a presença de H₂, tal gás é inflamável e, portanto, utilizado apenas nos tratamentos superficiais cujas temperaturas sejam superiores a 740°C, sobretudo normalização e esferoidização. A ocorrência de geração manchas de recozimento (**Figura 1.1**), carepa (**Figura 1.2**), fuligem, dentre outros, é recorrente e tal fato gera retrabalho durante processamento, sucateamento de materiais e em alguns casos risco de reclamação por parte de clientes. Além disso, apesar de ser uma característica controlada, a ocorrência de descarbonetação durante tratamentos térmicos longos como, por exemplo, esferoidização é sempre um ponto de atenção.

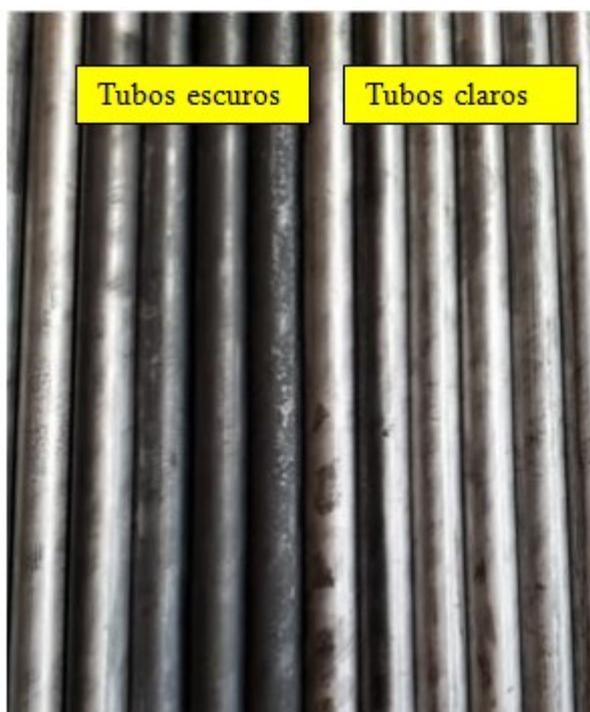


Figura 1.1: Tubos trefilados a frio sem costura exibindo coloração heterogênea após tratamento térmico de normalização.

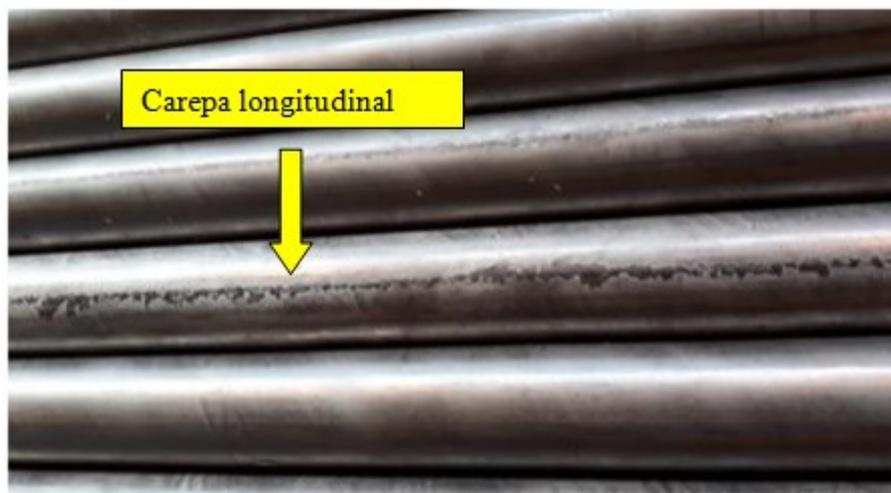


Figura 1.2: Tubos trefilados a frio sem costura com presença de carepa longitudinal externa.

As atmosferas especialmente preparadas usadas em fornos de tratamento térmico têm como finalidade:

- Proporcionar uma atmosfera neutra para evitar modificações na composição do aço;
- Alterar localmente a composição do aço, como nos casos de carbonetação, carbonitretação ou descarbonetação.

As atmosferas exotérmicas são usadas comumente durante tratamentos térmicos em que, por exemplo, a ocorrência de oxidação e descarbonetação sejam indesejáveis. A VSB utiliza um gás exotérmico rico em CO e H₂ denominado DX, oriundo da combustão incompleta do gás metano (CH₄) em reator de craqueamento catalítico.

Os fornos da VSB são do tipo túnel compostos por três regiões (pré-câmara, câmara de aquecimento e câmara de resfriamento) e com soleira de rolos. O maior contaminante da atmosfera desses fornos é o ar, o qual deve ser impedido de entrar em contato com o material durante o tratamento térmico. Os modos de minimizar essa possível contaminação são: o forno operar com pressão diferencial positiva e uso de "cortina" de nitrogênio na entrada e saída do forno. Todavia, mesmo o forno operando nessas condições pode haver penetração do ar através das extremidades dos tubos em tratamento que ficam expostos ao ar até que tenham passado pela pré-câmara.

Portanto, o conhecimento e controle da atmosfera do forno através do estabelecimento de uma composição ideal para o gás protetivo são de primordial necessidade para a obtenção de um acabamento superficial adequado.

Assim sendo, foram avaliadas se as faixas de composição do gás de proteção usado na VSB, bem como as vazões desses gases, são suficientes para evitar oxidação do ferro, seja na forma de carepa ou formação de filmes delgados de óxidos. Essa avaliação foi realizada mediante cálculos termodinâmicos de composição de equilíbrio dos gases CO, CO₂, H₂ e H₂O na atmosfera do forno nas faixas de operação do equipamento. Posteriormente foi analisado o comportamento do ferro, presente no aço, em diagramas de equilíbrio Fe-C-H-O. Ressalta-se que não se adotou a purga inicial da atmosfera, pois esse material foi tratado com o forno estabilizado. A purga é adotada no início das campanhas de tratamento térmico, quando o forno é ligado, tendo como critério de liberação quanto à estabilidade da atmosfera o valor máximo admissível para o %O₂ informado no padrão técnico.

2 OBJETIVOS

Os objetivos do presente trabalho são:

- Avaliar se a composição química do gás de proteção exotérmico do tipo DX produzido nas geradoras da VSB é o mais adequado para se obter um acabamento superficial homogêneo após tratamento térmico de normalização em tubos de aço sem costura, isentos de manchas, carepa, fuligem, etc; Caso contrário, propor uma composição adequada para esse acabamento superficial desejado;
- Avaliar algumas melhores práticas adotadas para controle de atmosfera, comumente adotadas em tratamentos térmicos industriais, sobretudo com relação à adoção de vazões adequadas para se obter uma quantidade mínima necessária de trocas de atmosfera no forno, adoção de purga com nitrogênio, etc.

A VSB é a única usina em todo grupo Vallourec que possui fornos de atmosfera controlada destinados ao tratamento térmico, sobretudo de materiais destinados ao setor automotivo. O conhecimento e o controle da atmosfera durante o processo térmico é importante para evitar problemas de sucateamento de materiais devido à presença de carepa, retrabalhos e o risco de reclamações de clientes associadas a descontinuidades desse tipo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

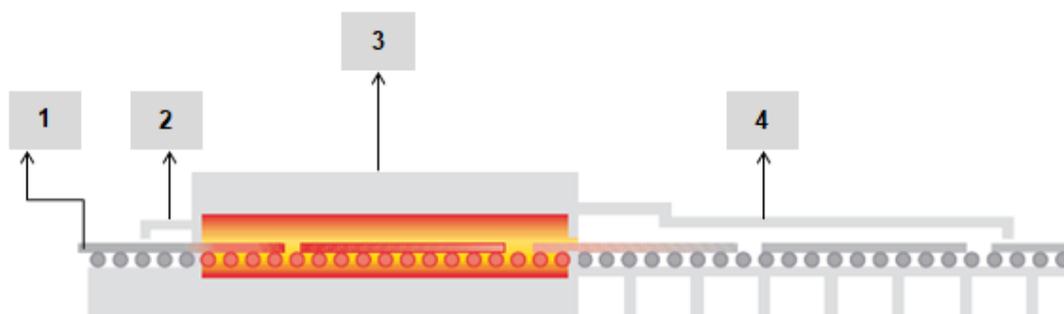
3.1 Tipos de Fornos Industriais Para Recozimento

Os fornos industriais são comumente divididos em fornos para recozimento e fornos para endurecimento (têmpera seguida de revenimento). A diferença básica é no projeto da seção de resfriamento dos mesmos. A zona de resfriamento em forno para recozimento é projetada de modo a se obter uma taxa de resfriamento controlada que propicie as propriedades mecânicas e metalúrgicas próprias de materiais recozidos. Para os casos de fornos de têmpera, logo após encharque do material na temperatura de austenitização do mesmo, é necessário um resfriamento acelerado. Assim sendo, esses fornos são equipados com equipamentos que propiciem tal resfriamento a taxas mais elevadas.

Os fornos de recozimento podem ser divididos em duas categorias, sendo elas: fornos contínuos e fornos em batelada.

3.1.1 Fornos Contínuos

O tipo mais comum de forno contínuo de recozimento são os fornos com soleira de rolos, muito usados em tratamento térmico de materiais longos tais como tubos, barras, chapas e bobinas de arames. Um esquema de forno desse tipo é exibido na **Figura 3.1**.



Legenda

- 1) Mesa de entrada: Região de abastecimento do forno com os materiais a serem tratados termicamente.
- 2) Pré-câmara: Região de transição entre a área de abastecimento do forno e o equipamento propriamente dito.
- 3) Zona de Aquecimento: Região onde ocorre o tratamento térmico.
- 4) Zona de resfriamento: Local onde há o resfriamento do material tratado, geralmente de forma indireta, através do resfriamento das paredes do equipamento com água à temperatura ambiente.

Figura 3.1: Desenho esquemático de um forno com soleira de rolos ⁽¹⁾.

O material a ser tratado termicamente se movimenta mediante a rotação dos rolos. Para minimizar distúrbios, como por exemplo, entrada de ar, a área inicial do forno, denominada pré-câmara, pode possuir compartimentos que propiciem que a carga ali permaneça e se faça uma purga da região, mediante uso de nitrogênio. Posteriormente, o material pode adentrar a zona de aquecimento sem risco de contaminações com ar.

O aquecimento desses fornos pode ser do tipo chama direta ou chama confinada, mediante o uso de tubos radiantes de calor.

3.1.2 Fornos em batelada

Os fornos do tipo sino definem muito bem esse tipo de equipamento e são largamente usados no tratamento térmico de bobinas de arames. A **Figura 3.2** exibe uma imagem de um forno do tipo sino.

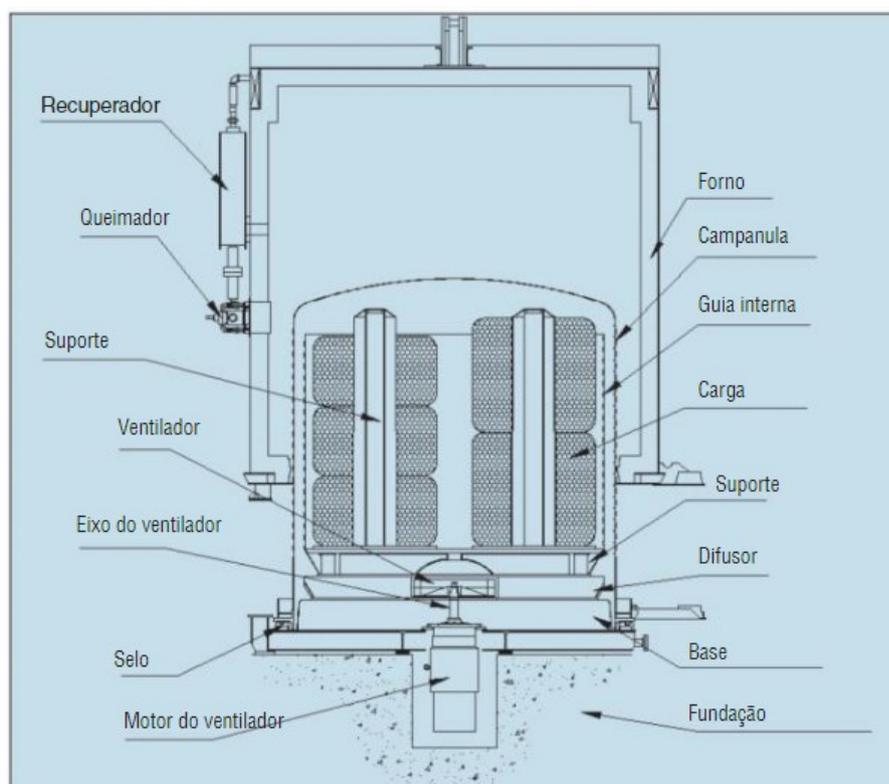


Figura 3.2: Exemplo de forno do tipo sino⁽²⁾.

O carregamento do material a ser tratado é feito através da base do forno. A seguir, este material é recoberto por uma retorta hermeticamente fechada e pelo sino. Em seguida, realiza-se a purga, geralmente com nitrogênio para então injetar o gás de proteção mais adequado e se iniciar o tratamento térmico. Após finalizado o ciclo de aquecimento, o sino destinado a essa finalidade é removido e substituído pelo sino de resfriamento.

3.2 Atmosferas de Fornos

A proposta de uso de atmosferas controladas varia com o resultado desejado para o material ao fim do processamento térmico. Em geral, as atmosferas utilizadas nos tratamentos térmicos industriais apresentam um dos seguintes propósitos:

- Proteger o material sendo processado termicamente de reações que podem ocorrer em sua superfície (por exemplo, oxidação), ou seja, a atmosfera deve ser passiva ou quimicamente inerte para a superfície do material;

- Permitir que a superfície do material seja alterada (adicionando carbono, nitrogênio, etc.), ou seja, a atmosfera deve ser reativa ou quimicamente ativa com relação à superfície do material ⁽³⁾.

Quando materiais do tipo arames, tubos e produtos similares são submetidos a tratamentos e recozimento, deseja-se, normalmente, que a atmosfera atue com caráter de proteção ao invés de reacional com relação à superfície do material. Ar atmosférico ou produtos de reação de combustão, por exemplo, devido ao aquecimento por chama direta, não são capazes de evitar que haja oxidação ou descarbonetação. Daí, a necessidade de se utilizar atmosferas protetoras, sejam elas geradas puras ou oriundas da combinação de gases distintos. O tipo de gás ou mistura dos mesmos dependerá do tipo de material a ser tratado, das faixas de temperatura, do tipo de forno utilizado (contínuo, batelada, etc), da contaminação da atmosfera e dos requisitos de acabamento superficial estabelecidos pelo cliente final. Outro ponto de extrema importância é o controle da atmosfera adotada auxiliado, por exemplo, pelo uso de analisadores de oxigênio, analisadores de CO/CO₂, sondas de umidade, etc.

Um ponto muito importante a ser levado em consideração antes do início de um tratamento de recozimento é a realização da purga da atmosfera. Comumente, essa purga é realizada com o uso de nitrogênio (pureza 99,99%) até que os teores de oxigênio no interior do forno sejam inferior a 1,0%. A medição desse teor de oxigênio geralmente é feita através do uso de analisadores de gás manuais ou fixos. Uma regra comum adotada para realizar essa purga é realizar a troca de atmosfera do forno cinco vezes em uma hora, levando em consideração o volume interno do equipamento. A obtenção desse resultado é feito através da solução de equações diferenciais, envolvendo a variação de volume do gás usado e a vazão de injeção do mesmo em um determinado intervalo de tempo. A expressão simplificada obtida da solução dessa equação diferencial é mostrada na equação (3.1)

$$\frac{V_t}{V_{t0}} = \frac{1}{e^n} \quad (3.1)$$

Onde:

V_t: Volume do gás inicial ou da mistura remanescente no tempo t;

V_{10} : Volume do gás inicial ou da mistura remanescente no tempo $t = 0$.

n : quantidade de trocas de atmosfera/h.

Resolvendo a equação 3.1 para frações de alterações de volume e volume total obtém-se o percentual inicial do gás ou mistura gasosa remanescente. Os dados são exibidos na **Tabela III.1** e mostrados graficamente na **Figura 3.3**.

Tabela III.1: Efeito da quantidade de trocas de atmosfera no % inicial do gás ou mistura gasosa remanescente.

| Quantidade de trocas de atmosfera/h | % inicial do gás ou mistura gasosa remanescente |
|-------------------------------------|-------------------------------------------------|
| 0,1 | 90,48 |
| 0,2 | 81,87 |
| 0,3 | 74,08 |
| 0,5 | 60,65 |
| 1,0 | 36,79 |
| 2,0 | 13,53 |
| 3,0 | 4,98 |
| 4,0 | 1,83 |
| 5,0 | 0,67 |

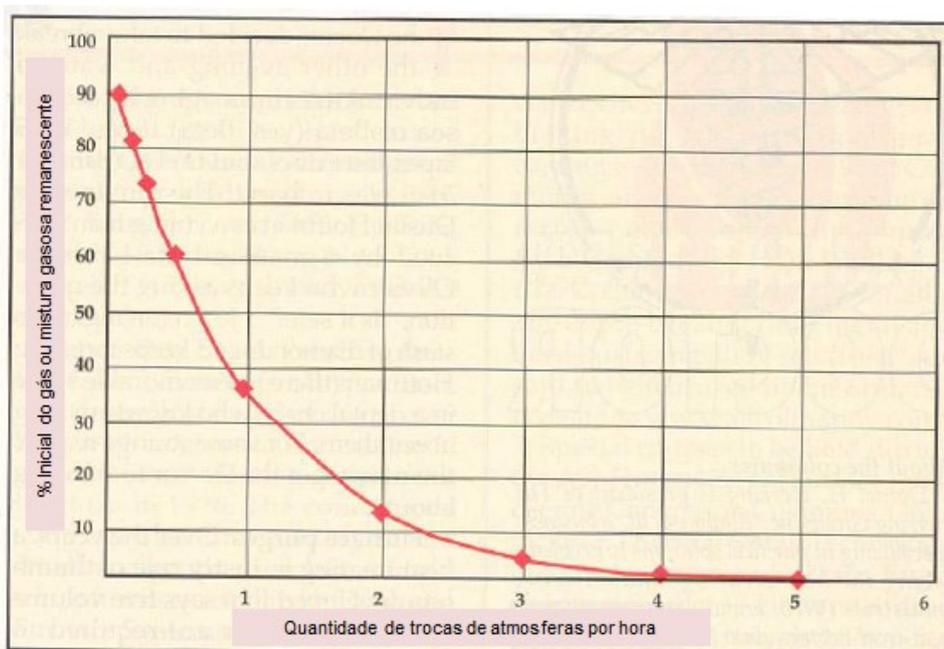


Figura 3.3: Curva teórica de purga retratando o número de trocas de atmosfera de um determinado equipamento (eixo x), por exemplo, um forno, e a redução do percentual do gás que inicialmente se encontrava no interior desse equipamento (eixo y)⁽⁴⁾.

De modo a evitar os efeitos indesejáveis de oxidação, carbonetação, descarbonetação ou nitretação, a atmosfera deve ser neutra com relação à liga sendo tratada termicamente. Neutralidade implica em não haver reação entre o metal e os elementos da atmosfera, como por exemplo, oxigênio e carbono. Reações com nitrogênio e hidrogênio devem ser consideradas em certos casos. A **Tabela III. 2** mostra que esses quatro elementos podem estar presentes nas atmosferas de fornos na forma de moléculas gasosas, como por exemplo, O₂, N₂, H₂, CO, CO₂ e H₂O.

Tabela III. 2: Gases constituintes de uma atmosfera e sua ação⁽¹⁾.

| Gases Ativos | | | | Neutros ou inertes |
|----------------|------------------|-------------------------------|------------------|--------------------|
| Redutores | Oxidantes | Carbonetantes | Descarbonetantes | |
| H ₂ | H ₂ O | CO | H ₂ O | N ₂ |
| CO | CO ₂ | C _n H _m | CO ₂ | Ar |
| - | O ₂ | - | O ₂ | He |

As reações que alguns desses gases desencadeiam com o aço, são apresentadas abaixo:

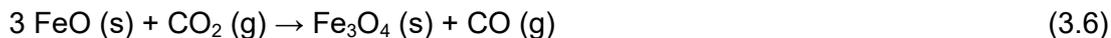
- Oxigênio (O₂): reage com a maioria dos metais para formar óxidos. Não obstante, ainda pode reagir com o carbono dissolvido no aço e reduzir o seu teor na superfície.



- Dióxido de Carbono (CO₂) e Monóxido de Carbono (CO): na temperatura de austenitização, o dióxido de carbono reage com o carbono da superfície do aço para produzir monóxido de carbono.



Caso haja um constante fornecimento de CO₂, o ferro e óxido de ferro podem ser oxidados.



O FeO é o óxido estável formado acima de 555°C, ao passo que o Fe₃O₄ é formado abaixo de 555°C.

- Hidrogênio (H₂): reage com o óxido de ferro, reduzindo-o a ferro metálico.



- Vapor d'água (H₂O): reage com o ferro para formar óxido (carepa)



As atmosferas de fornos podem ser divididas em duas categorias, sendo elas: gases neutros e gases ativos. Gás neutro geralmente é o nitrogênio. A atmosfera ativa é geralmente uma mistura de monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H₂) e hidrocarbonetos (C_nH_m). Manter o balanço constante entre oxidante e redutor ou carbonetante e descarbonetante é o princípio básico utilizado em controle de atmosferas.

Atmosferas inertes são compostas unicamente de gases nobres como argônio e hélio. Nitrogênio tem comportamento inerte para grande parte das ligas, como por exemplo, aços e cobre. Entretanto, não é inerte para metais que possuem elevada afinidade por ele. Ligas desse tipo serão nitretadas, acarretando um aumento da concentração de nitrogênio em sua superfície. Aços inoxidáveis e ligas de titânio são ligas que exemplificam esse caso. Desse modo, deve-se usar argônio e hélio durante tratamento das mesmas para evitar reação com o nitrogênio.

A parte neutra ou inerte da atmosfera deve:

- Purgar oxigênio ou outros gases indesejados para fora do forno;
- Eliminar a entrada de ar no forno, mantendo uma pressão diferencial interna positiva;
- Propiciar o contato do gás ativo com a superfície do metal;
- Diluir a concentração de constituintes inflamáveis na atmosfera para assegurar segurança do processo.

O gás ativo, por sua vez, deve:

- Manter condições redutoras com relação à formação de óxidos que pode ocorrer durante tratamento térmico;
- Manter atividade neutra do carbono para evitar carbonetação ou descarbonetação;
- Reagir com vapores, por exemplo, de lubrificantes usados na superfície dos metais, de modo a eliminar seu efeito nocivo no acabamento superficial após tratamento térmico.

Atmosferas redutoras não apenas previnem a formação de óxidos superficiais durante tratamento térmico, mas podem também reduzir e eliminar óxidos que estavam presentes na superfície do material antes do processamento térmico ou durante o mesmo.

Outros métodos e medidas adotadas para proteção de metais e ligas ferrosas contra ocorrência de oxidação e descarbonetação são os seguintes⁽⁵⁾.

- Tratamento térmico em vácuo ou em atmosfera inerte;
- Tratamento térmico em vasos hermeticamente fechados ou com reagente criando atmosfera redutora;
- Deposição de recobrimento de proteção galvânica na superfície do material sendo tratado termicamente.

Esses métodos supracitados são onerosos, requerem equipamento especial para tratamento térmico ou *setup*, frequentemente são difíceis de adaptar em produção de larga escala e nem sempre promovem garantia de proteção contra oxidação e descarbonetação.

3.2.1 Tipos de atmosferas protetoras

A classificação das atmosferas pode ser resumida da seguinte forma:

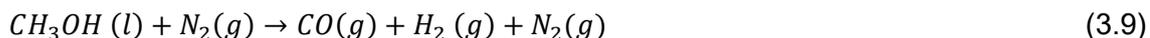
- a) Gases de proteção combustíveis: qualquer mistura de gases, em que o contato com o ar ou oxigênio e sob condições de temperatura e pressão aplicadas durante o processo, pode formar uma mistura inflamável. Entre essas, estão as misturas gasosas com teor de gases inflamáveis superior a 5%⁽⁶⁾.
- b) Gases de proteção não combustíveis: qualquer mistura gasosa, que em contato com ar ou oxigênio não é capaz de formar uma mistura inflamável. O teor de gases inflamáveis nessa mistura não deve exceder 5% e no caso da presença de CH₄, esse último não pode exceder 1% ⁽⁶⁾.
- c) Gases inertes: gases não inflamáveis os quais não levam a reações de combustão e não reagem para formar misturas inflamáveis⁽⁶⁾.
- d) Gases reativos: gases que, devido à sua composição, são capazes de causar transferência de massa para a superfície do material a ser tratado sob determinadas condições de temperatura e pressão. Em geral, gases reativos são, também, gases de proteção⁽⁶⁾.

A seguir são descritos alguns gases e misturas de gases comumente utilizados nos processamentos térmicos industriais.

3.2.1.1 Nitrogênio e misturas de nitrogênio/hidrocarbonetos

Atmosferas compostas de 100% nitrogênio são usadas com frequência moderada industrialmente nos tratamentos térmicos de recozimento. No entanto, em caso de vazamentos e infiltrações de ar no forno, a atuação do nitrogênio como atmosfera protetora é comprometida. Todavia, nitrogênio é combinado com percentuais de hidrocarbonetos gasosos (metano, propano, propileno) ou combinado com metanol de maneira a criar uma atmosfera adequada para recozimentos.

Essa última atmosfera pode ser obtida através do craqueamento líquido do metanol (álcool metílico) e combinando o mesmo com nitrogênio, mediante uma mistura de 40% nitrogênio e 60% metanol, conforme a reação (3.9):



Essa reação química ocorre tipicamente no interior dos fornos, com a injeção de metanol líquido e nitrogênio gasoso mediante atomizadores em regiões de temperaturas elevadas.

Os problemas mais comuns nesse tipo de atmosfera nitrogênio/metanol estão associados à falha de atomização correta. Gotas muito espessas não decompõem adequadamente, resultando em dificuldades no controle do processo. Além disso, o metanol é corrosivo para ligas de níquel, comumente usadas em componentes internos dos fornos.

3.2.1.2 Hidrogênio e misturas hidrogênio/nitrogênio

Recozimentos em atmosferas contendo 100% H₂ previnem contra oxidação e mudanças de cor do produto durante processamento térmico. Hidrogênio é um gás altamente redutor, portanto recozimento nos quais a atmosfera é formada apenas por esse gás promovem uma limpeza da superfície do material sendo tratado com relação a partes oxidadas reduzindo os óxidos nelas presentes. No entanto, de uma perspectiva econômica, atmosferas compostas de 100% hidrogênio são onerosas, assim sendo a inserção de proporções de N₂ pode reduzir o custo ainda mantendo a eficiência protetora da atmosfera. Além disso, atmosferas com concentração de H₂ em 100% são perigosas devido ao risco de explosão.

3.2.1.3 Amônia dissociada

Essa atmosfera é obtida pelo craqueamento da amônia anidra, resultando em um gás de elevado teor de hidrogênio e baixo ponto de orvalho. A dissociação completa da amônia resulta numa atmosfera com 75% hidrogênio e 25% nitrogênio, com ponto de orvalho inferior a -40°C. O equipamento necessário consiste em uma retorta com presença de um catalisador, aquecida eletricamente, através da qual passam os vapores de amônia anidra. A reação de dissociação é:



A amônia dissociada é altamente explosiva, devido ao seu elevado teor de hidrogênio. Logo, cuidados devem ser tomados de modo a se evitar infiltração de ar no interior do forno. É uma atmosfera fortemente desoxidante e inerte ao aço nas temperaturas usadas em tratamentos térmicos. Ela é muito usada em fornos contínuos de galvanização, pois, em pouco tempo, o hidrogênio remove os óxidos da superfície formando vapor d'água, conforme a reação:



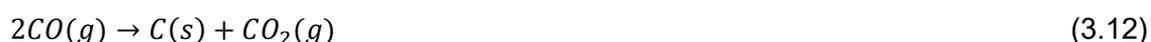
Em alguns casos mistura-se uma certa quantidade de ar à amônia, a fim de se ter uma mistura com menor teor de hidrogênio, cuja análise típica é 20% H₂ e 80% N₂.

3.2.1.4 Gases exotérmicos

Gás exotérmico rico é gerado a partir da combustão incompleta entre ar e gás natural, com proporção de 6,5 partes de ar para uma parte de gás. Outros combustíveis também podem ser usados. Gases exotérmicos são os mais usados como atmosferas protetoras durante recozimentos, especialmente, em recozimentos de aços baixo carbono. No entanto, podem descarboxetar aços médio e alto carbono devido à presença de dióxido de carbono e vapor d'água em sua composição. Daí, a necessidade de se usar resfriadores de modo a reduzir o ponto de orvalho.

Em alguns casos o teor de dióxido de carbono pode ser reduzido mediante passagem em torre em contracorrente com uma solução aquosa de 10-15% de monoetanolamina⁽⁷⁾.

Todavia, em recozimentos de longo ciclo, os elevados teores de monóxido de carbono (CO) resultam na formação de depósitos de fuligem no material. Isso ocorre, sobretudo, em temperaturas entre 480 a 700°C, onde há o favorecimento de ocorrência dessa reação, mais conhecida como reação de Boudouard, mostrada abaixo no sentido de formação de fuligem:



3.2.1.5 Gases endotérmicos

Gases endotérmicos, também conhecidos como Endo ou gás RX, são produzidos a partir de uma mistura de ar e gás introduzidos em uma retorta aquecida externamente, cuja proporção ar/gás varia de 2,5:1 a 3,5:1. A retorta contém um catalisador ativo, que é necessário para craquear a mistura. Após sair da retorta, o gás é rapidamente resfriado de maneira a evitar a formação de fuligem, antes de ser enviado ao forno. Uma atmosfera composta por gás endotérmico requer um controle preciso do potencial de carbono, definindo-se potencial de carbono de uma atmosfera como o teor em carbono que uma amostra de chapa fina de aço macio adquire após atingir o equilíbrio nessa atmosfera. Uma composição típica desse gás é 18-25% CO, 25-50% H₂ e 0-0,5% CO₂.

3.2.1.6 Vácuo

Vácuo é a ausência de uma atmosfera e representa a condição ideal para se realizar um recozimento. Entretanto, é o tipo de condição de custo mais elevado e de menor produtividade, sendo aplicada apenas em materiais específicos (e.g., titânio e tântalo).

3.3 Formação de Carepa

Os gases que contribuem com a formação de carepa (FeO) nos fornos de tratamento térmico são o oxigênio (O₂), dióxido de carbono (CO₂) e o vapor d'água (H₂O). Sendo as reações com cada um deles representadas por:



É de extrema importância conhecer as condições de temperatura e pressão nas quais as reações supracitadas ocorrem no sentido de formação de carepa ou, mais ainda, conhecer as condições nas quais as reações estão em equilíbrio.

Considerando, por exemplo, a reação com o oxigênio no equilíbrio (3.13), tem-se as seguintes relações:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad (3.16)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left(\frac{1}{\sqrt{pO_2}} \right)_{eq}. \quad (3.17)$$

$$(pO_2)_{eq} = e^{(2\Delta G^\circ/RT)} \quad (3.18)$$

A partir da expressão 3.18, pode-se calcular as pressões parciais de equilíbrio de oxigênio em temperaturas distintas. Os resultados para algumas temperaturas são mostrados na **Tabela III.3**.

Tabela III.3: Temperatura e pressões parciais de oxigênio⁽⁷⁾.

| T [K] | pO ₂ [atm] |
|-------|---------------------------|
| 973 | 2,421 x 10 ⁻²² |
| 1073 | 1,084 x 10 ⁻¹⁹ |
| 1173 | 1,713 x 10 ⁻¹⁷ |

A 800°C, por exemplo, qualquer pressão parcial de oxigênio acima de 10⁻¹⁹ atm desloca o sistema da equação 3.13 no sentido de consumir oxigênio, isto é, formar FeO (carepa). Conclui-se, então, pela **Tabela III.3**, que a presença de quantidades bem pequenas de oxigênio na atmosfera dos fornos de tratamento térmico poderá contribuir para a formação de carepa. Na **Tabela III.4** são mostradas as características dos óxidos de ferro existentes.

Tabela III.4: Diferentes óxidos de ferro e suas características⁽⁶⁾.

| Óxidos de Ferro |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Hematita (Fe₂O₃): Esse óxido avermelhado pode ser formado a temperatura ambiente em atmosfera ambiente. Geralmente, quando menciona-se a ferrugem formada em materiais ferrosos, a forma do óxido é hematita. |
| Magnetita (Fe₃O₄): Esse óxido de ferro de coloração negra pode ser formado a temperatura ambiente, sobre condições especiais. A formação em caso de pós-oxidação ocorre, comumente, entre 450°C a 520°C. |
| Wustita (FeO): Esse óxido de ferro negro é estável a temperaturas superiores a 560°C sobre condições atmosféricas especiais. |

Para as reações do ferro com dióxido de carbono e vapor d'água, podem ser obtidas relações semelhantes àquela obtida para o oxigênio.

4 METODOLOGIA

4.1 Material utilizado

Inicialmente analisou-se o comportamento de tubos trefilados a frio sem costura na bitola final 64,2x4,75 mm em aço SAE 8617H (Ordem de produção TD05645903), durante tratamento térmico de normalização escalonada no forno Nassheuer 4002 no galpão D da trefilaria da usina Barreiro. Esses tubos são comumente aplicados em sistemas de direção de veículos automotores. Em sua grande maioria os aços tratados nesse forno são do tipo baixo carbono e baixo carbono microligados, como por exemplo, E355, P460N, 4130H, 8617H, etc.

A composição química especificada (AQE) para o aço SAE 8617H analisado durante os testes é exibida na **Tabela IV.1**.

Tabela IV.1: Composição Química do aço SAE 8617H.

| Composição Química [p/p%] | | | | | | |
|---------------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Grau do aço | | C | Mn | P | S | Si |
| Aço SAE 8617H | Min. | 0,150 | 0,700 | - | 0,005 | 0,200 |
| | Max. | 0,180 | 0,850 | 0,035 | 0,030 | 0,300 |

As informações de rastreabilidade do material são exibidas na **Tabela IV.2**.

Tabela IV.2: Rastreabilidade do material.

| Fert do material (Código Interno VSB) | Descrição do Material | Ordem do Material | Tipo de Tratamento Térmico |
|------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------|----------------------------|
| 411054 | 64,2x4,75-8617H-FXA 5000 6000-NBK | TD05645903 | Normalização |

O forno supracitado possui aquecimento indireto, através de tubos radiantes, no interior dos quais ocorre a reação de combustão do gás misto (mistura de gás natural com nitrogênio) e ar, por meio de uma centelha manual. Algumas informações técnicas desse equipamento são exibidas na **Tabela IV.3**.

Tabela IV.3: Descritivo técnico do Forno Nassheuer 4002.

| Informações Técnicas - Forno Nassheuer 40002 | |
|---------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| Tipo de Aquecimento | Indireto (tubos irradiadores de calor) |
| Tipo de movimentação | Soleira de rolos |
| Número de zonas de tratamento térmico | 5 |
| Comprimento de zona quente (aquecimento + tratamento) [m] | 20,6 |
| Capacidade térmica (Tratamento Térmico de Normalização [t/h]) | 4 |
| Gás combustível adotado | Gás Misto (GN + N ₂) |
| Tipos de atmosfera utilizadas | Neutra (N ₂) e Redutora (Gás DX + N ₂) |

4.2 Tratamento térmico experimental sob atmosfera controlada

O material em questão foi submetido a uma normalização com um tempo de encharque mínimo de 10 minutos. O esquema de injeção de gases de proteção adotado durante os testes, bem como os pontos de análise da atmosfera do forno são exibidos na **Figura 4.1**.

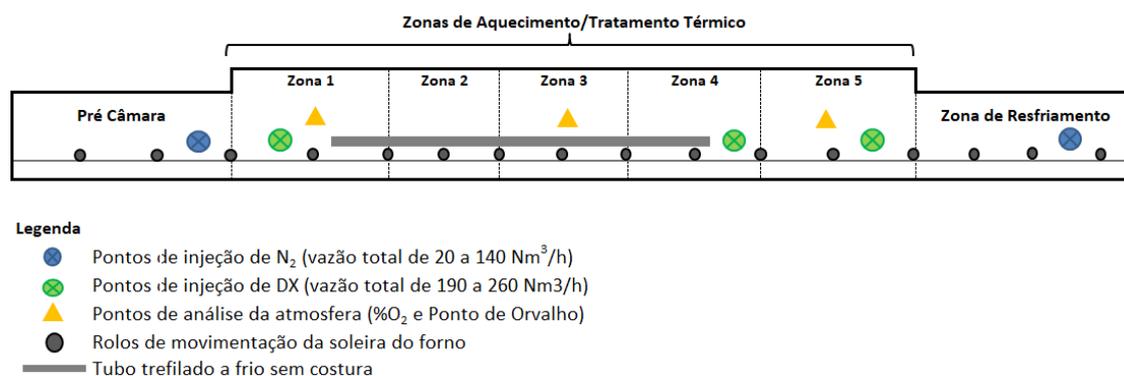


Figura 4.1: Esquema de injeção de gases de proteção no forno 4002, adotados na experiência.

A vazão total de gás (DX + N₂) adotada na experiência correspondeu àquela necessária para se efetuar no mínimo duas trocas de atmosfera gasosa por hora. Isso quer dizer, se for considerado um volume útil hipotético de X m³ da zona1 a zona 5 do forno, deve ser usada uma vazão de gás equivalente a 2X Nm³/h. Esse valor de troca de atmosferas é adequado para fornos em que a entrada e saída do mesmo ficam parcialmente abertas, como no caso do equipamento em questão, baseado em (1). Ressalta-se que os pontos de injeção de DX no forno são fixos e as vazões mais altas são adotadas nas zonas de temperaturas mais elevadas, no presente caso, zonas 4 e 5, respectivamente.

Ressalta-se que não foi adotada purga inicial da atmosfera, uma vez que a mesma já estava estabilizada em termo do %O₂. A purga é feita somente no início de uma campanha de tratamento quando o forno é ligado, sendo o critério de aprovação da mesma o teor de O₂ estar menor ou igual ao valor estabelecido em padrão técnico da VSB.

Durante todo o tratamento térmico foram monitoradas e registradas as informações de composição química do gás de proteção DX (% CO, % CO₂, % H₂ e Ponto de orvalho), bem como a composição química da atmosfera gasosa do forno em termos de %O₂ e ponto de orvalho. Ressalta-se que as análises de oxigênio e ponto de orvalho são feitas de modo contínuo mediante uso de analisador de gases dotado de analisador de oxigênio modelo Oxymat 61 e sonda de umidade. O registro de informações é feito mediante interface de um controlador lógico programável (CLP) entre o analisador de gases e o software de registro de parâmetros de processo “PI Process Book” adotado na VSB. Na **Figura 4.2** é exibido um exemplo de gráfico desse sistema, para composições químicas de determinados gases produzidos na geradora de gás de proteção DX da trefilaria. A informação sobre quais são esses gases foram omitidas devido a questões de sigilo industrial da VSB, contudo a concentração dos mesmos pode ser vista para um ponto específico.

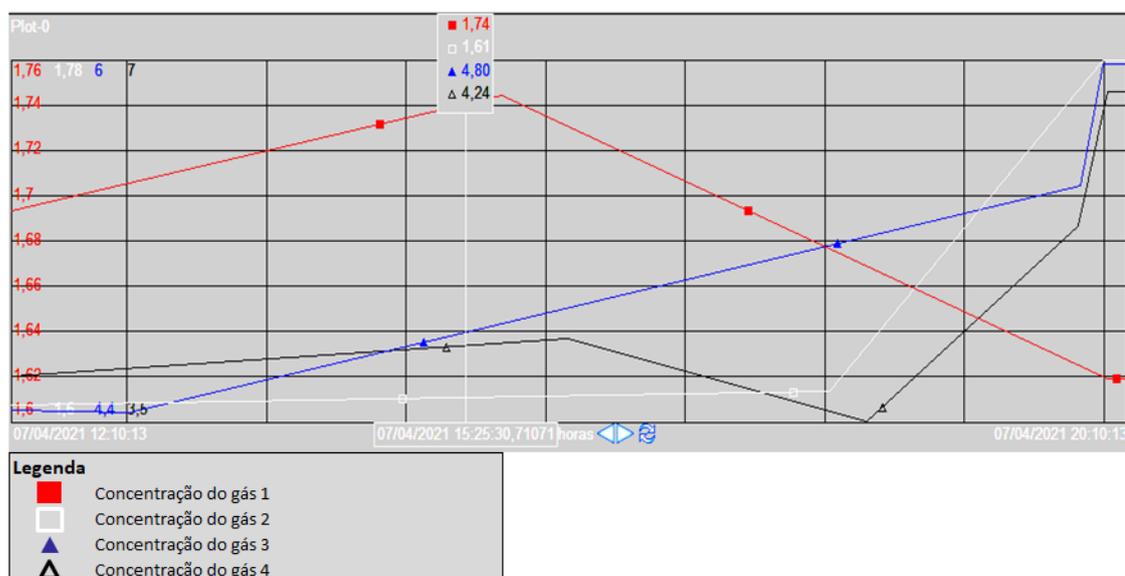
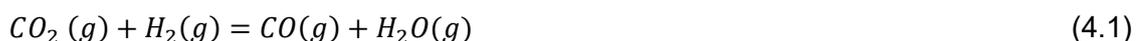


Figura 4.2 Gráfico do sistema de registro de parâmetros de processo (“PI Process Book”) adotado na VSB.

4.3 Análise Termodinâmica da Composição Química do Gás de Proteção Adotado

Os parâmetros de composição química do gás de proteção DX foram coletados e o valor médio para cada um dos gases que o compõe foi obtido. Posteriormente, esses valores foram usados para se calcular a composição de equilíbrio do mesmo no interior do forno, tendo como base a reação química (4.1).



Os mesmos cálculos também foram feitos para as composições mínimas e máximas para cada um desses gases em cada uma das duas geradoras de gás de proteção que a VSB possui em sua planta na trefilaria. A partir desses cálculos é possível identificar em um gráfico de oxi-redução de um sistema de Fe-C-H-O se na composição química de equilíbrio haverá formação de algum óxido de ferro (FeO, Fe₂O₃ ou Fe₃O₄) ou não. Na **Figura 4.3** é mostrado um gráfico de oxi-redução desse tipo de sistema, com destaque em verde para a região do gráfico onde o ferro é estável para qualquer valor de η .

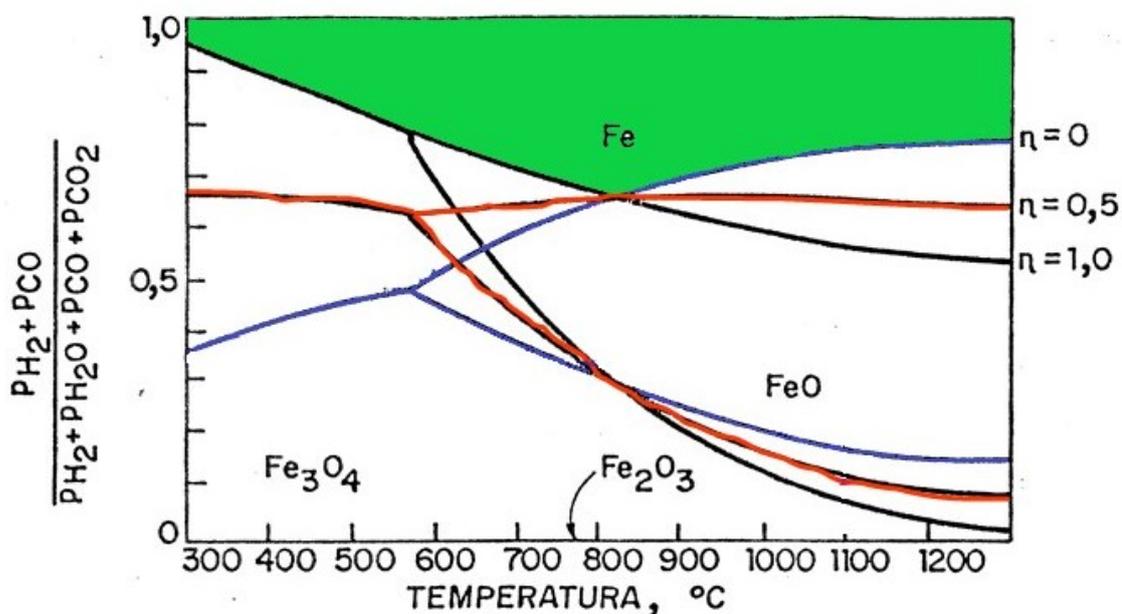


Figura 4.3: Diagrama de oxi-redução do sistema Fe-C-H-O ⁽⁸⁾.

Sendo:

$$\text{Eixo } y: m = (p H_2 + p CO)/(p H_2 + p H_2O + p CO + p CO_2) \quad (4.2)$$

$$\eta = (p H_2 + p H_2O)/(p H_2 + p H_2O + p CO + p CO_2) \quad (4.3)$$

Onde pH_2 , pH_2O , pCO e pCO_2 são as pressões parciais desses gases em uma determinada temperatura de reação. Os valores de m são obtidos para as reações de equilíbrio Fe-FeO, Fe-Fe₃O₄ e FeO-Fe₃O₄.

4.4 Ensaios de Caracterização do Acabamento Superficial Após Tratamento Térmico

Após o tratamento térmico, duas amostras com a presença mais pronunciada de manchas escuras foram retiradas dos tubos e submetidas a ensaios de caracterização. Dentre eles foi realizada análise em microscópio eletrônico de varredura do fabricante FEI (Modelo: Inpsect S50) equipado com sistema de análise por energia dispersiva de raios X na usina de Jeceaba.

Além disso, as amostras também foram submetidas a análises qualitativas por Difratomia de Raios X (DRX), através em um Difrátômetro da Philips-PANalytical PW1710, utilizando radiação $CuK\alpha$ e cristal monocromador de grafita no Departamento de Engenharia de Minas da UFMG. As condições adotadas para o ensaio foram as seguintes: faixa de varredura 10-120° (2 θ), passo de 0,02° e tempo de 2,5s.

O método de análise se baseia na comparação dos valores das distâncias interplanares e das intensidades dos picos nos difratogramas das amostras analisadas e uma amostra de referência, utilizando o padrão do banco de dados PDF-2 do ICDD – “International Centre for Diffraction Data”. Os padrões do banco de dados PDF-2 do ICDD utilizados para a identificação das fases cristalinas foram: Fe_α, Fe₃C, Fe₂O₃ e Fe₃O₄.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Composição Química do Gás de Proteção Adotado

As faixas de composição dos gases redutores produzidos em ambas as geradoras da VSB são exibidas na **Tabela V.1**, bem como as faixas de composição do gás adotado na experiência.

Tabela V.1: Faixas de composição química atreladas aos gases de proteção produzidos nas geradoras e adotadas na experiência.

| Constituintes do gás de proteção DX | Geradoras DI ("Direct Injection") | Gás adotado na experiência |
|----------------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|
| H ₂ [%] | 3,0 a 20,0 | 3,0 a 9,0 |
| CO [%] | 1,5 a 12,0 | 1,5 a 5,0 |
| CO ₂ [%] | ≤ 0,5 | ≤ 0,5 |
| Ponto de orvalho [°C] / H ₂ O (g) | ≤ 0°C | ≤ 0°C |

Pode-se verificar pela faixa de composição dos gases acima, conforme esperado, que ambos apresentam um caráter redutor, atribuído aos gases CO e H₂. Observa-se também, o quão “seco” é o gás de proteção fornecido, tendo-se por base os valores de ponto de orvalho do mesmo.

As oscilações da composição química do gás DX e do seu ponto de orvalho, na saída geradora, durante a experiência são exibidas na **Tabela V.2**.

Tabela V.2: Amplitudes de variação de concentração dos constituintes do gás de proteção DX adotado durante experiência.

| Constituintes do gás de proteção DX | Amplitude de variação de concentração |
|-------------------------------------|---------------------------------------|
| CO ₂ | 0,01 pontos percentuais |
| CO | 0,01 pontos percentuais |
| H ₂ | 0,75 pontos percentuais |
| H ₂ O (Ponto de Orvalho) | 1°C |

Verifica-se que os níveis de oscilações da composição química são relativamente baixos, levando a uma atmosfera de tratamento térmico mais estável, e conseqüentemente, um nível de acabamento superficial adequado (isento de fuligem, carepa, etc).

5.2 Composição Química da Atmosfera do Forno

As variações de composição química da atmosfera do forno em termos de %O₂ e ponto de orvalho são exibidas na **Tabela V.3**.

Tabela V.3: Amplitudes de variação de concentração de O₂ e ponto de orvalho no interior do forno.

| Composição da atmosfera do forno | Amplitude de variação de concentração |
|-------------------------------------|---------------------------------------|
| O ₂ | 0,91 pontos percentuais |
| H ₂ O (Ponto de Orvalho) | 1,85°C |

Apesar dos valores mínimos e máximos terem sido protegidos por questões de sigilo industrial, pode-se mencionar que os valores de O₂ são de alguns milhares de ppm. Apesar de a atmosfera gasosa conter gases redutores (CO e H₂) que reagirão com o O₂, conforme 5.1 e 5.2, respectivamente, pontua-se que o forno da trefilaria da usina Barreiro é um forno cujas portas de entrada e saída são parcialmente abertas à atmosfera. Apesar da pressão diferencial interna no forno ser positiva, ainda assim pode haver entrada de ar no equipamento através de frestas na cortina de isolamento na entrada da pré-câmara do forno, bem como através dos tubos propriamente ditos.



Outra situação que pode ser destacada é que ponto de orvalho do gás produzido na geradora é inferior àquele obtido no interior do forno, em média uma diferença de 10 a

20°C, sendo que ambos são inferiores a 0°C. Essa mesma entrada de ar no forno, o qual contém umidade, explica o porquê dessa diferença de valores.

5.3 Avaliação Termodinâmica da Composição do Gás Adotado na Experiência e dos Gases das Geradoras da VSB

Mediante os valores de composição química média para o gás produzido na geradora, calcularam-se as pressões parciais de equilíbrio do mesmo, baseando na reação (5.3), para uma pressão total de 1,0 atm e uma temperatura média do tratamento térmico utilizado.



A mesma metodologia de cálculo foi adotada para as composições mínima e máxima dos gases redutores produzidos em cada uma das duas geradoras (DI-1 e DI-2), informadas na **Tabela V.1**. Ressalta-se que a obtenção de p_{H_2O} foi efetuada tendo por base a regressão obtida do gráfico exibido na **Figura 5.1**. Essa regressão é suficientemente precisa para grande parte das aplicações. da termodinâmica de equilíbrio em atmosferas gasosas redutoras⁽⁹⁾.

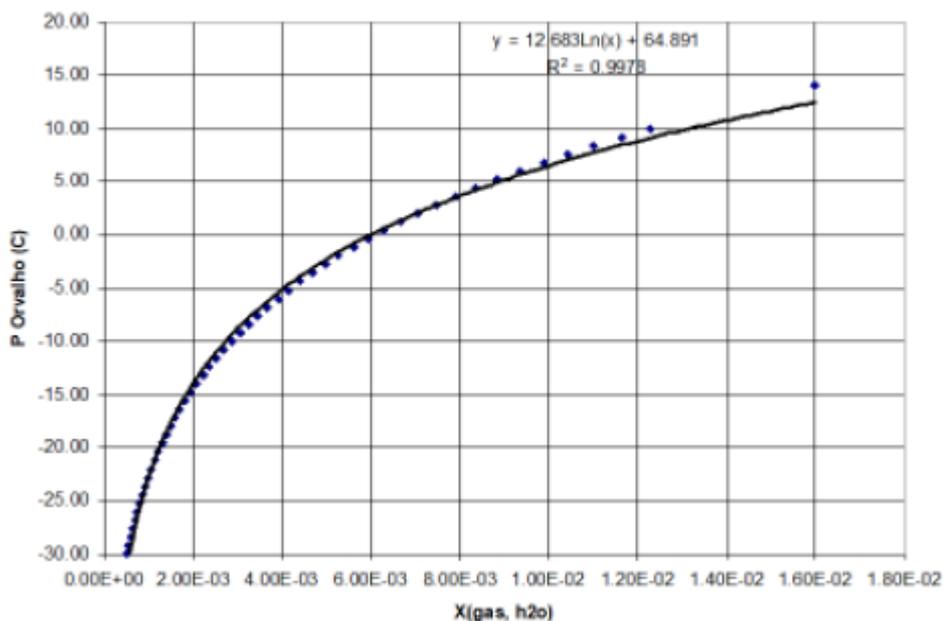


Figura 5.1: Relação entre ponto de orvalho e pressão parcial de água na atmosfera⁽⁹⁾.

Todas essas pressões parciais de equilíbrio para os gases CO, CO₂, H₂O e H₂ foram posteriormente plotadas no diagrama de oxi-redução do sistema Fe-C-H-O, para situações em que não há presença de O₂ na atmosfera analisada, conforme mostrado na **Figura 5.2**. Os valores plotados no gráfico correspondem àqueles das especificações de composição química mínima e máxima de cada uma das duas geradoras de gás que a trefilaria possui (DI-1 e DI-2), bem como da composição química obtida para o gás protetor usado durante a experiência.

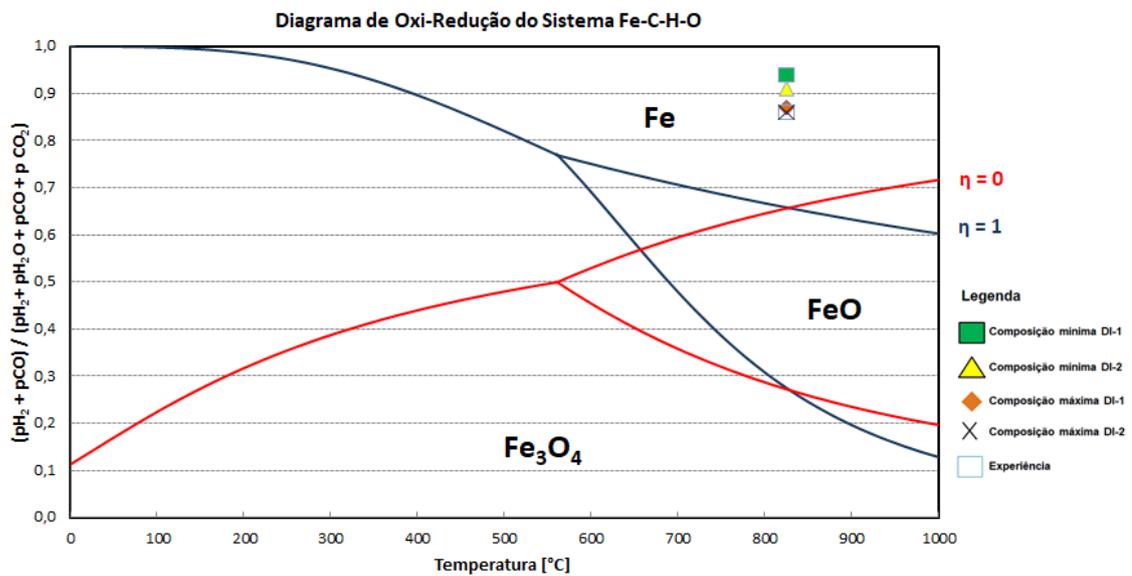


Figura 5.2: Diagrama de oxi-redução do sistema Fe-C-H-O.

Observa-se que para todas as composições analisadas, sobretudo aquela atrelada à experiência, estão localizadas na região onde o ferro é estável. Em outras palavras, isso significa dizer que termodinamicamente não haverá oxidação do ferro em uma atmosfera com a composição de equilíbrio estudada, ou seja, carepa. Destaca-se que no diagrama em questão foram traçadas as curvas extremas com η variando de 0 a 1.

Contudo, como durante a experiência de tratamento térmico foi comprovada a presença de O₂, conforme informado na **Tabela V.3**, é necessário adotar o gráfico exibido na **Figura 5.3** para uma análise de fases estáveis. Esse gráfico considera as reações de oxidação a seguir:



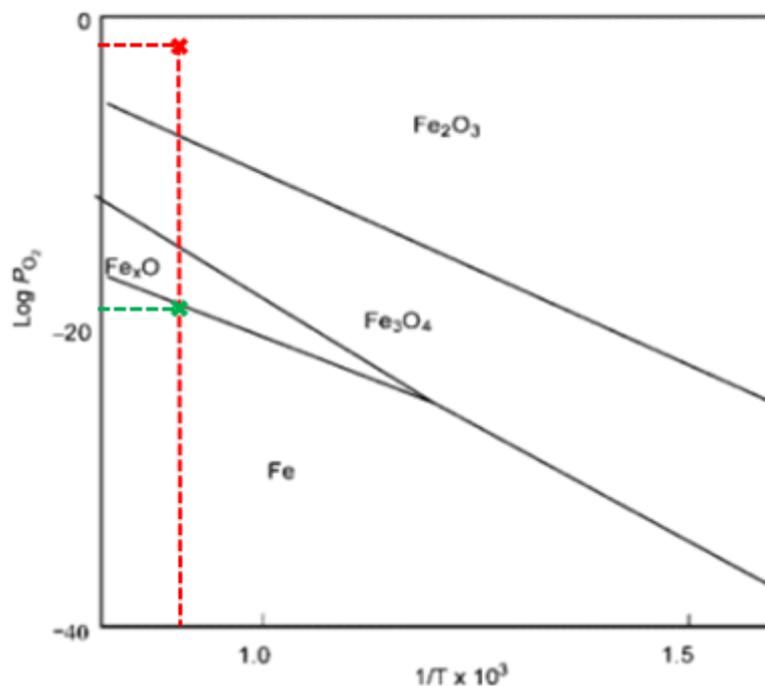


Figura 5.3: Regiões de estabilidade de fases para vários óxidos de ferro em função da temperatura e pressão parcial de oxigênio ⁽¹⁰⁾.

No gráfico acima foi demarcado um ponto que corresponde a uma temperatura média do tratamento térmico de normalização, bem como uma concentração média de O₂ obtida durante a experiência. Considerou-se uma pressão total de 1,0 atm, uma vez que o forno opera com pressão diferencial levemente positiva. Verifica-se, portanto, que nesse caso considerando a presença de O₂, a atmosfera do forno encontra-se em uma região em que o óxido Fe₂O₃ é estável, diferentemente do resultado obtido no gráfico de **Figura 5.2**. Na temperatura e pressão total considerada, para que não houvesse reação de oxidação do ferro, ou seja, para que a fase ferro fosse estável seria necessário um pO₂ equivalente a 10⁻¹⁹atm (ponto verde na **Figura 5.3**). Valor esse de pressão extremamente baixo e impraticável de se obter em um forno com a concepção do adotado na trefilaria da usina Barreiro.

Em suma, pontua-se que, mesmo a atmosfera adotada no tratamento térmico possuindo caráter redutor, a presença de oxigênio nas concentrações obtidas durante a experiência faz com que possam ser obtidas fases estáveis de óxidos, como por exemplo, Fe₂O₃. Vale ressaltar que a formação da carepa é um processo de oxidação regido por mecanismos de difusão o qual depende, sobretudo, dos fatores temperatura

e tempo. No caso do tratamento térmico de normalização apesar do fator temperatura contribuir expressivamente na difusão, os tempos desses tratamentos em temperaturas elevadas, por exemplo, acima de A_{c3} , são muito curtos para que haja uma difusão significativa.

5.4 Caracterização do Acabamento Superficial das Amostras

Na **Figura 5.4** é mostrada a imagem de uma amostra de tubo tratado termicamente durante a experiência, o qual apresentou um aspecto superficial, em termos de coloração, clara e escura com uma fronteira linear bem delimitada.

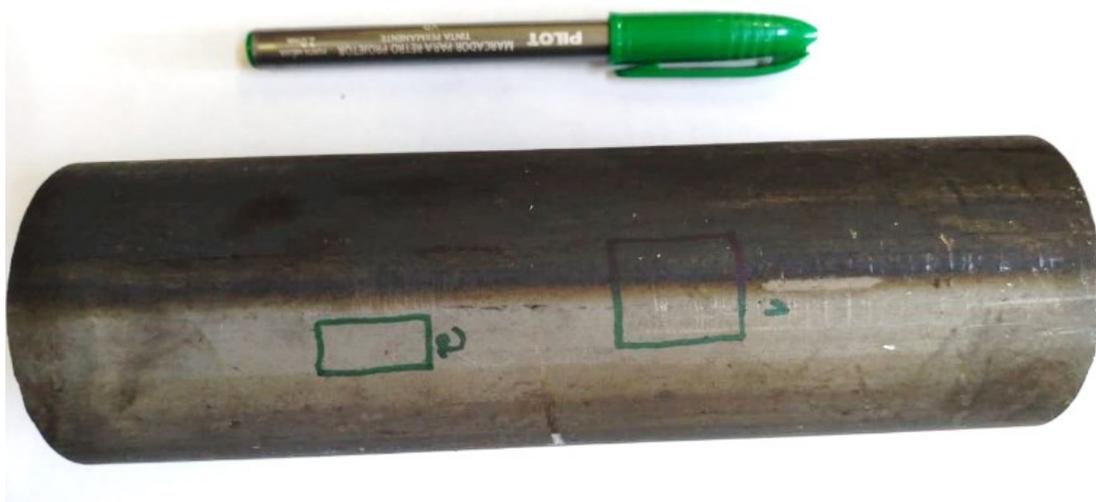


Figura 5.4: Amostra de tubo trefilado a frio sem costura obtida após a experiência.

Essa fronteira bem delimitada pode estar atrelada tanto a uma região de contato dos tubos entre si durante o processamento térmico, bem como entre os tubos e as laterais do forno. Essas são hipóteses que, considerando, por exemplo, a ocorrência de gradientes de gases oxidantes (O_2 , CO_2 e H_2O) no forno, justificariam o porquê dessas diferenças de coloração nos tubos. Sendo as regiões mais escuras, possivelmente expostas a concentrações mais baixas de oxigênio. Durante execução dos testes não foi possível determinar se essa região mais escura estava voltada para a parte superior (**Figura 5.5**) ou inferior (**Figura 5.6**) do forno. Isso decorre do fato dos tubos possuírem determinado grau de liberdade para movimentos rotacionais, uma

vez que são enfiados em camada única com espaçamentos entre os tubos, conforme mostrado na **Figura 5.7**.



Figura 5.5: Região no interior do forno ilustrando os rolos da soleira e tubos irradiadores de calor superiores.



Figura 5.6: Região no interior do forno ilustrando os rolos da soleira e tubos irradiadores de calor inferiores.

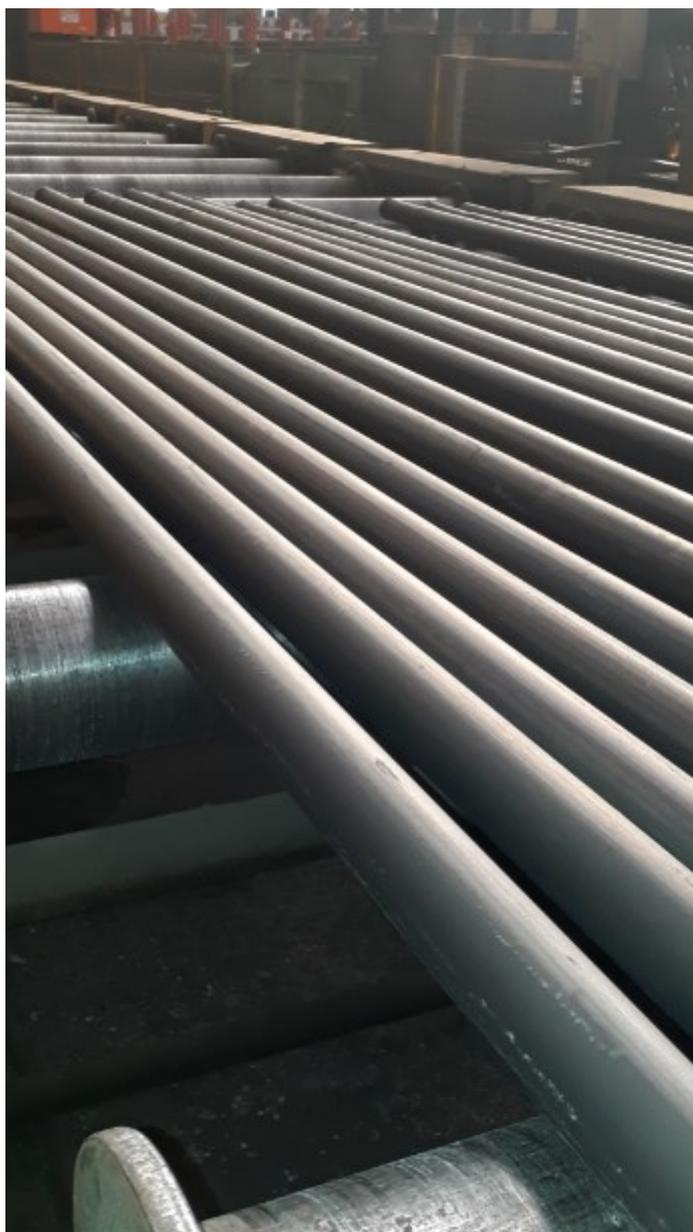


Figura 5.7: Disposição de tubos ao longo do mesa de saída após a zona de resfriamento do forno.

Obteve-se um corpo de prova dessa região de fronteira (**Figura 5.8**), o qual foi submetido em análise de composição química qualitativa via microscopia eletrônica de varredura através de escaneamento linear e mapeamento químico. Na **Figura 5.9** e **Figura 5.10** são exibidos os respectivos resultados.

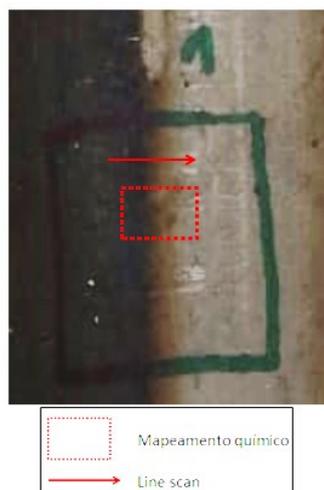


Figura 5.8: Corpo de prova analisado em MEV.

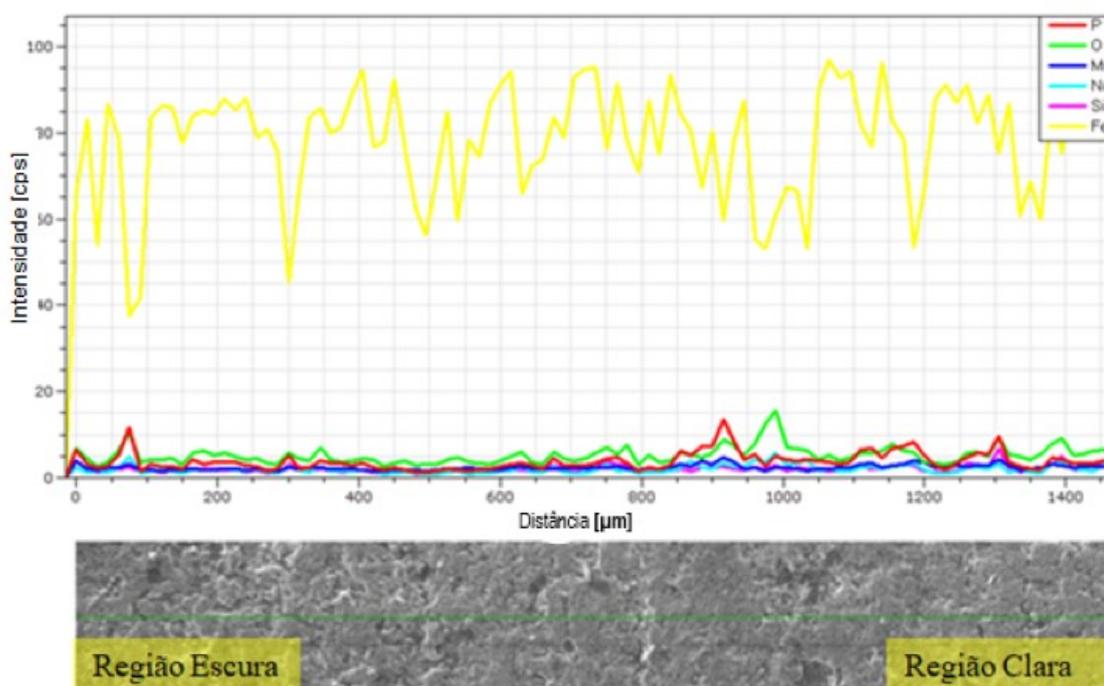


Figura 5.9: *Line scan* obtido na região de fronteira de coloração do corpo de prova analisado.

Através da observação do *line scan*, ao longo da região indicada como escura até a clara, pode-se constatar que não há oscilações significativas nos principais elementos químicos analisados. Sobretudo, com relação ao Fe e O que pudessem levar à conclusão de que houve a oxidação desse primeiro elemento químico.

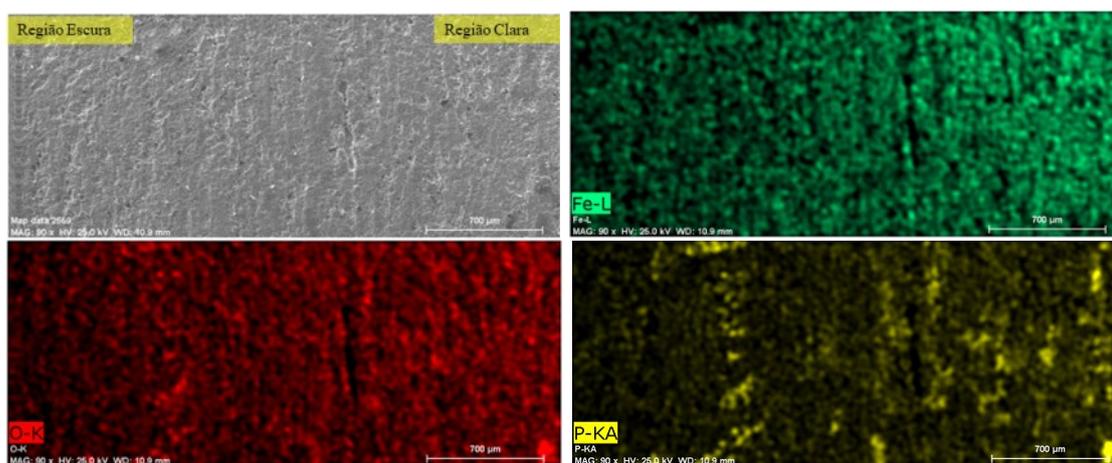


Figura 5.10: Mapeamento químico da região de fronteira de coloração do corpo de prova analisado.

A mesma inferência pode ser feita baseando-se no mapeamento químico, pois não há uma presença mais pronunciada de oxigênio em nenhuma das regiões analisadas.

Em seguida corpos de prova com diferentes tonalidades (**Figura 5.11**), oriundos desse mesmo tratamento térmico foram submetidos a análise de difratometria de raios X.

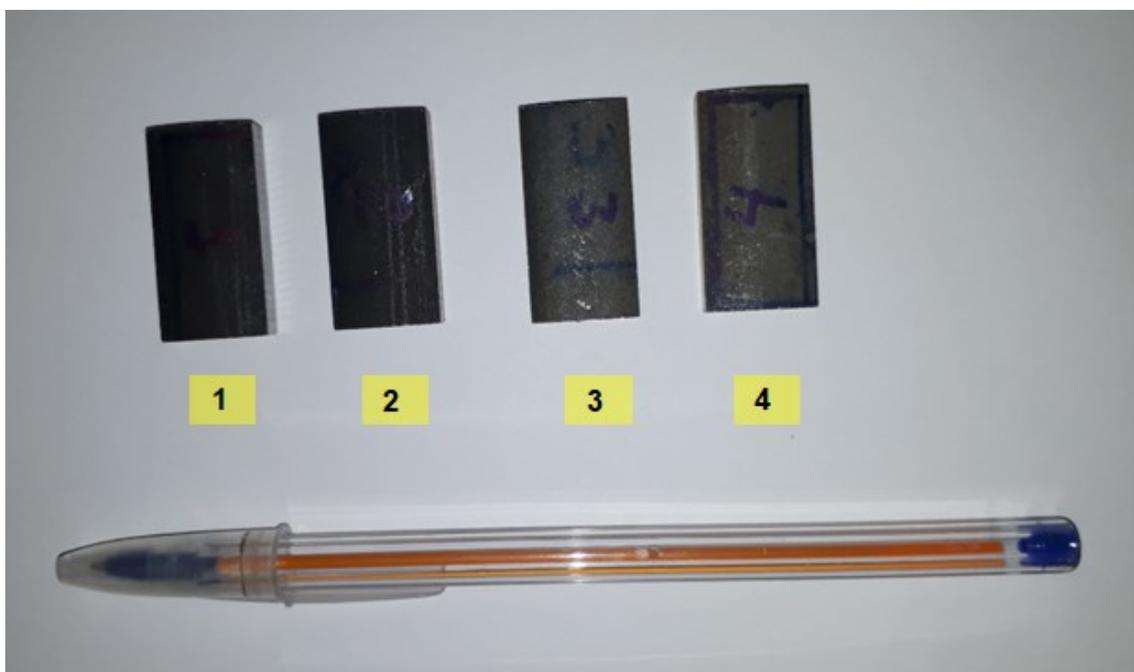


Figura 5.11: Corpos de prova analisados em difração de raios X.

Os difratogramas atrelados às amostras 2 e 4 são exibidos, respectivamente, na **Figura 5.12** e **Figura 5.13**.

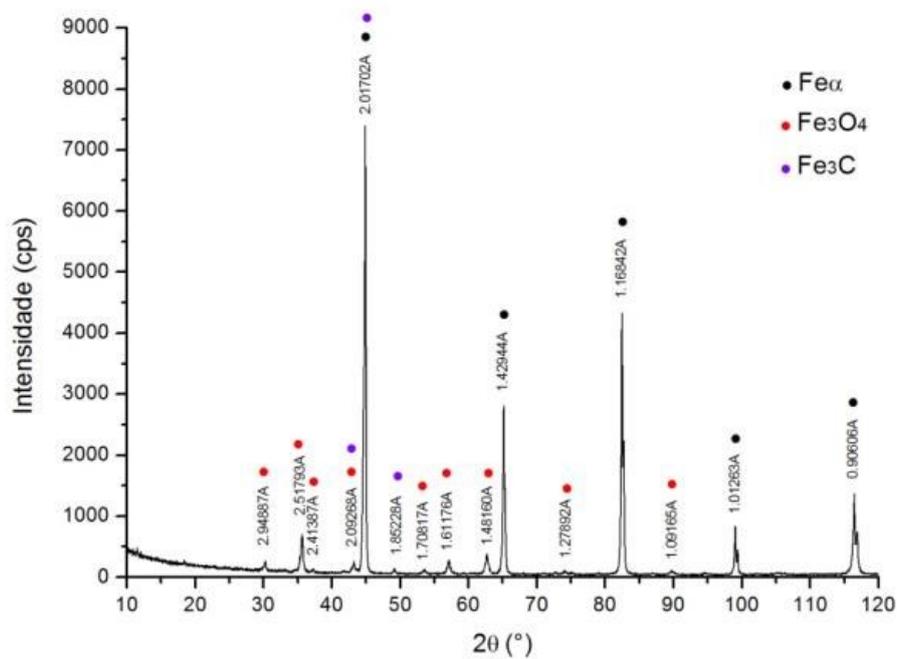


Figura 5.12: Difratoograma de raios X da amostra 2.

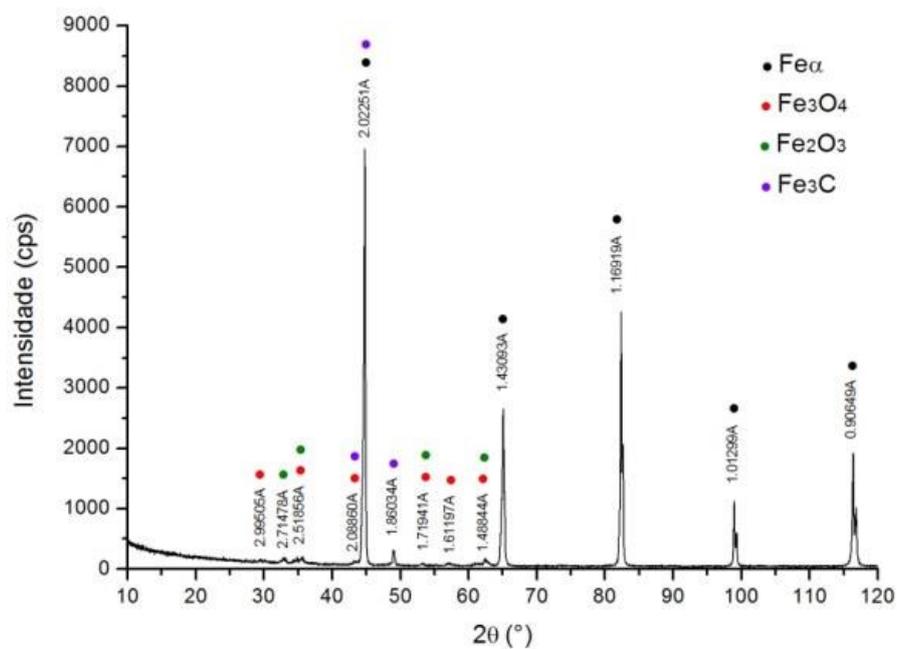


Figura 5.13: Difratoograma de raios X da amostra 4.

Observa-se, conforme era esperada, a presença significativa e majoritária das fases $\text{Fe}\alpha$ (ferrita) e Fe_3C (cementita) condizente com a microestrutura de ferrita e perlita para um aço hipoeutetóide submetido a um tratamento térmico de normalização. Todavia, foram encontradas fases Fe_3O_4 (amostra 2, mais escura) e uma combinação de Fe_2O_3 e Fe_3O_4 (amostra 4, mais clara). Tal fato, a priori, não era esperado analisando-se os resultados da microscopia eletrônica de varredura. Nesse último não foi possível observar variações significativas na composição química semiquantitativa, com relação à presença de oxigênio nas regiões clara e escura dos corpos de prova analisados. Todavia, analisando-se o comportamento termodinâmico, tendo em vista a presença de O_2 na atmosfera do forno (**Figura 5.3**), o óxido Fe_2O_3 seria uma fase estável. A presença do Fe_3O_4 seria justificada levando em consideração a existência de gradientes de concentração de O_2 , alterando assim o valor de $p\text{O}_2$, o que certamente ocorre até mesmo tendo-se por base as diferentes concentrações de oxigênio obtidas nos pontos de medição do analisador de gás. Apesar de ter ocorrido a oxidação do ferro, a mesma ocorreu em baixa quantidade, isso devido ao curto tempo de exposição do material a elevadas temperaturas, uma vez que o processo de formação da carepa depende de mecanismos difusionais.

As fases presentes nas amostras foram apresentadas de forma qualitativa. Analisando-se o aspecto de coloração das amostras em comparação com as tonalidades de cor para os óxidos de ferro (**Tabela III.4**) pode-se inferir que a fase Fe_3O_4 está presente em maior quantidade na amostra 2, devido a coloração escura muito mais pronunciada. Essa inferência pode ser comprovada analisando-se, sobretudo o pico característico de Fe_3O_4 com valor de $2,51\text{A}$, o qual ocorre para 2θ igual a 35° . Esse possui uma intensidade mais elevada na amostra 2 (amostra escura) indicando que a quantidade desse óxido é mais pronunciada na mesma, explicando assim o fato da mesma apresentar coloração mais escura em comparação à amostra 4.

Foi realizado levantamento de possíveis causas que possam ter contribuído para a formação de filme de óxidos superficiais, conforme mostrado na **Figura 5.14**.

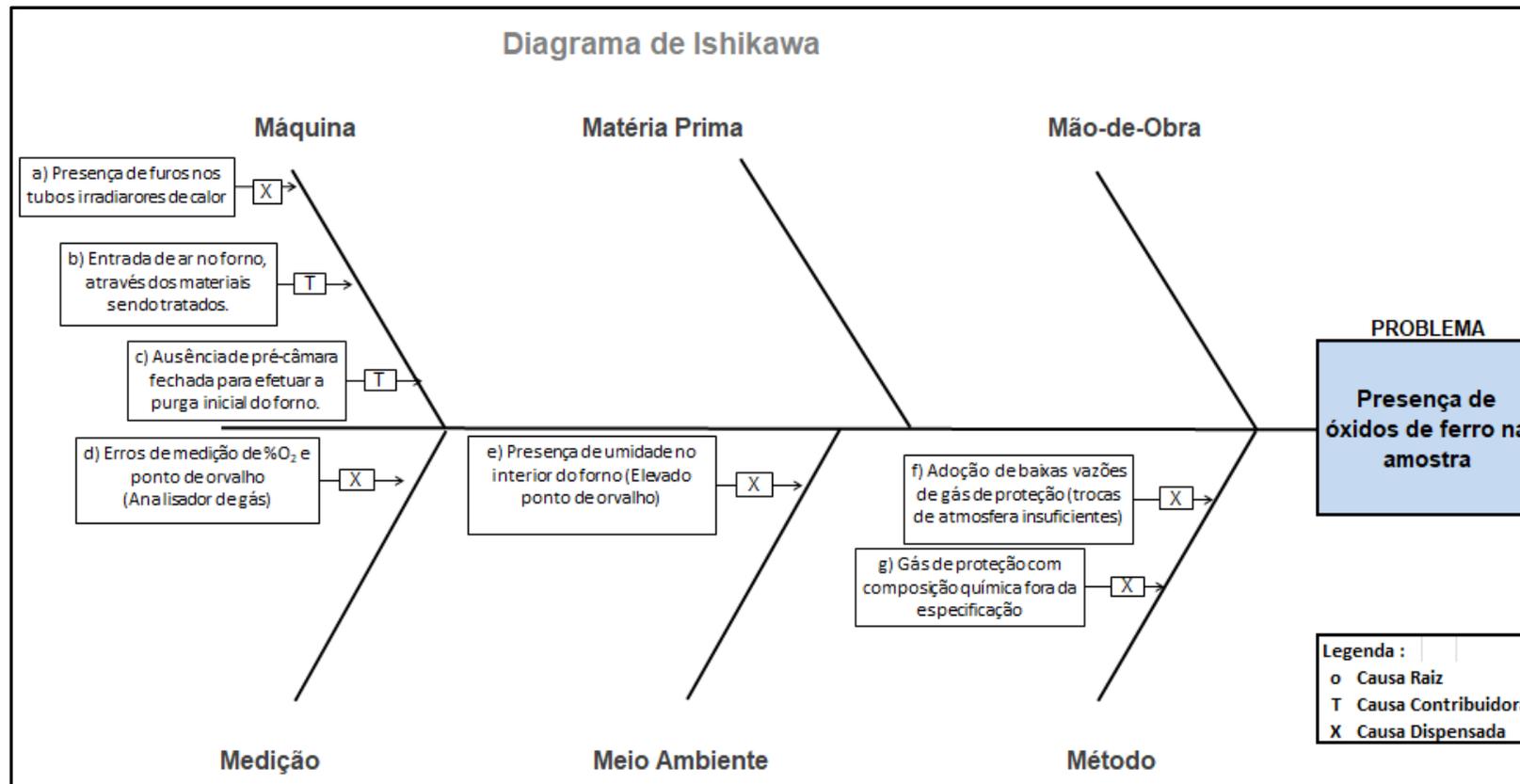


Figura 5.14: Diagrama Ishikawa para a presença de óxido de ferro na amostra.

As possíveis causas são detalhadas a seguir:

- a) Presença de furos nos tubos irradiadores de calor (Causa dispensada): a presença de furos nos tubos irradiadores poderia levar a contaminação da atmosfera do forno com ar atmosférico. Sendo esse último usado para que ocorra a reação de combustão com o gás natural. Entretanto, uma contaminação dessa magnitude acarretaria em um aumento significativo do %O₂ no interior do forno, o que não foi observado
- b) Entrada de ar no forno, através dos materiais sendo tratados (Causa contribuidora): sabe-se que tal situação pode ocorrer no forno, mesmo tendo em vista que tal equipamento opere com pressão diferencial positiva. Uma forma de mitigar tal ocorrência seria aumentando ainda mais a pressão interna do forno, contudo, atualmente já são usadas as vazões máximas de gás de proteção no mesmo.
- c) Ausência de pré-câmara fechada para efetuar a purga inicial do forno (Causa contribuidora): sabe-se que há fornos, sobretudo do tipo batelada, em que a pré-câmara é um compartimento fechado no qual em seu interior se exerce a purga da atmosfera, por exemplo, com nitrogênio. E em seguida a saída dessa pré-câmara é aberta e o material adentra a zona de aquecimento do forno propriamente dito, sem que haja contaminação de atmosfera nessa região com o ar atmosférico advindo do exterior do equipamento. Entretanto, para fornos do tipo contínuo, como é o presente caso, a forma de sanar esse problema seria mudar a concepção do equipamento, o que, por ora, não se demonstra viável por questões econômicas e de produtividade.
- d) Erros de medição de %O₂ e ponto de orvalho - Analisador de gás (Causa dispensada): o equipamento estava com a data de calibração em dia e com manutenção preventiva em seus filtros e demais componentes executadas. Foi realizado, inicialmente, ajuste de zero do O₂ adotando-se o gás N₂ referência com 99,99% de pureza para se ter certeza das medições a serem realizadas.
- e) Presença de umidade no interior do forno - Elevado ponto de orvalho (Causa dispensada): não foram verificados quaisquer vazamentos prévios no

equipamento, por exemplo, vazamento/infiltração de água nas paredes e teto da zona de resfriamento que pudessem contaminar o forno. Além disso, tal fato pode ser comprovado pelos baixos valores de ponto de orvalho no interior do equipamento

- f) Adoção de baixas vazões de gás de proteção – quantidade de trocas de atmosfera insuficientes (Causa dispensada): a vazão adotada atualmente para o gás de proteção está em acordo com o recomendado para fornos com entradas e saída parcialmente abertas⁽¹⁾. A vazão adotada já está na capacidade máxima de produção das geradoras de gás.
- g) Gás de proteção com composição química fora da especificação (Causa dispensada): não foram detectados desvios significativos de composição do gás de proteção (**Tabela V.2**) baseando nos valores estabelecidos na **Tabela V.1**.

Ressalta-se que esse filme de óxidos que aparentemente foi formado na superfície dos tubos não possui morfologia semelhante àquela comumente observada em carepas geradas no forno (**Figura 5.15**). Esse filme provocou uma mudança na tonalidade dos tubos, contudo nos processos posteriores, por exemplo, desempenho do material, essa tonalidade se torna mais homogênea.

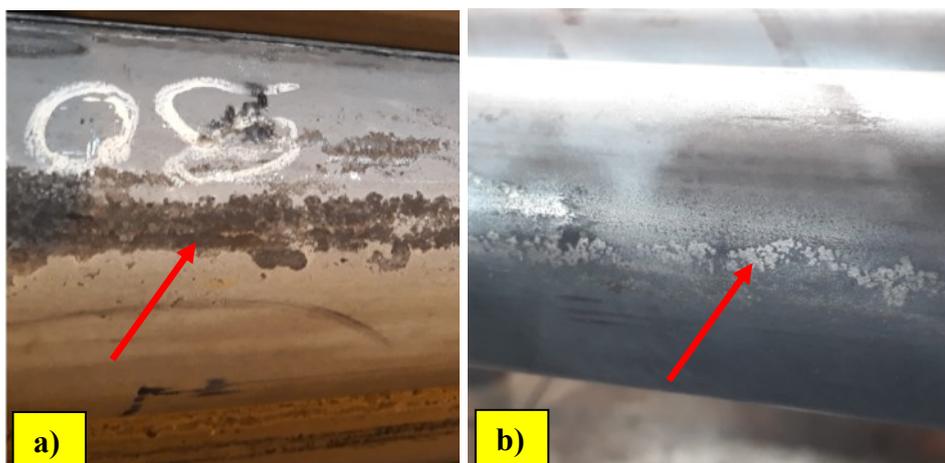


Figura 5.15: Aspecto de carepa, gerada no forno, presente em tubo trefilado a frio sem costura após os processos, a) após tratamento térmico e b) após desempenho.

6 CONCLUSÕES

Através da análise termodinâmica foi possível verificar que na composição de equilíbrio para o gás de proteção adotado, a uma pressão total de 1,0 atm e temperatura de tratamento térmico entre 800 e 900°C, o elemento ferro é estável, isso levando em consideração a ausência de oxigênio. Em outras palavras, não deveria ocorrer a oxidação do ferro, formando, sobretudo, carepa. Foram também calculadas as concentrações de equilíbrio de ambas as geradoras de gás de proteção, em suas faixas mínimas e máximas. Novamente, para esses casos não haveria formação de óxidos de ferro quando o aço fosse submetido a tratamentos térmicos com essas respectivas atmosferas. Entretanto, como foi detectada a presença de oxigênio na atmosfera do forno, viu-se que fases do tipo Fe_2O_3 são estáveis (**Figura 5.3**).

A análise visual de algumas amostras de tubos tratados termicamente nessa experiência revelou que alguns deles apresentaram uma coloração heterogênea (**Figura 5.4**) escura e clara. Ressalta-se que essa coloração escura mudou apenas o aspecto de visual do material, pois não foram percebidas mudanças morfológicas no acabamento superficial das mesmas, caracterizando, por exemplo, a presença de descontinuidades exógenas (ex: fuligem, carepa aderida da região de contato com os rolos do forno, etc).

A caracterização dessas amostras, sobretudo na região de transição da heterogeneidade de coloração, não revelou nenhuma oscilação marcante nas composições químicas dos elementos químicos ferro e oxigênio. No caso, por exemplo, da presença de carepa externa, o esperado seria na região com carepa haver teores mais elevados de oxigênio, e teores de ferro mais baixos em comparação ao material de base (aço). No caso da experiência, em questão, como não havia sido observada carepa a olho nu, acreditava-se, pelo menos, que nessas regiões escuras, poderia haver a presença de algum óxido de ferro na forma de um filme bem delgado. Todavia, o mapeamento químico e escaneamento linear não comprovaram essa suposição.

Entretanto, diferentemente da análise em MEV, na difração de raios X foi constatada a presença de óxidos em ambas as amostras, escura (Fe_3O_4) e clara ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$). Sabe-se da literatura técnica⁽⁶⁾ que o óxido Fe_3O_4 apresenta uma coloração escura,

todavia a amostra clara também apresentou tal composto. O pico característico do Fe_3O_4 no valor de 2,51A, que ocorre em 2θ igual a 35° , apresentou intensidade superior na amostra escura em comparação à clara. Isso indica que a quantidade desse óxido é superior na primeira, explicando o porquê de sua coloração mais escura. Outro fato curioso é a amostra clara ter apresentado Fe_2O_3 , o qual geralmente é um óxido de coloração alaranjada (ferrugem). Entretanto, a intensidade dos picos característicos a esse óxido é bem baixa, ou seja, o mesmo está presente em quantidades muito pequenas. O óxido FeO não foi encontrado em nenhuma das amostras, possivelmente, devido ao fato de se decompor em temperaturas inferiores a 560°C . A presença desses óxidos reflete que mesmo com concentrações muito baixas de oxigênio e em uma atmosfera redutora (H_2 e CO) pode haver a oxidação do ferro, corroborando com a análise termodinâmica exposta na **Figura 5.3**. Sendo a presença do O_2 justificada pelas causas contribuidoras destacadas no diagrama Ishikawa (**Figura 5.14**)

De modo geral conclui-se que as atmosferas gasosas redutoras fornecidas pelo gás de proteção são suficientes para evitar a formação de carepa, uma vez que essa não foi detectada nos tubos tratados termicamente na experiência. Importante pontuar que houve a oxidação do ferro presente no aço, porém em pequena extensão. Fato esse atrelado ao curto tempo de exposição do material a temperaturas elevadas e presença de O_2 não contribuindo para uma difusão significativa. Ressalta-se que a presença de carepa gera custos com sucateamento de material, retrabalho, bem como possíveis reclamações de clientes que porventura recebam material com a mesma. Por outro lado, constatou-se que são formados óxidos na superfície dos tubos durante tratamento térmico, independentemente da coloração dos materiais após o tratamento térmico.

Destaca-se que foi adotada a vazão máxima de gás de proteção possível por limitações de capacidade de produção das geradoras de gás. As vazões de N_2 não foram as máximas possíveis, contudo, a combinação de ambas atende aos critérios estabelecidos de quantidade mínima de troca de atmosfera para forno com entrada e saída parcialmente abertos, conforme melhores práticas sugeridas em (1). Novamente, pode-se verificar que essas vazões foram suficientes para se evitar a formação de carepa, contudo ainda houve oxidação do ferro, detectada via difração de raios X, mesmo na amostra de coloração clara. Uma possível solução, visando aumentar o volume de gás injetado no forno seria fazer a injeção de nitrogênio,

também, dentro da zona de aquecimento do forno, entre as zonas 1 e 5, juntamente ao gás DX. Atualmente, isso não é feito por limitações de tubulações de condução de ambos os gases.

Os pontos mais significativos do trabalho são que a composição do gás de proteção adotado nos testes, bem como as composições mínimas e máximas das geradoras de gás, atendem aos critérios termodinâmicos para que não haja a formação de carepa durante tratamento térmico, apesar de ter havido uma oxidação do ferro em baixa extensão. Isso é importante para a linha de produção quando do estabelecimento de faixas de composições adequadas junto à empresa responsável pelas geradoras de gases, durante renovações de contrato de fornecimento. Além disso, verificou-se que as vazões adotadas de gás DX são suficientes para que não haja formação de carepa, vindo a validar o aumento na vazão desse gás adotada para o forno Nassheuer 4002, o qual fica com uma geradora de gás dedicada a ele.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros, tem-se:

- Realizar simulações termodinâmicas para diferentes composições químicas de atmosferas redutoras de modo a avaliar a ocorrência da oxidação do ferro no diagrama do sistema Fe-C-H-O e comparar aos resultados do presente trabalho;
- Reproduzir em um forno de laboratório as condições que levariam às superfícies clara e escura, com base em atmosferas obtidas dos diagramas de equilíbrio;
- Avaliar a viabilidade econômico-financeira em se instalar novos pontos de injeção de nitrogênio na zona de aquecimento do forno quando o mesmo estiver operando com gás de proteção DX;
- Realizar quantificação dos óxidos de ferro presentes nas superfícies dos tubos após tratamento térmico e estabelecer relação ao %O₂ presente durante tratamento térmico;
- Estudar quais os efeitos dos óxidos em etapas de processamento de engenharia de superfície (ex: fosfatização, pintura zincagem, etc).
- Estudar a influência da transferência de calor via radiação (sistema tubos radiantes e tubos sem tratados termicamente) na formação de gradientes térmicos superficiais que possam favorecer determinadas reações de oxidação do ferro.
- Avaliar a adoção de caracterização de óxidos de ferro via espectroscopia Raman e comparar aos resultados obtidos por difratometria de raios X para caracterização dos óxidos superficiais formadas durante o tratamento térmico.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) ANDERSSON R., HOLM T., WIBERG S., Furnace Atmosphere – Neutral Hardening and Annealing, Linde Gas – Special Edition
- (2) HERRING D.H - Industrial Heating, The International Journal of Thermal Technology, October 2011.
- (3) HERRING D.H, SISSON R.D, - Annealing of Wire Products, Wire Forming Technology International, 2010.
- (4) HERRING D.H - Purging of furnaces: is it safe?, Heat Treating Progress, September 2002
- (5) MEDVEDEV A.M., MAZURENKO E.A., VROCHINSKII S.L., NAZARENKO V.V.; MOLYAR A.G., - Protection of steels and alloys from oxidation and decarburization during heat treatment in muffle and bell furnaces, Metal Science and Heat Treatment, Vol. 45, 2003.
- (6) BENEKE F., NACKE B. ,PFEIFER H., Handbook of Thermoprocessing Technologies – Volume I: Fundamentals, Processes, Calculations, Vulkan Verlag, 2012.
- (7) CASTRO, L.F.A – Atmosferas de Fornos para Tratamentos Térmicos de Aços, Departamento de Engenharia Metalúrgica , UFMG, Outubro/85.
- (8) CASTRO, L.F.A – Notas de aula da disciplina de Termodinâmica Metalúrgica, Departamento de Engenharia Metalúrgica , UFMG, mar/19.
- (9) COSTA e SILVA, A.L.V. – Avaliação da composição de atmosferas gasosas para tratamento térmico, Consultoria, mar/19
- (10) MORITA K., SANO N., - Fundamentals of Metallurgy, 2005

9 BIBLIOGRAFIA

1. WILKSRÖM P., BLASIAK W., DU S.C - A study on oxide scale formation of low carbon steel using thermo gravimetric technique, Iron and Steel making, 2008, vol. 8.
2. TRINKS W., MAWHINNEY M.H., SHANNON R.A., REED R.J., GARVEY J.R, Industrial Furnaces – 6th edition, 2000.
3. CARVALHO J.L.R, ASSIS P.A., CAMILO R.D, FIGUEIRA R.M., CAMPOS V.F., Dados Termodinâmicos para metalurgistas, UFMG, 197.
4. HERRING D.H., LINDELL G.D., Periodic atmosphere furnace maintenance: Part two (Lessons Learned), Heat Treating Progress, nov 2009.
5. LEE V.H.J., GLESSON B., YOUNG D.J., Scaling in carbon steel in simulated reheat furnace atmosphere, Oxidation of metals, vol. 63, feb.2005.
6. PYE D. Troubleshooting generated atmospheres, Heat Treating Progress, oct. 2002.
7. HE L., PHILIPS T., BOWE D.J., PLICHT G., WEISE M.K., Understanding and optimizing nitrogen-hydrogen furnace atmospheres for annealing, Advanced materials & processes, feb. 2020.
8. OSEI R., LEKAKH S., O'MALLEY R., Scale formation on 430 stainless steel in a simulated slab combustion reheat furnace atmosphere, Proceeding of the Iron & Steel Technology Conference – AISTech 2020.