

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
METALÚRGICA E DE MINAS

**Dissertação de Mestrado**  
**Metalurgia Física**

**“ESTUDO DA OXIDAÇÃO A QUENTE**  
**NO AÇO INOXIDÁVEL**  
**FERRÍTICO ABNT 430”**

Autor: Geovane Martins Castro

Orientador: Prof. Dr. Dagoberto Brandão Santos

Co-orientadores: Prof. Dr. Luiz Fernando Andrade de Castro

Eng. M. Sc. Edson Hugo Rossi

Belo Horizonte, abril de 2005.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas**

**Geovane Martins Castro**

**“ESTUDO DA OXIDAÇÃO A QUENTE  
NO AÇO INOXIDÁVEL  
FERRÍTICO ABNT 430”**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, da Universidade Federal de Minas Gerais.

**Área de concentração: Metalurgia Física**  
**Orientador: Prof. Dr. Dagoberto Brandão Santos**  
**Co-orientadores: Prof. Dr. Luiz Fernando Andrade de Castro**  
**Eng. M. Sc. Edson Hugo Rossi**

**Belo Horizonte - Minas Gerais**  
**Escola de Engenharia da UFMG**

**2005**

**À minha família**  
**Sandra**  
**Augusto**  
**Maria Eduarda**

**PARA REFLEXÃO**

“Os mestres podem abrir a porta, mas só você pode entrar”.

*- Provérbio chinês -*

## AGRADECIMENTOS

Desejo manifestar aqui meus agradecimentos, aos que de alguma ou outra forma contribuíram na realização deste trabalho.

Aos professores Dagoberto Brandão Santos, orientador, Luiz Fernando Andrade de Castro, co-orientador, e ao Eng. Edson Hugo Rossi, co-orientador, pelo apoio incondicional, paciência, dedicação e facilidades oferecidas durante curso e no desenvolvimento deste trabalho.

A ACESITA S.A., nas pessoas dos gerentes Sérgio Augusto Bustamante Lourenço, Charles Eduardo Alvenir, Ronaldo Claret Ribeiro da Silva, Robson Machado, Marco Antônio Nunes de Carvalho, Antoine Perroy e Carlos Eduardo Junqueira, pela aprovação do mestrado e pelo constante apoio. Aos colegas das áreas de formação e treinamento, controle ambiental, programação, metalurgia, centro de pesquisas, laboratórios, controle de processo, laminação a quente, recozimento e decapagem de bobinas, pelo acompanhamento psicológico, prestação de contas, transporte, amostragem, realização de ensaios, discussões, sugestões, orientações, soluções de problemas, entre outros, que foram fundamentais para a conclusão deste trabalho.

Aos professores do DEMET que me acompanharam durante o curso, em especial à Professora Berenice e ao Professor Vicente Buono pelo apoio, exemplo de profissionalismo e pelas valiosas discussões sobre diversos temas de Metalurgia. Aos colegas e funcionários do DEMET pelo desenvolvimento de trabalhos, ensaios no GDLS, sugestões, artigos, troca de informações e documentação.

Aos meus pais Renato e Maria Inez, e irmãos Genilson, Gleidson e Patrícia, pelo acolhimento, apoio, compreensão e discussões de temas de Matemática. À minha esposa Sandra, aos meus filhos Augusto e Maria Eduarda, que são meus ideais de vida, pela compreensão, apoio, carinho, desenho de algumas figuras e discussões de idéias.

Finalmente a Deus por ter me proporcionado esta oportunidade.

## SUMÁRIO

SUMÁRIO .....	vi
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS .....	xvi
LISTA DE NOTAÇÕES .....	xvii
RESUMO.....	xviii
ABSTRACT.....	xix
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 OBJETIVOS .....	2
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
3.1 AÇO INOXIDÁVEL .....	3
3.2 AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS .....	3
3.3 A CAMADA PASSIVA .....	7
3.4 O PROCESSO DE CORROSÃO .....	7
3.4.1 <i>Corrosão Intergranular e Sensitização</i> .....	8
3.4.2 <i>Transporte Seletivo de Massa nos Processos de Corrosão</i> .....	9
3.4.3 <i>Influência da Água como Meio Oxidante</i> .....	9
3.5 FLUXO DE PRODUÇÃO .....	11
3.6 OXIDAÇÃO A QUENTE .....	13
3.7 A CAREPA E SUA IMPORTÂNCIA .....	15
3.7.1 <i>Carepa Incrustada</i> .....	18
3.7.2 <i>Molde de Carepa</i> .....	19
3.8 CONSIDERAÇÕES DA TERMODINÂMICA METALÚRGICA.....	20
3.9 CINÉTICA DE OXIDAÇÃO .....	21
4 METODOLOGIA E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	31
4.1 MATERIAIS UTILIZADOS.....	31
4.1.1 <i>Composição Química das Corridas</i> .....	31
4.1.2 <i>Dimensões dos Produtos Laminados</i> .....	31

4.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	32
4.2.1	<i>Caracterização da Carepa no Atual Padrão de Processo</i> .....	32
4.2.2	<i>Análise Química do Pó de Carepa</i> .....	37
4.2.3	<i>Simulação da Oxidação</i> .....	37
4.2.4	<i>Simulação da Laminação</i> .....	38
5	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....	41
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DOS PRODUTOS AO LONGO DO PROCESSO PRODUTIVO .....	41
5.1.1	<i>Composição Química da Carepa da BQ de Aço 430A</i> .....	41
5.1.2	<i>Composição Química da Carepa da BQ do Aço 430E</i> .....	47
5.1.3	<i>Comparação da Composição Química da Carepa entre os Aços 430A e 430E</i> .....	49
5.1.4	<i>Composição Química do Pó da Carepa da Laminação a Quente</i> .....	54
5.1.5	<i>Densidade da Carepa</i> .....	55
5.1.6	<i>Espessura da Carepa</i> .....	57
5.1.7	<i>Evolução Qualitativa da Carepa do Aço 430A</i> .....	61
5.1.8	<i>Evolução Qualitativa da Carepa do Aço 430E</i> .....	68
5.1.9	<i>Análise das Fases Presentes na Carepa</i> .....	70
5.1.10	<i>Influência da Rugosidade dos Cilindros de Laminação no Aço 430E</i> .....	80
5.1.11	<i>Influência da Rugosidade dos Cilindros de Laminação no Aço 430A</i> .....	85
5.1.12	<i>Caracterização da Superfície das Bobinas e Esboços</i> .....	87
5.2	SIMULAÇÃO DA OXIDAÇÃO .....	95
5.2.1	<i>Relação entre Rugosidade e Espessura da Carepa</i> .....	95
5.2.2	<i>Densidade da Carepa</i> .....	98
5.2.3	<i>Cinética de Oxidação</i> .....	98
5.3	SIMULAÇÃO DA LAMINAÇÃO .....	105
6	CONCLUSÕES .....	109
6.1	CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DOS PRODUTOS AO LONGO DO PROCESSO PRODUTIVO ...	109
6.2	SIMULAÇÃO DA OXIDAÇÃO .....	112
6.3	SIMULAÇÃO DA LAMINAÇÃO .....	114
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	115
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	116
	APÊNDICE - GLOSSÁRIO .....	119

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Aços inoxidáveis ferríticos, CARVALHO (2000).....	5
Figura 3.2: Diagrama Fe-Cr, LACOMBE (2000), com destaque para o domínio dos aços inoxidáveis ferríticos.....	5
Figura 3.3: Diagrama Kaltenhauser, LACOMBE (2000).....	6
Figura 3.4: a) Balanço dos elementos alfa-gênios (eixo “x”) e gama-gênios (eixo “y”) das corridas analisadas, de acordo com o fator de Kaltenhauser. Em vermelho o aço 430A e em azul o 430E. b) Fator de Kaltenhauser das corridas analisadas. Em vermelho o aço 430A e em azul o 430E.....	6
Figura 3.5: Precipitado produto da corrosão em uma camada superficial, SATO (1989). .....	9
Figura 3.6: Fluxo de produção do aço inoxidável, ACESITA (2004).....	11
Figura 3.7: Fluxo de produção do aço inoxidável no processo de fabricação na laminação a Quente, ACESITA (2004). ....	12
Figura 3.8: Ilustração da oxidação, IRSID (1983) e ROSSI (2003).....	14
Figura 3.9: Espessura da carepa em função da espessura da bobina, aço carbono, ROSSI (2000).....	17
Figura 3.10: Fotomicrografia correspondente a um tipo de carepa incrustada, aço ABNT 304, ROSSI (2003). ....	18
Figura 3.11: Mecanismos possíveis da formação de incrustações na laminação a quente, ROSSI (2000). ....	19
Figura 3.12: Aspecto visual do defeito molde de carepa tipo filete, ROSSI (2003). ....	20
Figura 3.13: Representação esquemática da oxidação, IRSID (1983). ....	22
Figura 3.14: Representação esquemática das leis de oxidação dos metais, CAHN (1996).....	23
Figura 3.15: Constantes parabólicas de alguns óxidos, MANTEL (2000).....	24
Figura 3.16: Constante parabólica em ligas Fe-Cr oxidadas ao ar, em função da quantidade de Cr na liga e temperatura, LACOMBE (2000) e MANTEL (2000). ....	25
Figura 3.17: Formação de óxido pela oxidação seletiva em função do teor de cromo, MANTEL (2000). ....	29

Figura 4.1: Seqüência do procedimento de caracterização da carepa no atual padrão de processo. ....	32
Figura 4.2: Amostragem na ponta inicial do esboço, após o descarte de 0,5 m, com a retirada de corpos de prova no centro da largura e nas bordas. A ponta inicial corresponde à região que inicia o processo de laminação de acabamento. ....	33
Figura 4.3: Amostragem na ponta externa da bobina, após o descarte de 5 m a 20 m, com a retirada de corpos de prova no centro da largura e nas bordas. O procedimento foi repetido também para a ponta interna. ....	33
Figura 4.4: Amostragem no meio da bobina, com a retirada de corpos de prova no centro da largura e nas bordas. ....	34
Figura 5.1: Composição química da carepa da ponta do esboço, com espessura média de 24 $\mu\text{m}$ , na posição central em relação à largura. ....	42
Figura 5.2: Composição química da carepa de BQ após a laminação a quente, com espessura média de 16 $\mu\text{m}$ , na posição central em relação ao comprimento e largura...	42
Figura 5.3: Composição química da carepa de BQ após o recozimento em caixa com atmosfera de 5% de $\text{H}_2$ e 95% de $\text{N}_2$ , espessura média de 10 $\mu\text{m}$ , na espira externa. ....	42
Figura 5.4: Idem a figura anterior, porém os dados referem-se à espira interna. ....	43
Figura 5.5: Composição química da carepa de BQ após o recozimento em caixa com atmosfera de 100% de $\text{H}_2$ , espessura média de 11 $\mu\text{m}$ , na espira externa. ....	43
Figura 5.6: Idem a figura anterior, porém os dados referem-se à espira interna. ....	43
Figura 5.7: Comparação do Fe e O nos primeiros 70 nm da carepa de BQ (interface com a atmosfera). À esquerda dados em concentração (%) e à direita intensidade média. ...	44
Figura 5.8: Evolução da relação Fe/Cr ao longo da camada de carepa. Gráficos em escala logarítmica. À esquerda é mostrada a relação Fe/Cr para o esboço e a BQ, e à direita para as bobinas na etapa de recozimento em caixa. ....	45
Figura 5.9: Composição química da carepa da ponta do esboço, com espessura média de 21 $\mu\text{m}$ , na posição central em relação à largura. ....	47
Figura 5.10: Composição química da carepa de BQ após a laminação a quente, com espessura média de 13 $\mu\text{m}$ , na posição central em relação ao comprimento e largura...	47
Figura 5.11: Evolução da relação Fe/Cr ao longo da camada de carepa, escala logarítmica. ....	48

Figura 5.12: Comparação do Fe e O nos primeiros 140 nm da carepa de BQ (interface com a atmosfera). À esquerda dados em concentração (%) e à direita intensidade média. .....	48
Figura 5.13: a) Esquerda: Comparação da intensidade do ferro nas amostras. b) Direita: Comparação da intensidade do cromo nas amostras. ....	49
Figura 5.14: a) Esquerda: Comparação da intensidade do oxigênio nas amostras. b) Direita: Comparação da intensidade do manganês nas amostras. ....	50
Figura 5.15: a) Esquerda: Comparação da intensidade do silício nas amostras. b) Direita: Comparação da intensidade do nióbio nas amostras. ....	50
Figura 5.16: Relação entre a intensidade média de cromo da carepa (contagens – ensaio GDLS) e a temperatura média do quarto central da superfície dos esboços e BQ’s nos últimos passes de laminação de desbaste e acabamento. ....	51
Figura 5.17: 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. ....	52
Figura 5.18: Intensidade máxima do Cr na carepa das bobinas de aço 430A e 430E após a laminação a quente. ....	52
Figura 5.19: Densidade da carepa dos esboços e BQ após a laminação a quente, na posição central em relação à largura. À esquerda aço 430A, e à direita 430E. ....	55
Figura 5.20: Densidade da carepa de BQ de aço 430A após o recozimento em caixa... ..	56
Figura 5.21: À esquerda, gráfico da espessura da carepa utilizando o método “óptico”. À direita, gráfico com a comparação da espessura da carepa utilizando os métodos “químico” e “óptico”. ....	57
Figura 5.22: Comparação da espessura e densidade da carepa de aço 430A. ....	58
Figura 5.23: Espessura da carepa após o recozimento em caixa, método “óptico”, aço 430A. ....	59
Figura 5.24: Espessura da carepa após o recozimento em caixa, métodos “óptico” e “químico”, aço 430A. ....	59
Figura 5.25: À esquerda, gráfico da espessura da carepa utilizando o método “óptico”. À direita, gráfico com a comparação da espessura da carepa utilizando os métodos “químico” e “óptico”. ....	60

Figura 5.26: a) Esquerda: Fotomicrografia da carepa do esboço. O metal base está localizado na parte superior da figura. b) Direita: Composição química (dados em %) das regiões analisadas. ....	61
Figura 5.27: Fotomicrografia da carepa do esboço. O metal base está localizado na parte inferior da figura, onde está evidenciada a frente de oxidação interna.....	62
Figura 5.28: a) Esquerda: Fotomicrografia da carepa do meio da BQ. O metal base está localizado na parte inferior da figura. b) Direita: Composição química das regiões analisadas. ....	62
Figura 5.29: a) Esquerda: Fotomicrografia da carepa da ponta da BQ. b) Direita: Composição química das regiões analisadas. ....	63
Figura 5.30: a) Esquerda: Fotomicrografia da carepa do centro da ponta interna da BQ após o recozimento em caixa com a utilização de 5% de H <sub>2</sub> . b) Direita: Composição química das regiões analisadas. ....	64
Figura 5.31: a) Esquerda: Fotomicrografia da carepa da borda da ponta externa da BQ após o recozimento em caixa com a utilização de 5% de H <sub>2</sub> . b) Direita: Composição química das regiões analisadas. ....	65
Figura 5.32: a) Esquerda: Fotomicrografia da carepa do centro da ponta externa da BQ após o recozimento em caixa com a utilização de 5% de H <sub>2</sub> . b) Direita: Composição química das regiões analisadas. ....	65
Figura 5.33: a) Esquerda: Fotomicrografia da carepa da borda da ponta externa da BQ após o recozimento em caixa com a utilização de 100% de H <sub>2</sub> . b) Direita: Composição química das regiões analisadas. ....	66
Figura 5.34: a) Esquerda: Fotomicrografia da carepa na região central da ponta externa da BQ após o recozimento em caixa com a utilização de 100% de H <sub>2</sub> . b) Direita: Composição química das regiões analisadas. ....	67
Figura 5.35: a) Esquerda: Fotomicrografia da carepa da borda da ponta externa da BQ após o recozimento em caixa com a utilização de 100% de H <sub>2</sub> . b) Direita: Composição química das regiões analisadas. ....	67
Figura 5.36: a) Esquerda: Fotomicrografia da carepa do centro da ponta do esboço. b) Direita: Composição química das regiões analisadas.....	68
Figura 5.37: a) Esquerda: Fotomicrografia da carepa do meio da BQ. ....	69
b) Direita: Composição química das regiões analisadas.....	69

Figura 5.38: a) Esquerda: Fotomicrografia da carepa na região central da ponta da BQ.	
b) Direita: Composição química das regiões analisadas.....	69
Figura 5.39: a) Esquerda: Fases presentes na carepa do esboço e BQ de aço 430A.	
b) Direita: Fases presentes na carepa do esboço e BQ de aço 430E.....	71
Figura 5.40: Fração das fases hematita e magnetita em amostras de esboço e BQ. Entre parênteses são indicados valores de temperatura que representam, de forma geral, as etapas de processo e regiões da bobina.....	72
Figura 5.41: Cálculo da energia livre padrão das reações de oxidação e formação das fases $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{FeO}$ , $\text{SiO}_2$ e $\text{MnO}$ na carepa. ....	73
Figura 5.42: Cálculo da energia livre padrão das reações: .....	73
• $\text{FeO}_{(s)} = \text{Fe}_{(s)} + \text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$ , .....	73
• $\text{FeO}_{(s)} + \text{Cr}_2\text{O}_{3(s)} = \text{FeCr}_2\text{O}_{4(s)}$ , .....	73
• $3\text{FeO}_{(s)} + 1/2\text{O}_2(g) = \text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$ , .....	73
• $2\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} + 1/2\text{O}_2(g) = 3\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$ , .....	73
Figura 5.43: Cálculo da energia de ligação dos óxidos. ....	75
Figura 5.44: Fases presentes na carepa da BQ de aço 430A após o recozimento.	
a) Esquerda: Utilização de 5% de $\text{H}_2$ . b) Direita: Utilização de 5% de $\text{H}_2$ .....	76
Figura 5.45: Média das frações das fases da carepa de aço 430A em cada etapa do processo de fabricação. ....	76
Figura 5.46: Cálculo da energia livre padrão das reações de redução da carepa de aço 430A durante o recozimento.....	77
a) Esquerda: .....	77
• $3\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} + \text{H}_2(g) = 2\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ , .....	77
• $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} + 3\text{H}_2(g) = 2\text{Fe}_{(s)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ , .....	77
b) Direita: .....	77
• $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} + \text{H}_2(g) = 3\text{FeO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ , .....	77
Figura 5.47: Cálculo de $\Delta G^\circ$ das reações de redução que não ocorrem na carepa. ....	78
a) Esquerda: .....	78
• $\text{FeO}_{(s)} + \text{H}_2(g) = \text{Fe}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ , .....	78
• $\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)} + 3\text{H}_2(g) = 2\text{Cr}_{(s)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ , .....	78
• $\text{FeCr}_2\text{O}_{4(s)} + \text{H}_2(g) = \text{Fe}_{(s)} + \text{Cr}_2\text{O}_{3(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ , .....	78
b) Direita: .....	78

•	$\text{SiO}_{2(s)} + \text{H}_2(g) = \text{Si}(s) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$ ,.....	78
•	$\text{MnO}(s) + \text{H}_2(g) = \text{Mn}(s) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$ . .....	78
	Figura 5.48: Cálculo de $\Delta G^\circ$ das reações de oxidação que ocorrem na carepa durante o recozimento, em função do contato entre a água e o metal base. Reações:.....	79
•	$\text{Si}(s) + \text{H}_2\text{O}(l) = \text{SiO}_{2(s)} + 2\text{H}_2(g)$ , .....	79
•	$\text{Mn}(s) + \text{H}_2\text{O}(l) = \text{MnO}(s) + \text{H}_2(g)$ , .....	79
•	$\text{Cr}(s) + \text{H}_2\text{O}(l) = \text{Cr}_2\text{O}_3(s) + 3\text{H}_2(g)$ . .....	79
	Figura 5.49: $\mu\text{Ra}$ , bobina 405026F08, conjunto de cilindros nº RM ESW 101428 e STEC 103253, na posição central em relação à largura, e nas regiões de ponta e meio da bobina com relação ao comprimento. ....	81
	Figura 5.50: $\mu\text{Ra}$ , bobina 405026F08, conjunto de cilindros nº RM ESW 101428 e STEC 103253, na borda da bobina, e nas regiões de ponta e meio com relação ao comprimento. ....	81
	Figura 5.51: Fotomicrografia da superfície da ponta externa da bobina 404521G3000B, aço 430A, região central com relação à largura.....	83
	Figura 5.52: Fotomicrografia da superfície da ponta interna da mesma bobina anterior. ....	83
	Figura 5.53: Média da microrrugosidade das bobinas laminadas imediatamente após a troca dos cilindros de trabalho na laminação de acabamento. Correspondem à primeira bobina laminada no conjunto de cilindros. À esquerda $\mu\text{Ra}$ da superfície da carepa. À direita $\mu\text{Ra}$ da superfície das bobinas após a remoção da carepa com $\text{KMnO}_4$ e $\text{NaOH}$ . ....	84
	Figura 5.54: Média da microrrugosidade das bobinas laminadas imediatamente antes da troca dos cilindros de trabalho na laminação de acabamento. Correspondem à última bobina laminada no conjunto de cilindros. À esquerda $\mu\text{Ra}$ da superfície da carepa. À direita $\mu\text{Ra}$ da superfície das bobinas após a remoção da carepa com $\text{KMnO}_4$ e $\text{NaOH}$ . ....	85
	Figura 5.55: À esquerda, evolução da microrrugosidade média da superfície da carepa do esboço, BQ Preta e da BQ após o recozimento em caixa, além da microrrugosidade dos cilindros de trabalho na laminação de desbaste e acabamento. À direita, microrrugosidade média da superfície do metal base após a remoção da carepa com $\text{KMnO}_4$ e $\text{NaOH}$ , e da BQ Branca após a decapagem. ....	86

Figura 5.56: Relação entre a espessura média da carepa obtida pelo método “químico” e a média da microrrugosidade no metal base (em $\mu\text{Ra}$ ), sendo à esquerda o aço 430E e à direita o aço 430A. ....	87
Figura 5.57: Microrrugosidade da superfície do esboço e BQ de aço 430E. O gráfico da esquerda refere-se a região da borda. O gráfico da direita refere-se ao centro com relação à largura. ....	88
Figura 5.58: Microrrugosidade da superfície do esboço e BQ de aço 430E. O gráfico da esquerda mostra a comparação da simetria da rugosidade entre as regiões da borda e centro do esboço e bobinas. O gráfico da direita mostra a comparação entre a borda e o centro do esboço e bobinas, da quantidade de picos por $\text{mm}^2$ na imagem invertida, que corresponde aos vales na imagem normal. ....	88
Figura 5.59: À esquerda, correlação entre temperatura do processo e a microrrugosidade média. À direita, correlação entre a espessura da carepa (método “químico”) e a distância total entre o pico mais alto e o vale mais profundo. ....	89
Figura 5.60: À esquerda, correlação entre a intensidade média de Cr (GDLS) da carepa e distância total entre o pico mais alto e o vale mais profundo. À direita, correlação entre a intensidade média de Cr da carepa e a quantidade de picos/ $\text{mm}^2$ na imagem invertida (corresponde aos vales/ $\text{mm}^2$ na imagem normal). ....	89
Figura 5.61: Evolução da superfície do aço 430E, região central com relação à largura. ....	90
Figura 5.62: À esquerda, microrrugosidade média do aço 430A em cada etapa do processo. À direita, distância entre o pico mais alto e o vale mais profundo na superfície do aço 430A. ....	91
Figura 5.63: À esquerda, quantidade de picos por $\text{mm}^2$ na imagem invertida, que corresponde aos vales na imagem normal, aço 430A. À direita, simetria do perfil de rugosidade no aço 430A. ....	91
Figura 5.64: Correlação entre St e % de Cr na interface carepa e metal base. ....	92
Figura 5.65: Evolução da superfície do aço 430A. ....	93
Figura 5.66: Continuação da evolução superficial do aço 430A. ....	94
Figura 5.67: Evolução da rugosidade e espessura da carepa para o aço 430A com atmosfera contendo o máximo de oxigênio obtido no experimento (9% a 14%). ....	95

Figura 5.68: Evolução da rugosidade e espessura da carepa para o aço 430A com atmosfera contendo 2% de oxigênio.....	96
Figura 5.69: Evolução da rugosidade e espessura da carepa para o aço 430E com atmosfera contendo o máximo de oxigênio obtido no experimento (9% a 14%).....	96
Figura 5.70: Evolução da rugosidade e espessura da carepa para o aço 430E com atmosfera contendo 2% de oxigênio.....	97
Figura 5.71: Variação de massa por área superficial em relação ao tempo, para as temperaturas 910°C (à esquerda) e 980°C (à direita).....	99
Figura 5.72: Variação de massa por área superficial em relação ao tempo, para as temperaturas 1050°C (à esquerda) e 1120°C (à direita).....	99
Figura 5.73: Variação de massa por área superficial em relação ao tempo, para as temperaturas 1190°C (à esquerda) e 1260°C (à direita).....	100
Figura 5.74: Constante de oxidação k para o aço 430A (à esquerda) e 430E (à direita), na condição de atmosfera com o máximo de oxigênio.....	102
Figura 5.75: Constante de oxidação k para o aço 430A (à esquerda) e 430E (à direita), na condição de atmosfera com 2% a 4% de oxigênio.....	103
Figura 5.76: Constante de oxidação $k_r$ obtida neste trabalho através da lei de Arrhenius.....	104
Figura 5.77: Intensidade média dos elementos na carepa, método GDLS, sendo à esquerda o aço 430A e a direita o 430E.....	105
Figura 5.78: Análise GDLS, aço 430E, laminado a 1100°C com resfriamento rápido. 106	
Figura 5.79: Análise GDLS, aço 430E, laminado a 1100°C com resfriamento rápido. 107	
Figura 5.80: Microrrugosidade média ( $\mu Ra$ ) das amostras de aço 430A. À esquerda, dados referentes à simulação com resfriamento rápido. À direita, resfriamento lento. 107	
Figura 5.81: Idem a figura 5.80, porém os dados referem-se ao aço 430E. ....	108

## LISTA DE TABELAS

Tabela IV.1: Composição química das corridas de aço ABNT 430.....	31
Tabela IV.2: Padrões de encharque utilizados na simulação da oxidação. ....	38
Tabela IV.3: Espessura nominal nos passes de laminação, dados em mm. ....	39
Tabela IV.4: Padrões de temperatura e resfriamento utilizados.....	39
Tabela V.1: Composição química do pó da carepa de aço ABNT 430.....	54
Tabela V.2: Valores experimentais dos parâmetros a e b da equação $Y = a + bt$ . ....	102
Tabela V.3: Valores obtidos para Q e $k^{\circ}$ . ....	104
Tabela V.4: Referências para Q e $k^{\circ}$ .....	104

## LISTA DE NOTAÇÕES

- **BF:** Bobina laminada a frio;
- **BSE:** Backscattering Electron, Detector de Elétrons Retroespalhados;
- **BQ:** Bobina laminada a quente;
- **BQ Branca:** Bobina laminada a quente e decapada;
- **BQ Preta:** Bobina laminada a quente e não decapada, que é o produto final do processo de laminação a quente;
- **Esboço:** Produto do laminador desbastador, com espessura típica de 28 mm, que é enviado ao laminador acabador;
- **GD-OES:** Glow Discharge Optical Emission Spectrometry;
- **GDLS:** Glow Discharge Lamp Spectrometer;
- **MEV:** Microscópio Eletrônico de Varredura;
- **Unidade metálica:** Menor unidade de controle na ACESITA. É composto pelo número da corrida na aciaria, número da placa no lingotamento contínuo e o número de todas as divisões (caso necessário) até a entrega ao cliente. É utilizado na identificação e rastreabilidade dos produtos.

## RESUMO

A carepa, produto da oxidação, é uma camada de óxidos que ocorre na superfície do aço inoxidável ferrítico durante o processo de fabricação a quente e através de uma reação com o meio externo.

A oxidação é uma alteração dos metais e ligas devido à sua interação com o meio ambiente. A reação de oxidação consiste na transferência de elétrons desde o elemento redutor para os níveis eletrônicos livres do elemento oxidante. Envolve ganho de oxigênio, perda de elétrons e aumento algébrico do número de oxidação.

Exceto o Nb, quando presente na carepa como partículas de carbonitretos, os demais metais avaliados (Fe, Cr, Mn e Si) no GDLS reagem com o oxigênio adsorvido. Óxidos são formados e é criado um gradiente de concentração dos metais entre a superfície para o interior do metal base. Este gradiente faz com que a difusão seja na direção da superfície. O perfil de concentração dos elementos na carepa é função do coeficiente de difusão de cada um deles no meio em questão.

O aço 430E possui maior resistência à oxidação a quente. A adição de nióbio aumenta a resistência à corrosão intergranular, e conseqüentemente reduz a intensidade das frentes de oxidação interna. Por apresentar teor mais elevado de cromo, a carepa deste aço é mais protetiva do que a carepa do 430A.

A cinética de crescimento da carepa é aproximadamente linear, para os tempos e temperaturas envolvidos na laminação a quente. Provavelmente, o comportamento tende a cinética parabólica com o aumento do tempo em valores bem acima deste trabalho.

A constante de oxidação “K” é menor para o aço 430E em comparação ao 430A até a temperatura de 1050°C. A ativação térmica é o principal fator relacionado à espessura da carepa e a microrrugosidade superficial.

## ABSTRACT

The scale, product of the oxidation, is a layer of oxides that is formed on ferritic stainless steels surface during hot processing as reaction with the environment.

The oxidation is a metals and alloys change due interaction with the environment. The oxidation reaction is the electrons transfer from the element reducer to the electronic levels free from the element oxidized.

Except the Nb, if present in the scale as a carbonitrides, others chemicals elements analyzed by GDLS react with oxygen adsorbed. During oxidation, is formed a gradient of concentration of the metals from the surface to the interior of the metal. For that gradient the diffusion occurs in the direction of the surface. The concentration of the elements in the scale is a function of the diffusion coefficient from each one.

Concerning to steels performance under oxidation, the type 430E has more oxidation resistance than the type 430A until the temperature of 1050°C. The niobium addition reduces the oxidation intensity. The oxidation constant “K” is smaller to the 430E that to the 430A. The thermal activation is the main factor associated to the thickness of the scale.

The kinetics of scale growth is almost linear, for the times and temperatures involved in the hot strip mill. Perhaps, this tends to a parabolic behavior with so much time that used in this work.

# 1 INTRODUÇÃO

O termo “*stainless*” significa “menos manchável” e a tradução “inoxidável” significa isento de óxidos ou não oxidável, o que não é sempre uma verdade. Assim, “*inoxidável*” (*stainless* em inglês, *inoxydable* em francês e *rostfrei* em alemão) é aplicado em ligas essencialmente resistentes à corrosão.

A importância dos aços inoxidáveis é inquestionável devido à sinergia entre suas diferentes propriedades e aplicações. Pode-se citar, dentre elas, uma excelente resistência à ação de muitos meios oxidantes, propriedades mecânicas que permitem seu uso em um grande número de projetos e uma aparência superficial que o faz adequado em aplicações onde a estética é importante.

O contexto atual é de aumento no volume de produção de aços inoxidáveis ferríticos, em função do crescimento do mercado, do desenvolvimento de novas aplicações e da substituição progressiva dos aços inoxidáveis austeníticos, os quais possuem alto custo de fabricação, devido ao preço do níquel. Nos ferríticos destaca-se o aço ABNT 430, que corresponde aos aços 430A e 430E, conforme normalização interna na ACESITA.

A reação de oxidação resulta, de fato, na transferência de elétrons do elemento redutor para os níveis eletrônicos livres do elemento oxidante, gerando ganho de oxigênio, perda de elétrons e aumento algébrico do número de oxidação. Pode-se ver claramente que os metais, devido ao deslocamento de elétrons, são particularmente apropriados para formar óxidos e é assim que são encontrados na natureza na maioria dos casos.

Em temperaturas elevadas a oxidação dos aços inoxidáveis se dá através de mecanismos difusionais nas sucessivas camadas de óxidos formados nas superfícies dos mesmos. O conhecimento destes mecanismos auxilia no estudo da cinética de oxidação dos aços.

As informações sobre oxidação a quente em aços inoxidáveis ferríticos encontram-se pouco difundidas e dispersas. Este trabalho pretende minimizar essa deficiência e fornecer informações que possam ser aplicadas no processo de fabricação da ACESITA.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi estudar o fenômeno de oxidação a quente, a partir de resultados atuais, com os seguintes fins:

- Gerar informações sobre a evolução da carepa e rugosidade superficial do esboço até a bobina decapada, para serem utilizadas no projeto interno da ACESITA de oxidação e decapagem. Este projeto tem como objetivo obter uma carepa de mais fácil remoção na decapagem e aumentar a produtividade desta etapa do processo de fabricação, com garantia do brilho e da qualidade superficial da bobina laminada a frio.
- Gerar informações sobre rugosidade superficial do esboço e da bobina laminada a quente, relacionando com o fenômeno de oxidação, para serem utilizadas no projeto interno da ACESITA de atualização do critério de troca de cilindros de trabalho no laminador desbastador.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Aço Inoxidável

*Aço inoxidável* constitui uma família de ligas metálicas de ferro contendo no mínimo 11% de cromo, que é o elemento químico que garante ao material uma elevada resistência à corrosão devido à facilidade que apresenta de oxidar-se em diferentes meios, MANTEL (2000). É bom lembrar que a oxidação é um processo no qual o constituinte eletronegativo aumenta no composto. Na oxidação, os elétrons são removidos dos produtos oxidados. 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).

Os elementos de liga possuem a habilidade para estabilizar ou promover fases, sendo que o Cr, Si, Mo e Nb são os estabilizadores da ferrita, e Ni, C, N, Mn e Cu os estabilizadores da austenita. Assim, dependendo da composição química e microestrutura, os aços inoxidáveis podem ser classificados em diferentes “famílias”, dentre as quais se pode mencionar os ferríticos, austeníticos, martensíticos e duplex.

A escolha do tipo de aço deverá sempre ser feita levando em consideração as necessidades do projeto, visando sempre uma alternativa mais econômica que preencha os requisitos necessários referentes, por exemplo, a sua resistência à corrosão e suas propriedades mecânicas.

#### 3.2 Aços Inoxidáveis Ferríticos

Os aços inoxidáveis ferríticos são ligas de ferro e cromo, com teor de cromo de 11% a 27%, e baixo conteúdo de carbono e nitrogênio, LACOMBE (2000). Geralmente possui teor de carbono menor que 0,08% e cromo entre 13% e 18%, podendo ter pequenas adições de nióbio, titânio, níquel e molibdênio, SILVA (2000).

Não são endurecíveis por têmpera, pela ausência ou pouca formação de martensita no resfriamento. O pequeno endurecimento não compensa a fragilidade causada pela martensita, sendo necessário o processo de recozimento para garantir a estrutura ferrítica, SILVA (2000). Devido à ausência ou pouca adição de níquel, estes aços apresentam competitividade de custo frente aos austeníticos. 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, diferente da estrutura cúbica de faces centradas (CFC) que é planar, isto é, existem muitos sistemas de deslizamento atuando simultaneamente, o que impede um acúmulo de deslocamentos num determinado plano, evitando com isso concentração de tensões. Também são mais resistentes à fadiga térmica devido a seu baixo coeficiente de expansão, GIOSA (2003). Uma limitação dos aços ferríticos acontece nas aplicações criogênicas, devido à existência de transição dúctil-frágil, LACOMBE (2000).

Na condição de estabilizado pela adição de nióbio, titânio ou pela associação dos dois elementos, não há formação de martensita e as propriedades de resistência à corrosão, soldabilidade e formabilidade são melhoradas, ACESITA (2004). Um aço está estabilizado quando todo o carbono e o nitrogênio encontram-se na forma de carbonitreto de nióbio ou titânio, SILVA (2000).

Na ACESITA, conforme normalização interna, o aço 430E corresponde ao aço ABNT 430 estabilizado, cuja estrutura é completamente ferrítica. Já o 430A, que corresponde ao aço ABNT 430 comum, sofre a transformação parcial em austenita em altas temperaturas, gerando uma estrutura bifásica constituída de ferrita e martensita à temperatura ambiente após a laminação a quente.

Na figura 3.1 são mostrados os tipos de aços inoxidáveis ferríticos e as principais aplicações.

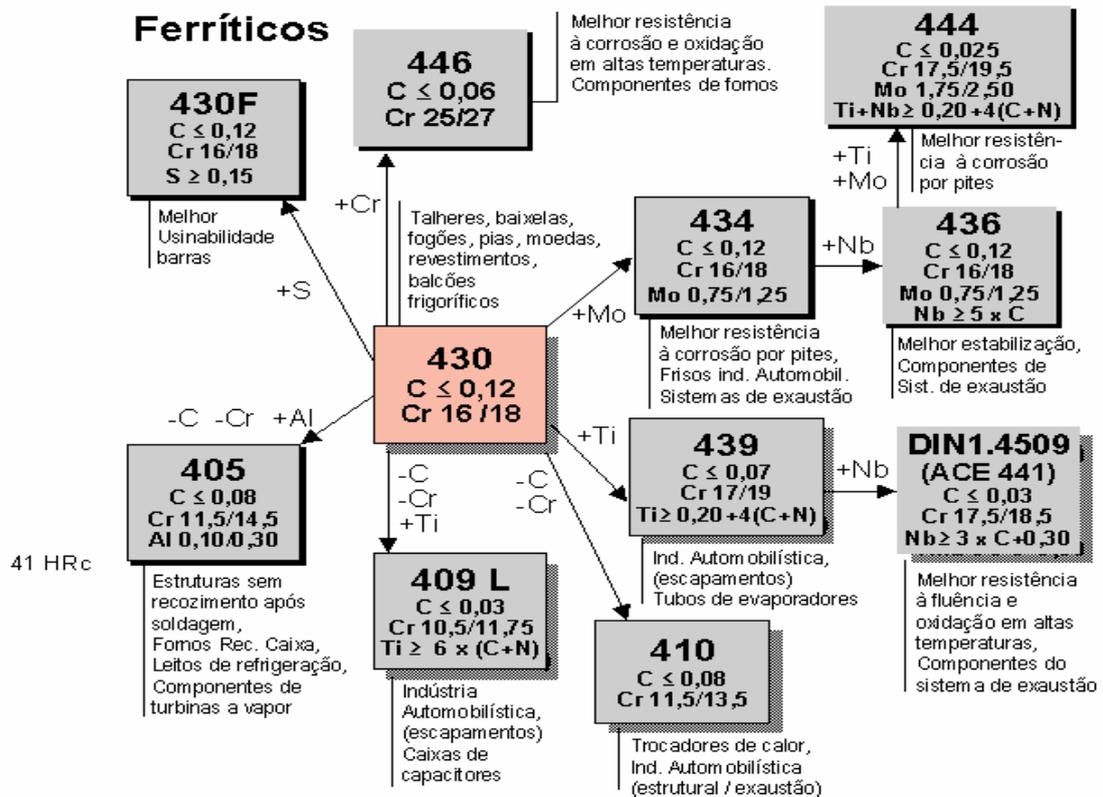


Figura 3.1: Aços inoxidáveis ferríticos, CARVALHO (2000).

No da figura 3.2, está destacado em vermelho o domínio dos aços inoxidáveis ferríticos.

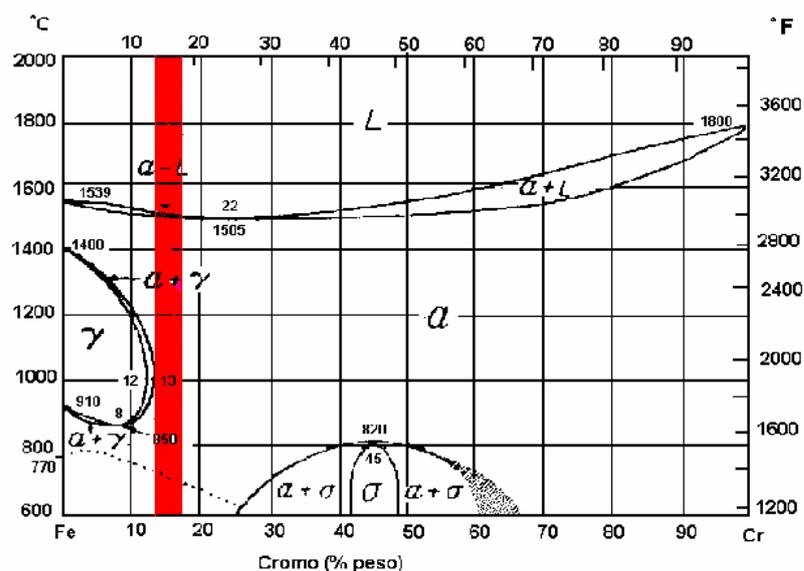


Figura 3.2: Diagrama Fe-Cr, LACOMBE (2000), com destaque para o domínio dos aços inoxidáveis ferríticos.

O diagrama de Kaltenhauser, conforme a figura 3.3, tem a finalidade de quantificar a martensita possível de ser formada em aços ferríticos no resfriamento. Trata-se de um balanço entre os elementos alfa-gênios e gama-gênios, LACOMBE (2000). O fator de Kaltenhauser acima de 13 garante uma estrutura completamente ferrítica, FARIA (2000).

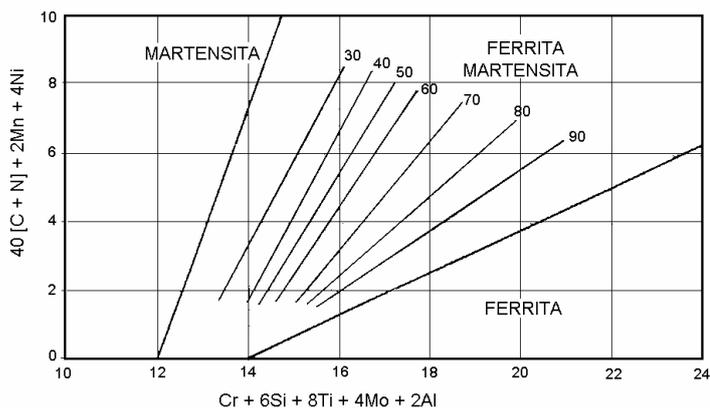


Figura 3.3: Diagrama Kaltenhauser, LACOMBE (2000).

A figura 3.4 mostra a diferença entre os dois tipos de aços ABNT 430 pesquisados, com base na composição química típica.

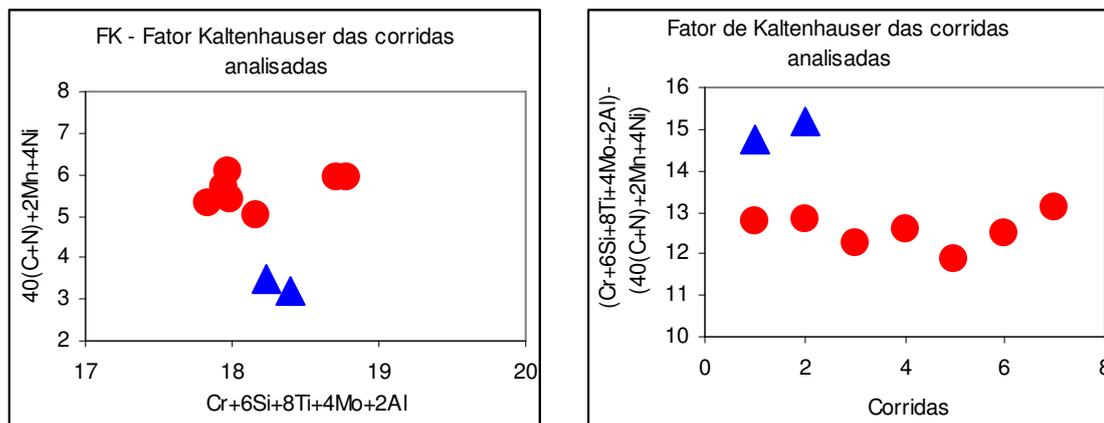


Figura 3.4: a) Balanço dos elementos alfa-gênios (eixo “x”) e gama-gênios (eixo “y”) de acordo com o fator de Kaltenhauser. Em vermelho o aço 430A e em azul o 430E. b) Fator de Kaltenhauser das corridas analisadas. Em vermelho o aço 430A e em azul o 430E.

### 3.3 A Camada Passiva

O segredo da elevada resistência dos aços inoxidáveis em diferentes meios agressivos está na facilidade que apresentam em formar 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, GIOSA (2003).

A camada passiva apresenta como característica fundamental sua forte aderência ao metal, prevenindo desta forma o contato direto do metal com o meio agressivo. Além disso, se a camada passiva é localmente danificada, por exemplo, devido a um arranhão, ela pode se auto-regenerar 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, BAROUX (2000).

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 deste filme retarda a transferência de íons, transformando a velocidade do processo corrosivo, que é termodinamicamente inevitável, em valor praticamente desprezível, CARBÓ (2000).

O filme passivo (aproximadamente 30 Å) 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. A externa é rica em ferro e próxima a um hidróxido, MANTEL (2000).

### 3.4 O Processo de 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. O termo ferrugem aplica-se à corrosão do ferro e de suas ligas, formando-se óxidos de ferro.

O processo de corrosão metálica é uma combinação entre uma oxidação anódica (tal como a dissolução do metal) e uma redução catódica (tal 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 (reduzidor) 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, GIOSA (2003).

A seguir é apresentado um tipo de corrosão associada ao aço inoxidável e temperatura elevada.

#### **3.4.1 Corrosão Intergranular e Sensitização**

Quando certos aços inoxidáveis são aquecidos a temperaturas, entre 480°C e 800°C, ocorre uma 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 a fim de diminuir a energia livre da superfície da liga. Devido à diferença de difusibilidade 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 (vizinhança) 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 características de inoxidável. Nesse caso, se diz que o aço encontra-se “sensitizado” ou em outras palavras susceptível à corrosão intergranular em meios ácidos oxidantes, que seriam os mesmos responsáveis pela passividade.

Em geral, se o aço inoxidável encontra-se no estado sensitizado, ele pode ser regenerado por um tratamento de recozimento seguido de um resfriamento rápido para o austenítico e lento para o ferrítico. A temperatura de recozimento deverá ser suficiente para dissolver os carbonetos formados, GIOSA (2003).

### 3.4.2 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 3.5, SATO (1989).

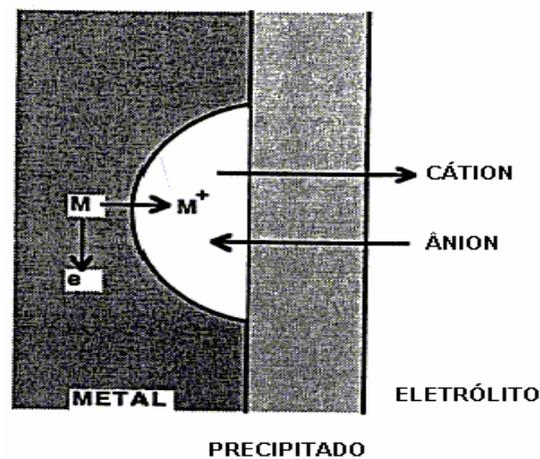


Figura 3.5: Precipitado produto da corrosão em uma camada superficial, SATO (1989).

### 3.4.3 Influência da Água como Meio Oxidante

Durante o processo de laminação a quente, o material (tira de aço inoxidável) tem contato com água e vapor d'água.

A água é proveniente dos sistemas de descarepação, dos sistemas de refrigeração de cilindros e rolos puxadores, e da zona de resfriamento após a laminação de acabamento. Atinge as duas faces, mas existe um maior contato com a superfície superior do material.

O vapor d'água é proveniente dos canais de escoamento de água e carepa que é situado sob os rolos de laminação. O vapor atinge a face inferior do material durante toda a linha de laminação a quente.

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 potencial entre o metal e a solução. Se a diferença é pequena, a reação é do tipo ácido-base com a criação de um orbital de ligação e, se a diferença é grande, a reação é do tipo oxi-redução, com transferência total de elétrons. Desta forma, dependendo da situação, a água pode se comportar como um agente oxidante ou redutor, dependendo da diferença de potencial entre e os meios oxidantes e redutores, GIOSA (2003).

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). 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.

### 3.5 Fluxo de Produção

O fluxo de produção do aço inoxidável na ACESITA é mostrado na figura 3.6.

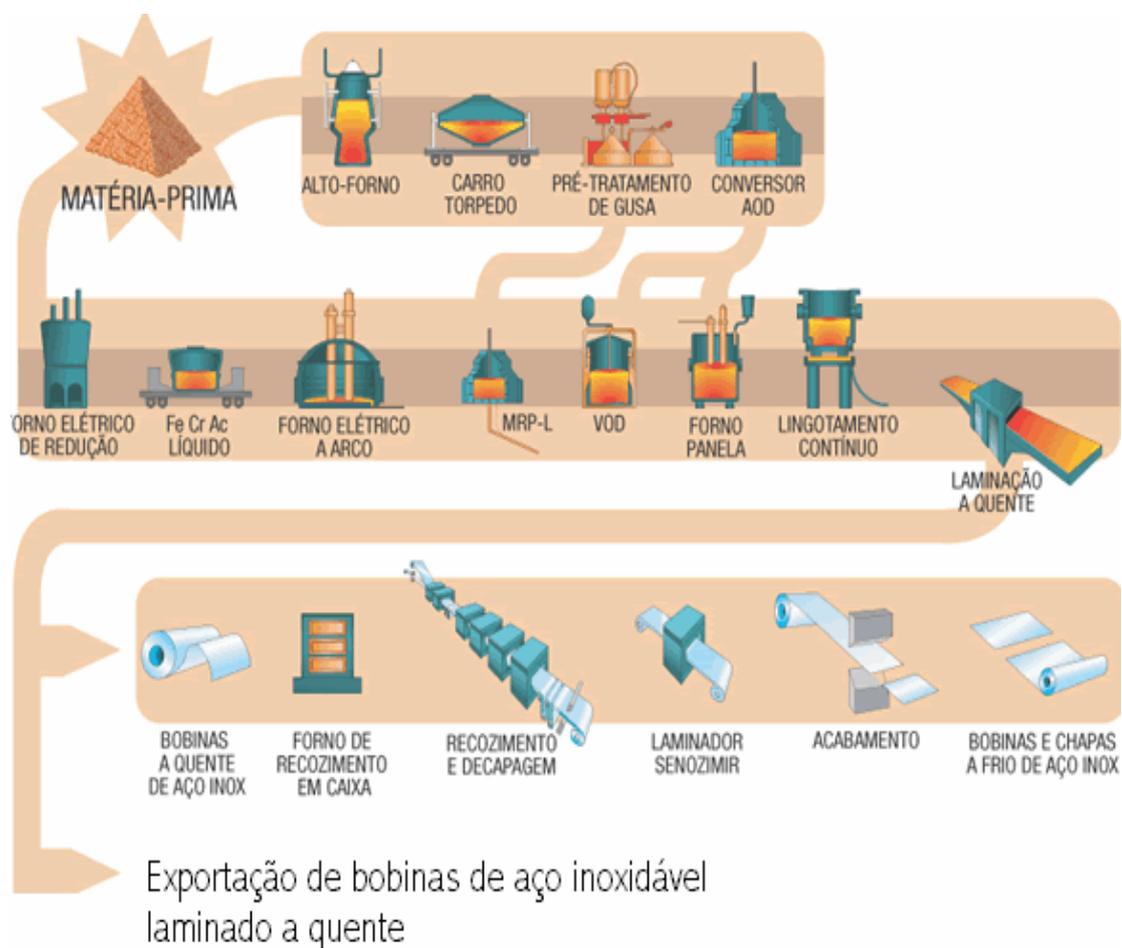


Figura 3.6: Fluxo de produção do aço inoxidável, ACESITA (2004).

Este trabalho teve o foco no processo de fabricação na Laminação a Quente, cujo produto são Bobinas a Quente de Aço Inoxidável, conforme a figura 3.7.

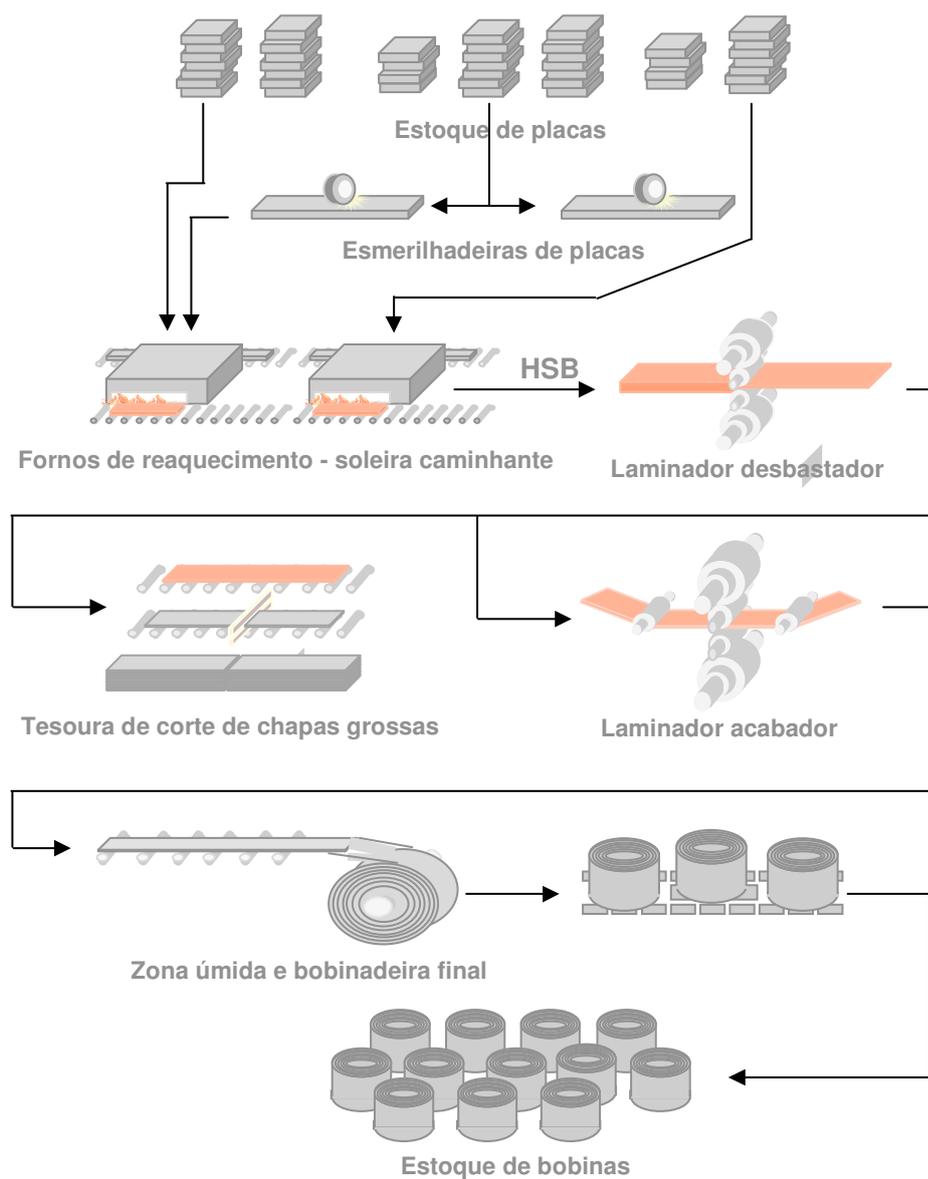


Figura 3.7: Fluxo de produção do aço inoxidável no processo de fabricação na laminação a Quente, ACESITA (2004).

De forma sucinta os principais processos na laminação a quente são:

- Fornos de reaquecimento de placas tipo soleira caminhante (Walking Beam): Possuem a função de reaquecer as placas de aço inoxidável de espessura nominal de 200 mm, da temperatura ambiente à temperatura ideal de laminação (em geral em torno de 1200°C).

- Descarepação HSB: Consiste de jatos de água a alta pressão (acima de 140 Bar) cuja função é remover a carepa gerada no processo de reaquecimento.
- Laminador desbastador (Rougher Mill): Trata-se de um laminador quádruplo reversível, tipo universal, que possui a função de reduzir a espessura nominal de 200 mm para 28 mm, em 7 ou 9 passes em geral, e realizar o controle da largura. Possui também duas baterias de descarepação, uma de cada lado do laminador.
- Laminador acabador (Steckel Mill): Trata-se de um laminador quádruplo reversível, que possui a função de dar acabamento dimensional, de forma e com qualidade superficial, às tiras de aço inoxidável. Possui dois fornos que mantêm a temperatura adequada de laminação (em torno de 1000°C). Possui também uma bateria de descarepação que pode ser utilizada nos passes ímpares.
- Zona Úmida: Trata-se de uma zona de resfriamento que utiliza jatos d'água através de vários bicos aspersores, com objetivo de reduzir a temperatura das tiras para 700°C em geral.
- Bobinadeira Final: Tem a função de bobinar a tira e assim obter o produto final.

### **3.6 Oxidação a Quente**

A oxidação é a reação mais importante de corrosão em alta temperatura. É a reação de um sólido mais um gás, gerando um outro sólido de composição distinta, IRSID (1983).

Ambientes são freqüentemente 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 neste caso é muito alta. 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).

Ao ar, numa temperatura de 1250°C, a superfície do metal oxidado não é homogênea e há volatilização do óxido com perda de cromo. Isto ocorre porque o óxido de cromo possui maior pressão de vapor que o metal. Neste caso, a oxidação penetra mais facilmente no metal numa taxa linear de crescimento, CAHN (1996). A formação de compostos de baixo ponto de fusão pode aumentar a perda de cromo na superfície e aumentar a taxa de oxidação, BÉNARD (1964).

A temperatura e atmosfera fornecem por considerações termodinâmicas, a natureza dos óxidos que podem se formar. O aspecto cinético é considerado no estudo da evolução do óxido em função do tempo de exposição. A resistência à oxidação é maior quando a afinidade do metal com o oxigênio for alta, IRSID (1983).

A figura 3.8 mostra uma ilustração da oxidação em aços carbono.

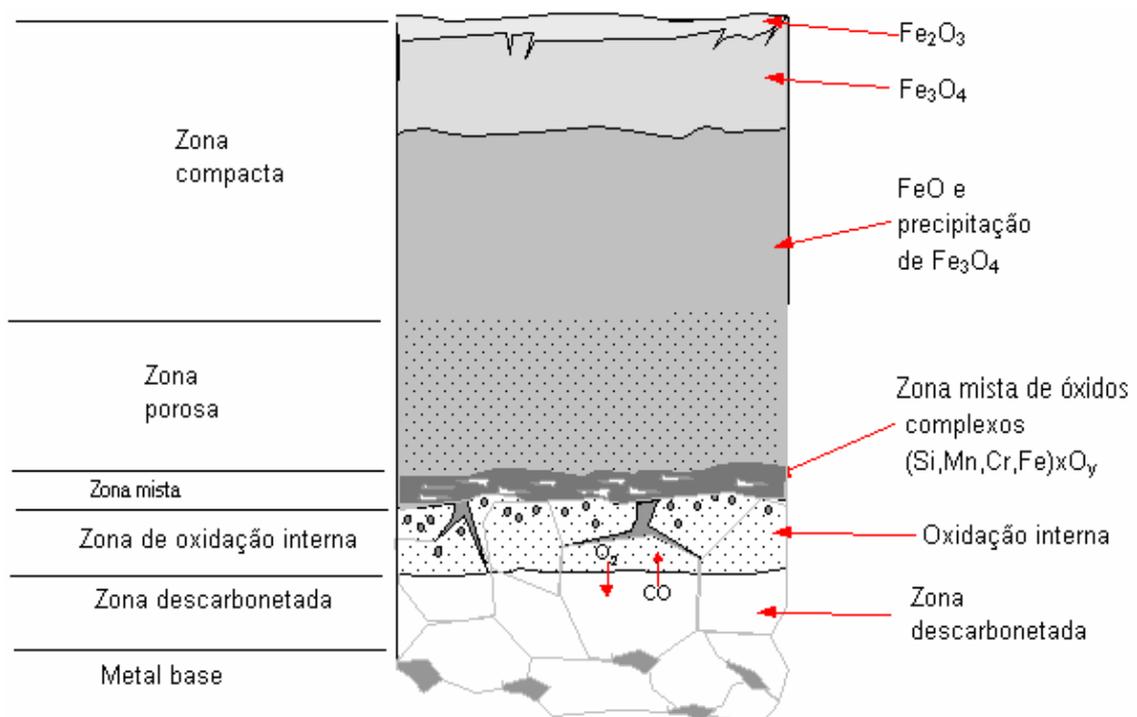


Figura 3.8: Ilustração da oxidação, IRSID (1983) e ROSSI (2003).

### 3.7 A Carepa e sua Importância

A carepa, produto da oxidação, é uma camada de óxidos que ocorre na superfície dos metais durante um processo de fabricação a quente e através de uma reação com o meio externo, BERNARD (1964).

A oxidação a quente ou formação de “carepa” em aços laminados a quente deve ser removida para aplicações de processos subseqüentes de laminação a frio. A composição e espessura do óxido formado dependem das temperaturas envolvidas no processo de laminação a quente, do tempo de exposição nestas temperaturas, da atmosfera, do tipo de aço, entre outros. Há conseqüências práticas consideráveis na sua formação. Dentre elas pode-se citar, ROSSI (2000):

- a perda ao fogo, devido à degradação sob forma de óxidos na superfície do metal,
- a necessidade de transformação dos aços requer o controle da formação da carepa,
- a alteração da camada superficial do metal, situado sob a carepa, por oxidação seletiva dos elementos contidos no aço.

A carepa formada no processo de laminação a quente constitui defeito de qualidade quando não removida durante esse processo, ou nos processos subseqüentes de decapagem. A produtividade de uma linha de decapagem de bobinas na laminação a frio é função, principalmente, da maior ou menor facilidade de remoção da carepa originada no processo de laminação a quente, ROSSI (2003).

A formação da carepa pode ser separada em quatro fases distintas, sendo, BLAZEVIC (1992):

- Primária: Carepa formada dentro do forno de reaquecimento de placas.
- Secundária: Carepa formada durante a laminação de desbaste e após a remoção da carepa primária.
- Terciária: Carepa formada durante a laminação de acabamento e após a remoção da carepa secundária.

- Quaternária ou óxido: O óxido final formado é uma combinação da carepa terciária remanescente, e uma carepa adicional que ocorre nas mesas após a laminação de acabamento e durante o resfriamento da bobina.

A carepa primária tem maior quantidade de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  do que  $\text{FeO}$ . A quantidade de cada uma destas camadas na carepa secundária muda. É visto na carepa terciária uma pequena camada de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e o restante de  $\text{FeO}$ . Falhas na descarepação da placa após o desenformamento, pela baixa potência ou longos tempos de exposição a altas temperaturas, podem gerar carepa primária impressa na superfície da bobina de cor púrpura e ou vermelha. Se a carepa secundária não for devidamente removida, pode se fragmentar em “milhares” de pequenas partículas e incrustar na superfície da bobina. Para a remoção é necessário utilizar a descarepação nos dois ou três primeiros passes de desbaste e com baixa velocidade de laminação. Nos demais passes aumenta-se a velocidade de laminação e a distância entre os bicos de descarepação e a superfície do material, o que reduz a eficiência da descarepação. A principal variação na carepa terciária é sua a quantidade em função do tempo de processo, BLAZEVIC (1992).

Os principais produtores mundiais utilizam laminador Tandem na etapa de acabamento na laminação a quente, cujo processo é mais rápido quando comparado ao laminador reversível tipo Steckel. Um maior tempo para a laminação significa maior tempo de exposição ao ambiente, o que favorece o crescimento da camada de carepa, condição indesejada para a decapagem. Assim, a espessura da carepa em uma bobina laminada no Steckel é maior que a encontrada numa bobina laminada em Tandem, BLAZEVIC (1992). Por outro lado, uma carepa mais espessa reduz o risco de exposições do metal com a superfície dos cilindros de trabalho, evitando defeitos superficiais do tipo “colamento”. O processo reversível na laminação de acabamento também evita a formação do defeito “dobra de carepa”, que é comum nos processos contínuos, ROSSI (2003).

As frentes de oxidação não são uniformes, o que gera rugosidade nas bobinas após a decapagem. A espessura da carepa tem relação direta com a rugosidade da BQ, ROSSI (2000). Controlar a formação da carepa significa reduzir também a rugosidade nas

bobinas laminadas a quente. Já a rugosidade da BQ Branca tem relação também com o jateamento de granalhas e o ataque químico durante o processo de decapagem, ACESITA (2004).

Rugosidade é um conjunto de irregularidades, ou seja, pequenas saliências e reentrâncias que caracterizam uma superfície. A rugosidade influencia na qualidade de deslizamento, resistência ao desgaste, aderência às camadas protetoras, brilho, entre outros, GONZALES (1991).

Quanto maior a concentração de cromo na camada de óxidos, mais difícil é a sua remoção no processo de decapagem. ROSSI (2003). Devido à perda de temperatura nas pontas, o aquecimento nos fornos do laminador Steckel gera um maior aporte térmico nas bobinas do que comparado ao processo no laminador Tandem. Fatores que alteram a natureza e propriedade da camada de carepa são importantes, BLAZEVIC (1992).

Quanto maior a espessura da bobina maior a temperatura no último passe de laminação no Steckel. Conseqüentemente, maior a espessura da carepa, e assim, maior a dificuldade para decapar, ROSSI (2000), conforme mostrado na figura 3.9.

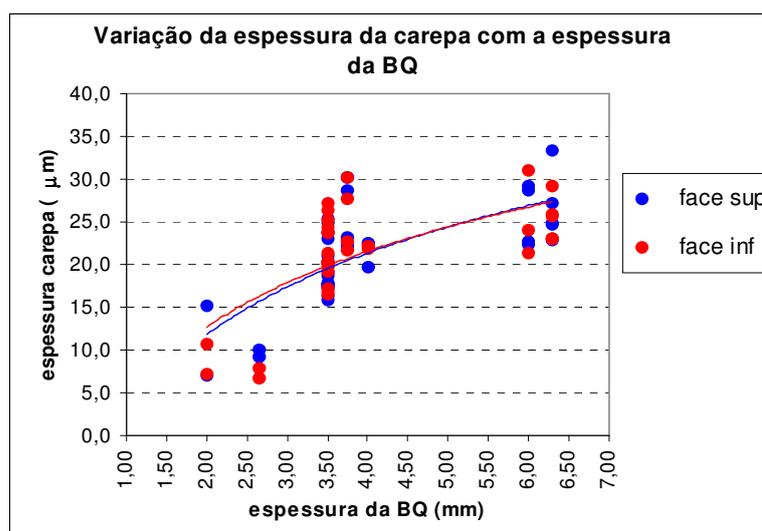


Figura 3.9: Espessura da carepa em função da espessura da bobina, aço carbono, ROSSI (2000).

A seguir, passar-se-á descrever sucintamente os defeitos de qualidade após a decapagem que são relacionados com a carepa da BQ.

### 3.7.1 Carepa Incrustada

A carepa incrustada pode ser definida como marcas superficiais nas bobinas, resultante da impressão da carepa durante a laminação. Tem frequência e localização aleatória e caracteriza-se como uma depressão com óxidos em seu interior. Às vezes a carepa aderida à tira pode ser transferida aos cilindros de laminação, principalmente de desgaste, e, assim, aderir na superfície das tiras laminadas posteriormente. Em função do grau de redução, o defeito pode se apresentar alongado no sentido de laminação. Também se pode apresentar alinhado no sentido longitudinal, caso seja originada a partir de falha em algum bico de descarepação, ACESITA (2004). Normalmente, o óxido remanescente após a decapagem é do tipo denso, resistente, rico em cromo e mais aderente, típico das camadas mais internas da carepa, ROSSI (2003). A figura 3.10 mostra um exemplo deste tipo de defeito.

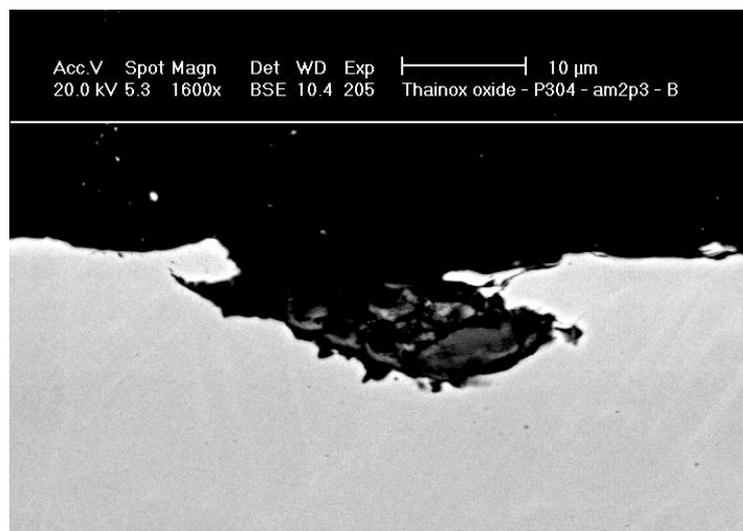


Figura 3.10: Fotomicrografia correspondente a um tipo de carepa incrustada, aço ABNT 304, ROSSI (2003).

A figura 3.11 mostra os possíveis mecanismos de formação de incrustações superficiais de carepa.

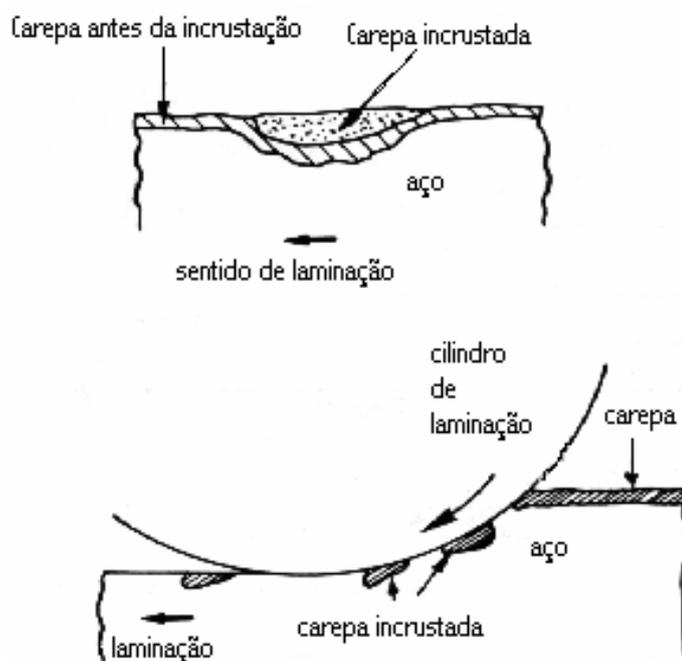


Figura 3.11: Mecanismos possíveis da formação de incrustações na laminação a quente, ROSSI (2000).

### 3.7.2 Molde de Carepa

São marcas em depressão na superfície da bobina, que se revelam após o processo de decapagem pela remoção da carepa incrustada. Apresentam com frequência aleatória, dimensões e formatos variados. Geralmente tem relação com problemas relacionado ao sincronismo de rolos e limpeza da linha de produção, que não é foco deste trabalho.

Quando os moldes de carepa estão enfileirados e bem próximos um dos outros, o defeito é denominado molde de carepa tipo filete. Possui coloração acinzentada, porém mais clara que a superfície da bobina de aço inoxidável. Geralmente é encontrado em regiões próximas à borda, ACESITA (2004). A figura 3.12 mostra este tipo de defeito.

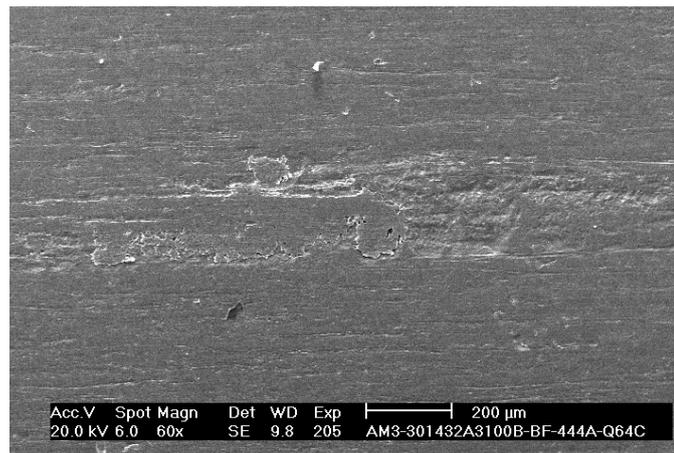


Figura 3.12: Aspecto visual do defeito molde de carepa tipo filete, ROSSI (2003).

### 3.8 Considerações da Termodinâmica Metalúrgica

Através da Termodinâmica é possível estabelecer as condições de temperatura e pressão em que uma reação de oxidação ocorre no sentido de formação do óxido, ou em quais condições esta reação está em equilíbrio. Isto significa identificar a direção das reações, o equilíbrio e os óxidos que podem ser formados.

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 (1,987 cal/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.
- Estado padrão: Ponto de referência a partir do qual se pode fazer medições. 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 estiverem puros, CASTRO (1985).

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, CASTRO (1996).

Considerando um metal puro no equilíbrio e no estado padrão, para simplificação, a formação do óxido passa a depender da pressão parcial de oxigênio e da temperatura. A formação do óxido só será possível se a pressão parcial de oxigênio na atmosfera oxidante for mais alta que a pressão parcial da dissociação do mesmo. Assim, o parâmetro fundamental é a pressão parcial de equilíbrio do oxigênio  $p(O_2)$  na qual o metal e seu óxido coexistem a uma determinada temperatura  $T$ , MANTEL (2000).

Assim:

- $xM_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow M_xO_{2(s)}$ , se  $\Delta G < 0$ .
- Considerado estado padrão  $\Rightarrow a$  (atividade Raoultiana) = 1 para o óxido e metal, e  $\Delta G = 0$ , então:
  - $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln[a_{M_xO_2} / (a_M)^x \cdot p_{O_2}] \Rightarrow \Delta G^0 = RT \ln p_{O_2d}$ ,
  - a reação será possível se  $p_{O_2} > p_{O_2d}$ , sendo  $p_{O_2d}$  a pressão parcial de dissociação do óxido e  $p_{O_2}$  a pressão parcial de oxigênio na atmosfera oxidante.

A possibilidade de formação de um óxido pode ser determinada pelo cálculo da variação de energia livre padrão do sistema, CASTRO (1996).

No diagrama de Ellingham são apresentados as afinidades de metais com oxigênio, no qual a energia livre padrão de formação do óxido é traçada contra a temperatura. Quanto mais negativa for a energia livre de formação, mais estável será o óxido, MANTEL (2000).

### 3.9 Cinética de Oxidação

A cinética de oxidação é explicada pela difusão em não metais, onde o transporte elétrico ocorre pelo movimento de íons, e a conservação de carga dita que os desvios da

estequiometria são acompanhados por grande incremento na concentração de defeitos (lacunas e intersticiais) que ajudam na difusão, SHEWMON (1989).

A concentração de defeitos normalmente é mais baixa quando a afinidade do oxigênio com o metal for mais alta. Sendo assim, os óxidos  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$  possuem alta afinidade pelo oxigênio, baixa divergência da estequiometria e são protetores, CAHN (1996).

A formação de óxido segue os processos distintos de adsorção, nucleação e crescimento da película, conforme a figura 3.13, IRSID (1983).

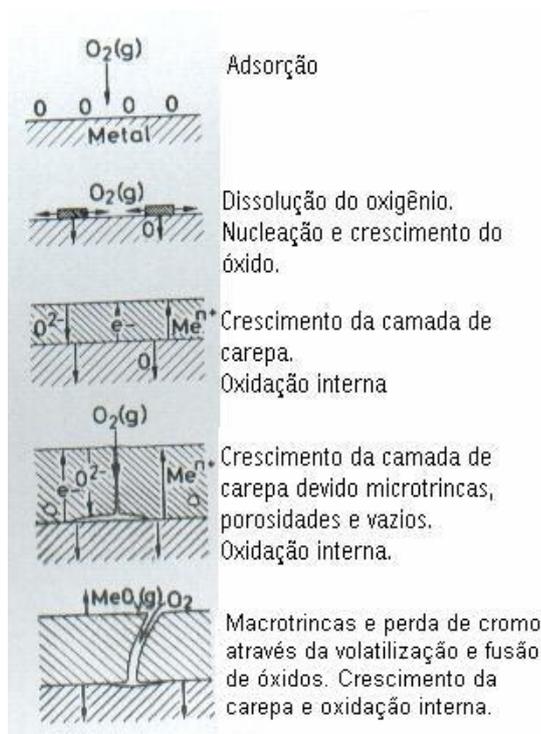


Figura 3.13: Representação esquemática da oxidação, IRSID (1983).

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. No caso do ferro, a película cresce principalmente por difusão dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  na wustita e na magnetita, e por difusão do íon oxigênio ( $\text{O}^{2-}$ ) na hematita. A difusão dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  é no sentido para fora da camada de carepa (sentido da superfície de contato metal base/carepa para a superfície de contato carepa/ar), e é mais

rápida do que a difusão do íon  $O^{2-}$ , que é no sentido contrário, em função da diferença de tamanho entre eles (raio:  $Fe^{2+}$  é 0,83 Å,  $Fe^{3+}$  é 0,67 Å,  $O^{2-}$  é 1,32Å), CAHN (1996).

Como camadas de óxido são geralmente contínuas e aderentes, elas impedem o contato do gás diretamente com o metal. Isto 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).

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. Esta equação de oxidação exprime a espessura da camada em função do tempo, podendo ser uma “lei” linear, parabólica, cúbica ou logarítmica, CAHN (1996), conforme esquematizado na figura 3.14.

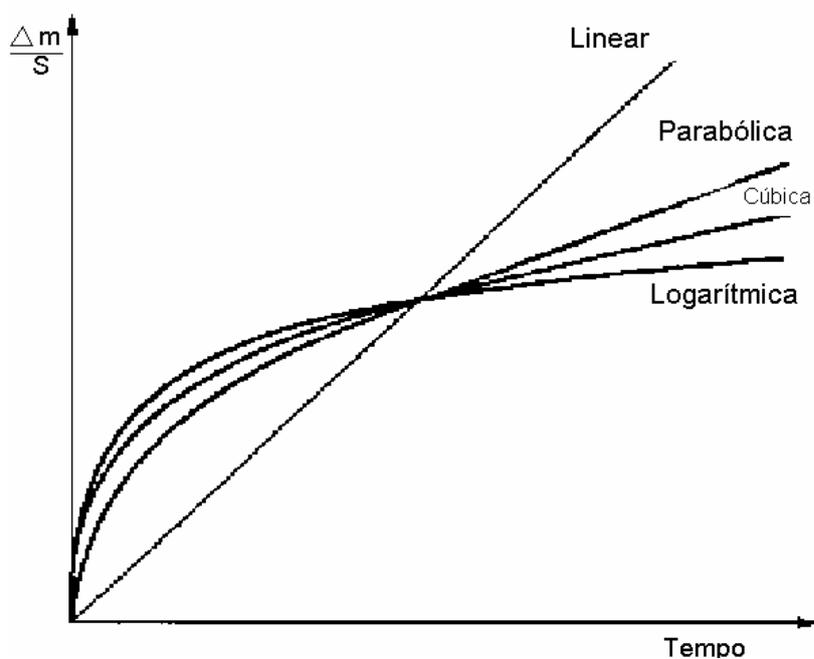


Figura 3.14: Representação esquemática das leis de oxidação dos metais, CAHN (1996).

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. Neste caso  $n$  é igual a  $\frac{1}{2}$  e é o caso mais freqüente 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 controla a velocidade inicial,
- transporte de material na forma de cátions metálicos, ânions de oxigênio e elétrons, através do óxido. Quando o óxido aumenta de espessura esta etapa controla a velocidade, CAHN (1996).

A constante parabólica  $k_p$  segue a uma lei de Arrhenius ( $k_p = k^{\circ} \cdot e^{-Q/RT}$ ) e permite uma comparação simples e rápida da taxa de oxidação para diferentes óxidos, conforme a figura 3.15. Quanto mais baixo o valor de  $k_p$  mais protetivo é o óxido.  $K^{\circ}$  é uma constante de oxidação que depende de cada material, MANTEL (2000).

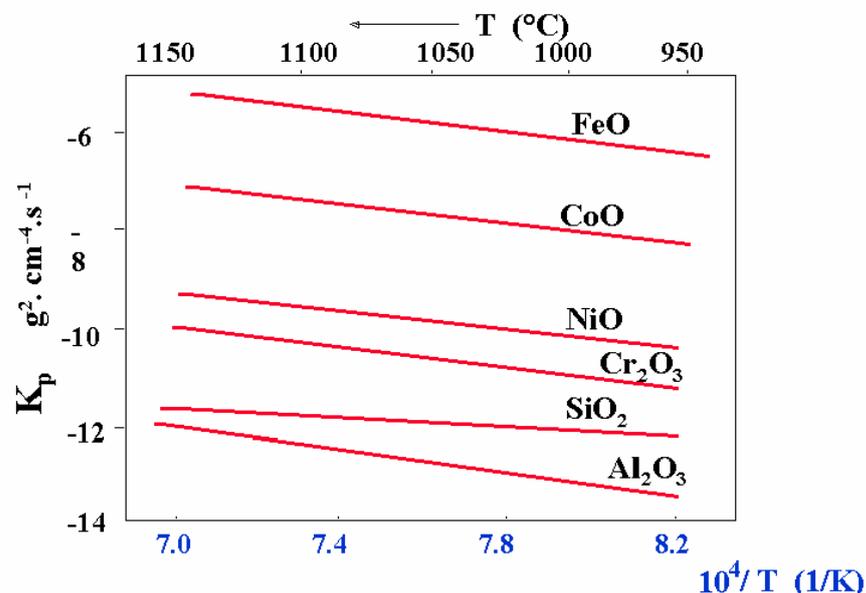


Figura 3.15: Constantes parabólicas de alguns óxidos, MANTEL (2000).

De 700°C a 1250°C, a energia de ativação ( $Q$ ) de 40500 cal/mol traduz indiferentemente o processo de crescimento de qualquer uma das três camadas de óxidos de ferro da camada de carepa, PAIDASSI (1955).

A figura 3.16 mostra a variação da constante de oxidação ( $K_p$ , dados em  $\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$ ) em função da temperatura e conteúdo de Cr em ligas Fe-Cr oxidadas ao ar, LACOMBE (2000).

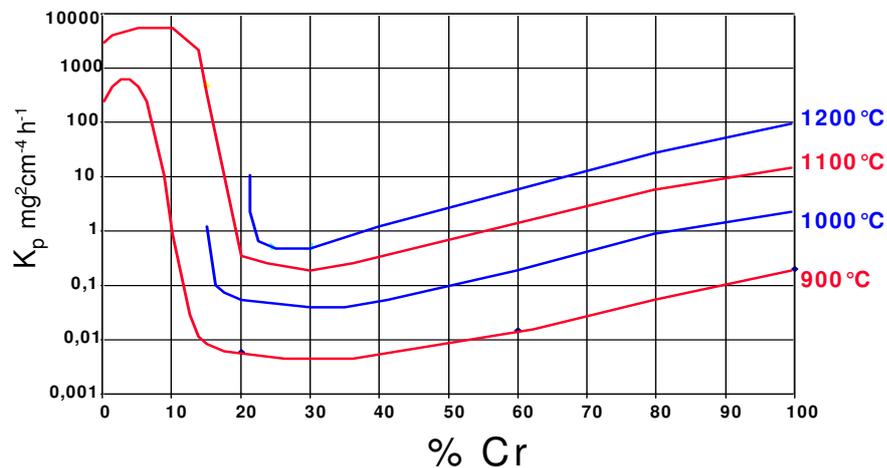


Figura 3.16: Constante parabólica em ligas Fe-Cr oxidadas ao ar, em função da quantidade de Cr na liga e temperatura, LACOMBE (2000) e MANTEL (2000).

Reações interfaciais são rápidas e obedecem as leis lineares, onde  $t$  é igual a 1 e não é formado óxido protetor. Na lei de velocidade linear o crescimento do óxido é independente da espessura do mesmo, que pode ser expresso pela equação  $dx/dt = k_1$ , onde " $x$ " é a espessura do óxido, " $t$ " o tempo e  $k_1$  a constante da velocidade linear, CAHN (1996). Geralmente, os óxidos são porosos e quebradiços, o que favorece a difusão, NACE (1991).

Na cinética cúbica,  $t$  é igual a  $1/3$ . Tanto a cúbica como logarítmica, isto é,  $\Delta m/S = k \cdot \log(a \cdot t + b)$ , tendem a formar óxidos protetores, CAHN (1996). A cinética logarítmica é observada em camadas finas de óxido a baixas temperaturas, como no caso do alumínio, ferro, cromo e cobre à temperatura ambiente, PHILIBERT (1991).

Em geral, no início da oxidação de metais é observado comportamento linear, seguido por uma lei parabólica, com crescimento de uma camada de óxido protetora. Com o aumento da espessura, a camada pode fraturar e o crescimento tende a retornar ao comportamento linear. Posteriormente, é formado óxido protetor descrito pelo

comportamento parabólico. No caso particular do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , trincas na camada podem originar rápida oxidação, principalmente quando a espessura ultrapassa  $10 \mu\text{m}$ , IRSID (1983).

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. O  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  cresce a uma taxa lenta, uma vez que a difusão do cátion através deste óxido é a controladora deste crescimento, IRSID (1983). Sempre o mecanismo mais lento será o controlador da velocidade de crescimento, SHEWMON (1989).

Pode-se correlacionar a razão entre o volume do óxido e o volume do metal, sendo:

$$R = V_{\text{ox}}/V_{\text{m}} = Wd/wD,$$

onde: “ $V_{\text{ox}}$ ” e “ $V_{\text{m}}$ ” 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 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) e “ $d$ ” a densidade do metal ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ), CAHN (1996).

A razão menor que 1 não produz óxido suficiente para cobrir o metal, e assim não possui característica protetora. O óxido é poroso, com crescimento sob tração e tendem a fraturar. Tem-se neste caso os óxidos CaO (relação 0,45) e MgO (relação 0,81), com cinética linear, CAHN (1996).

Óxidos com a razão "um pouco" maior que 1 crescem sob compressão e são geralmente densos e protetivos. Neste caso, com cinética logarítmica, tem-se os óxidos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (relação 1,275),  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  (relação 1,46) e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (relação 2,07). Com cinética parabólica tem-se os óxidos NiO (relação 1,65),  $\text{Cu}_2\text{O}$  (relação 1,64) e FeO (relação 1,76), CAHN (1996).

Razão muito maior que 1 introduz alta tensão de compressão no óxido, que pode gerar trincas e característica não protetiva. Neste caso, com cinética parabólica, tem-se os óxidos  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (relação 2,10),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (relação 2,14) e  $\text{MoO}_3$  (relação 3,3). Com cinética linear tem-se o  $\text{SiO}_2$  (relação 2,27),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (relação 2,68), CAHN (1996).

A resistividade elétrica, quando elevada, dificulta a difusão de elétrons, retardando a oxidação, como no caso do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que possui condutividade de  $10^{-7}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  a  $1000^\circ\text{C}$  e assim característica de óxido protetor. Nesta mesma temperatura, o  $\text{SiO}_2$  possui condutividade de  $10^{-6}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , o  $\text{NiO}$  de  $10^{-2}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de  $10^{-1}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  e o  $\text{FeO}$  de  $10^2\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , CAHN (1996).

O transporte catiônico será tanto mais difícil quanto menos lugares vazios existirem na rede do óxido, como é o caso do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Quanto menos porosa a camada de carepa, menor é a taxa de difusão, PHILIBERT (1991).

A difusão de ferro em  $\text{FeO}$  é relativamente alta por causa do número grande de defeitos como lacunas de ferro na Wustita, MANTEL (2000).

Quanto mais fina mais aderente é a camada de carepa. Porém, esta afirmação depende também da superfície de contato metal/carepa e da semelhança cristalográfica entre o metal e a carepa, PHILIBERT (1991).

Quanto mais plástica a camada de carepa mais difícil é sua fratura e conseqüentemente sua remoção, MANTEL (2000).

Quando o óxido apresenta elevada pressão de vapor e se sublima rapidamente, a oxidação penetra de maneira contínua, como é o caso do  $\text{MoO}_3$ , do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  acima de  $1250^\circ\text{C}$ , CAHN (1996), e do  $\text{CrO}$ ,  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Cr}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Cr}_3\text{O}_4$  e  $\text{CrO}_2(\text{OH})$  em torno de  $1200^\circ\text{C}$ , MANTEL (2000).

Em geral filmes finos (até  $0,04\ \mu\text{m}$ ) são amorfos e filmes espessos (acima de  $0,05\ \mu\text{m}$ ) são cristalinos. O óxido é um policristal, tem contorno de grão, e assim a presença de impurezas no contorno pode inibir o crescimento do grão, CAHN (1996).

As concentrações de defeitos iônicos podem ser influenciadas pela presença de íons estranhos na rede (efeito de dopagem), SHEWMON (1989).

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 tem-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, reduzindo a taxa de oxidação, SHEWMON (1989).

Os óxidos tipo "n" são semicondutores com metal em excesso, onde 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).

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  $\text{NiO}$ . São óxidos cristalinos e semicondutores positivos, CAHN (1996).

Dopar significa adicionar elemento químico que forma íon de valência diferente. Como exemplo, se adicionar Ca no NaCl, será gerado uma lacuna de  $\text{Na}^+$  para cada  $\text{Ca}^{2+}$  adicionado para a manutenção da neutralidade da carga, SHEWMON (1989). Se dopar é suficiente para afetar a concentração de vazios, mas sem muita mudança no tipo de óxido, um aumento na constante de taxa de crescimento é aproximadamente proporcional à concentração de íon de impureza dissolvido, MANTEL (2000).

Quando um número igual de lacunas de cátion e ânion é formado para manter a neutralidade de carga, 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 (carepa) que forma uma dilacuna. Quando se aumenta a temperatura aumenta-se a concentração de dilacunas, SHEWMON (1989). O aumento de temperatura gera aumento na quantidade de vazios.

Conforme a figura 3.17, para baixos teores de cromo os compostos formados são semelhantes àqueles do ferro puro. Porém, devido a forte afinidade do cromo com o oxigênio, este elemento pode ser oxidado sob baixas pressões parciais de oxigênio. O óxido rico em cromo é então localizado nas camadas internas da carepa onde a atividade do oxigênio é muito baixa, IRSID (1983). Para teores de cromo mais altos é formada uma camada rica em óxidos de ferro durante as fases iniciais de oxidação, devido à abundância relativa de átomos de ferro. Estes óxidos podem diminuir significativamente a atividade do oxigênio na interface metal/óxido, embaixo da qual podem ser oxidados somente elementos que formam óxidos mais estáveis, como o cromo, por exemplo, e de forma seletiva. A formação de óxido de cromo diminui a atividade do oxigênio, e assim, reduz a oxidação do ferro, MANTEL (2000).

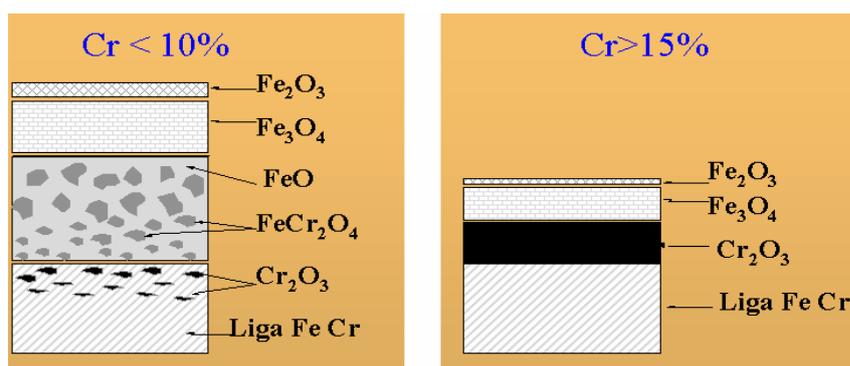


Figura 3.17: Formação de óxido pela oxidação seletiva em função do teor de cromo, MANTEL (2000).

Para aplicações de aços inoxidáveis resistentes à oxidação a quente, a adição de 1% a 2% de Al e Si torna possível a formação de camadas de óxido separadas de alumina e sílica, em temperatura maior que 900°C, aumentando a proteção, MANTEL (2000). A

adição de Al em ligas de Fe-Cr reduz fortemente a cinética de oxidação. Assim como o cromo, o alumínio oxida de uma forma seletiva e forma uma camada contínua e compacta, aumentando a resistência à oxidação. Porém, é necessário que a temperatura seja maior que 950°C. Em temperaturas mais baixas, o óxido de alumínio é formado internamente e não altera a resistência à oxidação, MANTEL (2000).

Na temperatura ambiente e no caso dos aços inoxidáveis, 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. Quanto ao níquel, acredita-se que este influencia na adesão da camada passiva, reduzindo a taxa de difusão dos cátions na película de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e retardando o avanço da transformação deste em  $\text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Os aços contendo molibdênio não são tão resistentes em meios altamente oxidantes (particularmente  $\text{HNO}_3$  fervente), mas para meios fracamente oxidantes os aços contendo este elemento são superiores. O silício ajuda no desenvolvimento de uma película rica em cromo, aumentando a resistência à corrosão. O titânio e o nióbio são elementos estabilizadores, pois impedem o empobrecimento de cromo via precipitação em forma de carbonetos, o que provocaria uma diminuição da resistência local à oxidação, GIOSA (2003).

## 4 METODOLOGIA E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O estudo do fenômeno de oxidação a quente nos aços inoxidáveis ferríticos foi realizado em amostras de aços 430A e 430E conforme a normalização interna da ACESITA. Estas amostras foram retiradas ao longo do processo produtivo e utilizadas também nas simulações de oxidação e laminação em laboratório. Técnicas de análises quantitativas, semiquantitativa e qualitativa foram utilizadas na caracterização superficial.

### 4.1 Materiais Utilizados

#### 4.1.1 Composição Química das Corridas

A composição química das corridas envolvidas neste trabalho está descrita na tabela IV.1, com destaque para a diferença no teor de nióbio entre os aços.

**Tabela IV.1: Composição química das corridas de aço ABNT 430.**

Corrida	C (%)	Mn (%)	Si (%)	Cr (%)	Ni (%)	Nb (%)	Ti (%)	Mo (%)	Al (%)	N (ppm)	Fe	Tipo de aço ACESITA
303259F	0,05	0,4	0,4	16,1	0,2	0,02	0,01	0,020	0,005	545	balanço	430A
402702E	0,05	0,4	0,4	16,1	0,3	0,02	0,01	0,043	0,002	500		
403313J	0,05	0,5	0,3	16,2	0,1	0,02	0,01	0,002	0,003	523		
404521G	0,04	0,4	0,3	16,2	0,2	0,02	0,01	0,015	0,003	501		
404911J	0,04	0,4	0,3	16,1	0,4	0,03	0,01	0,020	0,002	527		
405534I	0,05	0,4	0,2	16,3	0,2	0,01	0,01	0,007	0,003	532		
442746D	0,05	0,3	0,3	16,1	0,2	0,02	0,01	0,065	0,003	459		
405023C	0,04	0,1	0,3	16,2	0,1	0,57	0,01	0,003	0,005	301	balanço	430E (estabilizado)
405026F	0,03	0,1	0,3	16,3	0,2	0,54	0,01	0,003	0,005	282		

#### 4.1.2 Dimensões dos Produtos Laminados

As dimensões nominais dos produtos laminados (esboço e bobinas) que foram amostrados ao longo do processo produtivo são:

- Esboço: 28,0x1240 mm,
- BQ Preta, BQ pós-recozimento e BQ Branca: 4,10x1240 mm.

## 4.2 Procedimento Experimental

### 4.2.1 Caracterização da Carepa no Atual Padrão de Processo

A caracterização foi realizada de acordo com a figura 4.1 abaixo.

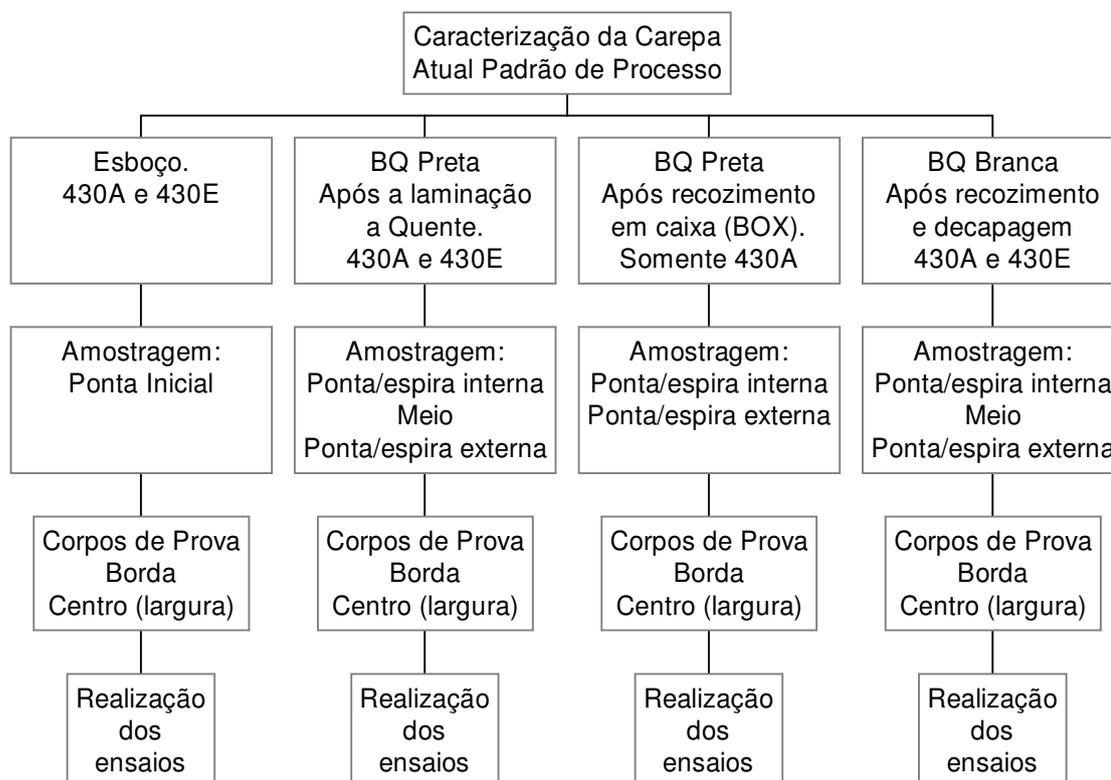


Figura 4.1: Seqüência do procedimento de caracterização da carepa no atual padrão de processo.

A posição da amostragem de ponta inicial, ponta interna, meio e ponta externa, refere-se ao comprimento dos materiais (esboços e bobinas). A amostragem nas pontas das bobinas e esboços foi realizada após o descarte das seguintes regiões:

- esboço: 0,5 m em cada ponta;
- bobina após a laminação a quente: 10 m em cada ponta;
- bobina após o recozimento em caixa: 20 m em cada ponta;
- bobina após a decapagem: 5 m em cada ponta.

As posições dos corpos de prova confeccionadas a partir das amostras correspondem à borda e centro em relação à largura.

As figuras 4.2, 4.3 e 4.4 mostram as posições de amostragem nos esboços e bobinas.

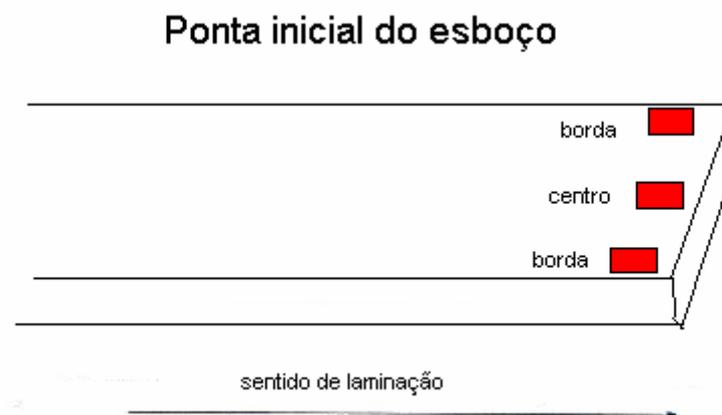


Figura 4.2: Amostragem na ponta inicial do esboço, após o descarte de 0,5 m, com a retirada de corpos de prova no centro da largura e nas bordas. A ponta inicial corresponde à região que inicia o processo de laminação de acabamento.

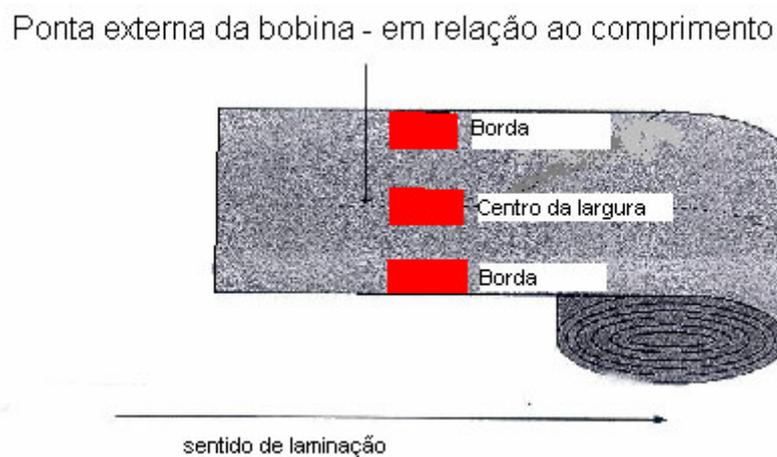


Figura 4.3: Amostragem na ponta externa da bobina, após o descarte de 5 m a 20 m, com a retirada de corpos de prova no centro da largura e nas bordas. O procedimento foi repetido também para a ponta interna.

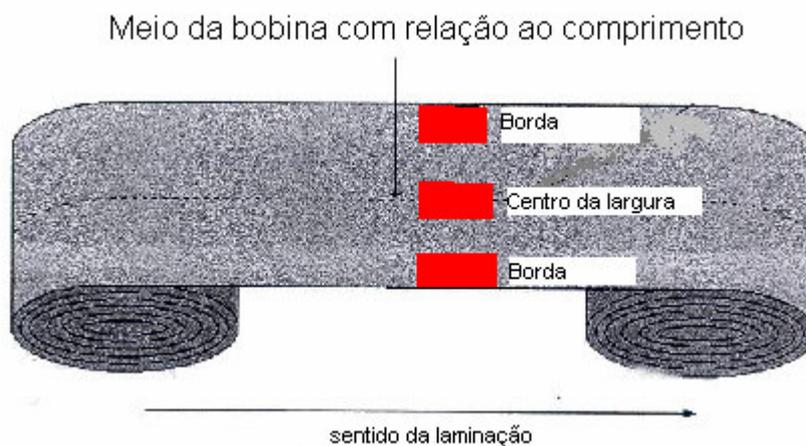


Figura 4.4: Amostragem no meio da bobina, com a retirada de corpos de prova no centro da largura e nas bordas.

Foram retiradas amostras da mesma unidade metálica ao longo de todo o processo. Unidade metálica corresponde ao número de cada bobina. É a unidade de controle para identificação e rastreabilidade.

Foram realizados os seguintes ensaios:

- avaliação da rugosidade superficial (microrrugosidade) utilizando rugosímetro portátil e o perfilômetro, antes e após a remoção da carepa,
- análise quantitativa (concentração dos elementos e espessura da carepa) e qualitativa das camadas de carepa utilizando microscopia óptica (analisador de imagens) e microscopia eletrônica de varredura (MEV/BSE),
- análise quantitativa, referente ao peso atômico, e semiquantitativa, referente à intensidade (contagens), dos elementos químicos na camada de carepa das amostras, através do GDLS,
- análise das fases presentes na carepa utilizando difração de raios x,
- determinação da perda de massa, espessura e densidade da carepa através da comparação do peso das amostras antes e após a remoção da carepa.

A carepa foi removida da superfície das amostras através de decapagem química em laboratório. Esta prática interna da ACESITA tem como objetivo remover a carepa sem atacar o metal base e consiste das seguintes fases:

- dissolução química utilizando  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{NaOH}$  a  $100^\circ\text{C}$ ,

- limpeza superficial utilizando HCl com inibidor de corrosão e ultra-som,
- clareamento superficial utilizando HNO<sub>3</sub>.

A análise de fases foi realizada no difratômetro de raios x, marca Philips, modelo X'pert PRO MPD. As fases cristalinas foram identificadas por comparação do difratograma da amostra com o banco de dados ICDD – International Center for Diffraction Data (Set 52). O ensaio foi efetuado utilizando ângulo de incidência de 5° (rasante), tubo de cobalto e monocromador para a obtenção de um feixe incidente estritamente monocromático. Considerado fator de empacotamento de 0,8 e densidade da carepa de 5,2 g/cm<sup>3</sup>, com penetração de 10 a 12 µm. O valor de 5,2 g/cm<sup>3</sup> 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 FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. A análise semiquantitativa das fases foi realizada pelo próprio software com utilização do método RIR e desconsiderado o efeito de textura na carepa devido os seguintes fatores:

- O processo de adsorção é aleatório e não há crescimento preferencial da carepa, o que difere do processo de solidificação, por exemplo.
- Não foi possível realizar a avaliação da textura da carepa utilizando o microscópio eletrônico de varredura (MEV/EBSD) porque não foram evidenciadas as bandas de Kikuchi. Provavelmente, os motivos são as irregularidades na camada como vazios e trincas, e/ou tamanho de grão muito pequeno.
- Comparação dos picos obtidos pelo difratograma e as fichas no banco de dados.

As análises quantitativas e qualitativas na camada de carepa foram realizadas nos microscópios eletrônicos de varredura da ACESITA e da UFMG conforme abaixo:

- MEV/BSE, Backscattering Electron, Detector de Elétrons Retroespalhados, equipamento Philips XL30: Análise qualitativa da camada de carepa, como porosidades, trincas, camadas, oxidação interna e composição química de pontos ao longo da mesma.
- GDLS, Glow Discharge Lamp Spectrometer, equipamento Shimadzu GDLS-9950: Realizada análise quantitativa da concentração dos elementos químicos nas camadas de carepa, partindo da superfície e atingindo o metal base, numa profundidade de até 30000 nm, utilizando a taxa de desintegração catódica de 16,5 nm/s.

O rugosímetro portátil utilizado foi o modelo Surtronic 3+ Taylor-Hobson. Os dados apresentados neste relatório correspondem à média de cinco percursos de 0,8  $\mu\text{m}$ . Com este equipamento foi avaliado a microrrugosidade num perfil, através dos indicadores Ra, Ry e Rt.

No perfilômetro Hommelwerke foi utilizada a ponta mais fina, TKU 300/60, que corresponde a uma faixa de +/- 300  $\mu\text{m}$ , ângulo de 60° e raio de 2  $\mu\text{m}$ . Coletados 8000 pontos em cada amostra, numa área de 5 x 5 mm, numa velocidade de 1 mm/s. A imagem foi tratada para retirar o erro de posicionamento (levelled) e abaulamento da amostra através de polinômio de ordem 6 (form removed). Com este equipamento foi avaliado a microrrugosidade numa superfície, através dos indicadores Sa, St, Sp, Sv e Ssk na imagem normal, e Spc na imagem invertida.

Os 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  $\mu\text{m}$ .

O indicador Ry corresponde à cota máxima medida na superfície vertical da peça entre picos e vales, sendo os dados em  $\mu\text{m}$ .

Os indicadores 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  $\mu\text{m}$ .

O indicador Spc na imagem invertida corresponde à quantidade de picos por  $\text{mm}^2$ . Estes picos identificados correspondem aos vales na imagem normal.

O indicador Ssk corresponde à simetria do perfil de rugosidade. Valores negativos corresponde a vales profundos no perfil. O valor zero indica uma distribuição simétrica.

Os indicadores Sp e Sv correspondem à altura do pico e profundidade do vale, sendo os dados em  $\mu\text{m}$ .

#### **4.2.2 Análise Química do Pó de Carepa**

A área de Controle Ambiental da ACESITA coleta amostras de água e carepa removida nos processos de descarepação da laminação a quente para o tratamento dos rejeitos e monitoramento da qualidade da água. A coleta de amostras é realizada através de recipientes colocados sob a mesa de rolos do laminador desbastador e no sistema de recirculação de água.

Com o objetivo de avaliar a composição química da camada de carepa que é removida na descarepação do laminador desbastador, doze amostras foram coletadas durante duas campanhas de laminação de aços 430A e 430E. A análise foi realizada no laboratório químico por via úmida para determinação da concentração dos elementos da carepa.

#### **4.2.3 Simulação da Oxidação**

A simulação da oxidação foi realizada com a utilização de 27 amostras de aço 430A retiradas da corrida 403313J e 27 do aço 430E da corrida 405026F, em um forno elétrico Combustol com controle da atmosfera. Inicialmente as amostras de dimensão 4,1x40x100 mm foram decapadas em laboratório, utilizando 15% de HNO<sub>3</sub> e 3% de HF. Para cada aço e padrão de temperatura foi utilizada uma amostra para ajuste do processo. Nesta amostra foi soldado um termopar que estava conectado a uma interface A/D instalada no computador. Os padrões utilizados de temperatura e tempo de encharque, além da atmosfera, estão descritos na tabela IV.2.

Tabela IV.2: Padrões de encharque utilizados na simulação da oxidação.

Temperatura (°C)	Tempo (minutos)	Tempo (minutos)	Tempo (minutos)	Excesso de oxigênio
1260	10	30	50	2% a 4%
1190	10	30	50	2% a 4%
1190	10	30	50	9% a 14% (Máximo)
1120	10	30	50	2% a 4%
1120	10	30	50	9% a 14% (Máximo)
1050	10	30	50	9% a 14% (Máximo)
980	10	30	50	9% a 14% (Máximo)
910	10	30	50	9% a 14% (Máximo)

A condição de excesso de oxigênio de 2% a 4% objetivou simular o processo de reaquecimento. Já a condição de máximo oxigênio possível no experimento, onde o valor real variou entre 9% e 14%, objetivou simular o processo de laminação (contato com o ar).

As amostras foram resfriadas imediatamente após serem retiradas do forno, até a temperatura ambiente, utilizando névoa cujo objetivo foi de preservar a carepa. A velocidade média de resfriamento obtida foi de 5,2°C/s. Após o resfriamento as amostras foram pesadas, cortadas e decapadas com  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{NaOH}$ .

O objetivo foi de identificar as variáveis utilizadas em modelos de oxidação para os aços estudados e comparar o desempenho entre os mesmos.

#### 4.2.4 Simulação da Laminação

A simulação da laminação foi realizada com a utilização de 7 amostras de aço 430A retiradas da corrida 303259F e 7 do aço 430E da corrida 405026F, nas dimensões 28x80x100 mm, que corresponde à espessura do esboço.

As amostras foram laminadas a quente em um laminador piloto duo reversível tipo FENN do Centro de Pesquisa da ACESITA até a espessura de 4,1 mm, utilizando o plano de passe nominal conforme a tabela IV.3.

Tabela IV.3: Espessura nominal nos passes de laminação, dados em mm.

Processo	1° passe	2° passe	3° passe	4° passe	5° passe	6° passe	7° passe
Simulação da laminação em laboratório	21	15,5	11,5	8,7	6,6	5,0	4,1
Plano de passes típico do laminador Steckel	20,1	14,0	10,8	7,9	6,3	5,1	4,1

Os padrões de temperatura e velocidade de resfriamento utilizados nesta simulação estão descritos na tabela IV.4.

Tabela IV.4: Padrões de temperatura e resfriamento utilizados.

Seqüência	Amostras de aço 430A		Amostras de aço 430E	
	Temperatura de laminação	Resfriamento	Temperatura de laminação	Resfriamento
1	900°C	rápido	850°C	rápido
2	900°C	lento	850°C	lento
3	1000°C	rápido	950°C	rápido
4	1000°C	lento	950°C	lento
5	1100°C	rápido	1050°C	rápido
6	1100°C	lento	1050°C	lento
7	Amostras para ajuste do processo			

Todas as amostras foram reaquecidas numa temperatura de 100°C acima da temperatura de laminação indicada na tabela IV.4. Após o desenformamento as amostras foram mantidas ao ar livre, com monitoramento, até atingirem a temperatura de laminação, sendo 28 segundos o tempo médio necessário para este resfriamento. O objetivo foi simular os padrões de temperatura de reaquecimento e laminação.

No resfriamento rápido foi utilizada ventilação forçada para preservar a carepa, sendo que 8 minutos foi o tempo médio gasto para as amostras atingirem a temperatura ambiente. No resfriamento lento objetivou-se simular a condição de resfriamento das bobinas na zona úmida e no pátio de estocagem da laminação a quente. Após o término da laminação, as amostras foram resfriadas até a temperatura de 600°C utilizando ventilação forçada, sendo 20 segundos o tempo médio necessário. Em seguida, foram enfiadas em um forno elétrico e resfriadas até a temperatura ambiente, utilizando a taxa de 0,009°C/s.

O objetivo desta simulação foi caracterizar a carepa em diferentes condições de processo, utilizando a mesma metodologia já descrita no item 4.2.1.

## **5 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS**

Inicialmente serão apresentados os resultados referentes à caracterização da carepa e evolução da rugosidade ao longo do processo produtivo. Depois serão apresentadas as informações obtidas nas simulações de oxidação e laminação.

### **5.1 Caracterização da Superfície dos Produtos ao Longo do Processo Produtivo**

Em cada técnica utilizada, com o objetivo de facilitar a visualização da evolução da carepa e da superfície, os resultados serão sempre mostrados na seqüência de produção.

#### **5.1.1 Composição Química da Carepa da BQ de Aço 430A**

Foram avaliados os óxidos de Fe, Cr, Si, Mn e Nb, no GDLS, conforme as figuras 5.1 a 5.6, iniciando pela análise da carepa no esboço. Nos gráficos de resultados, o eixo das ordenadas corresponde ao percentual da concentração dos elementos (peso atômico, normalizado a 100%) e o eixo das abscissas corresponde à profundidade da análise em nm, partindo da superfície e atingindo o metal base. Os gráficos da esquerda referem-se aos elementos Fe, Cr e O, com linhas na cor preta, vermelha e verde. Os gráficos da direita referem-se aos elementos Si, Mn e Nb, com linhas na cor azul, marrom e magenta. Esta separação do resultado em dois gráficos visa facilitar o entendimento em função da escala diferenciada.

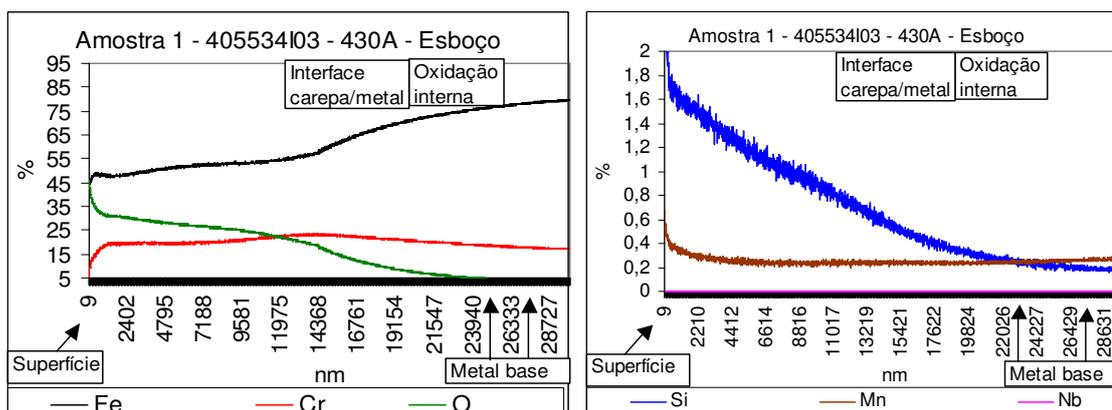


Figura 5.1: Composição química da carepa da ponta do esboço, com espessura média de 24  $\mu\text{m}$ , na posição central em relação à largura.

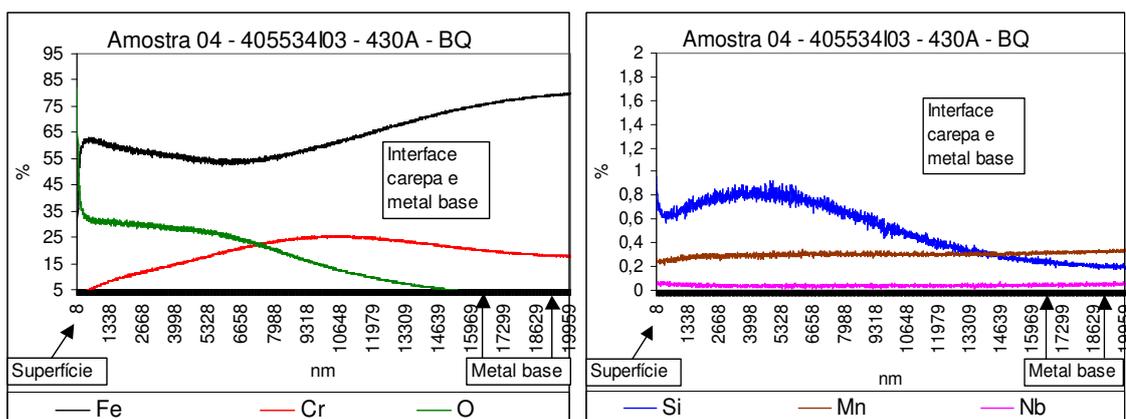


Figura 5.2: Composição química da carepa de BQ após a laminação a quente, com espessura média de 16  $\mu\text{m}$ , na posição central em relação ao comprimento e largura.

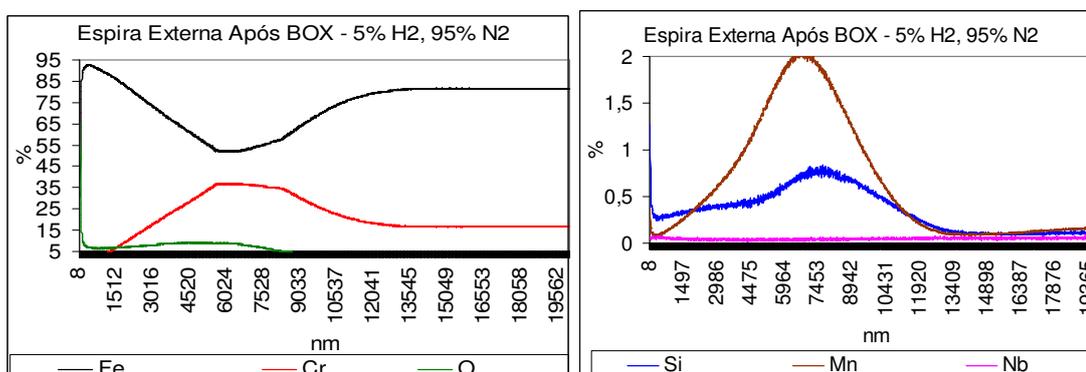


Figura 5.3: Composição química da carepa de BQ após o recozimento em caixa com atmosfera de 5% de  $\text{H}_2$  e 95% de  $\text{N}_2$ , espessura média de 10  $\mu\text{m}$ , na espira externa.

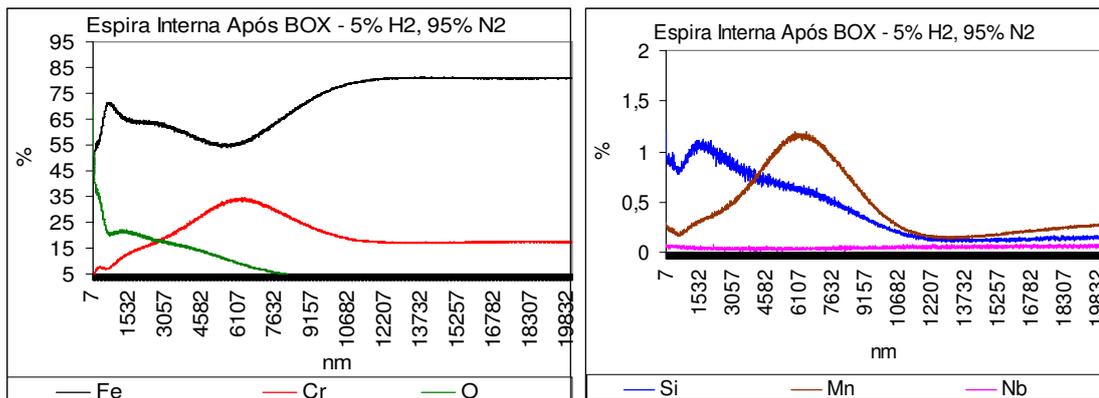


Figura 5.4: Idem a figura anterior, porém os dados referem-se à espira interna.

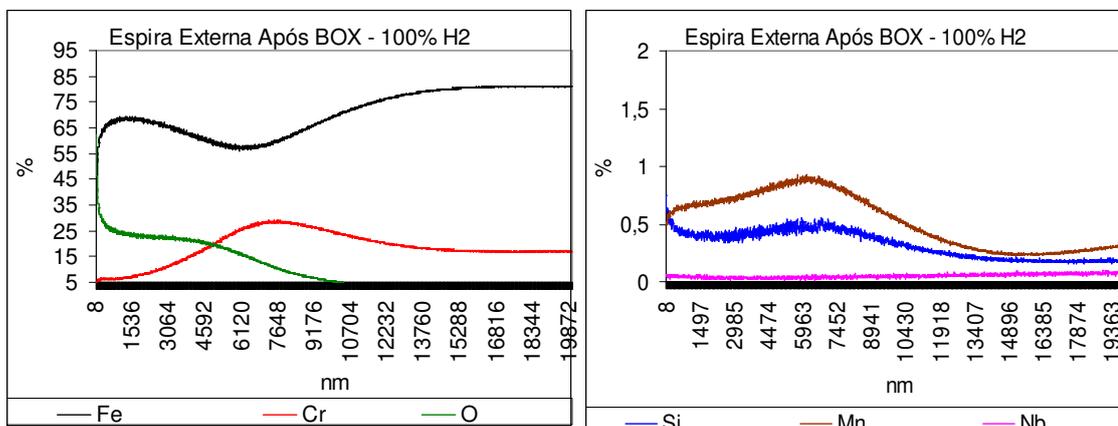


Figura 5.5: Composição química da carepa de BQ após o recozimento em caixa com atmosfera de 100% de H<sub>2</sub>, espessura média de 11 μm, na espira externa.

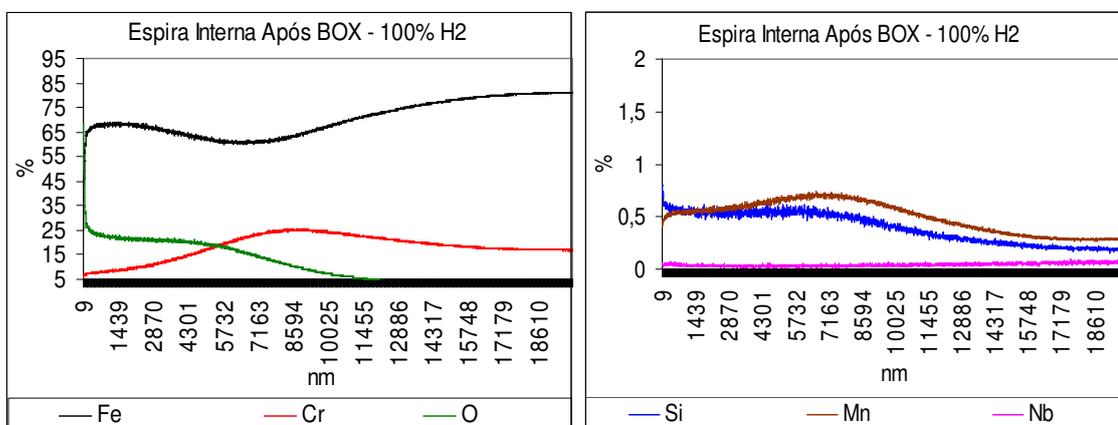


Figura 5.6: Idem a figura anterior, porém os dados referem-se à espira interna.

Exceto para o esboço, na superfície da carepa (interface carepa e atmosfera) há alta concentração de oxigênio conforme os gráficos da figura 5.7.

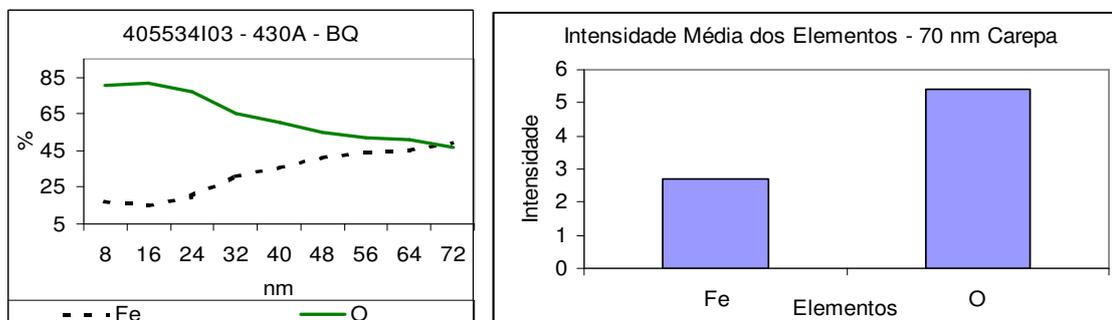


Figura 5.7: Comparação do Fe e O nos primeiros 70 nm da carepa de BQ (interface com a atmosfera). À esquerda dados em concentração (%) e à direita intensidade média.

O esboço do aço 430A não apresentou pico de oxigênio na superfície como mostrado na figura 5.7. Também apresentou perfil de concentração de cromo com menor variação conforme a figura 5.1. Provavelmente houve perda da camada mais externa da carepa durante a amostragem na laminação a quente.

A concentração de oxigênio é decrescente, partindo da superfície da carepa e atingindo valores próximos a zero no metal base. Na superfície da carepa, isto é, interface carepa e atmosfera, a maior concentração de oxigênio é devido 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 carepa reduz para valores abaixo de 40%. CAHN (1996) mostra que o óxido  $Fe_2O_3$  está localizado na camada mais externa da carepa devido à difusão do íon  $O^{2-}$  a partir da superfície.

A concentração máxima de ferro situa-se a 200 nm da superfície da carepa (próximo à interface carepa e atmosfera) para a BQ após a laminação a quente e 800 nm em geral para as bobinas após o recozimento.

A concentração do ferro reduz entre a região de pico máximo e a região de interface carepa e metal, que acompanha a redução no oxigênio e o aumento de cromo, principalmente, em função da oxidação seletiva. Abaixo da região de interface da carepa

e o metal, que corresponde à região de oxidação interna, a concentração de ferro aumenta até estabilizar no metal base. Isto gera um perfil decrescente na relação Fe/Cr entre a superfície da carepa e a região próxima à interface com o metal base, e um perfil crescente até atingir o metal base, conforme os gráficos da figura 5.8.

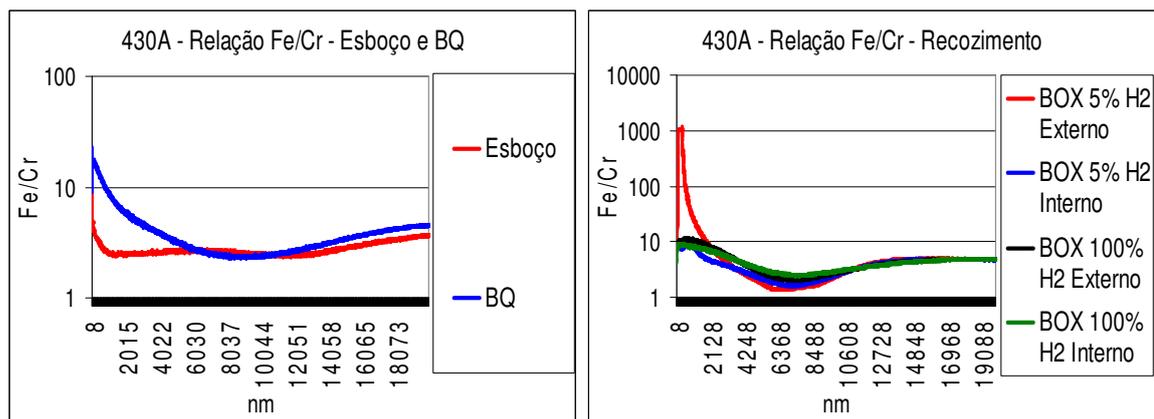


Figura 5.8: Evolução da relação Fe/Cr ao longo da camada de carepa. Gráficos em escala logarítmica. À esquerda é mostrada a relação Fe/Cr para o esboço e a BQ, e à direita para as bobinas na etapa de recozimento em caixa.

BÉNARD (1964) e IRSID (1983) mostram que a relação Fe/Cr é de até 115 na camada externa da carepa, 2 na camada interna e 7 no metal base.

Quanto ao silício, que forma óxido em baixo potencial de oxigênio, há formação de pico na região da oxidação seletiva. Destaca-se o perfil decrescente principalmente no esboço, com valor mais alto na superfície da carepa.

No aço 430A não há adição de nióbio. Como o residual é muito baixo a concentração deste elemento no metal base e na carepa é constante e próximo a zero.

O pico na concentração de cromo situa-se na região próxima a interface com o metal base, em função da oxidação seletiva, sendo mais intenso na carepa após o recozimento em caixa. ROSSI (2003) mostra que a concentração de cromo na carepa após o

recozimento em caixa é maior que na carepa da BQ após a laminação a quente, e altera a natureza do óxido dificultando a remoção na decapagem.

Não houve alteração na concentração de manganês entre a carepa e o metal base para o esboço e BQ. Porém, nas amostras de carepa retiradas após a etapa de recozimento em caixa, houve um acréscimo significativo tanto na quantidade deste elemento como a formação de pico de concentração. Este pico situa-se na região próxima a interface com o metal base em função da oxidação seletiva e necessita de maior tempo para ocorrer. O raio iônico do  $Mn^{2+}$  é maior que o  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e do  $Cr^{3+}$ . É um fator que dificulta a difusão. No recozimento a BQ é mantida em altas temperaturas por um longo tempo, sendo este muito maior que no processo de laminação a quente. SAEKI (1996) mostra que o óxido de Mn cresce em partículas granulares, de forma desigual e a taxa de oxidação decresce com o tempo no intervalo analisado de 30 s a 1800 s na temperatura de 1000°C.

Comparando-se os perfis de composição química nas amostras de carepa das bobinas após o recozimento, são destacados os seguintes pontos:

- O aumento na concentração máxima de Cr e Mn, com formação de pico na região próxima a interface da carepa com o metal base, em função da oxidação seletiva, é um dos prováveis fatores responsáveis pela maior dificuldade na remoção da carepa.
- Para as condições com 5% e 100% de  $H_2$ , as amostras retiradas das pontas externas apresentaram maior pico de concentração dos elementos Cr e Mn quando se compara com a ponta interna. Também na ponta externa a concentração média do elemento Mn é maior que na ponta interna. Isto sugere condições diferentes de remoção de carepa em cada ponta e que pode afetar a propriedade de brilho superficial.
- O aumento na concentração do ferro é devido à redução do óxido de ferro, e conseqüentemente a redução na concentração de oxigênio na carepa.

### 5.1.2 Composição Química da Carepa da BQ do Aço 430E

Utilizando os mesmos padrões do item anterior, foram avaliados os óxidos de Fe, Cr, Si, Mn e Nb, no MEV/GDLS, conforme os gráficos das figuras 5.9 a 5.12, para o aço 430E. As bobinas deste aço não são processadas no recozimento em caixa.

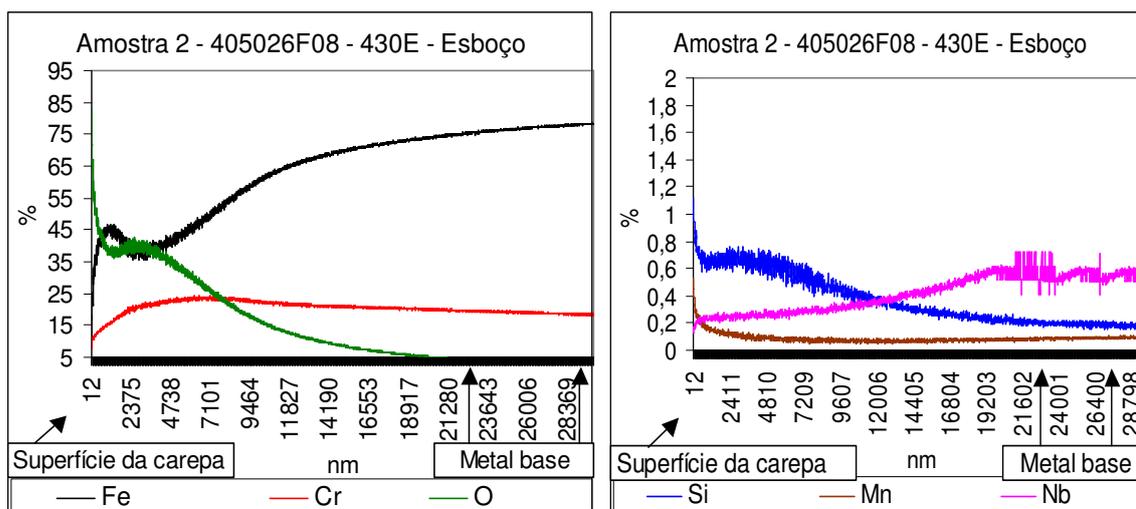


Figura 5.9: Composição química da carepa da ponta do esboço, com espessura média de 21  $\mu\text{m}$ , na posição central em relação à largura.

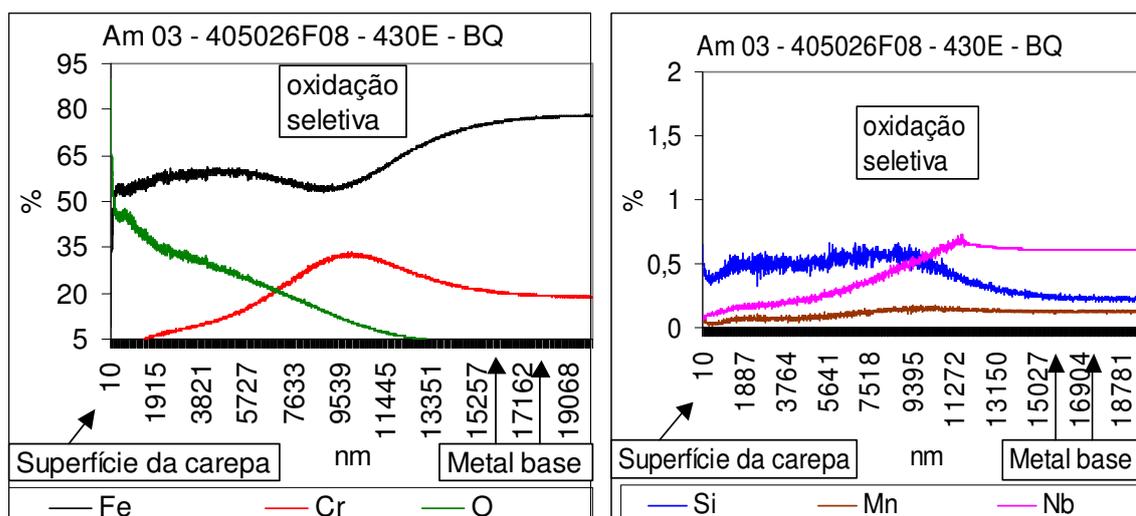


Figura 5.10: Composição química da carepa de BQ após a laminação a quente, com espessura média de 13  $\mu\text{m}$ , na posição central em relação ao comprimento e largura.

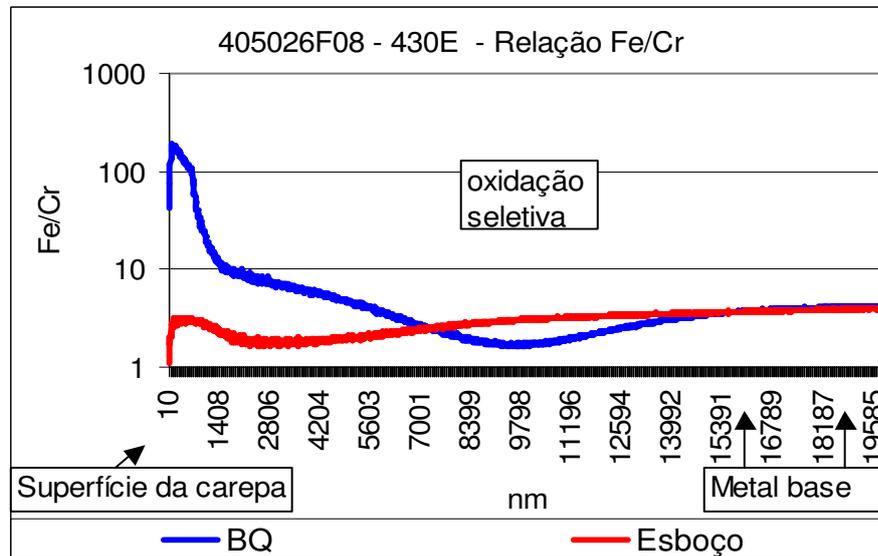


Figura 5.11: Evolução da relação Fe/Cr ao longo da camada de carepa, escala logarítmica.

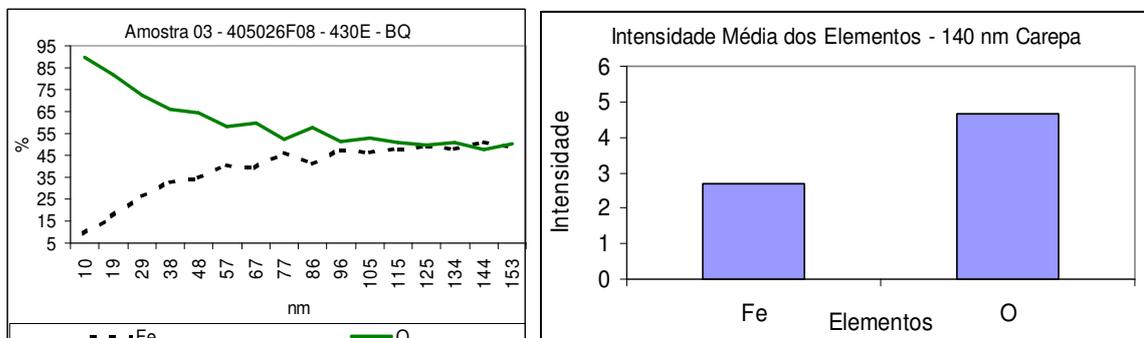


Figura 5.12: Comparação do Fe e O nos primeiros 140 nm da carepa de BQ (interface com a atmosfera). À esquerda dados em concentração (%) e à direita intensidade média.

A concentração de oxigênio é decrescente como no caso da BQ de aço 430A. A partir de 100 nm a concentração de oxigênio na carepa reduz para valores abaixo de 50%. Este perfil de oxigênio também foi evidenciado na amostra de esboço de 430E. Conclui-se que a camada mais externa da carepa do esboço de 430E foi preservada, o que provavelmente não aconteceu no esboço de 430A.

A concentração máxima de ferro no aço 430E situa-se a  $5\mu\text{m}$  da superfície da carepa (próximo à região central). A redução da concentração de ferro na carepa, até atingir a região de interface com o metal base, acompanha a redução no oxigênio e o aumento de cromo, principalmente, em função da oxidação seletiva, como no caso do aço 430A.

No caso do esboço e BQ, assim como no aço 430A, não houve alteração na concentração de manganês entre a carepa e o metal base.

O perfil na concentração do nióbio é crescente entre a superfície da carepa e a interface com o metal base, e difere de um perfil de oxidação.

### 5.1.3 Comparação da Composição Química da Carepa entre os Aços 430A e 430E

Os gráficos contidos nas figuras 5.13, 5.14 e 5.15 mostram a comparação da intensidade dos elementos em função do tempo de ensaio no GDLS, para as amostras de carepa de esboço e BQ dos dois tipos de aço.

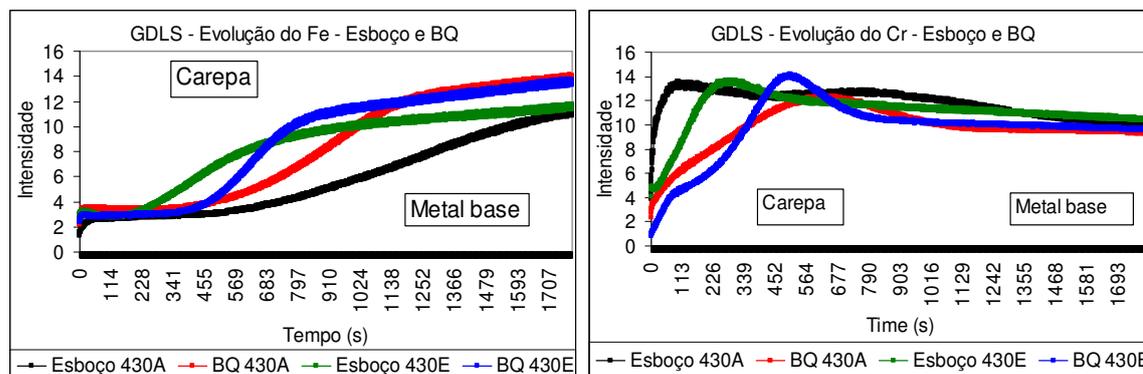


Figura 5.13: a) Esquerda: Comparação da intensidade do ferro nas amostras.

b) Direita: Comparação da intensidade do cromo nas amostras.

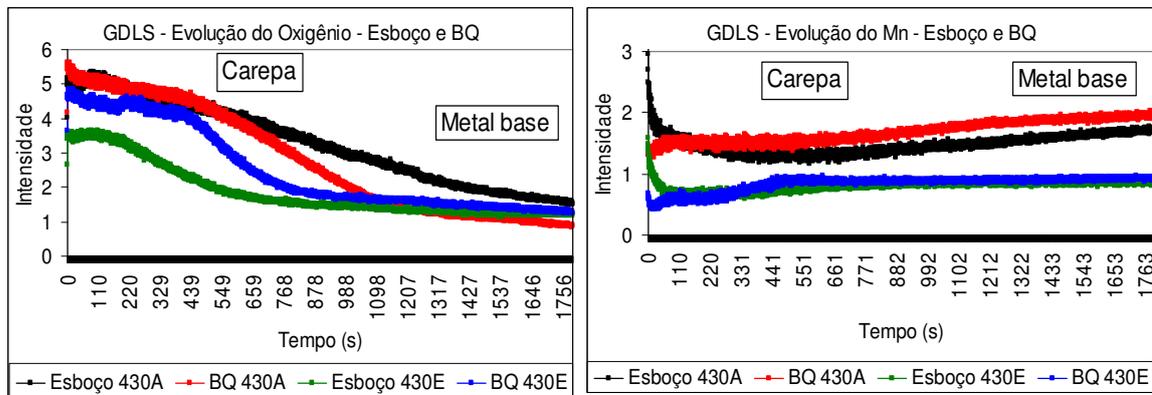


Figura 5.14: a) Esquerda: Comparação da intensidade do oxigênio nas amostras.

b) Direita: Comparação da intensidade do manganês nas amostras.

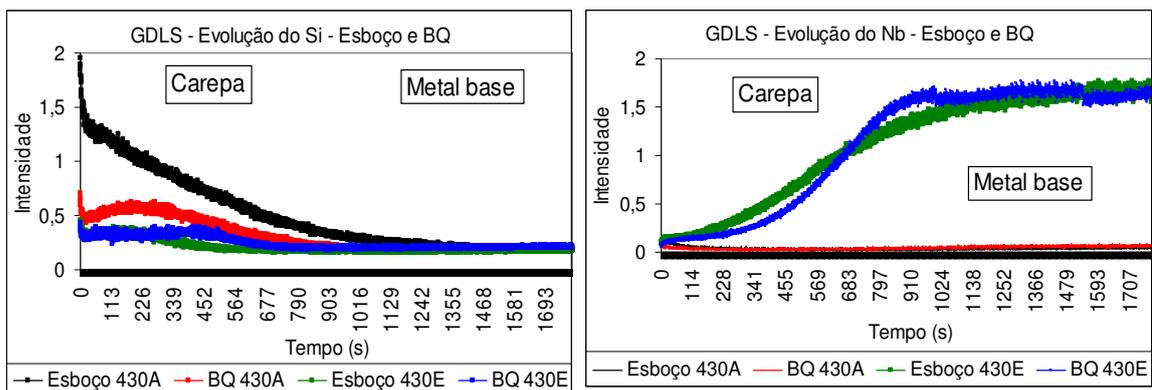


Figura 5.15: a) Esquerda: Comparação da intensidade do silício nas amostras.

b) Direita: Comparação da intensidade do nióbio nas amostras.

A temperatura de processo do aço 430A é mais alta em 150°C (em geral) do que o aço 430E. Assim, a carepa do aço 430A é mais oxidada que o aço 430E e possui maior quantidade de silício, em função da maior intensidade para estes dois elementos.

A menor intensidade de ferro no esboço de 430A é provavelmente devido à perda da camada mais externa da carepa na amostragem.

Não há alteração significativa na intensidade do manganês nos aços e produtos. Como já citado anteriormente, necessita-se maior tempo para apresentar o perfil de oxidação seletiva.

A temperatura no processo de laminação tem relação direta com a concentração de cromo na carepa. O cromo forma óxidos protetivos e que são mais difíceis de serem removidos. A relação Fe/Cr para o esboço é menor que para a BQ. O aumento na temperatura gera aumento na concentração de cromo, que pode ser melhor visualizado na figura 5.16.

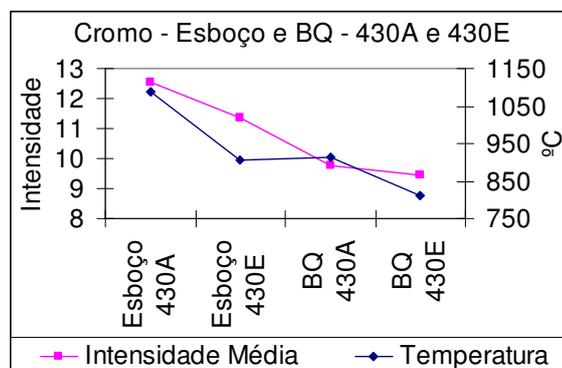


Figura 5.16: Relação entre a intensidade média de cromo da carepa (contagens – ensaio GDLS) e a temperatura média do quarto central da superfície dos esboços e BQ's nos últimos passes de laminação de desbaste e acabamento.

Reduzir a temperatura de laminação significa reduzir a concentração de cromo na carepa e isto pode facilitar a remoção da mesma tanto na descarepação como na decapagem.

Através da literatura, SHEWMON (1989), os gráficos da figura 5.17 foram elaborados e demonstram o efeito da temperatura na taxa de difusão do cromo e do próprio ferro no ferro  $\alpha$ .

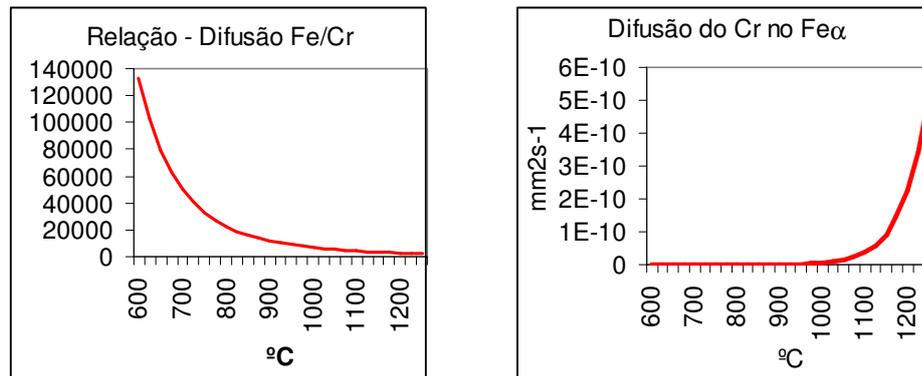


Figura 5.17: À esquerda, gráfico mostrando a evolução da relação entre a difusão do Fe e do Cr no ferro  $\alpha$  ( $D_{Fe}^* / D_{Cr}^{Fe\alpha}$ ) pela temperatura. À direita, gráfico mostrando a evolução do coeficiente de difusão do Cr no Fe  $\alpha$  ( $D_{Cr}^{Fe\alpha}$ ) pela temperatura.

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  $\alpha$ . Significa aumento na quantidade de cromo disponível para formar óxidos na região próxima a interface entre a carepa e o metal. Nesta região há baixo potencial de oxigênio, que é a condição necessária para formar o óxido de cromo.

Os dados experimentais mostram uma relação entre a intensidade máxima do Cr na carepa com o teor de Nb no aço, que pode ser melhor visualizado na figura 5.18.

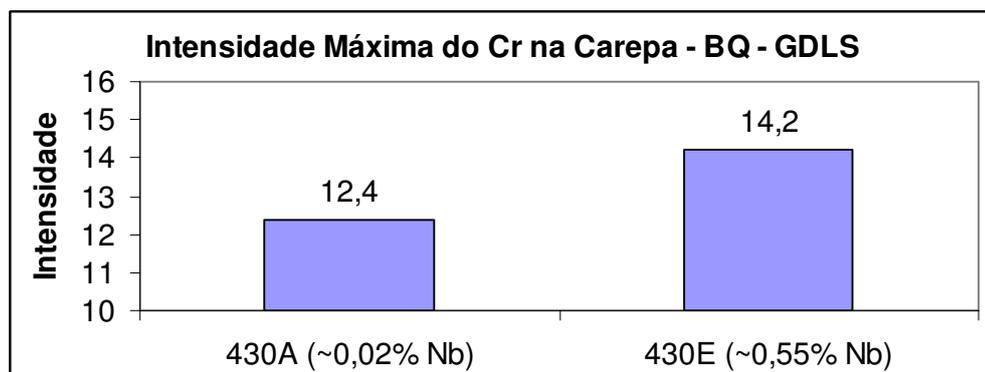


Figura 5.18: Intensidade máxima do Cr na carepa das bobinas de aço 430A e 430E após a laminação a quente.

A intensidade média do cromo na carepa tem relação com a temperatura de laminação. A intensidade máxima deste elemento na carepa tem relação com o teor de nióbio dos aços, e é localizado na região de oxidação seletiva.

RAMANATHAN (1995) mostrou que o aumento no teor de nióbio no aço aumentou a formação do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  na interface entre o metal e a carepa. Este aumento foi devido à formação de  $(\text{Nb}, \text{Cr})\text{O}_2$  que age como uma barreira na difusão de íons de ferro. O nióbio também reduziu a taxa de oxidação nos contornos de grão. A taxa de oxidação isotérmica decresceu com o aumento do nióbio contido no aço.

O perfil de concentração do silício na carepa é decrescente entre a superfície e a região de interface com o metal conforme a figura 5.15. Este perfil é mais acentuado para o caso do esboço de aço 430A em função da ativação térmica. Comparado com o ferro e o cromo, o silício possui menor ponto de fusão, menor raio iônico e menor massa atômica. Por isto difunde mais rapidamente na direção da superfície. Há também a maior concentração na região da oxidação seletiva, principalmente nos casos de menor temperatura. O silício forma óxido em menor potencial de oxigênio do que o cromo.

Os dados experimentais mostram que a intensidade média do silício na carepa varia exponencialmente com a temperatura de laminação no último passe de laminação de desbaste e acabamento, conforme as seguintes equações:

- 430A: Intensidade média do Si na carepa =  $0,1622 \cdot e^{0,0011 \cdot T}$ ,  $R^2 = 0,96$ ;
- 430E: Intensidade média do Si na carepa =  $0,1863 \cdot e^{0,0006 \cdot T}$ ,  $R^2 = 0,98$ .
- T é a temperatura média no quarto central no último passe de laminação, em °C;
- Referência: Intensidade média do Si na carepa da região central em relação à largura do esboço e BQ na laminação a quente. Para comparação, a intensidade média de 0,18 correspondeu a um teor de Si (peso atômico) de 0,2% no metal base, aço 430A, que foi a condição inicial. Para o 430E, a intensidade média de 0,19 correspondeu a um teor de Si (peso atômico) de 0,3% no metal base, que também foi a condição inicial.

Inserir cátion de maior valência na carepa aumenta a concentração de lacunas e a taxa de oxidação. Para cada  $\text{Si}^{4+}$  que substituir o  $\text{Fe}^{2+}$  na carepa, será criada uma lacuna de cátion para a manutenção da neutralidade de carga. Aumentando a quantidade de lacunas aumenta a formação de óxidos em baixos potenciais de oxigênio, como o próprio  $\text{SiO}_2$  e o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . GIOSA (2003) mostrou que o silício ajuda no desenvolvimento de uma película rica em cromo aumentando a proteção ao metal base. XAVIER (2002) mostrou que é necessário reduzir o teor de silício do aço para reduzir a taxa de crescimento da carepa. Para a formação de uma barreira para a migração de íons na carepa e assim reduzir a velocidade da oxidação, é necessário que o teor de silício no aço Fe-13Cr seja acima de 1,1%, entre outros, HOELZER (2000).

#### 5.1.4 Composição Química do Pó da Carepa da Laminação a Quente

A análise química das amostras de carepa coletadas no laminador desbastador está mostrada na tabela V.1.

Tabela V.1: Composição química do pó da carepa de aço ABNT 430.

Elemento	Média	Desvio Padrão	Fe/Cr
Fe <sub>T</sub> - %	64	5	25
Cr - %	3	1	
Si - %	0,7	0,5	
Mn - %	0,3	0,1	
Nb - %	0	0	
O - %	31	5	

A composição química do pó da carepa removida na descarepação do laminador desbastador corresponde à composição da camada mais externa da mesma.

Os dados experimentais mostram que a descarepação remove apenas a camada mais externa da carepa.

### 5.1.5 Densidade da Carepa

O cálculo da densidade da carepa foi realizado a partir da informação da espessura média da carepa obtida através do analisador de imagem no microscópio óptico, da medição da largura e comprimento da amostra e da perda de massa.

A informação da perda de massa foi obtida pela diferença no peso das amostras antes e após a remoção da carepa com NaOH e  $\text{KMnO}_4$ .

Não foi possível determinar, com precisão, a densidade da carepa na região da borda das bobinas e esboço. Nas amostras a heterogeneidade na espessura da carepa é muito grande. Para efeito deste trabalho todos os dados referem-se à posição central em relação à largura das bobinas e esboços.

Os gráficos da figura 5.19 mostram o cálculo da densidade da carepa em amostras de esboço e BQ após a laminação a quente.

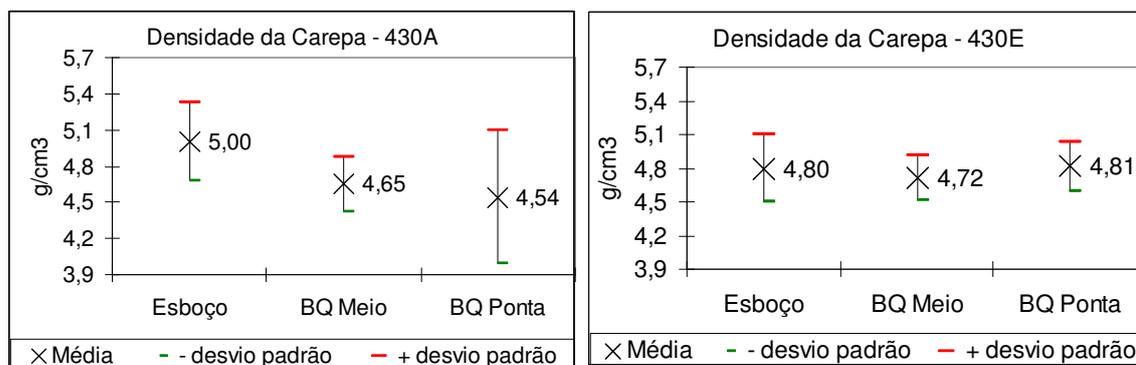


Figura 5.19: Densidade da carepa dos esboços e BQ após a laminação a quente, na posição central em relação à largura. À esquerda aço 430A, e à direita 430E.

Para o aço 430A, o desvio padrão foi muito alto, principalmente no caso da ponta da BQ. Para a BQ, a carepa é menos densa que o 430E, pois apresenta maior espessura e maior quantidade de trincas e buracos. Também retrata a diferença identificada no GDLS, onde o 430E apresentou maior pico de cromo e menor intensidade de oxigênio.

Como era esperado, carepa com maior intensidade de cromo é mais densa, mais protetiva e conseqüentemente mais difícil de ser removida.

Com relação aos esboços, a maior densidade também é explicada pelo perfil de cromo e ferro evidenciado no GDLS e comentado nos itens anteriores. Aumenta a dúvida se houve perda da camada mais externa da carepa no processo de amostragem para o aço 430A. Em função da maior espessura e maior temperatura de laminação era esperado uma carepa menos densa.

Há uma diferença significativa no processo de fabricação para as pontas quando comparado ao meio das bobinas, em função do tempo de processo, velocidade de resfriamento, entre outros. Era esperada uma maior variação na densidade da carepa nas pontas, que ocorreu para o 430A.

O gráfico da figura 5.20 mostra o cálculo da densidade da carepa de amostras de aço 430A após a etapa de recozimento em caixa.

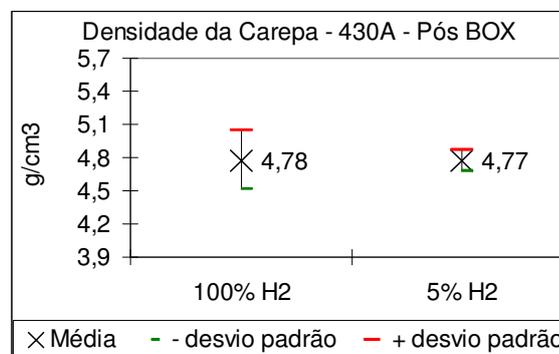


Figura 5.20: Densidade da carepa de BQ de aço 430A após o recozimento em caixa.

Após o recozimento a carepa de aço 430A tornou-se mais densa e com menor desvio padrão, do que a BQ na laminação a quente. Este aumento na densidade retrata o aumento na intensidade do ferro, evidenciado no GDLS.

Os dados experimentais validam o padrão de 4,8 g/cm<sup>3</sup> utilizado na ACESITA para a densidade média da carepa, ACESITA (2004).

### 5.1.6 Espessura da Carepa

A espessura da carepa foi determinada através de dois métodos. Primeiramente foi utilizado o analisador de imagem do microscópio óptico, como no item anterior. A diferença é que neste item foram analisados cinco campos aleatórios em cada face de cada amostra. No item anterior as amostras e ou faces com heterogeneidade na espessura não foram consideradas. Para simplificar este método foi chamado de “óptico”.

No segundo método, a espessura da carepa foi determinada através do cálculo da perda de massa e a densidade real calculada no item anterior. Para simplificar este método foi chamado de “químico”, em função da utilização da decapagem com  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{NaOH}$ .

Os gráficos da figura 5.21 mostram a espessura da carepa da unidade metálica 405534I03, aço 430A, que foi amostrada nas etapas do processo de fabricação.

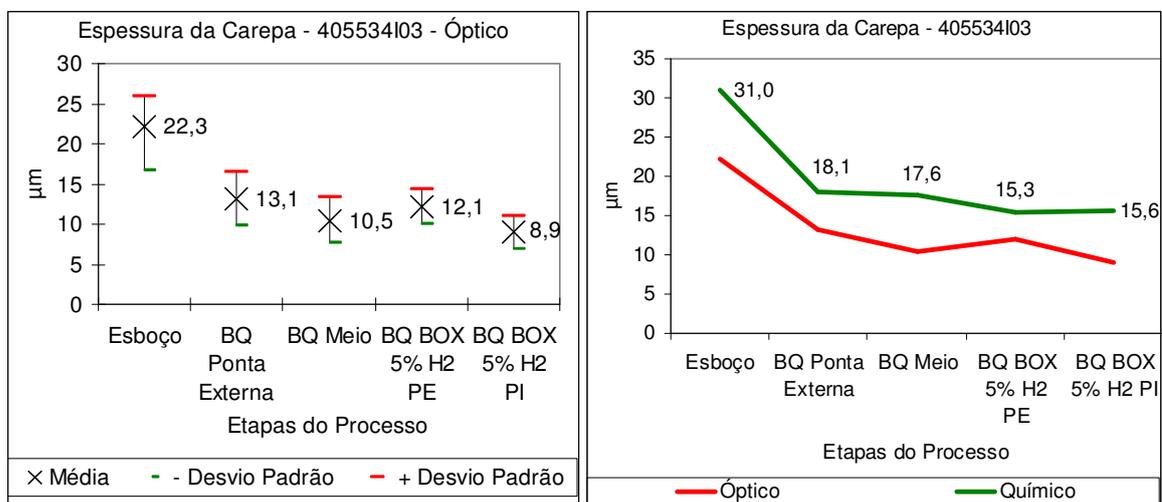


Figura 5.21: À esquerda, gráfico da espessura da carepa utilizando o método “óptico”. À direita, gráfico com a comparação da espessura da carepa utilizando os métodos “químico” e “óptico”.

A bobina 405534I03 foi processada no recozimento RC1 com 5% de  $\text{H}_2$ . PE significa ponta externa e PI ponta interna da bobina.

A obtenção da espessura da carepa através do método “químico” é mais preciso. Porém, este método é mais demorado e trabalhoso. Neste trabalho os dois métodos para a determinação da espessura da carepa se relacionam da seguinte forma:

- $y = 1,2x + 3,4565$ , sendo  $R^2 = 0,92$ ;
- $y$  = espessura da carepa através do método “químico”;
- $x$  = espessura da carepa através do método “óptico”.

O gráfico da figura 5.22 mostra uma comparação da densidade e da espessura real da carepa obtida pelo método “químico”.

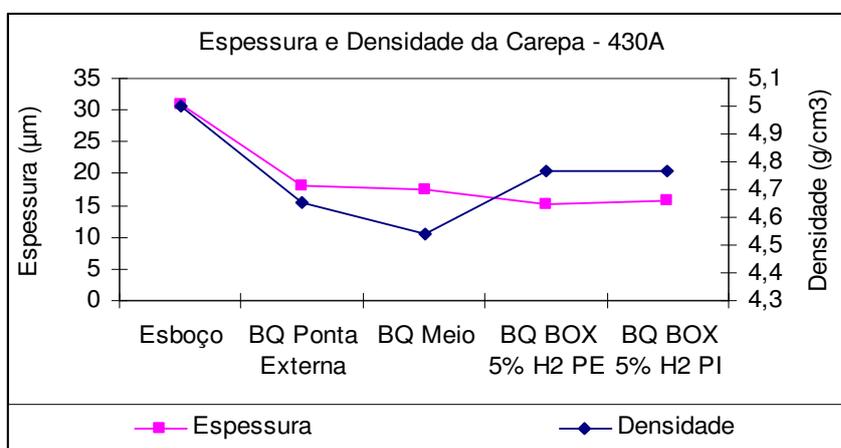


Figura 5.22: Comparação da espessura e densidade da carepa de aço 430A.

A carepa do esboço possui condição de maior espessura e densidade. Esta combinação pode provocar incrustações nos cilindros de trabalho e conseqüentemente a formação de defeitos superficiais. Sendo assim a descarepação no primeiro passe de laminação de acabamento é importante. Para a decapagem, o meio da BQ de aço 430A possui a melhor combinação de espessura e densidade de carepa. Após o recozimento a espessura da carepa é reduzida e torna-se mais densa comparada à BQ.

Os gráficos das figuras 5.23 e 5.24 mostram a espessura da carepa das amostras de aço 430A após o recozimento em caixa, nas condições de 5% de H<sub>2</sub> e 100% de H<sub>2</sub>. RC1 e RC3 são as identificações dos fornos de recozimento. P1 é a bobina da base (piso), P2 é

a segunda bobina no empilhamento dentro do forno, P3 a terceira e P4 a quarta (última). PE significa ponta externa e PI a ponta interna da bobina.

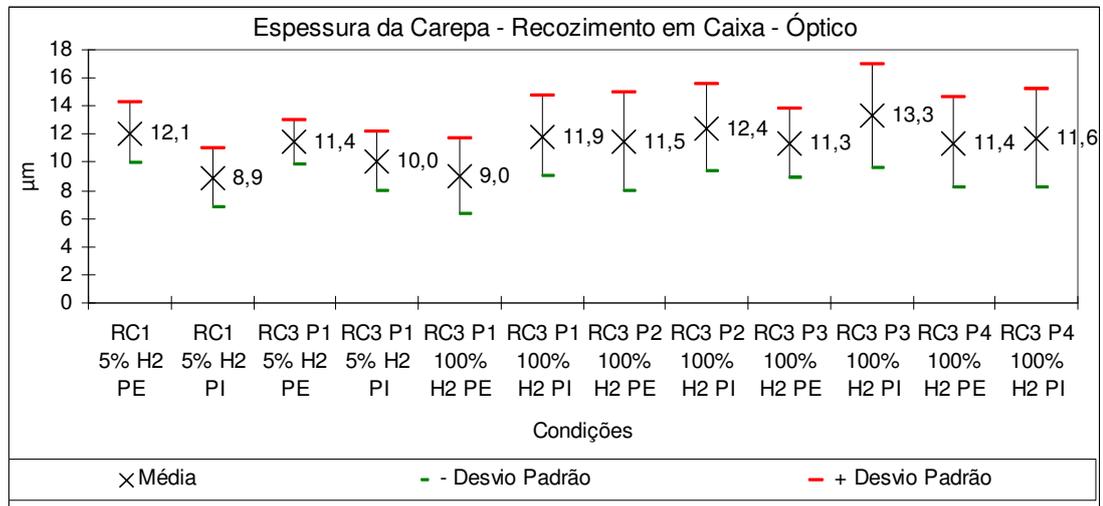


Figura 5.23: Espessura da carepa após o recozimento em caixa, método “óptico”, aço 430A.

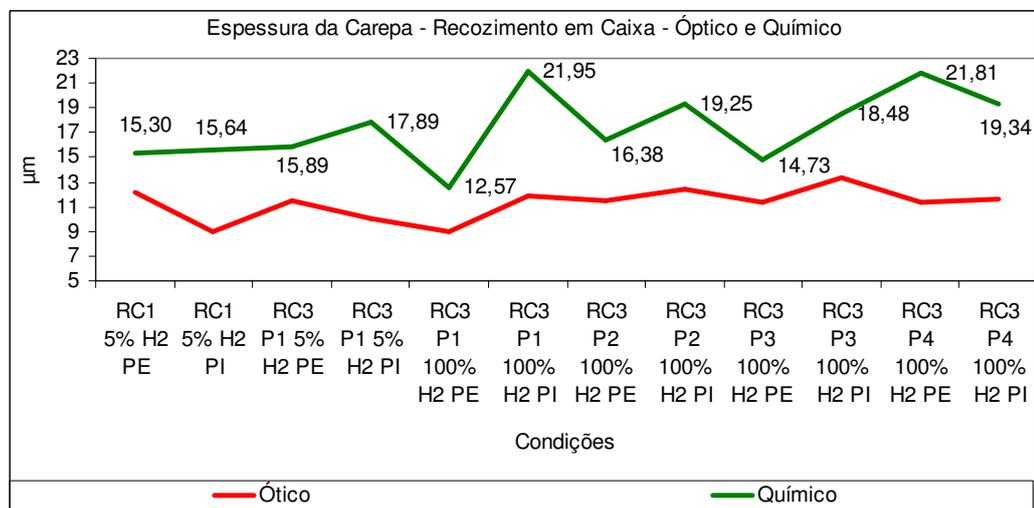


Figura 5.24: Espessura da carepa após o recozimento em caixa, métodos “óptico” e “químico”, aço 430A.

No item anterior foi mostrado que há uma maior variação na densidade (maior desvio padrão) da carepa quando é utilizado 100% de H<sub>2</sub> no recozimento. Analisando as figuras

5.23 e 5.24 nota-se que também existe uma maior variação na espessura da carepa nesta condição de processo.

Exceto para a bobina localizada no P4 do RC3, a espessura da carepa através do método químico é menor na ponta externa (PE). Provavelmente existem variações de temperatura e atmosfera entre as duas pontas, no processo de recozimento, e que não foram avaliadas nesta pesquisa.

Não foi possível determinar uma correlação simples e precisa entre os dois métodos de determinação da espessura da carepa para as amostras após o recozimento.

Os gráficos da figura 5.25 mostram a espessura da carepa em amostras de aço 430E.

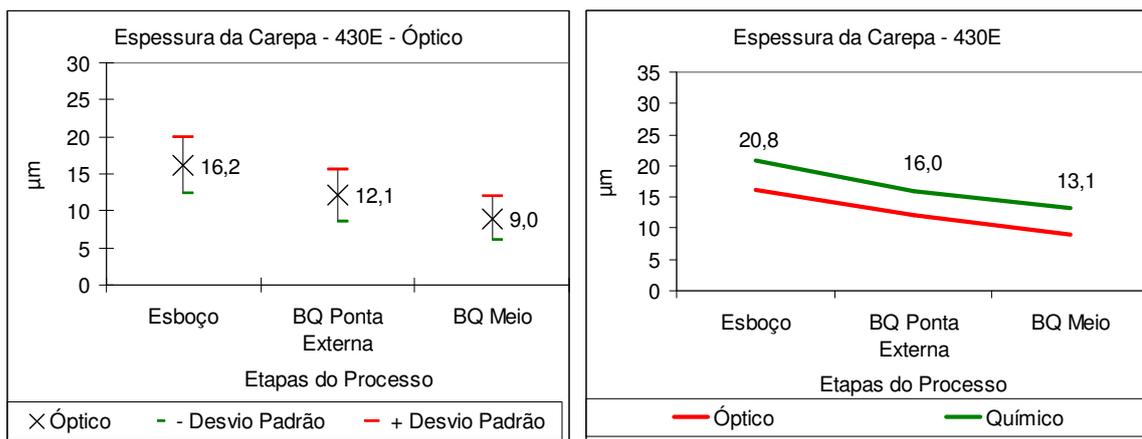


Figura 5.25: À esquerda, gráfico da espessura da carepa utilizando o método “óptico”. À direita, gráfico com a comparação da espessura da carepa utilizando os métodos “químico” e “óptico”.

Para o aço 430E os dois métodos para a determinação da espessura da carepa se relacionam da seguinte forma:

- $y = 1,064x + 3,405$ , sendo  $R^2 = 0,99$ ;
- $y$  = espessura da carepa através do método “químico”;
- $x$  = espessura da carepa através do método “óptico”.

A densidade e espessura demonstram que a carepa no 430E é mais homogênea que a carepa do 430A.

### 5.1.7 Evolução Qualitativa da Carepa do Aço 430A

A análise qualitativa da carepa do aço 430A em amostras retiradas em cada etapa do processo, além da avaliação da composição química de alguns pontos e regiões da carepa, foi realizada com a utilização do MEV/BSE.

A figura 5.26 mostra a análise da carepa do esboço.

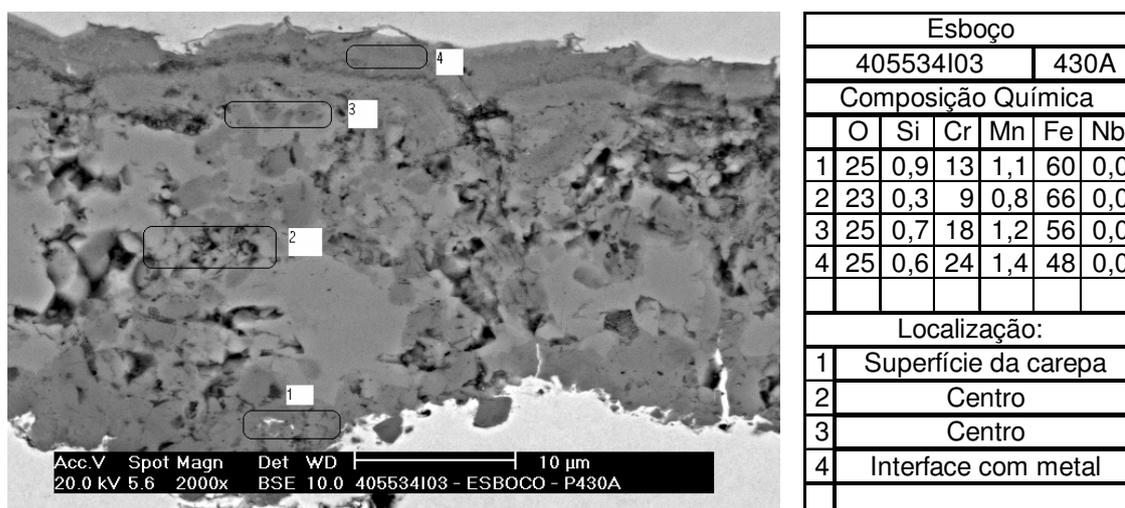


Figura 5.26: a) Esquerda: Fotomicrografia da carepa do esboço. O metal base está localizado na parte superior da figura. b) Direita: Composição química (dados em %) das regiões analisadas.

As áreas com tonalidade mais escura na carepa possuem teores mais elevados de cromo.

A carepa contém muitos buracos. Porém, há regiões com carepa mais compacta e há frentes de oxidação interna e golfos, que são mais bem visualizadas na figura 5.27. Este tipo de carepa pode gerar impregnações nos cilindros de trabalho.

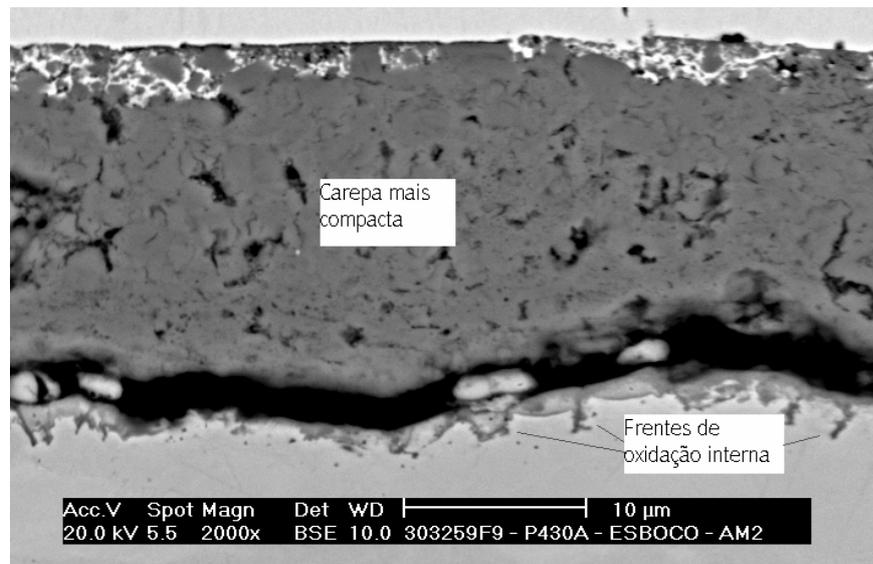


Figura 5.27: Fotomicrografia da carepa do esboço. O metal base está localizado na parte inferior da figura, onde está evidenciada a frente de oxidação interna.

A figura 5.28 mostra a análise da carepa do meio da BQ após a laminação a quente.

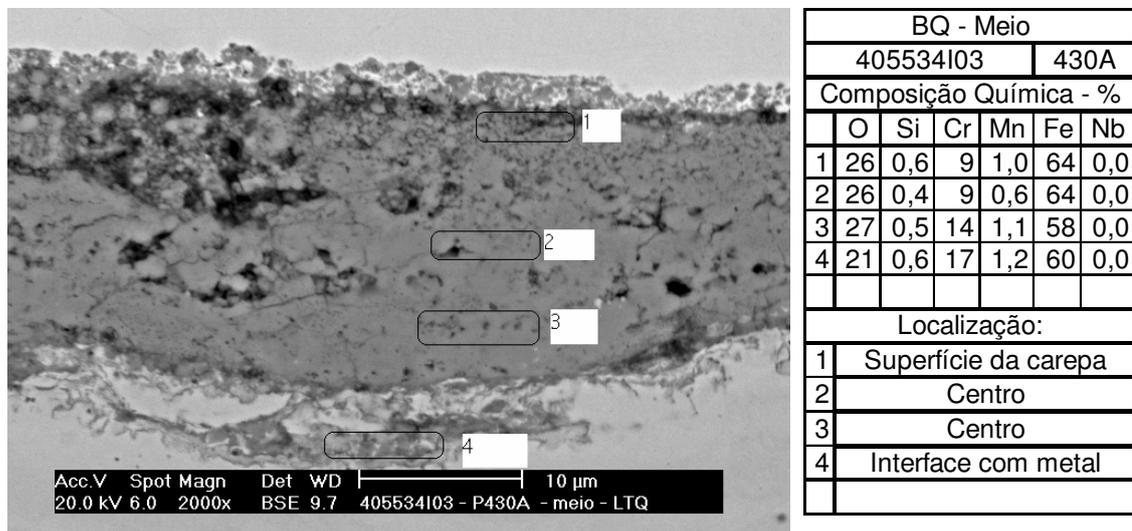


Figura 5.28: a) Esquerda: Fotomicrografia da carepa do meio da BQ. O metal base está localizado na parte inferior da figura. b) Direita: Composição química das regiões analisadas.

No ponto 4 é evidenciado as frentes de oxidação interna e golfos, que se apresentam de forma intensa. Trata-se do meio da bobina em relação à largura e comprimento. Corresponde a região de resfriamento mais lento. Na superfície da carepa há muitos buracos e trincas. De uma forma geral a carepa possui um aspecto frágil.

A figura 5.29 mostra a análise da carepa da ponta da BQ após a laminação a quente.

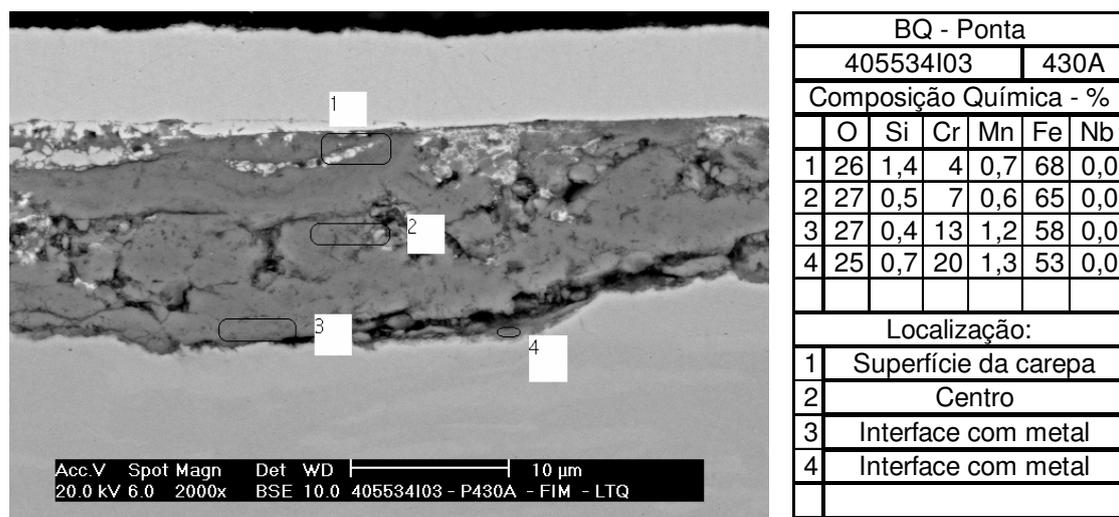


Figura 5.29: a) Esquerda: Fotomicrografia da carepa da ponta da BQ.

b) Direita: Composição química das regiões analisadas.

Há regiões com carepa mais compacta e outra com muita porosidade e buracos. Houve redução na intensidade de golfos e frentes de oxidação interna comparado a carepa do meio da BQ.

As análises realizadas em amostras das bordas das bobinas na posição central em relação ao comprimento, também evidenciam menor intensidade nos golfos a exemplo da figura 5.29.

Nas pontas e bordas das bobinas o resfriamento da BQ é mais intenso, tanto durante a laminação a quente como na estocagem no depósito. Há uma relação entre a intensidade da oxidação interna e dos golfos com a velocidade de resfriamento. Reduzir a

temperatura da bobina durante o resfriamento na zona úmida poderá reduzir a intensidade da oxidação interna.

Aumenta-se a intensidade dos golfos quando a temperatura do processo é mais alta e a velocidade de resfriamento é reduzida, ROSSI (2003).

A figura 5.30 mostra a análise da carepa da ponta da BQ após o recozimento em caixa com utilização de 5% de H<sub>2</sub>.

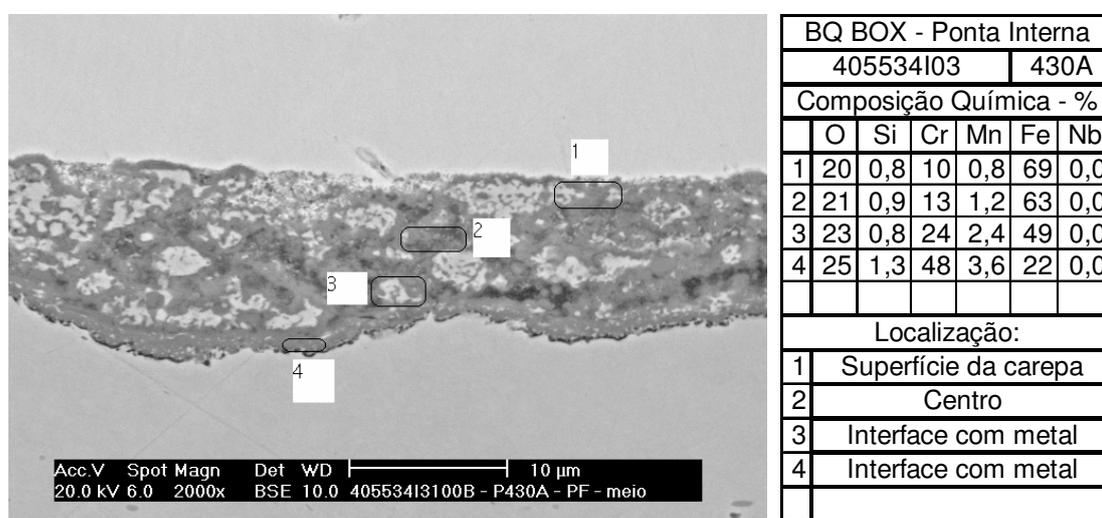


Figura 5.30: a) Esquerda: Fotomicrografia da carepa do centro da ponta interna da BQ após o recozimento em caixa com a utilização de 5% de H<sub>2</sub>. b) Direita: Composição química das regiões analisadas.

O aumento do teor de cromo na região de interface da carepa com o metal base é uma conseqüência importante do processo de recozimento em caixa. A camada de óxido nesta região torna-se mais protetiva.

O processo de recozimento gera diferença significativa na carepa entre o centro e a borda da bobina, no sentido da largura e numa mesma ponta, conforme a figura 5.31. Também há diferença entre as pontas, conforme a figura 5.32.

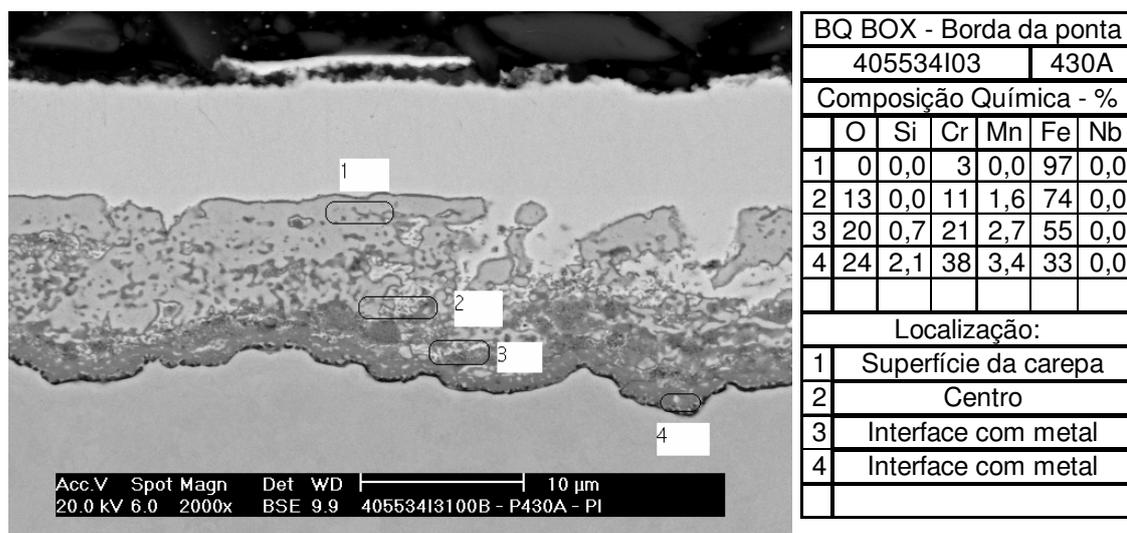


Figura 5.31: a) Esquerda: Fotomicrografia da carepa da borda da ponta externa da BQ após o recozimento em caixa com a utilização de 5% de H<sub>2</sub>. b) Direita: Composição química das regiões analisadas.

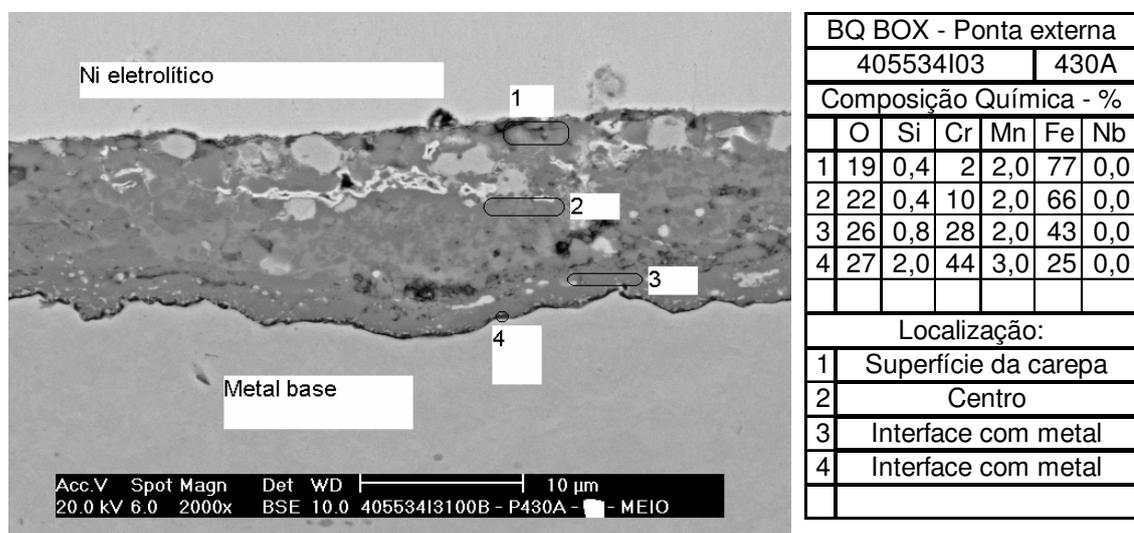


Figura 5.32: a) Esquerda: Fotomicrografia da carepa do centro da ponta externa da BQ após o recozimento em caixa com a utilização de 5% de H<sub>2</sub>. b) Direita: Composição química das regiões analisadas.

As figuras 5.31 e 5.32 demonstram que o contato entre o gás de proteção utilizado no recozimento e diferentes regiões das bobinas é diferenciado. Como resultado a carepa é

heterogênea, tanto do ponto de vista de vazios internos e trincas, como também na redução mais ou menos intensa do óxido de ferro.

As figuras 5.33 a 5.35 mostram a análise da carepa da BQ após o recozimento em caixa com utilização de 100% de H<sub>2</sub>.

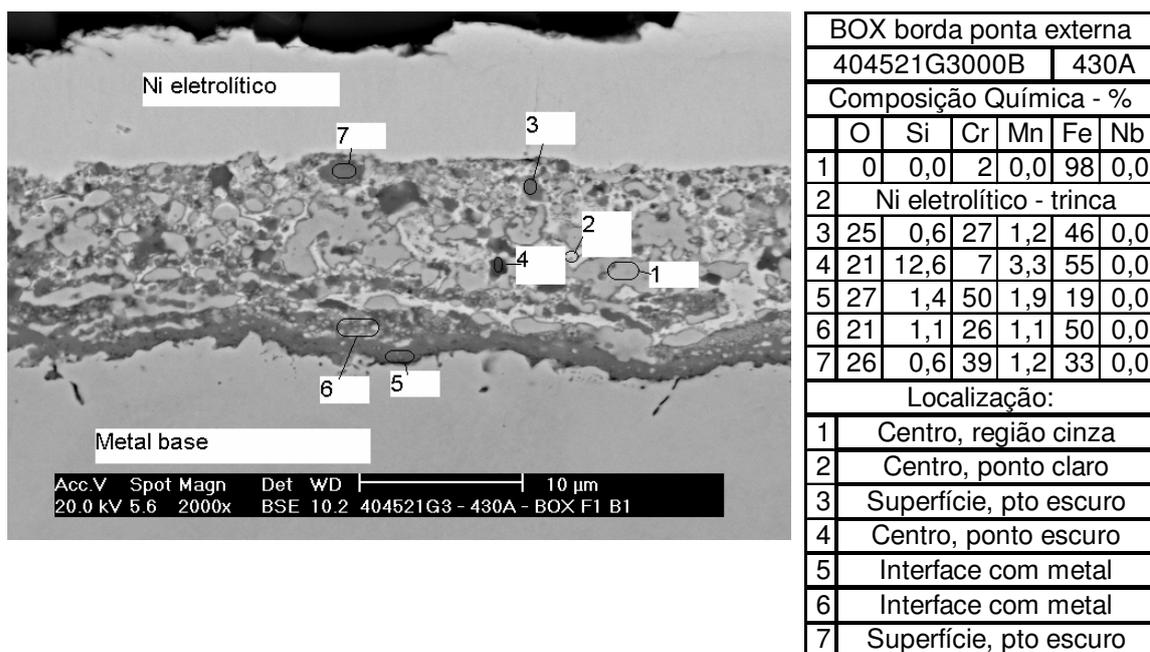


Figura 5.33: a) Esquerda: Fotomicrografia da carepa da borda da ponta externa da BQ após o recozimento em caixa com a utilização de 100% de H<sub>2</sub>. b) Direita: Composição química das regiões analisadas.

Há muitas trincas e buracos na carepa, com penetração do níquel eletrolítico utilizado na preparação do corpo de prova, como no ponto 2. Evidenciado maior heterogeneidade na composição química e maior teor de cromo na interface da carepa com o metal base quando comparado a figura 5.31 que corresponde à condição de 5% de H<sub>2</sub>.

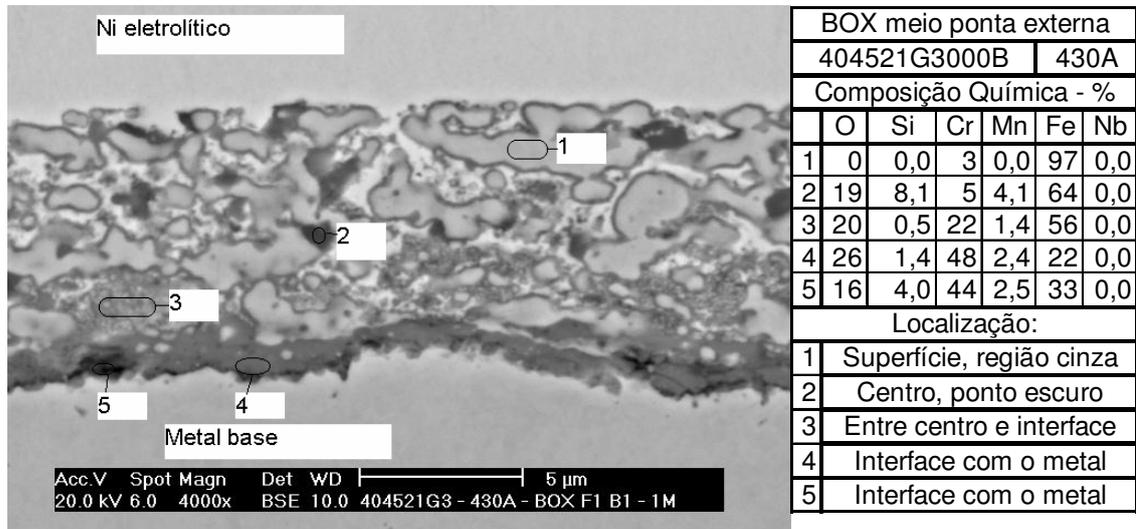


Figura 5.34: a) Esquerda: Fotomicrografia da carepa na região central da ponta externa da BQ após o recozimento em caixa com a utilização de 100% de H<sub>2</sub>. b) Direita: Composição química das regiões analisadas.

A figura 5.35 mostra a carepa na região da borda e ponta da BQ.

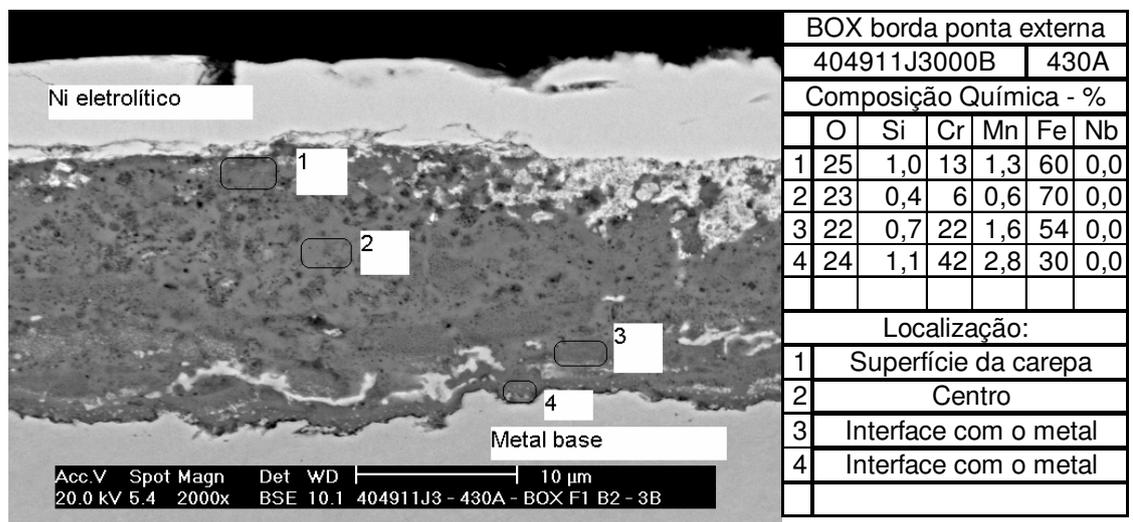


Figura 5.35: a) Esquerda: Fotomicrografia da carepa da borda da ponta externa da BQ após o recozimento em caixa com a utilização de 100% de H<sub>2</sub>. b) Direita: Composição química das regiões analisadas.

No recozimento em caixa, os principais efeitos da atmosfera são a maior heterogeneidade na composição química e maior teor de cromo na interface com o metal base quando se utiliza 100% de H<sub>2</sub>.

### 5.1.8 Evolução Qualitativa da Carepa do Aço 430E

A análise qualitativa da carepa do aço 430E em amostras retiradas em cada etapa do processo, além da avaliação da composição química de alguns pontos e regiões da carepa, foi realizada com MEV/BSE.

A figura 5.36 mostra a análise da carepa do esboço. Exceto quanto à espessura da carepa, não foi evidenciado diferença significativa quando comparado ao esboço de aço 430A. Há regiões onde a carepa é mais frágil e outras onde a carepa é mais compacta. Evidenciados também golfos e oxidação interna.

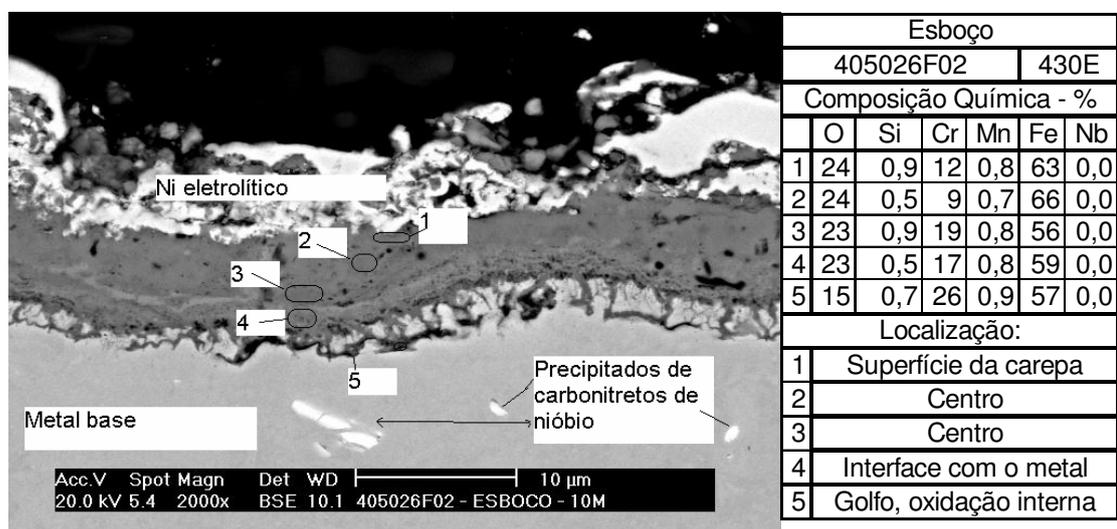


Figura 5.36: a) Esquerda: Fotomicrografia da carepa do centro da ponta do esboço.  
b) Direita: Composição química das regiões analisadas.

A figura 5.37 mostra a fotomicrografia da carepa do meio da BQ, tanto no sentido da largura como no comprimento.

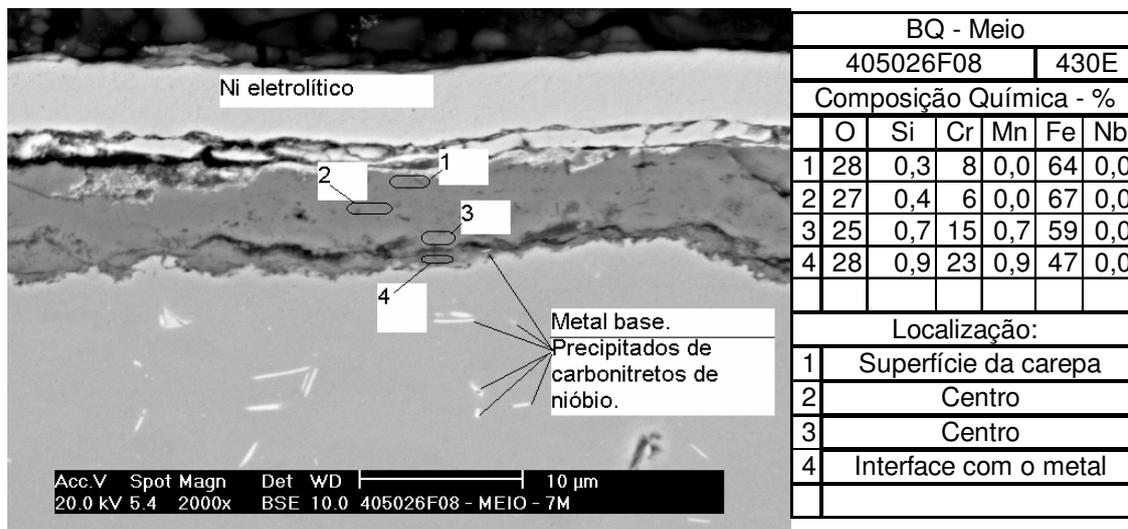


Figura 5.37: a) Esquerda: Fotomicrografia da carepa do meio da BQ.  
b) Direita: Composição química das regiões analisadas.

A figura 5.38 mostra a fotomicrografia da carepa da ponta da BQ

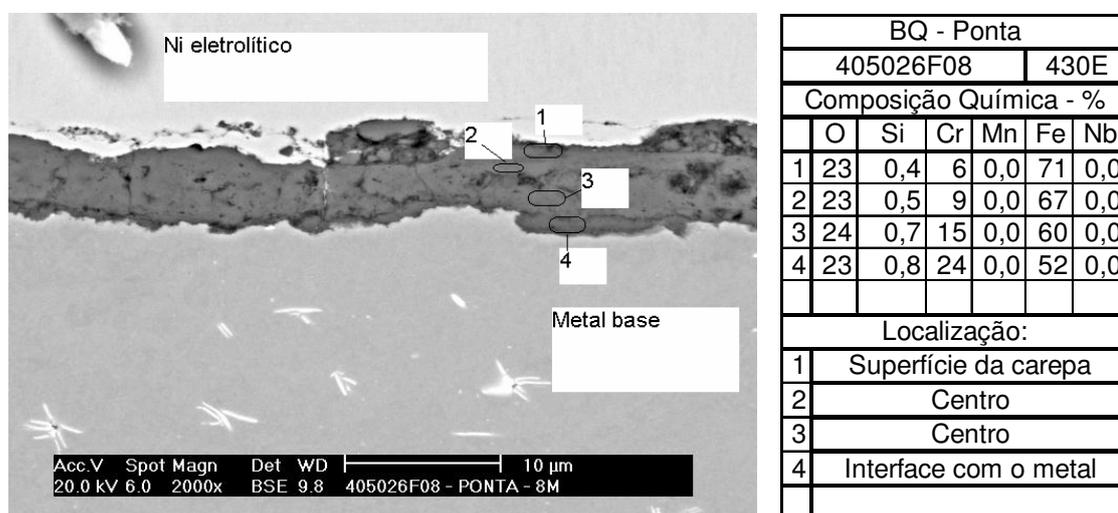


Figura 5.38: a) Esquerda: Fotomicrografia da carepa na região central da ponta da BQ.  
b) Direita: Composição química das regiões analisadas.

No aço 430E a menor espessura da carepa é percebido visualmente. A carepa é frágil e quebradiça. Há menor intensidade na oxidação interna e nos golfos. Na carepa há presença de carbonitreto de nióbio assim como no metal base.

### 5.1.9 Análise das Fases Presentes na Carepa

Através do difratômetro de raios X foram identificadas, de forma semiquantitativa, as fases presentes na carepa dos aços 430A e 430E.

Devido a uma limitação do software utilizado na elaboração dos gráficos, as fases detectadas nas amostras estão representadas da seguinte forma:

- $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ : Corresponde ao composto cromita, cuja fórmula correta é  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ;
- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : Corresponde ao composto hematita, cuja fórmula correta é  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;
- $\text{Cr}_2\text{O}_3$ : Corresponde ao composto óxido de cromo, cuja fórmula correta é  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ;
- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ : Corresponde ao composto magnetita, cuja fórmula correta é  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

O teor de  $\text{FeO}$ , wustita, encontrado nas amostras, foi em geral menor que 1%. Por se tratar de análise semiquantitativa, os resultados foram desconsiderados por não ser possível a realização de comparações entre as amostras.

O resultado na difração corresponde à camada externa da carepa. Em geral, equivale a seguinte penetração (base superfície da carepa):

- Esboço: 35% para o 430A e 55% para o 430E;
- BQ: 60% para o 430A e 80% para o 430E;
- BQ após o recozimento, 430A: 65%.

Não foi possível analisar as fases presentes na região da oxidação seletiva. Além disso, os teores de Mn e Si na carepa são pequenos quando comparados aos teores de Fe e Cr. Sendo assim, não foi detectado, de forma precisa, a presença de óxidos de Mn e Si na carepa neste método de análise. Em função da disponibilidade de dados termodinâmicos

foram consideradas as fases  $MnO$  e  $SiO_2$ . Porém, existe a possibilidade desses elementos estarem presentes na carepa na forma de óxidos complexos de ferro e/ou cromo.

Através de cálculos estequiométricos, a análise das fases presentes na carepa correspondem à média dos pontos 1 e 2 ou 1 a 3 das figuras 5.26, 5.28, 5.30, 5.35, 5.36 e 5.37. Os dados obtidos complementam as análises realizadas no GDLS e MEV.

Os gráficos da figura 5.39 mostram as fases presentes na carepa do esboço e da BQ na laminação a quente.

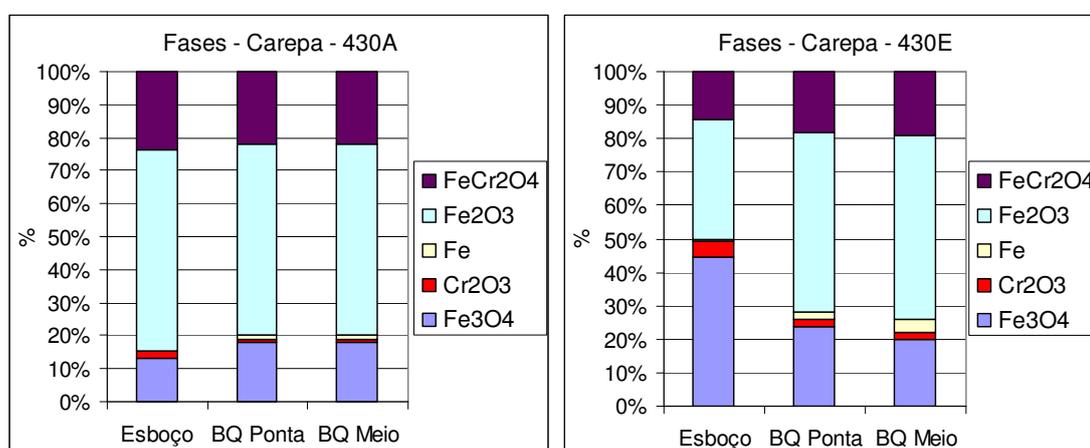


Figura 5.39: a) Esquerda: Fases presentes na carepa do esboço e BQ de aço 430A.  
b) Direita: Fases presentes na carepa do esboço e BQ de aço 430E.

Mesmo tendo menor penetração dos raios X na carepa dos esboços, a maior fração de  $Cr_2O_3$  em comparação às amostras de BQ, é devido à cinética mais favorável. A temperatura durante a laminação de desbaste é maior.

No aço 430A há uma maior fração de  $Fe_2O_3$ . Este sofre uma transformação de fase em altas temperaturas, que gera variações volumétricas no metal base. Como a carepa é frágil, trincas e fraturas são geradas, o que favorece a penetração de oxigênio.

Para o aço 430E existe uma variação na fração dos óxidos  $Fe_3O_4$  e  $Fe_2O_3$ , que é mais bem visualizada na figura 5.40.

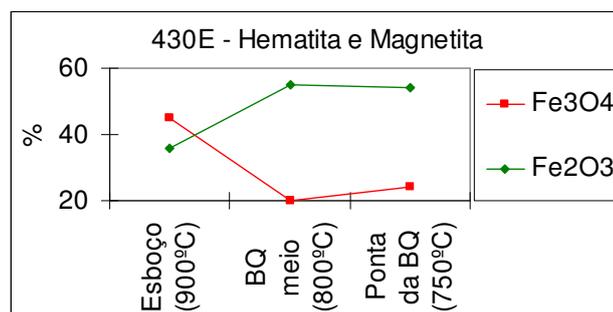


Figura 5.40: Fração das fases hematita e magnetita em amostras de esboço e BQ identificadas na difração de raios X. Entre parênteses são indicados valores de temperatura que representam, de forma geral, as etapas de processo e regiões da bobina.

Através da fórmula da energia livre de Gibbs, em temperaturas mais elevadas, o termo  $T\Delta S$  se torna mais “importante”. Assim, a fase com maior entropia se torna mais estável, que corresponde à magnetita. Com a redução na temperatura, a fase mais estável possui menor energia interna, que corresponde à hematita.

A perda da camada mais externa da carepa na amostragem do esboço do aço 430A e a menor penetração dos raios X na difração (em função da maior espessura da carepa) alteraram o perfil das fases hematita e magnetita.

Neste trabalho foi considerado que os reagentes e produtos estão nos respectivos estados-padrão. Sendo assim, a energia livre padrão de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) foi utilizado como critério de espontaneidade. Com a utilização dos dados termodinâmicos, CAMPOS (1977), o valor de  $\Delta G^\circ$  das reações foram calculadas através do  $\Delta H^\circ$  (variação de entalpia no estado padrão) e  $\Delta S^\circ$  (entropia no estado padrão).

As figuras 5.41 e 5.42 demonstram a formação das fases através do cálculo de  $\Delta G^\circ$ .

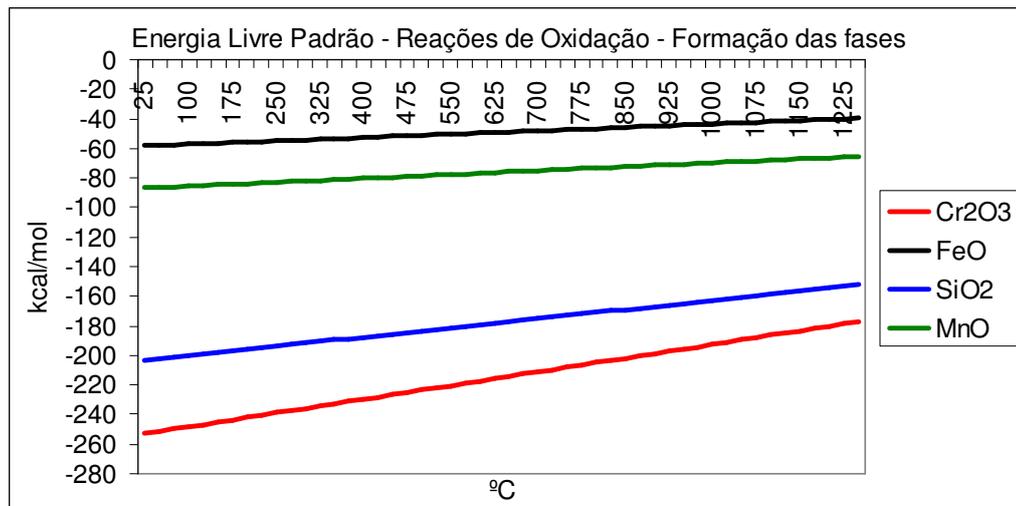


Figura 5.41: Cálculo da energia livre padrão das reações de oxidação e formação das fases Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, SiO<sub>2</sub> e MnO na carepa.

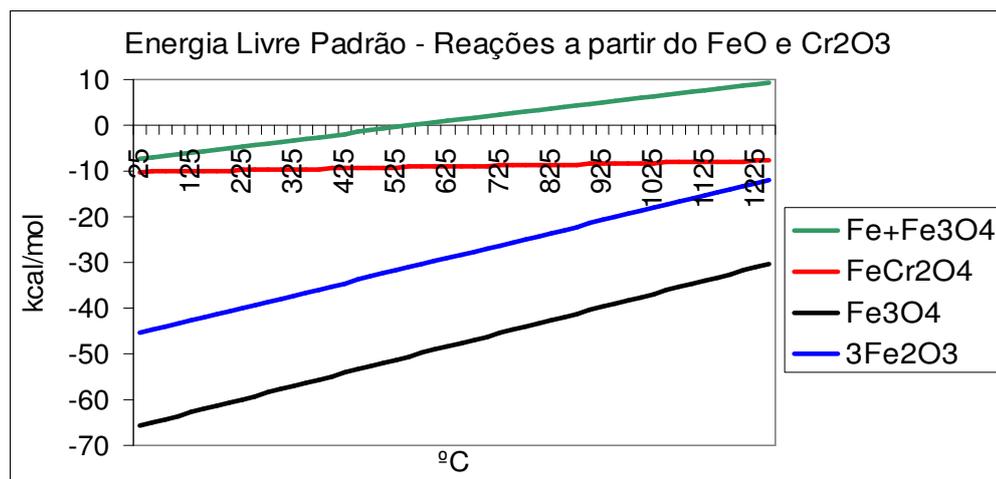


Figura 5.42: Cálculo da energia livre padrão das reações:

- $\text{FeO}_{(s)} = \text{Fe}_{(s)} + \text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$ ,
- $\text{FeO}_{(s)} + \text{Cr}_2\text{O}_{3(s)} = \text{FeCr}_2\text{O}_{4(s)}$ ,
- $3\text{FeO}_{(s)} + 1/2\text{O}_{2(g)} = \text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$ ,
- $2\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} + 1/2\text{O}_{2(g)} = 3 \text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$ .

Inicialmente é formado Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por causa da oxidação seletiva (menor potencial de oxigênio). Mas, forma-se FeO devido a abundância do elemento Fe no metal base. Em seguida, são formados os óxidos de manganês e silício, que não foram evidenciados na

difração pelos motivos já descritos. A fração de cada fase na carepa irá depender da taxa de difusão.

A taxa de oxidação do FeO é maior que a taxa do Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No caso do FeO é gerada maior quantidade de lacunas de cátion de ferro, por possuir maior K<sub>p</sub> (constante parabólica) e maior condutividade elétrica conforme citado na revisão bibliográfica deste trabalho.

O FeO reage com o Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formando o FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e reage com o oxigênio formando a magnetita. Sendo assim, a quantidade de FeO detectado na difração de raios X foi praticamente desprezível.

Há pouca alteração nas frações de FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Como é um óxido duplo, formado a partir de outros, a fração desta fase depende da velocidade da reação, que por sua vez dependerá da fração dos reagentes. A formação da hematita a partir da magnetita ocorre naturalmente. As frações de cada fase dependem da temperatura.

A amostra de esboço, quando é retirada na laminação a quente, cai numa caçamba com água e assim o resfriamento é acelerado. No caso da BQ o resfriamento é lento, principalmente para a região central (meio). O teor de ferro retrata a diferença na velocidade de resfriamento. No resfriamento acelerado não ocorre a transformação eutetóide da carepa [FeO<sub>(s)</sub> = Fe<sub>(s)</sub> + Fe<sub>3</sub>O<sub>4(s)</sub>]. Por ser uma reação controlada por difusão, requer tempo para ocorrer. Somente é encontrado ferro no resfriamento lento, que equivale a BQ. A fração que sofre a transformação eutetóide da carepa é muito pequena e não foi possível identificar visualmente no MEV/BSE, ao contrário do que ocorre nos aços carbono.

Em sólidos a energia de ligação (E) é considerada igual à entalpia (H) da reação (H = E + PV, sendo PV << E. Logo H ~ E. P é a pressão e V o volume.). O gráfico da figura 5.43 mostra o cálculo da energia de ligação para alguns óxidos.

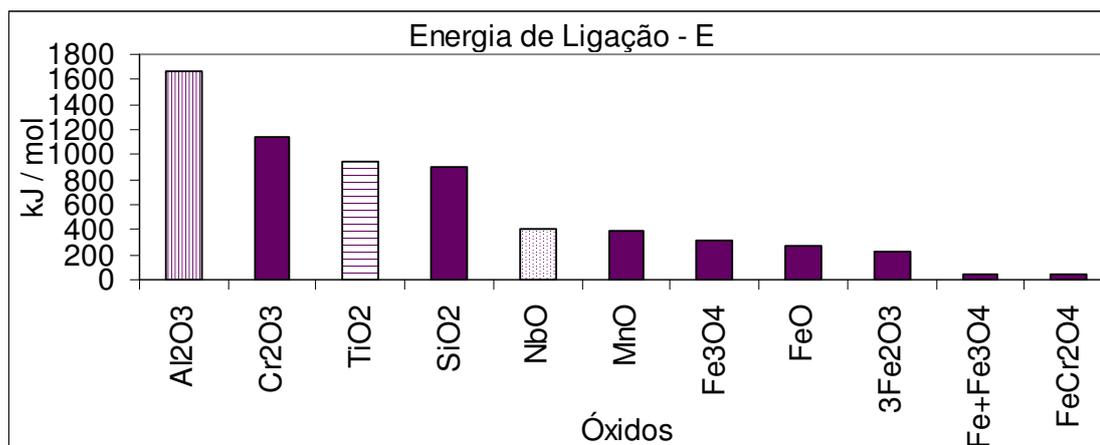


Figura 5.43: Cálculo da energia de ligação dos óxidos.

Não foi evidenciado o óxido Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na difração de raios X e também não foi evidenciada a presença do Al no MEV e no GDLS. As corridas amostradas possuem um residual muito baixo deste elemento. Se houver a adição de Al no aço inoxidável certamente irá formar carepa protetiva de difícil remoção na decapagem.

Caso seja adicionado Ti e Nb no aço inoxidável em quantidades acima do necessário para a estabilização do aço, serão formadas fases mais difíceis de serem removidas na decapagem quando comparadas aos óxidos de ferro.

Reduzir a fração dos óxidos Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> e MnO certamente irá favorecer a remoção da carepa. Da mesma forma, aumentar a fração dos óxidos FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe + Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> também irá favorecer a remoção na decapagem.

Como já citado neste trabalho a presença da fase MnO na carepa depende de tempo, o que ocorre somente durante o recozimento em caixa.

Os gráficos da figura 5.44 mostram as fases presentes na carepa da BQ de aço 430A após a etapa de recozimento em caixa e evidenciam a heterogeneidade na carepa.

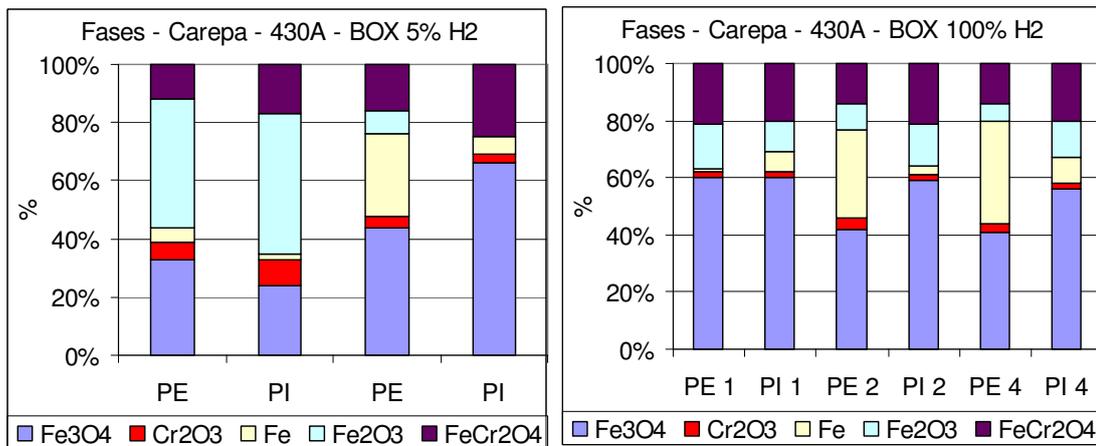


Figura 5.44: Fases presentes na carepa da BQ de aço 430A após o recozimento. a) Esquerda: Utilização de 5% de H<sub>2</sub>. b) Direita: Utilização de 100% de H<sub>2</sub>.

O gráfico da figura 5.45 sintetiza a evolução das fases na carepa de aço 430A.

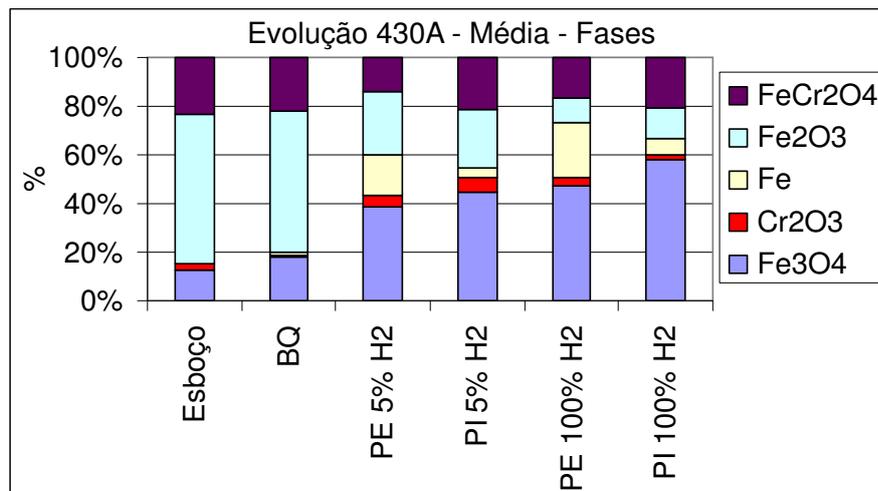


Figura 5.45: Média das frações das fases da carepa de aço 430A em cada etapa do processo de fabricação.

Para facilitar o entendimento, foi calculado o valor de  $\Delta G^\circ$  das possíveis reações de redução da carepa durante o recozimento, em função da utilização de hidrogênio. Este cálculo foi realizado com a utilização dos dados termodinâmicos, CAMPOS (1977). Está mostrado nos gráficos da figura 5.46 as reações que ocorrem ( $\Delta G^\circ < 0$ ).

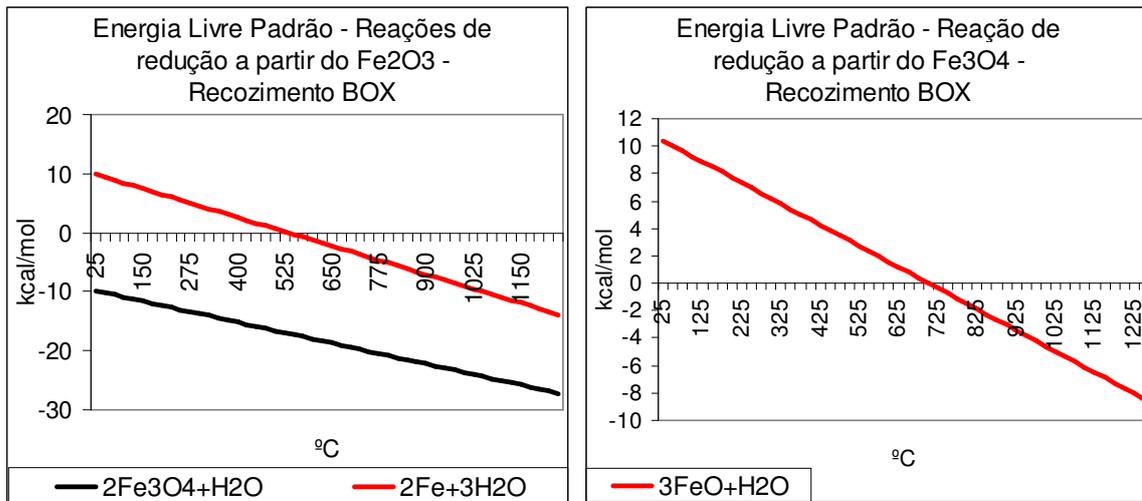


Figura 5.46: Cálculo da energia livre padrão das reações de redução da carepa de aço 430A durante o recozimento.

a) Esquerda:

- $3\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} + \text{H}_2(g) = 2\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} + \text{H}_2\text{O}(l)$ ,
- $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} + 3\text{H}_2(g) = 2\text{Fe}(s) + 3\text{H}_2\text{O}(l)$ .

b) Direita:

- $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} + \text{H}_2(g) = 3\text{FeO}(s) + \text{H}_2\text{O}(l)$ .

Da mesma forma, está mostrado nos gráficos da figura 5.47 as reações de redução que não ocorrem com a carepa de aço 430A durante o recozimento em caixa ( $\Delta G^\circ > 0$ ).

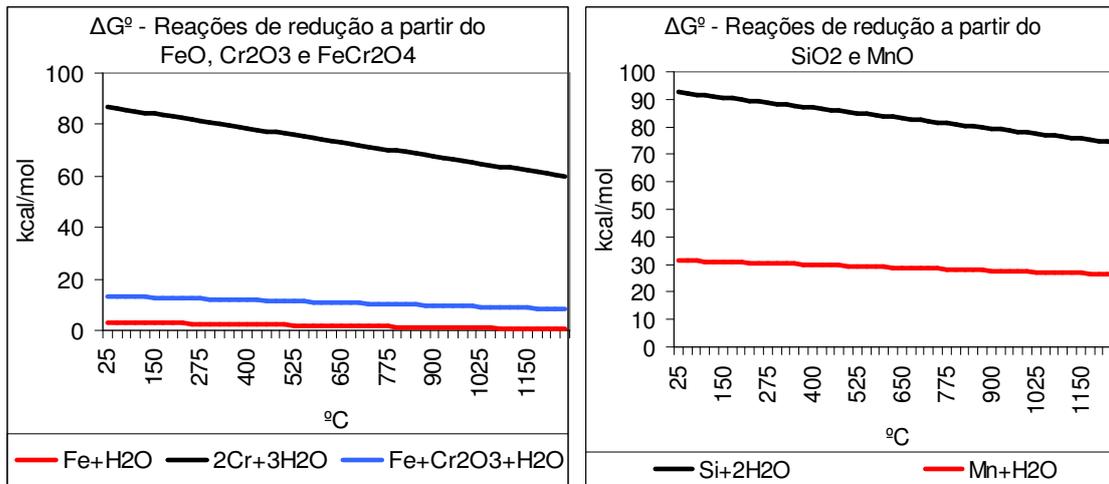


Figura 5.47: Cálculo de  $\Delta G^\circ$  das reações de redução que não ocorrem na carepa.

a) Esquerda:

- $\text{FeO}_{(s)} + \text{H}_2(g) = \text{Fe}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ ,
- $\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)} + 3\text{H}_2(g) = 2\text{Cr}_{(s)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ ,
- $\text{FeCr}_2\text{O}_{4(s)} + \text{H}_2(g) = \text{Fe}_{(s)} + \text{Cr}_2\text{O}_{3(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ .

b) Direita:

- $\text{SiO}_{2(s)} + \text{H}_2(g) = \text{Si}_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ ,
- $\text{MnO}_{(s)} + \text{H}_2(g) = \text{Mn}_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ .

No recozimento em caixa é gerada água devido à redução dos óxidos de ferro. Na análise no MEV foi verificado que há trincas e fissuras na carepa. Ocorrendo o contato da água com o metal base, algumas reações de oxidação ocorrem conforme o gráfico da figura 5.48.

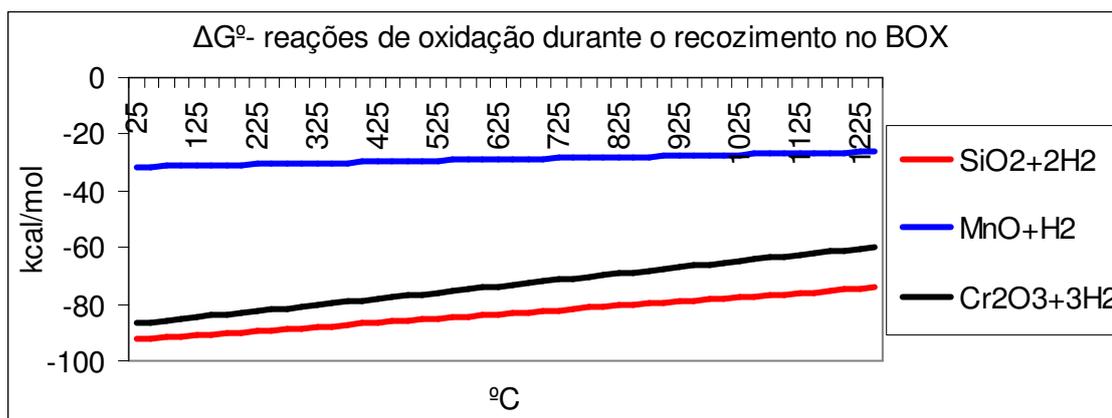


Figura 5.48: Cálculo de  $\Delta G^\circ$  das reações de oxidação que ocorrem na carepa durante o recozimento, em função do contato entre a água e o metal base. Reações:

- $\text{Si}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{SiO}_{2(s)} + 2\text{H}_{2(g)}$ ,
- $\text{Mn}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{MnO}_{(s)} + \text{H}_{2(g)}$ ,
- $\text{Cr}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{Cr}_2\text{O}_{3(s)} + 3\text{H}_{2(g)}$ .

No recozimento há somente redução dos óxidos de ferro. A redução da hematita em magnetita ocorre durante todo o intervalo de temperatura considerado neste trabalho. Isto justifica a redução na fração de hematita e conseqüentemente aumento na fração de magnetita que foi evidenciada na difração, quando é comparada a carepa antes e após o recozimento. A formação da wustita somente é possível caso a temperatura nesta etapa seja acima de 750°C. Caso esta temperatura seja ligeiramente superior a 750°C, a força motriz desta reação é baixa, sendo necessário um maior tempo para que esta fase seja detectada na difração.

Apesar da heterogeneidade, em geral a redução da hematita em magnetita foi maior na condição de 100% de H<sub>2</sub> no recozimento. Sendo assim há maior formação de água nesta condição, o que aumenta a quantidade de trincas na carepa e o contato com o metal base. Neste caso, ocorrem reações de oxidação e formação, principalmente, do Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Através do MEV e do GDLS, o aumento na concentração de cromo ocorreu principalmente na região próxima à interface com o metal base.

Não há aumento na concentração de cromo na carepa após o recozimento através das reações de redução.

Praticamente não há alteração na fração de  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  ao longo das etapas do processo de fabricação. Não ocorre a reação de redução deste óxido no recozimento.

CARVALHO (2004) mostrou os difratogramas das amostras coletadas no processo de laminação a quente e observou que a carepa do aço SAE 430 consistia essencialmente de magnetita e hematita. Para realizar a análise, CARVALHO (2004) removeu a carepa da superfície por raspagem e analisou o pó.

O método de raspagem da carepa não foi utilizado neste trabalho em função da dificuldade em remover as camadas mais internas da mesma e do alto risco de contaminação do pó com resíduos do próprio método.

#### **5.1.10 Influência da Rugosidade dos Cilindros de Laminação no Aço 430E**

A rugosidade dos cilindros de trabalho dos laminadores de desbaste e acabamento da laminação a quente foi analisada em comparação com a rugosidade da superfície das bobinas através da utilização de rugosímetro portátil. Nesta análise foram utilizados os parâmetros  $\mu\text{Ra}$ ,  $\mu\text{Ry}$  e  $\mu\text{Rt}$ . As bobinas analisadas foram produzidas no mesmo dia na laminação a quente. Foram utilizados cilindros de trabalho de dois fornecedores diferentes na fase de acabamento, que estão referenciados neste trabalho como fabricantes “A” e “V”.

Os gráficos das figuras 5.49 e 5.50 mostram a evolução da microrrugosidade Ra numa mesma bobina de aço 430E.

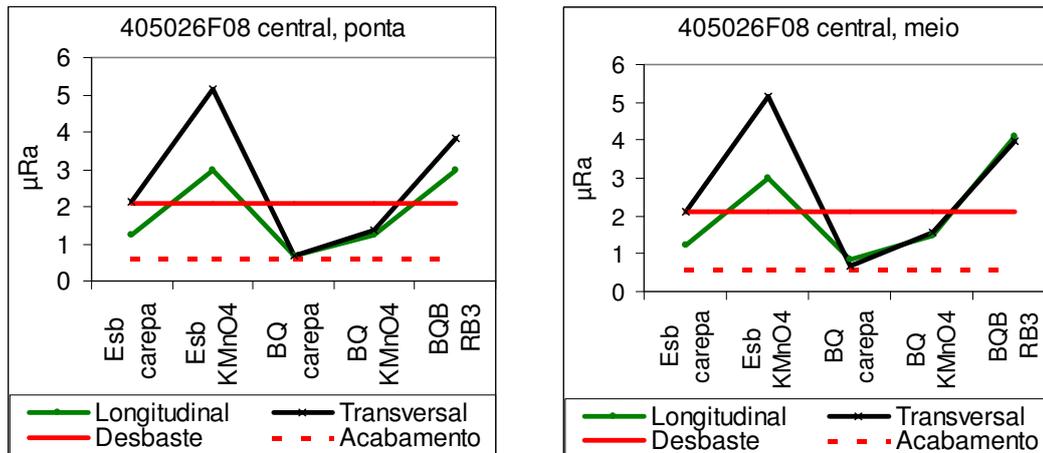


Figura 5.49:  $\mu Ra$ , bobina 405026F08, conjunto de cilindros nº RM ESW 101428 e STEC 103253, na posição central em relação à largura, e nas regiões de ponta e meio da bobina com relação ao comprimento.

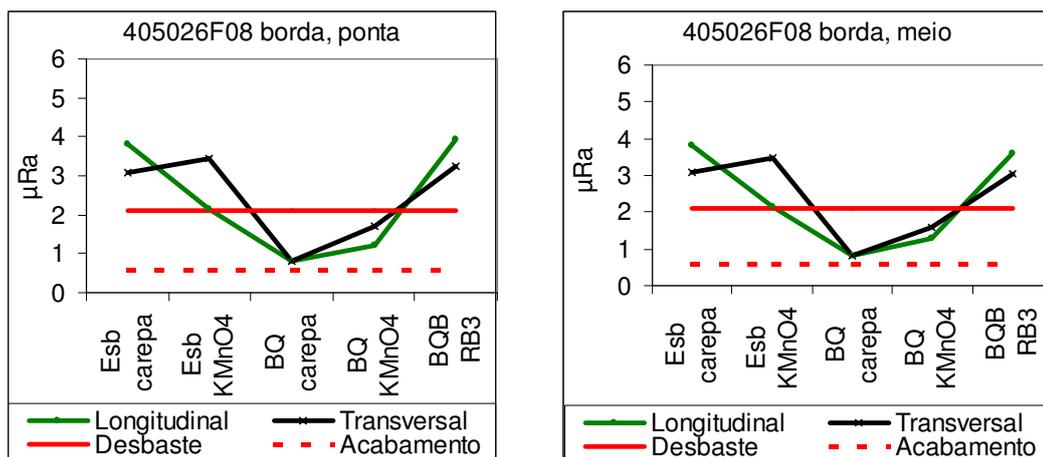


Figura 5.50:  $\mu Ra$ , bobina 405026F08, conjunto de cilindros nº RM ESW 101428 e STEC 103253, na borda da bobina, e nas regiões de ponta e meio com relação ao comprimento.

A linha vermelha e contínua corresponde à rugosidade da superfície dos cilindros de trabalho na laminação de desbaste. A linha vermelha pontilhada corresponde à rugosidade dos cilindros de trabalho na laminação de acabamento. A linha verde corresponde à rugosidade no sentido longitudinal da bobina, e a linha preta no sentido transversal.

O termo “Esb carepa” corresponde à rugosidade da superfície da carepa no esboço. O termo “Esb  $\text{KMnO}_4$ ” corresponde à rugosidade da superfície do esboço após a remoção da carepa com  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{NaOH}$ .

Da mesma forma, o termo “BQ carepa” corresponde à rugosidade da superfície da carepa na BQ. O termo “BQ  $\text{KMnO}_4$ ” corresponde à rugosidade da superfície da BQ após a remoção da carepa com  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{NaOH}$ .

O termo “BQB RB3” corresponde à rugosidade da superfície da bobina após a decapagem (produto BQ Branca).

As figuras 5.49 e 5.50 representam todas as bobinas analisadas.

Na região central do esboço e da BQ, com relação à largura, a microrrugosidade da superfície da carepa corresponde à microrrugosidade da superfície dos cilindros de trabalho. A superfície dos cilindros de trabalho afeta somente a superfície da carepa.

Na região da borda do esboço e da BQ, a microrrugosidade da superfície da carepa sempre é maior que a rugosidade dos cilindros de trabalho. Este incremento é devido os fatores relacionados à laminação da borda e espalhamento, entre outros, além de ser uma região preferencial para a ocorrência de colamento da carepa nos cilindros.

A microrrugosidade do esboço e da BQ após a remoção da carepa sempre é maior ou próxima a microrrugosidade da superfície da carepa. Este incremento retrata as frentes de oxidação, a oxidação interna e os golfos, que foram identificados no MEV. A intensidade destes fatores definirá o incremento na rugosidade.

A microrrugosidade do esboço e da BQ após a remoção da carepa sempre é maior no sentido transversal. Este incremento é devido às bandas de deformação na superfície.

O processo de laminação de acabamento é fundamental para a redução da microrrugosidade, como era esperado.

O grande incremento na microrrugosidade da bobina para a laminação a frio, está no processo de decapagem. O ataque químico no contorno de grão, superdecapagem ou decapagem deficiente, e principalmente, o efeito da decapagem mecânica (jato de granalhas), altera a superfície da BQ conforme as figuras 5.51 e 5.52.

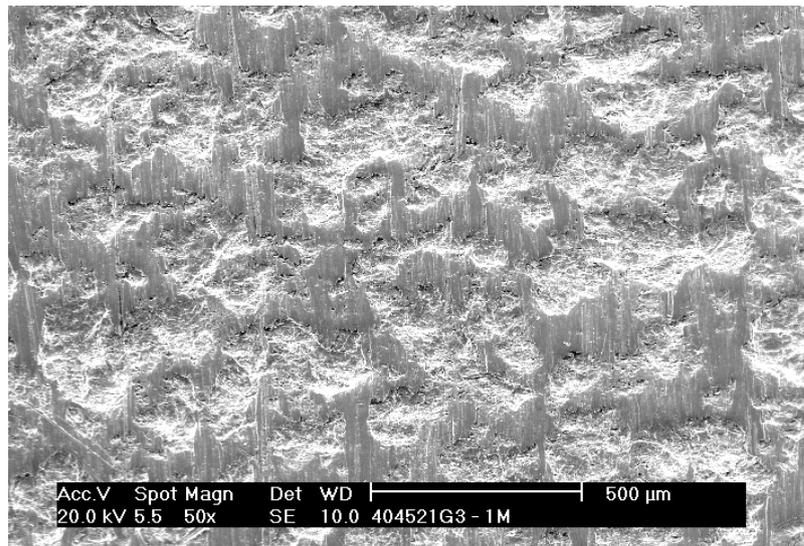


Figura 5.51: Fotomicrografia da superfície da ponta externa da bobina 404521G3000B, aço 430A, região central com relação à largura.

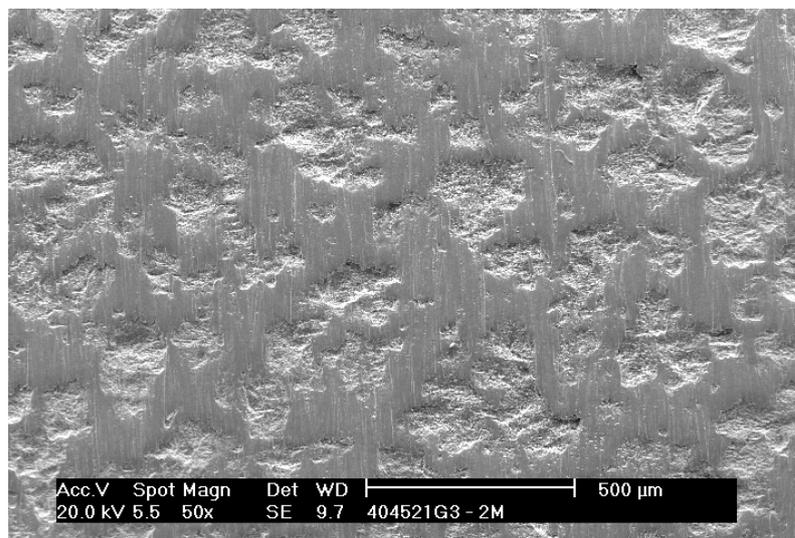


Figura 5.52: Fotomicrografia da superfície da ponta interna da mesma bobina anterior.

Conforme evidenciado nas figuras 5.51 e 5.52, há diferença entre as áreas lisa e afetada pelo jato de granalhas, em regiões numa mesma bobina e entre as bobinas. Há casos em

que a área lisa na borda da bobina é maior que no centro da largura. Provavelmente ocorreram choques entre as granalhas da bateria inferior e superior, reduzindo a energia cinética das granalhas e reduzindo a impressão na superfície.

ROSSI (2003) mostrou que o jato de granalha (decapagem mecânica) é o principal fator para o aumento na microrrugosidade superficial.

Os gráficos das figuras 5.53 e 5.54 comparam o desempenho dos cilindros de trabalho na etapa de laminação de acabamento, de dois fornecedores, com relação à microrrugosidade da superfície das BQ's de aço 430E após a laminação a quente. Neste trabalho os fornecedores de cilindros são a empresa "A" e "V". O termo "long" corresponde à microrrugosidade no sentido longitudinal, e o termo "transv" no sentido transversal. O termo "carepa" corresponde à microrrugosidade da superfície da carepa. O termo "KMnO<sub>4</sub>" corresponde à microrrugosidade da superfície da BQ após a remoção da carepa com KMnO<sub>4</sub> e NaOH.

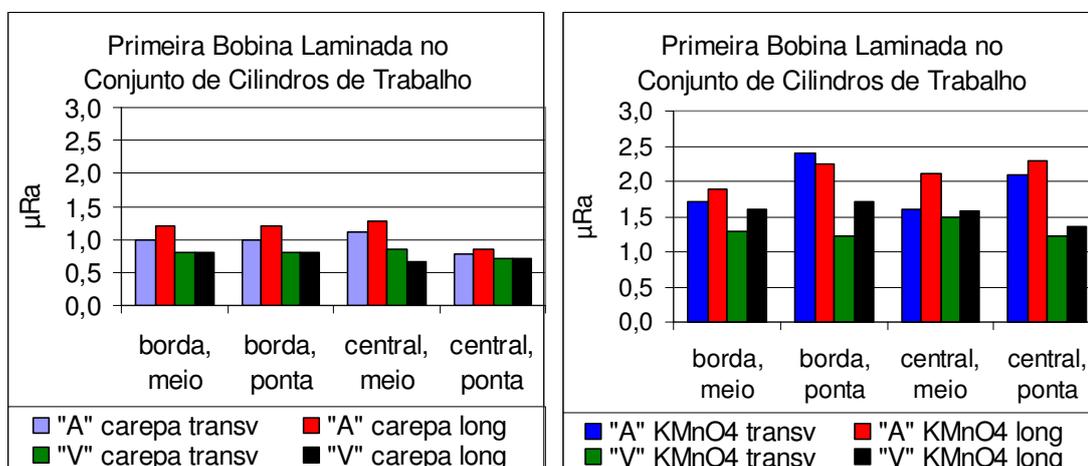


Figura 5.53: Média da microrrugosidade das bobinas laminadas imediatamente após a troca dos cilindros de trabalho na laminação de acabamento. Correspondem à primeira bobina laminada no conjunto de cilindros. À esquerda µRa da superfície da carepa. À direita µRa da superfície das bobinas após a remoção da carepa com KMnO<sub>4</sub> e NaOH.

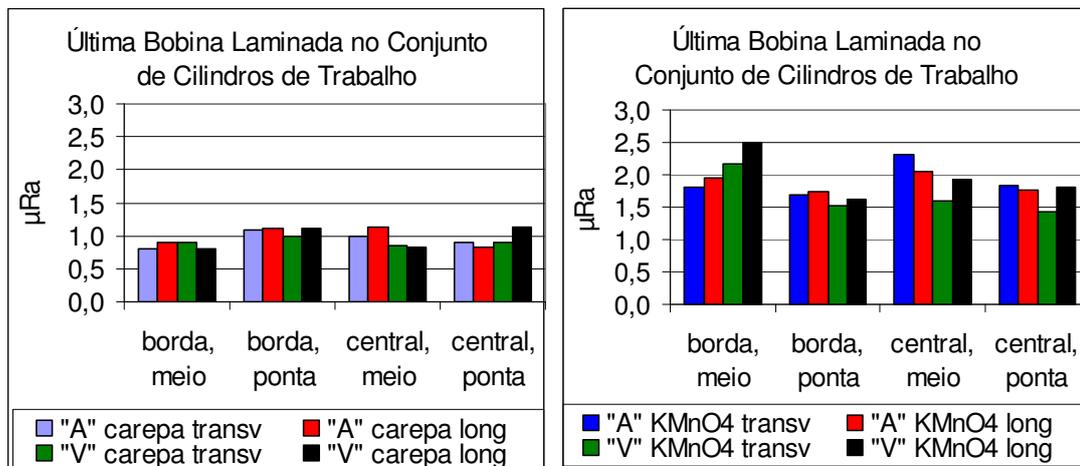


Figura 5.54: Média da microrrugosidade das bobinas laminadas imediatamente antes da troca dos cilindros de trabalho na laminação de acabamento. Correspondem à última bobina laminada no conjunto de cilindros. À esquerda  $\mu Ra$  da superfície da carepa. À direita  $\mu Ra$  da superfície das bobinas após a remoção da carepa com  $KMnO_4$  e  $NaOH$ .

O desempenho do fornecedor “V” é melhor do que o fornecedor “A” com relação à microrrugosidade. Porém, a diferença não é significativa, em função da influência do processo de decapagem, da natureza da carepa (principalmente pontas) e do processo de laminação na região da borda.

### 5.1.11 Influência da Rugosidade dos Cilindros de Laminação no Aço 430A

Da mesma forma que no item anterior, foi realizado a análise da rugosidade do esboço e da bobina de aço 430A em cada etapa do processo. O material analisado foi laminado apenas com os cilindros de trabalho do fornecedor “V”. Os gráficos da figura 5.55 mostram a evolução da microrrugosidade Ra para o aço 430A.

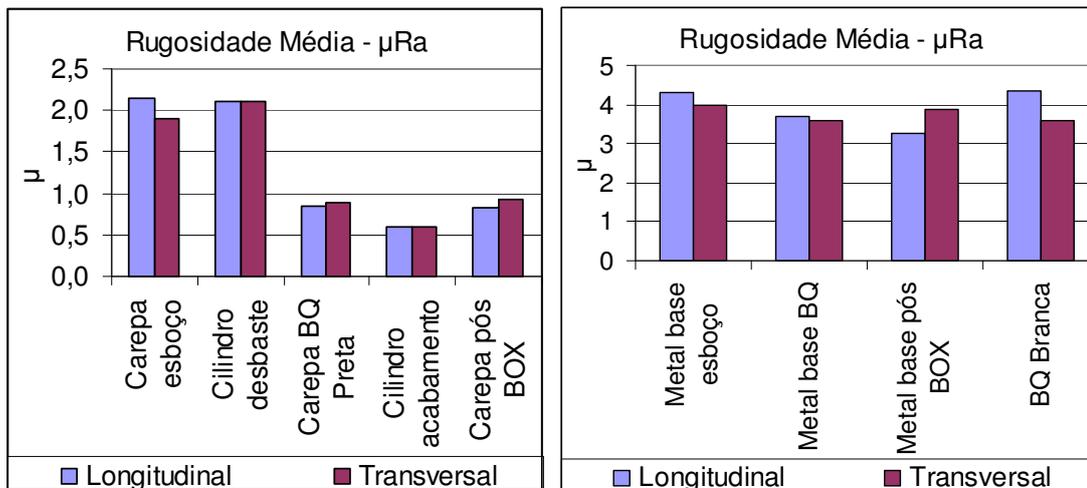


Figura 5.55: À esquerda, evolução da microrrugosidade média da superfície da carepa do esboço, BQ Preta e da BQ após o recozimento em caixa, além da microrrugosidade dos cilindros de trabalho na laminação de desbaste e acabamento. À direita, microrrugosidade média da superfície do metal base após a remoção da carepa com  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{NaOH}$ , e da BQ Branca após a decapagem.

Para o aço 430A, também, a microrrugosidade da superfície dos cilindros de trabalho afeta somente a microrrugosidade da superfície da carepa. Porém, a microrrugosidade do metal base após a remoção da carepa é maior que o 430E, retrata a maior intensidade na oxidação interna, conforme evidenciado no MEV.

ROSSI (2003) mostrou que há uma relação entre a espessura da carepa e a microrrugosidade superficial da bobina laminada a quente. Quanto maior a espessura da carepa maior a microrrugosidade. Os dados obtidos neste trabalho confirmam esta afirmação conforme os gráficos da figura 5.56.

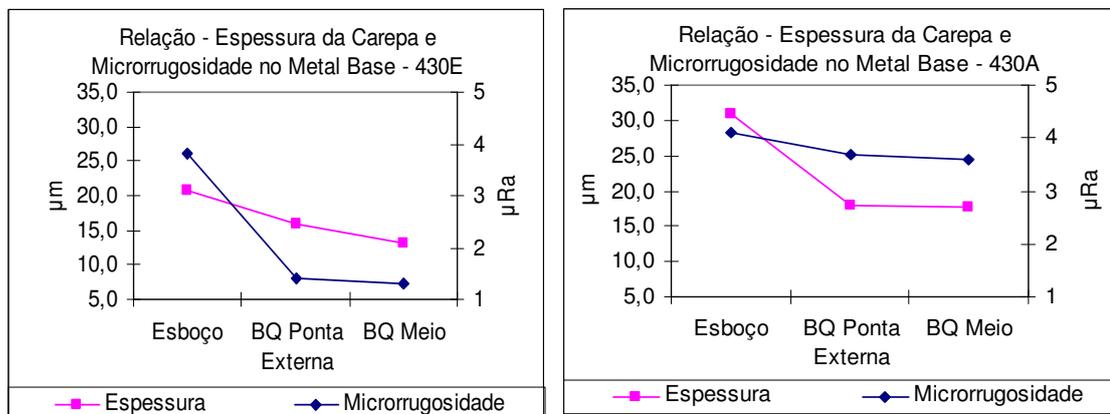


Figura 5.56: Relação entre a espessura média da carepa obtida pelo método “químico” e a média da microrrugosidade no metal base (em  $\mu\text{Ra}$ ), sendo à esquerda o aço 430E e à direita o aço 430A.

### 5.1.12 Caracterização da Superfície das Bobinas e Esboços

A caracterização da superfície das bobinas e esboços após a remoção da carepa com  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{NaOH}$  foi realizada através do perfilômetro.

De uma forma geral, a informação obtida no perfilômetro, que é preciso, mas mais trabalhoso e requer maior tempo para a aquisição de dados, valida a informação obtida pelo rugosímetro portátil. Porém, há diferenças em regiões de maior heterogeneidade superficial.

Os gráficos das figuras 5.57 e 5.58 mostram a evolução da superfície do aço 430E em cada etapa do processo de fabricação. Evidenciado o mesmo perfil de microrrugosidade ao longo do processo que foi obtido através do rugosímetro portátil.

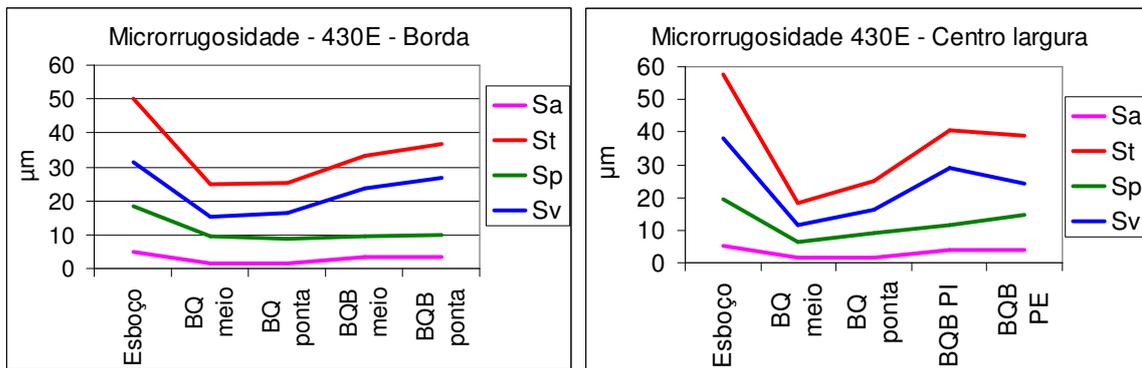


Figura 5.57: Microrrugosidade da superfície do esboço e BQ de aço 430E. O gráfico da esquerda refere-se a região da borda. O gráfico da direita refere-se ao centro com relação à largura.

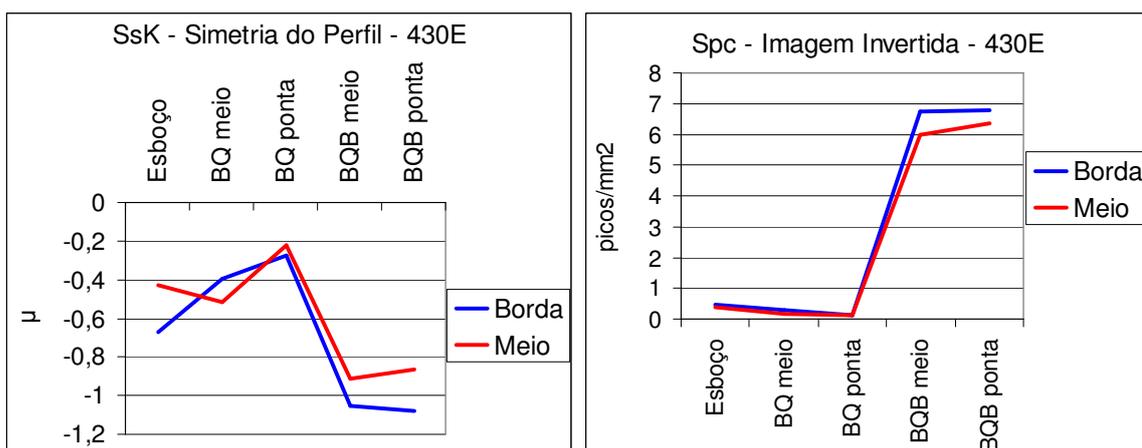


Figura 5.58: Microrrugosidade da superfície do esboço e BQ de aço 430E. O gráfico da esquerda mostra a comparação da simetria da microrrugosidade entre as regiões da borda e centro do esboço e bobinas. O gráfico da direita mostra a comparação entre a borda e o centro do esboço e bobinas, da quantidade de picos por  $\text{mm}^2$  na imagem invertida, que corresponde aos vales na imagem normal.

A microrrugosidade média no esboço é aproximadamente igual à BQ após a decapagem. Porém, a altura dos picos e profundidade dos vales são maiores no caso do esboço. A assimetria no perfil mostra que a superfície é constituída de vales profundos. A quantidade destes vales aumenta muito na decapagem conforme o indicador Spc, em função do impacto das granalhas de aço na superfície das bobinas.

Os gráficos da figura 5.59 e 5.60 correlacionam rugosidade e carepa para o aço 430E.

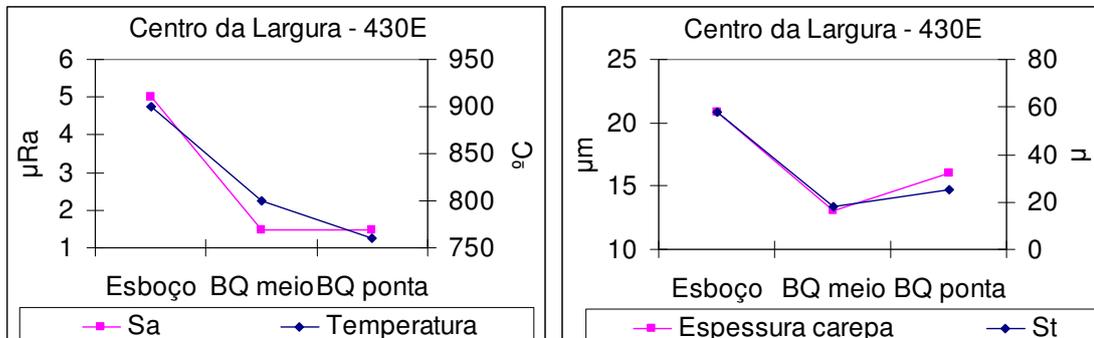


Figura 5.59: À esquerda, correlação entre temperatura do processo e a microrrugosidade média. À direita, correlação entre a espessura da carepa (método “químico”) e a distância total entre o pico mais alto e o vale mais profundo.

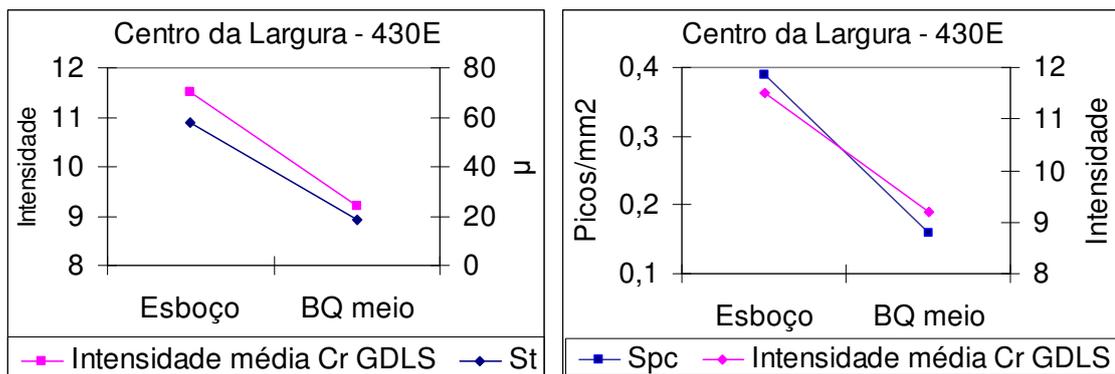


Figura 5.60: À esquerda, correlação entre a intensidade média de Cr (GDLS) da carepa e distância total entre o pico mais alto e o vale mais profundo. À direita, correlação entre a intensidade média de Cr da carepa e a quantidade de picos/mm<sup>2</sup> na imagem invertida (corresponde aos vales/mm<sup>2</sup> na imagem normal).

Para reduzir a microrrugosidade na laminação a quente é necessário reduzir a intensidade das frentes de oxidação interna. Para a redução da rugosidade da BQ Branca é necessário otimizar os padrões na decapagem. A figura 5.61 confirma as modificações superficiais do aço 430E.

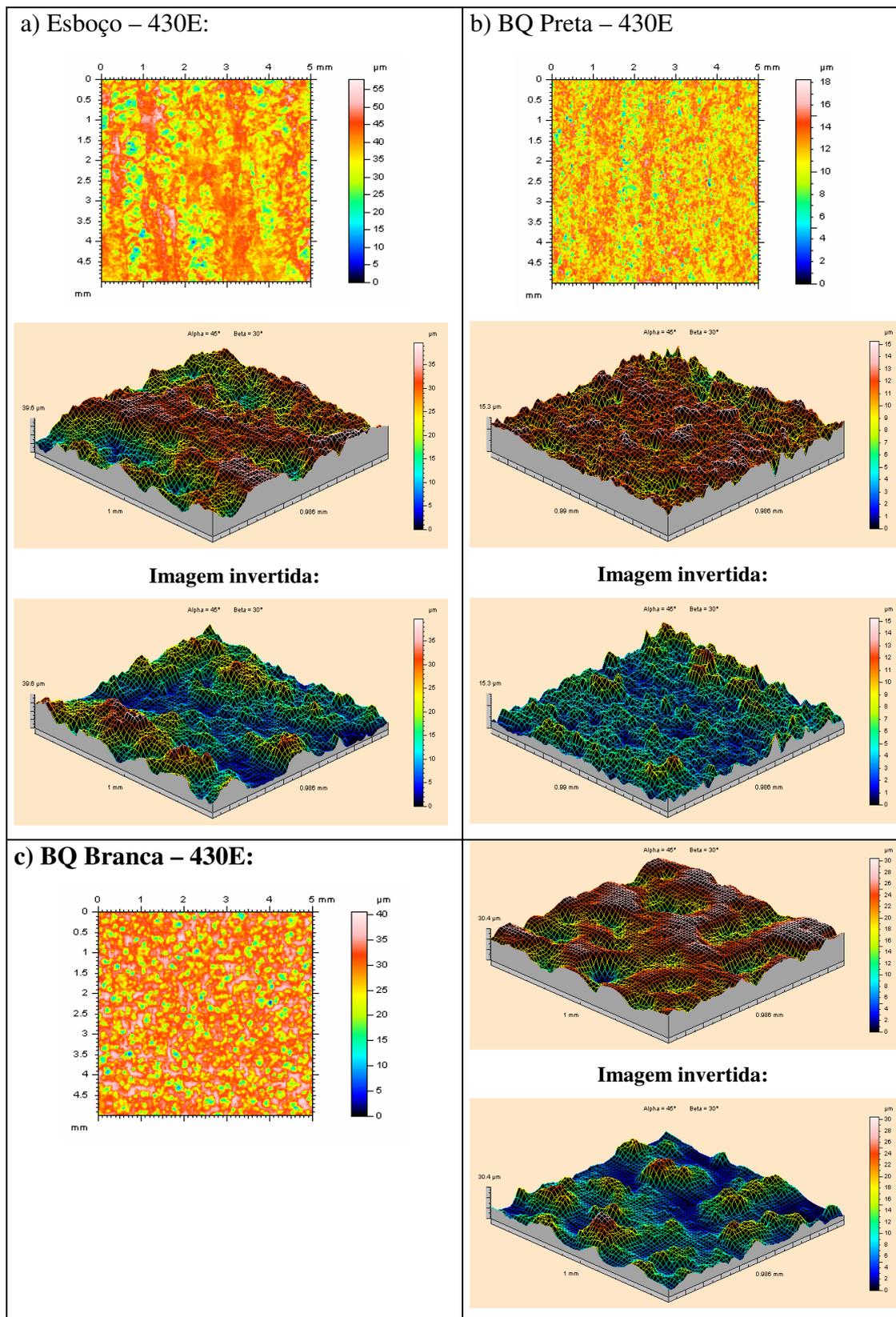


Figura 5.61: Evolução da superfície do aço 430E, região central com relação à largura.

Os gráficos das figuras 5.62 e 5.63 mostram a evolução da superfície do aço 430A em cada etapa do processo de fabricação.

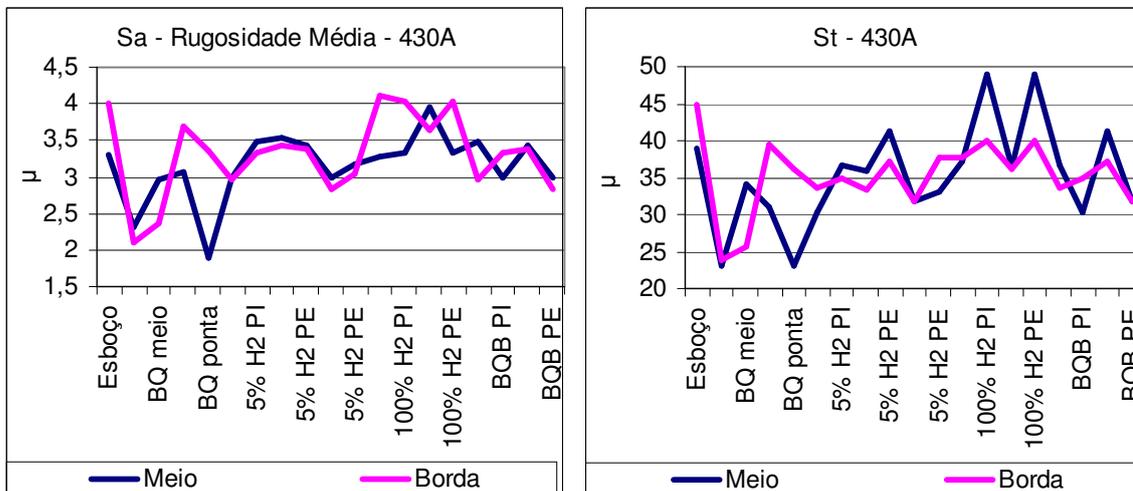


Figura 5.62: À esquerda, microrrugosidade média do aço 430A em cada etapa do processo. À direita, distância entre o pico mais alto e o vale mais profundo na superfície do aço 430A.

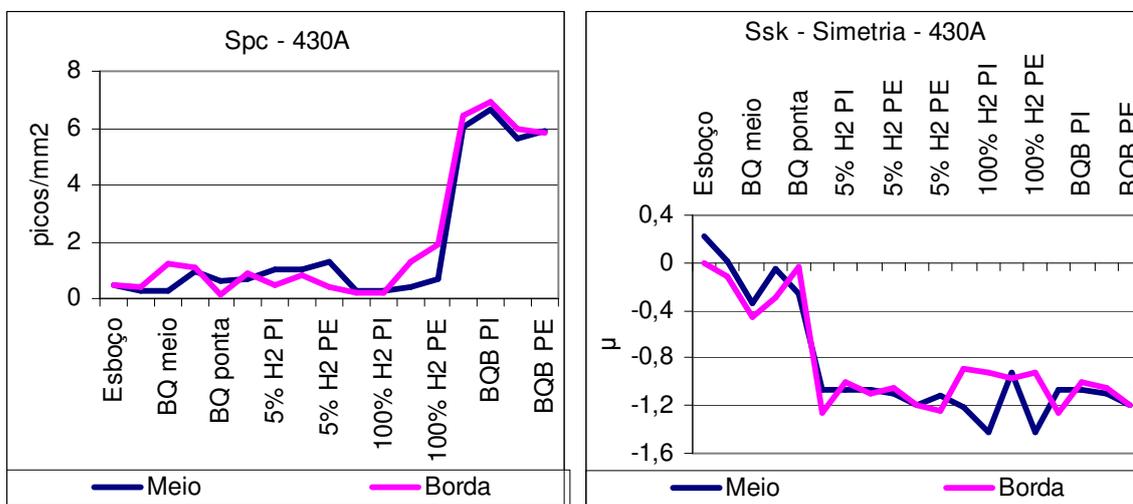


Figura 5.63: À esquerda, quantidade de picos por  $\text{mm}^2$  na imagem invertida, que corresponde aos vales na imagem normal, aço 430A. À direita, simetria do perfil de rugosidade no aço 430A.

A superfície do aço 430A, assim como a carepa deste aço, é heterogênea. A microrrugosidade do aço 430A é maior que o 430E. Também tem relação com a formação da carepa e evidencia a maior intensidade das frentes de oxidação interna. A

figura 5.64 mostra a correlação entre a distância do pico mais alto e o vale mais profundo com a % de cromo na interface da carepa com o metal base.

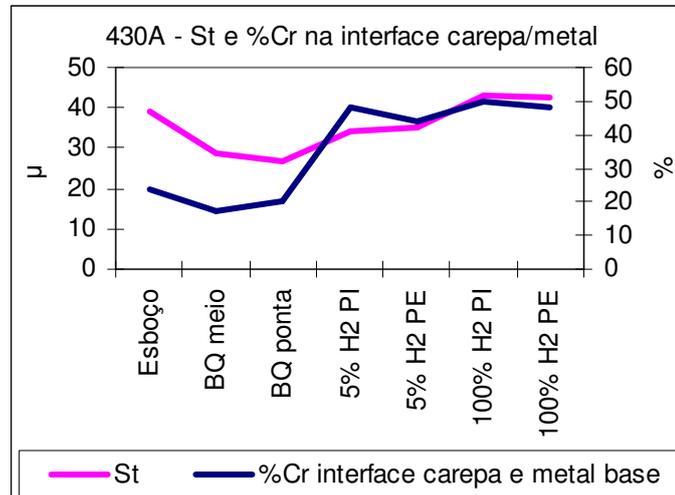


Figura 5.64: Correlação entre St e % de Cr na interface carepa e metal base.

Quando é utilizada atmosfera somente com hidrogênio no recozimento (100%), é intensificada a redução do ferro e formação de água. Como consequência há maior formação de trincas e rompimentos da camada de carepa. A carepa torna-se menos protetiva e ocorre a oxidação de elementos como o cromo e o manganês na interface com o metal base. A maior profundidade nos vales, e conseqüentemente, maior distância vertical entre o vale mais profundo e o pico mais alto é devido a oxidação seletiva de elementos durante o recozimento.

Assim como o 430E, há um incremento na quantidade de vales por  $\text{mm}^2$  na decapagem, traduzido pelo termo Spc. É o efeito do jateamento e o escovamento.

As figuras 5.65 e 5.66 confirmam a evolução da superfície do aço 430A na região central com relação à largura.

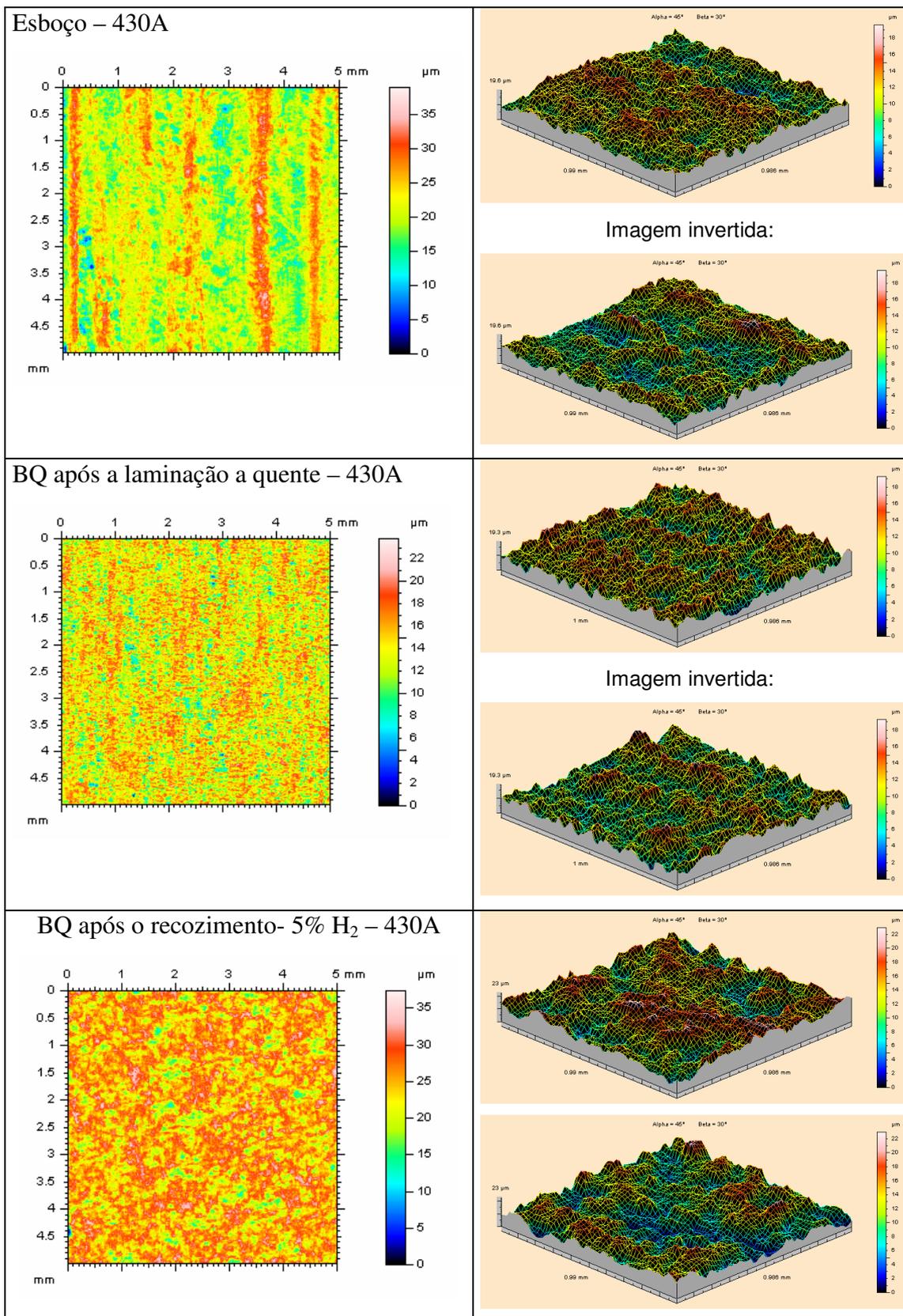


Figura 5.65: Evolução da superfície do aço 430A.

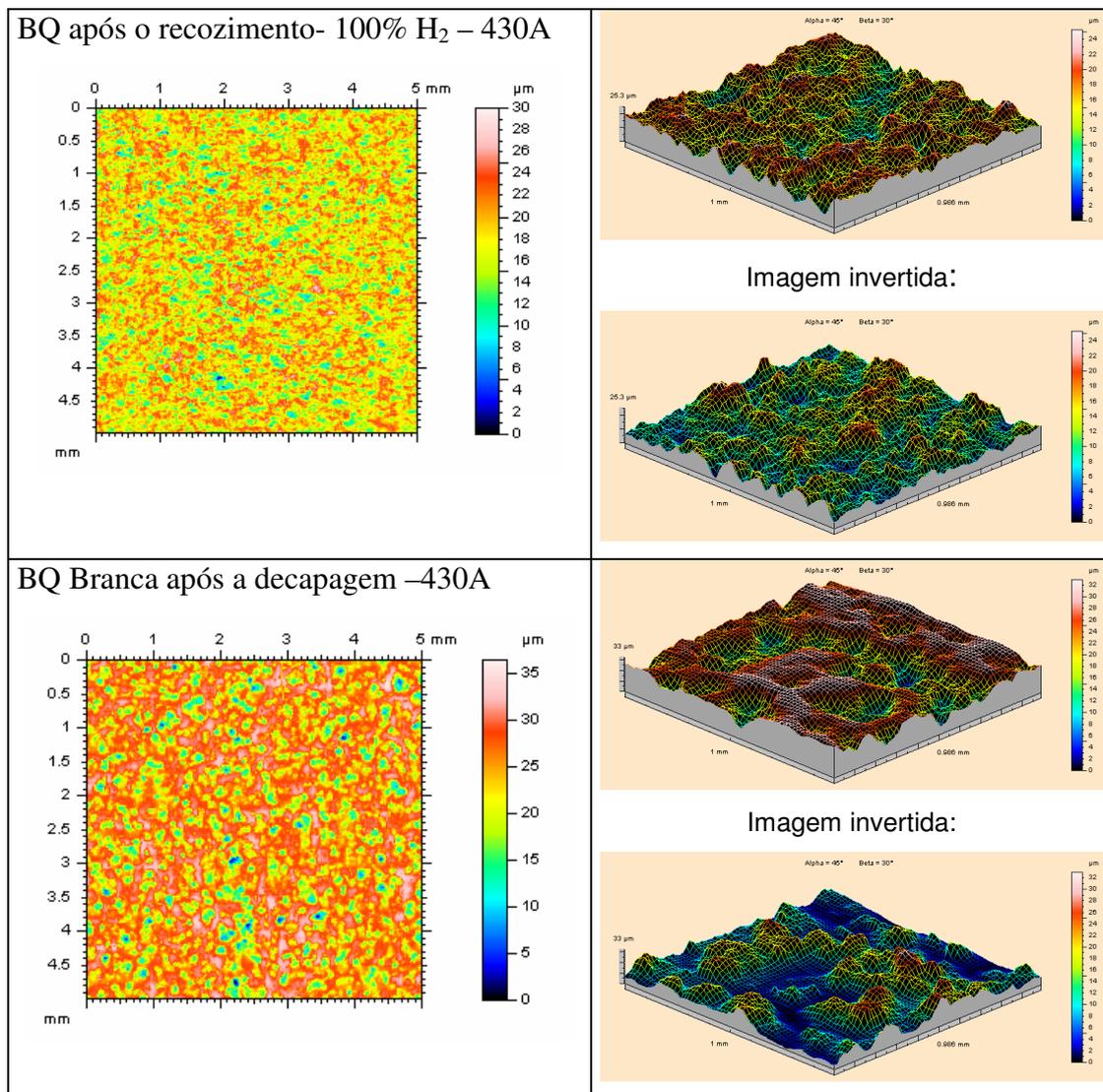


Figura 5.66: Continuação da evolução superficial do aço 430A.

## 5.2 Simulação da Oxidação

As amostras de aço 430A e 430E foram submetidas ao aquecimento, com variação na temperatura, no tempo e na atmosfera oxidante.

### 5.2.1 Relação entre Rugosidade e Espessura da Carepa

A microrrugosidade foi avaliada com a utilização do rugosímetro portátil. Os indicadores  $\mu Ra$ ,  $\mu Ry$  e  $\mu Rt$  apresentaram o mesmo perfil. A espessura da carepa foi mensurada através do método “químico”.

As figuras 5.67 a 5.70 mostram os resultados obtidos.

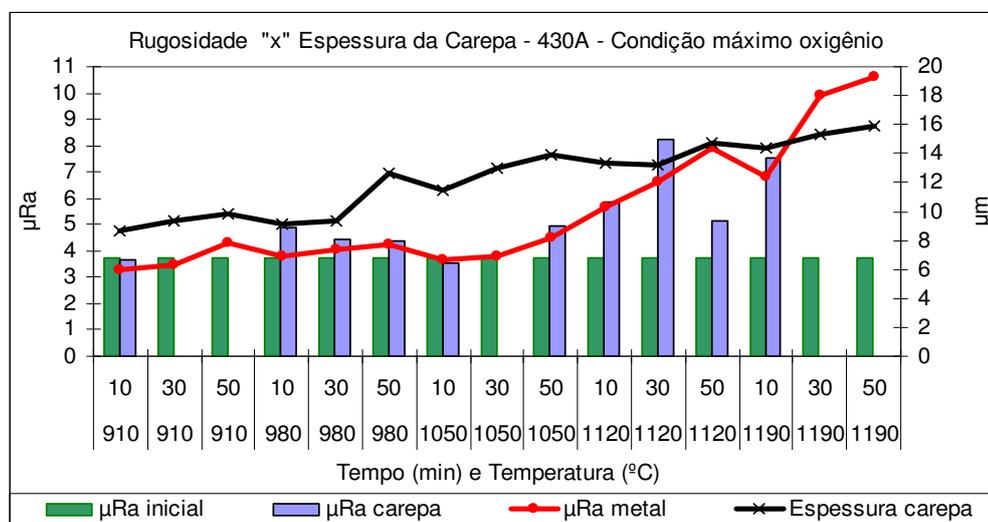


Figura 5.67: Evolução da microrrugosidade e espessura da carepa para o aço 430A com atmosfera contendo o máximo de oxigênio obtido no experimento (9% a 14%).

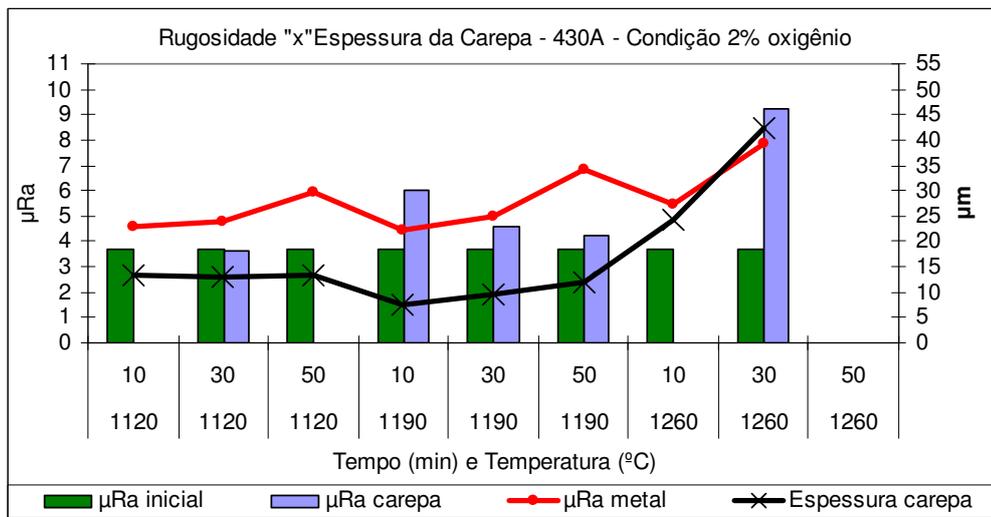


Figura 5.68: Evolução da rugosidade e espessura da carepa para o aço 430A com atmosfera contendo 2% de oxigênio.

A amostra referente à condição de 50 minutos a 1260°C foi extraviada e assim desconsiderada.

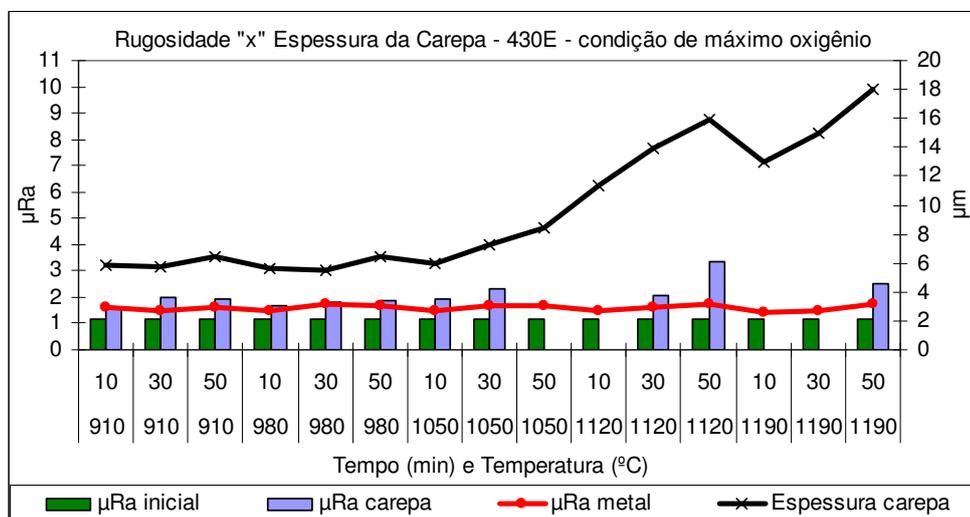


Figura 5.69: Evolução da rugosidade e espessura da carepa para o aço 430E com atmosfera contendo o máximo de oxigênio obtido no experimento (9% a 14%).

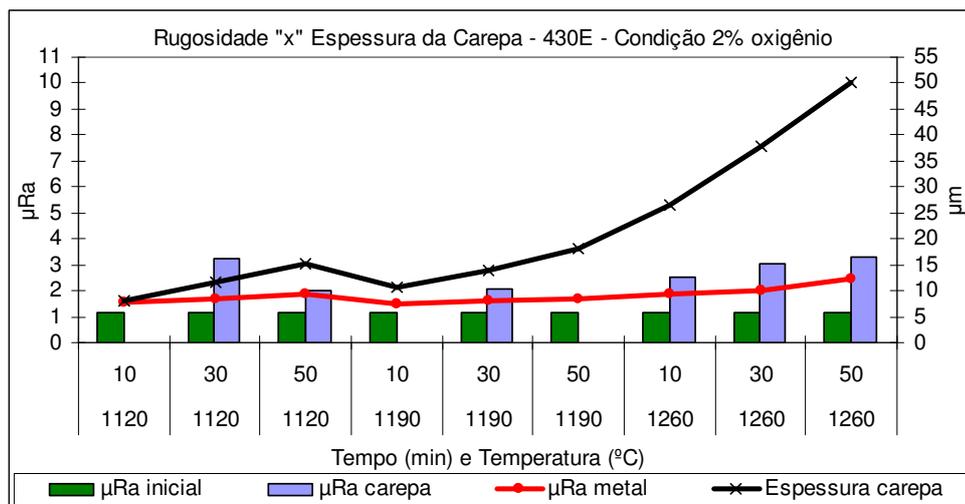


Figura 5.70: Evolução da rugosidade e espessura da carepa para o aço 430E com atmosfera contendo 2% de oxigênio.

A rugosidade inicial das amostras, antes do aquecimento, corresponde aos dados  $\mu\text{Ra}$  inicial. A rugosidade da superfície da carepa corresponde ao  $\mu\text{Ra}$  carepa. A rugosidade do metal base, após a remoção da carepa com  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{NaOH}$ , corresponde ao termo  $\mu\text{Ra}$  metal.

Para o aço 430A são destacados os seguintes pontos:

- Há relação entre a espessura da carepa e a rugosidade no metal base.
- A concentração de oxigênio na atmosfera afeta a espessura da carepa, mas não afeta a rugosidade do metal base. A rugosidade do metal base tem relação com as frentes de oxidação. O  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  é formado em baixo potencial de oxigênio e possui cinética de crescimento lenta, principalmente abaixo de  $1000^\circ\text{C}$ . A atmosfera afeta a formação do  $\text{FeO}$  e conseqüentemente das reações que ocorrem a partir deste óxido.
- Acima de  $1190^\circ\text{C}$  há um incremento na espessura da carepa. Além do efeito da ativação térmica, a carepa estilhaça na superfície, em função do acréscimo da tensão de compressão. As rupturas que ocorrem facilitam a penetração do oxigênio.
- Quanto maior o tempo de exposição em temperatura superior a  $1000^\circ\text{C}$ , maior é o efeito na microrrugosidade superficial devido o incremento no coeficiente de difusão do cromo no ferro.

- A transformação  $\alpha \rightarrow \gamma$  danifica a camada de carepa, favorece a penetração do oxigênio e aumenta a espessura da carepa.

Para o aço 430E são destacados os seguintes pontos:

- Conforme a literatura, a adição de nióbio tende a aumentar a resistência à corrosão intergranular, e conseqüentemente reduz a intensidade das frentes de oxidação interna, que foi evidenciado pela estabilidade da microrrugosidade superficial. A ausência da transformação  $\alpha \rightarrow \gamma$  evita que a camada de carepa seja danificada.
- Da mesma forma que o aço 430A, acima de 1190°C há incremento na espessura da carepa.
- A carepa do 430E possui uma tonalidade mais clara até a temperatura de 1190°C. No caso da temperatura de 1260°C ambos apresentaram a cor cinza escuro e brilhante, similar ao minério de ferro.

### 5.2.2 Densidade da Carepa

A densidade da carepa do aço 430A neste experimento foi de 4,70 g/cm<sup>3</sup>, com desvio padrão de 0,11 g/cm<sup>3</sup>. No caso do 430E a densidade calculada foi de 4,78 g/cm<sup>3</sup>, com desvio padrão de 0,06 g/cm<sup>3</sup>. Não foi possível calcular a densidade para as temperaturas de 1190°C e 1260°C em função da heterogeneidade da espessura. O objetivo foi confirmar a informação obtida na caracterização da carepa em cada etapa do processo. Mesmo na simulação da oxidação, onde não houve a influência dos esforços de laminação e descarepação, a densidade da carepa de 430A é menor e com maior desvio padrão.

### 5.2.3 Cinética de Oxidação

A relação entre a perda de massa e o tempo do experimento, para cada temperatura, está demonstrada nos gráficos das figuras 5.71 a 5.73. Foi acrescentado no tempo de

encharque estabelecido no experimento, o tempo real que foi utilizado para que a temperatura aumentasse de 160°C e atingisse o especificado em cada condição. Conforme informações obtidas na revisão bibliográfica, ACESITA (2004), abaixo de 160°C não ocorre oxidação a quente. O objetivo foi de melhorar a precisão das informações, apesar da pequena diferença.

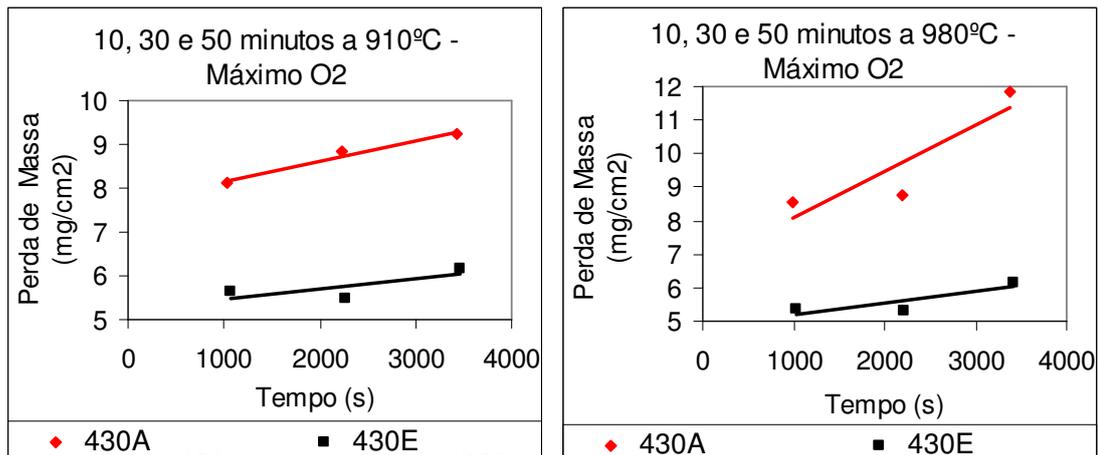


Figura 5.71: Variação de massa por área superficial em relação ao tempo, para as temperaturas 910°C (à esquerda) e 980°C (à direita).

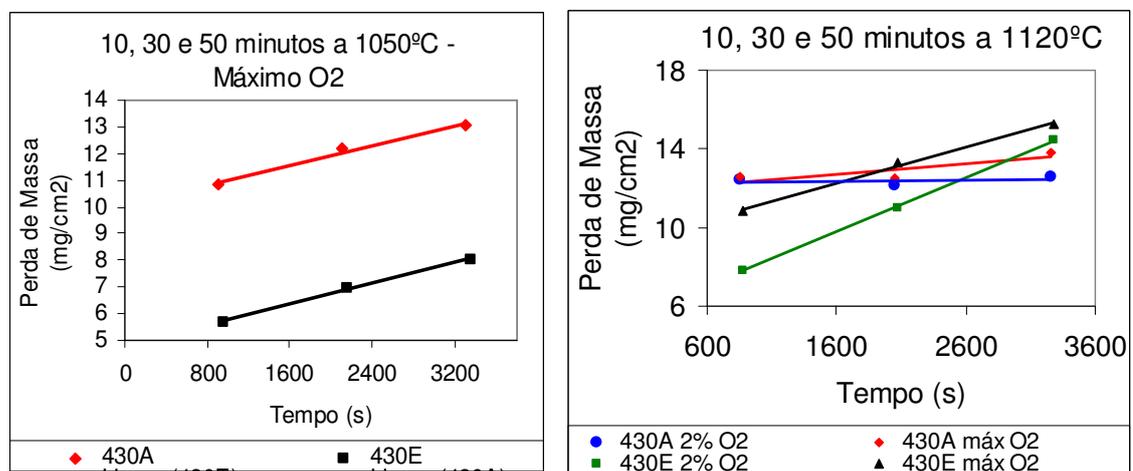


Figura 5.72: Variação de massa por área superficial em relação ao tempo, para as temperaturas 1050°C (à esquerda) e 1120°C (à direita).

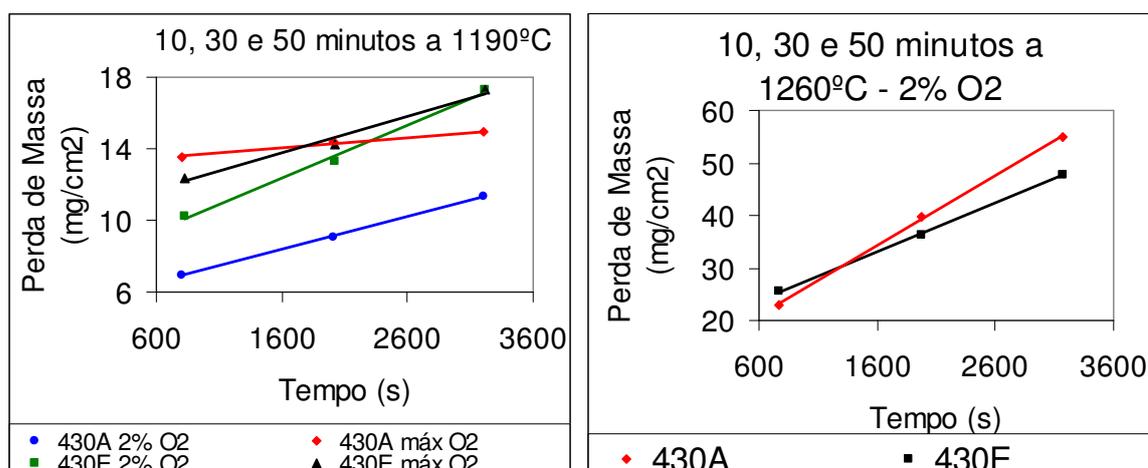


Figura 5.73: Variação de massa por área superficial em relação ao tempo, para as temperaturas 1190°C (à esquerda) e 1260°C (à direita).

As linhas sólidas são os melhores ajustes para os dados obtidos. Todas as curvas apresentam o mesmo comportamento, tendo como característica um significativo aumento da oxidação com o aumento do tempo, de forma linear, que difere do comportamento parabólico dos óxidos de ferro. Inicialmente, este comportamento aparentemente linear pode ser explicado pelo tempo reduzido dos ensaios de modo que a região estudada está localizada no início da parábola, que, por aproximação, pode ser considerada uma reta.

Conforme os dados contidos na revisão bibliográfica deste trabalho, os óxidos FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seguem a cinética parabólica, e o Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> logarítmica. Todos possuem a razão entre o volume do óxido e do metal próximo a 2.

Como na difração de raios-x foi detectado a presença da fase FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, foi realizado o cálculo da razão entre os volumes, e obtido o valor 5,98. Trata-se de uma razão muito maior que 1. Conseqüentemente são geradas altas tensões de compressão, que provocam fraturas na carepa e a penetração de oxigênio. Sendo assim, este óxido segue a cinética linear.

Para o caso da temperatura de 1260°C foi observado que a carepa estilhaça, como já explicado. Para esta temperatura a cinética é linear.

As fases presentes na carepa do esboço e BQ Preta possuem individualmente, densidades variando de 5,08 g/cm<sup>3</sup> a 5,74 g/cm<sup>3</sup>. São valores superiores à densidade obtida neste trabalho para a carepa nos dois aços. Aliado às evidências de trincas e porosidades observadas no MEV, que aumentam a taxa de oxidação, conclui-se que a cinética de crescimento da carepa é aproximadamente linear, para os tempos e temperaturas envolvidas na laminação a quente. Provavelmente a cinética tende a parabólica com o aumento do tempo, em valores bem acima deste trabalho, e principalmente, para temperaturas abaixo de 1000°C.

SABIONI (2003) mostrou que a cinética de crescimento da carepa do aço AISI 439 é parabólica, para o intervalo de temperatura de 850°C a 950°C e tempo total do ensaio de 50 h.

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

SAEKI (1996) mostrou um comportamento linear e não parabólico, como esperado, para os estágios iniciais de oxidação (~ 10 minutos) porque o filme de óxido não era compacto nesta condição.

Na tabela V.2 são mostrados os valores dos parâmetros encontrados experimentalmente para os aços 430A e 430E, de acordo com a equação linear  $Y = a + bt$ . Nesta equação, que descreve o comportamento da oxidação de acordo com as temperaturas dos ensaios, Y é a variação de massa por área superficial (mg.cm<sup>-2</sup>) e t o tempo (s). Corresponde à equação  $\Delta m/S = k.t^n$ , sendo n = 1 em função da cinética linear.

**Tabela V.2: Valores experimentais dos parâmetros a e b da equação  $Y = a + bt$ .**

AÇO 430A					AÇO 430E				
Oxigênio	T (°C)	Y = a + bt			Oxigênio	T (°C)	Y = a + bt		
		a	b	R <sup>2</sup>			a	b	R <sup>2</sup>
Máximo	910	7,6941	0,0005	0,97	Máximo	910	5,2654	0,0002	0,52
	980	6,7232	0,0014	0,80		980	4,8571	0,0003	0,71
	1050	10,053	0,0009	0,98		1050	4,763	0,001	1,00
	1120	11,863	0,0005	0,70		1120	9,3295	0,0018	1,00
	1190	13,106	0,0006	0,99		1190	10,521	0,002	0,98
2% a 4%	1120	12,342	0,00008	0,70	2% a 4%	1120	5,3783	0,0028	1,00
	1190	5,4678	0,0018	1,00		1190	7,6763	0,0029	0,99
	1260	12,069	0,014	1,00		1260	18,2	0,0093	1,00

As figuras 5.74 e 5.75 mostram a variação da constante de oxidação (k, dados em  $\text{mg.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) em cada condição experimental. O eixo “x” corresponde ao tempo de encharque no ensaio (10, 30 e 50 minutos). As linhas sólidas são as temperaturas analisadas no experimento (dados em °C).

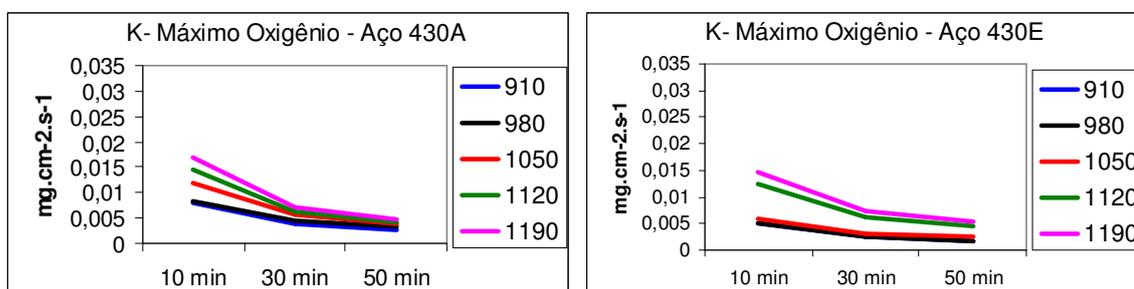


Figura 5.74: Constante de oxidação k para o aço 430A (à esquerda) e 430E (à direita), na condição de atmosfera com o máximo de oxigênio.

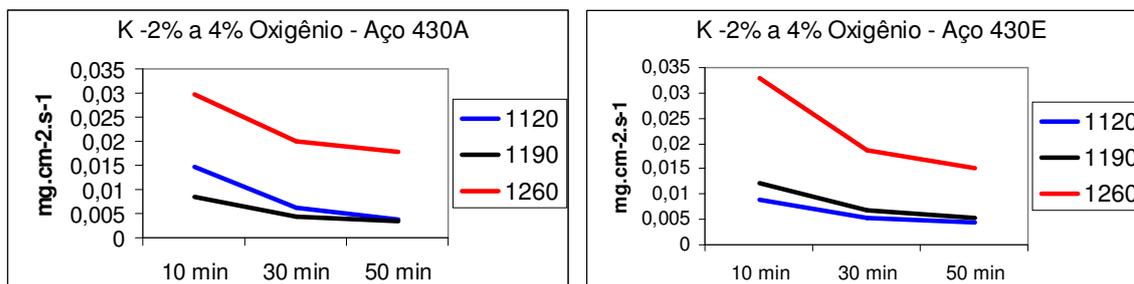


Figura 5.75: Constante de oxidação k para o aço 430A (à esquerda) e 430E (à direita), na condição de atmosfera com 2% a 4% de oxigênio.

A constante de oxidação “k” é menor para o aço 430E em comparação ao 430A nas temperaturas 910°C, 980°C e 1050°C. Nestas temperaturas, a carepa do aço 430E tem característica mais protetiva, em função deste aço não sofrer transformação de fase. Esta diferença também pode ser observada nos gráficos das figuras 5,71 e 5.72.

Acima de 1050°C a constante de oxidação “k” dos dois aços é similar. O aço 430E tem a vantagem da menor microrrugosidade no metal base, em função da menor intensidade das frentes de oxidação e por ser um aço estabilizado.

A constante de oxidação k segue a uma lei de Arrhenius ( $k = k^{\circ} e^{-Q/RT}$ ), conforme a revisão bibliográfica deste trabalho.  $K^{\circ}$  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. Foram gerados os dados de ganho de massa ao quadrado ( $mg^2/cm^4$ ) pelo tempo de ensaio.  $K^{\circ}$  corresponde aos dados iniciais (para  $t = 0$  s, interseção do eixo y). Q foi calculado em função da inclinação da reta, sendo:

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

Os dados obtidos neste trabalho estão citados na tabela V.3.

**Tabela V.3: Valores obtidos para Q e k°.**

Informações obtidas neste trabalho					
Temperatura (°C)	Atmosfera (%O <sub>2</sub> )	430A		430E	
		K° (mg <sup>2</sup> .cm <sup>-4</sup> .s <sup>-1</sup> )	Q (kJ/mol)	K° (mg <sup>2</sup> .cm <sup>-4</sup> .s <sup>-1</sup> )	Q (kJ/mol)
910 a 1190	9 a 14	4,01	111	3,91	120
1120 a 1260	2 a 4	3,07	114	2,93	112

A tabela V.4 mostra alguns dados obtidos por outros autores.

**Tabela V.4: Referências para Q e k°.**

CARVALHO (2004)		SABIONI (2003)	FONTANA (1967)
SAE 430		SAE 439	Cr2O3
K° (mg <sup>2</sup> .cm <sup>-4</sup> .s <sup>-1</sup> )	Q (kJ/mol)	Q (kJ/mol)	Q (kJ/mol)
4,61	123	237	~ 240

O gráfico 5.76 mostra a constante de oxidação k obtida neste trabalho através da lei de Arrhenius. Para diferenciar dos gráficos anteriores, esta constante foi denominada Kr, pois retrata a velocidade da reação da oxidação.

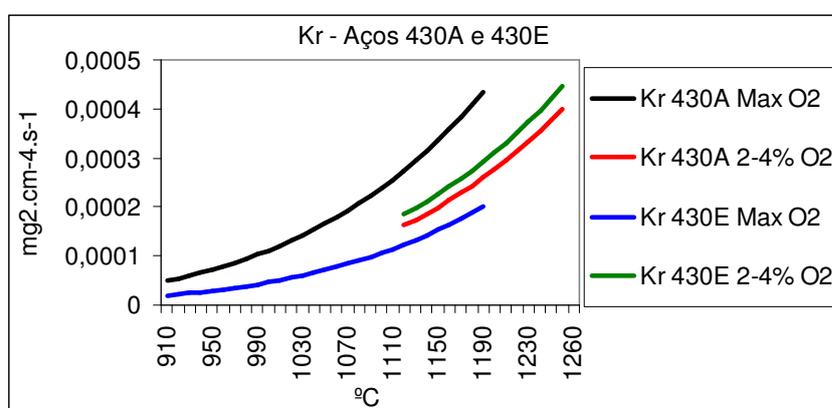


Figura 5.76: Constante de oxidação kr obtida neste trabalho através da lei de Arrhenius.

As condições de menor  $Q$  e maior  $kr$  indicam menor resistência à oxidação. Conforme a revisão bibliográfica deste trabalho, quanto mais baixo o valor de  $k_p$  (que equivale ao termo  $kr$  em função da cinética linear evidenciada) mais protetivo é o óxido e conseqüentemente mais difícil de ser removido.

### 5.3 Simulação da Laminação

Este experimento confirmou as principais informações citadas neste trabalho.

Somente alguns pontos serão destacados.

Os gráficos da figura 5.77 mostram a intensidade média dos elementos na carepa em diferentes condições de temperatura de laminação (900°C e 1100°C) e velocidade de resfriamento (rápido e lento).

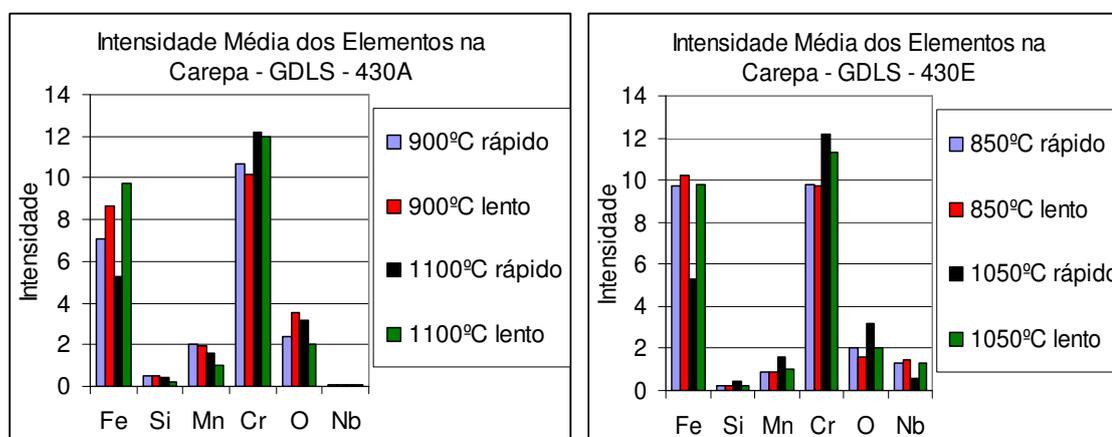


Figura 5.77: Intensidade média dos elementos na carepa, método GDLS, sendo à esquerda o aço 430A e a direita o 430E.

No resfriamento lento, aumenta-se a intensidade média do ferro na carepa em função do maior coeficiente de difusão deste elemento em comparação aos demais.

O aumento na temperatura gerou um aumento na intensidade média de cromo na carepa, que está localizado nas camadas mais internas. Nas camadas mais externas da carepa há uma redução do cromo e aumento no ferro.

A redução da intensidade média do cromo na carepa com o resfriamento lento é devido apenas ao aumento na espessura da camada e o aumento no ferro. Não é tecnicamente relevante.

O incremento de cromo torna a camada interna mais densa e aderente, o que certamente irá dificultar a remoção na decapagem. A figura 5.78 evidencia este efeito.

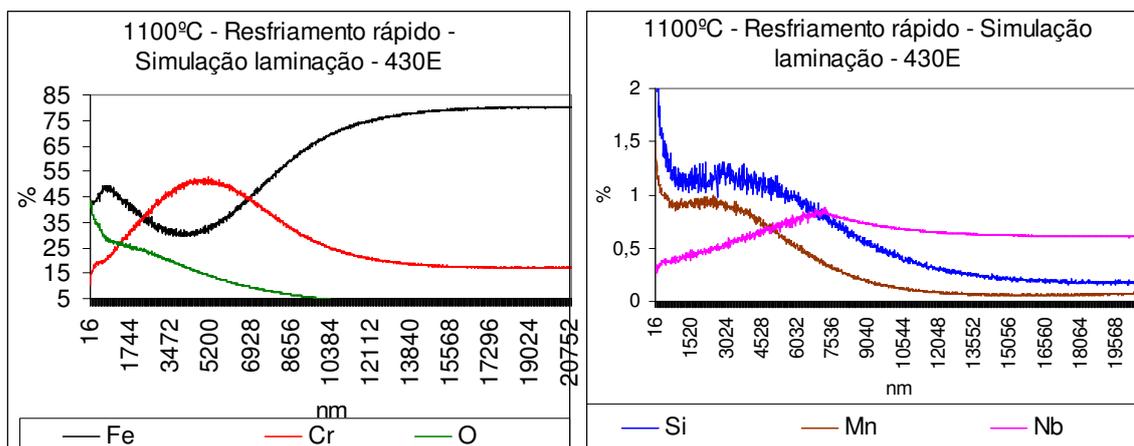


Figura 5.78: Análise GDLS, aço 430E, laminado a 1100°C com resfriamento rápido.

A ativação térmica provocou o incremento de manganês, similar ao que acontece no recozimento. O aumento da temperatura de processo na laminação a quente, principalmente para o aço 430E, irá aumentar a dificuldade na remoção da carepa, em função da alteração na composição química.

Os gráficos da figura 5.79 mostram a espessura da carepa obtida neste experimento.

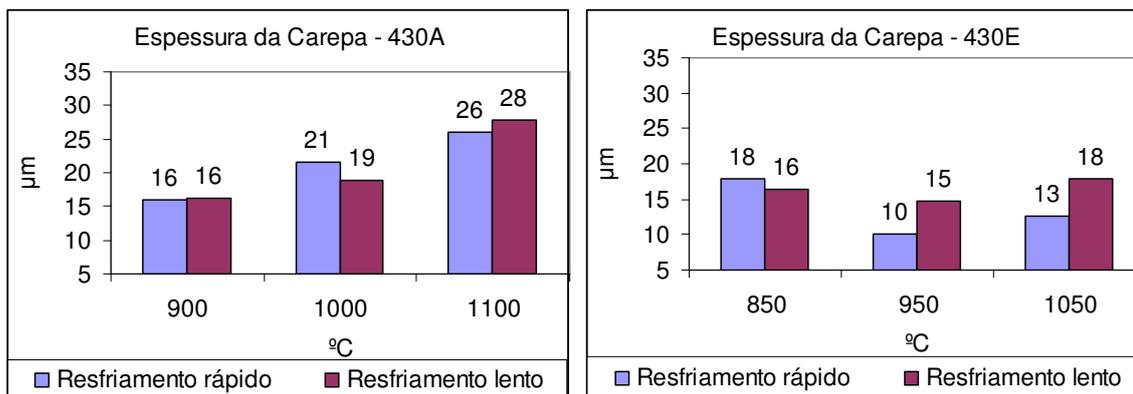


Figura 5.79: Espessura da carepa para o aço 430A (esquerda) e 430E (direita).

Os gráficos das figuras 5.80 e 5.81 comparam a microrrugosidade superficial neste experimento. Foi obtido o mesmo perfil para os parâmetros Ra, Ry e Rt. Foi utilizado rugosímetro portátil. Os dados contidos nos gráficos referem-se apenas ao parâmetro Ra.

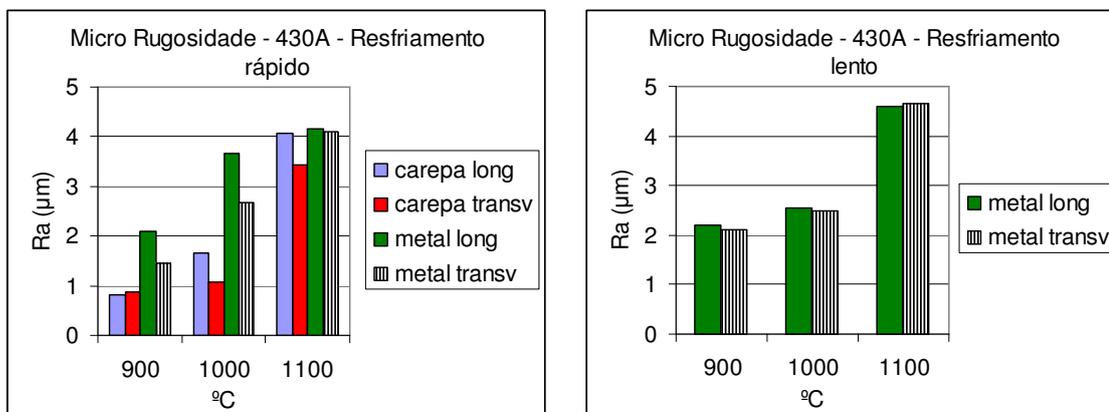


Figura 5.80: Microrrugosidade média ( $\mu\text{Ra}$ ) das amostras de aço 430A. À esquerda, dados referentes à simulação com resfriamento rápido. À direita, resfriamento lento.

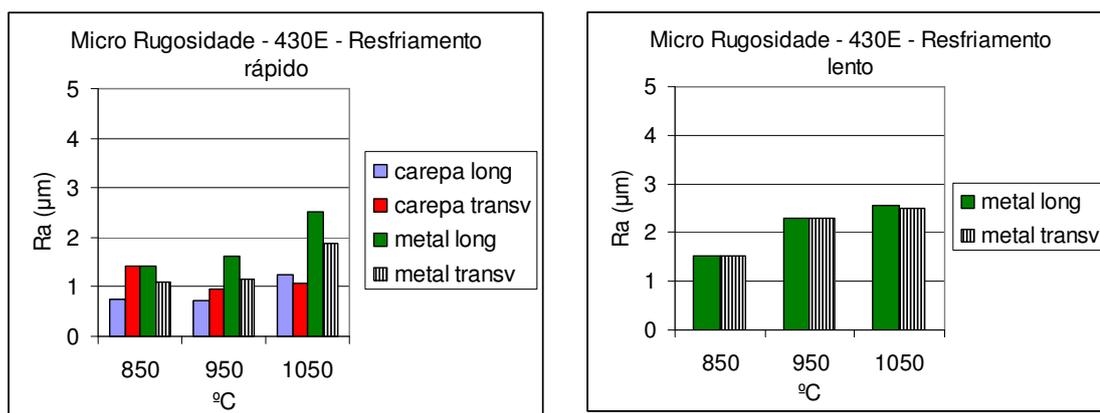


Figura 5.81: Idem a figura 5.80, porém os dados referem-se ao aço 430E.

A temperatura (ativação térmica) é o principal fator relacionado à espessura da carepa e a microrrugosidade superficial. Porém, o incremento na velocidade de resfriamento reduz a microrrugosidade no aço 430A, pois reduz a intensidade das frentes de oxidação interna.

## 6 CONCLUSÕES

O estudo da oxidação a quente no aço inoxidável ferrítico ABNT 430 foi realizado através da caracterização da carepa e da microrrugosidade superficial dos esboços e das bobinas, da simulação da oxidação e da laminação em diferentes condições de tempo e temperatura. Foram utilizadas amostras de dois tipos de aço 430, sendo um estabilizado.

A seguir, passar-se-á a descrever as conclusões da pesquisa.

### 6.1 Caracterização da Superfície dos Produtos ao Longo do Processo Produtivo

Para o aço 430E, estabilizado, a ausência de carbonetos de cromo no contorno de grão, reduz a intensidade na oxidação interna. Por apresentar teor mais elevado de cromo, a carepa deste aço é mais protetiva do que a carepa do 430A.

O estado de oxidação da carepa do aço 430A é maior quando comparado ao 430E. O aço 430A sofre a transformação de fase  $\alpha \rightarrow \gamma$  em altas temperaturas, que gera variações volumétricas no metal base. Como a carepa é frágil, trincas e fraturas são geradas, o que favorece a penetração de oxigênio.

A microrrugosidade do metal base após a remoção da carepa é maior para o aço 430A que o aço 430E. As frentes de oxidação interna e os golfos são mais intensos no esboço e na BQ Preta de aço 430A. A carepa do esboço de aço 430A possui maior espessura e densidade, e regiões com muitos poros e outras mais compactas. Esta combinação pode provocar incrustações nos cilindros de trabalho e conseqüentemente a formação de defeitos superficiais.

No início do processo de oxidação a quente é formado  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  por causa da oxidação seletiva (menor potencial de oxigênio). Mas forma-se  $\text{FeO}$  devido à abundância do

elemento Fe no metal base. Em seguida são formados os óxidos de manganês e silício. O FeO reage com o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  formando o  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , e reage com o oxigênio formando a magnetita. Por isto a quantidade de FeO detectada na difração de raios X foi praticamente desprezível. A formação da hematita a partir da magnetita ocorre naturalmente. As frações de cada fase dependem da temperatura. Para valores altos de temperatura e potencial de oxigênio, como é o caso do processo de laminação de desbaste (esboço), há um incremento na fração de magnetita. A concentração de ferro na carepa é maior que a concentração dos demais elementos. O cromo está concentrado na região da oxidação seletiva e tem perfil decrescente até a superfície da carepa.

Há pouca alteração nas frações de  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ .

Exceto o Nb, presente na carepa como uma partícula de carbonitreto, os demais metais avaliados (Fe, Cr, Mn e Si) no GDLS reagem com o oxigênio adsorvido.

A intensidade média do cromo na carepa tem relação com a temperatura de laminação. A intensidade máxima deste elemento na carepa tem relação com o teor de nióbio dos aços. O aumento na temperatura, principalmente acima de  $1000^\circ\text{C}$ , aumenta a formação de óxido de cromo ou óxido rico em cromo na carepa. Sendo assim, há uma relação direta com os processos de reaquecimento e laminação de desbaste.

O perfil de concentração do silício na carepa é decrescente entre a superfície e a região de interface com o metal. Este perfil é mais acentuado para o caso do esboço de aço 430A em função da ativação térmica. Há também a maior concentração na região da oxidação seletiva, principalmente nos casos de menor temperatura.

O manganês necessita de tempo para difundir e formar os picos de concentração. No atual padrão de processo na laminação a quente, não há formação de pico de concentração deste elemento. Há formação desse pico no recozimento em caixa em função do alto tempo de processo.

A descarepação remove apenas a camada mais externa da carepa.

A microrrugosidade do esboço e da BQ após a remoção da carepa sempre é maior ou próxima a microrrugosidade da superfície da carepa. Este incremento retrata as frentes de oxidação, intensidade de oxidação interna e golfos.

A superfície dos cilindros de trabalho afeta somente a superfície da carepa, com relação a microrrugosidade. Na região da borda do esboço e da BQ, a microrrugosidade da superfície da carepa é maior que a rugosidade dos cilindros de trabalho. Este incremento é devido fatores relacionados à laminação da borda e espalhamento, entre outros, além de ser uma região preferencial para a ocorrência de colamento da carepa nos cilindros.

A microrrugosidade do esboço e da BQ após a remoção da carepa sempre é maior no sentido transversal. Este incremento é devido às bandas de deformação na superfície.

O desempenho do fornecedor “V” é melhor do que o fornecedor “A” com relação a microrrugosidade. Porém, a diferença não é significativa, em função da influência do processo de decapagem, da natureza da carepa (principalmente pontas) e do processo de laminação na região da borda.

Após o recozimento em caixa, a carepa de aço 430A tornou-se mais densa e com menor desvio padrão, comparada à BQ na laminação a quente. Quando foi utilizado gás de proteção contendo 100% de hidrogênio, a carepa tornou-se mais heterogênea. O aumento do teor de cromo na região de interface da carepa com o metal base é uma consequência importante do processo de recozimento, sendo maior quando é utilizado 100% de hidrogênio. A camada de óxido nesta região torna-se mais protetiva e, assim, mais difícil de ser removida no processo de decapagem.

O contato entre o gás de proteção utilizado no recozimento e as regiões das bobinas é diferenciado. Como resultado a carepa é heterogênea, tanto do ponto de vista de vazios internos e trincas, como também na redução do óxido de ferro.

Os óxidos de ferro são termodinamicamente instáveis no recozimento, em função da utilização do gás de proteção contendo hidrogênio. A redução da hematita em magnetita ocorre durante todo o intervalo de temperatura considerado neste trabalho. Isto justifica

a redução na fração de hematita e conseqüentemente aumento na fração de magnetita, que foi evidenciado na difração, quando se compara a carepa antes e após o recozimento. A formação de ferro metálico no recozimento só ocorre acima de 550°C. Os resultados da difração evidenciam que há uma maior formação de ferro na ponta externa das bobinas no recozimento. Certamente há contato mais intenso entre a superfície da bobina na ponta externa e a atmosfera de hidrogênio. Apesar da heterogeneidade, em geral a redução da hematita em magnetita foi maior na condição de 100% de H<sub>2</sub> no recozimento. Sendo assim há maior formação de água nesta condição, o que aumenta a quantidade de trincas na carepa e o contato com o metal base. Neste caso, ocorrem reações de oxidação e formação, principalmente, do Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sendo que o aumento na concentração de cromo ocorreu principalmente na região próxima à interface com o metal base.

O recozimento em caixa com a utilização de 100% de H<sub>2</sub> aumentou a profundidade dos vales em comparação com a atmosfera de 5% de H<sub>2</sub>. A maior profundidade nos vales e a maior distância vertical entre o vale mais profundo e o pico mais alto, é devido à oxidação seletiva de elementos durante o recozimento. Conseqüentemente há um incremento na assimetria da superfície.

.

## 6.2 Simulação da Oxidação

Para o 430A foram confirmados os seguintes pontos:

- A concentração de oxigênio na atmosfera afeta a espessura da carepa, mas não afeta a rugosidade do metal base. O Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é formado em baixo potencial de oxigênio e possui cinética de crescimento lenta, principalmente abaixo de 1000°C. A atmosfera afeta a formação do FeO e conseqüentemente as reações que ocorrem a partir desse óxido.
- Acima de 1190°C há um grande incremento na espessura da carepa. A carepa estilhaça na superfície em função do acréscimo da tensão de compressão. As rupturas que ocorrem facilitam a penetração do oxigênio.

- 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. Sendo assim, a temperatura de reaquecimento e a velocidade de laminação no desbaste têm relação com a microrrugosidade superficial.
- A transformação  $\alpha \rightarrow \gamma$  danifica a camada de carepa, favorece a penetração do oxigênio e aumenta a espessura da carepa.

Para o 430E foram confirmados os seguintes pontos:

- Maior resistência à oxidação a quente. A adição de nióbio aumenta a resistência à corrosão intergranular, e conseqüentemente reduz a intensidade das frentes de oxidação interna, que foi evidenciado pela estabilidade da microrrugosidade superficial. A ausência da transformação  $\alpha \rightarrow \gamma$  evita que a camada de carepa seja danificada.
- Da mesma forma que o 430A, acima de 1190°C há grande incremento na espessura da carepa.
- A carepa do 430E possui uma tonalidade mais clara até a temperatura de 1190°C. No caso da temperatura de 1260°C ambos apresentaram a cor cinza escuro e brilhante, similar ao minério de ferro.

A razão entre os volumes de carepa e do metal base consumido, para a fase  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , foi calculado em 5,98. Trata-se de uma razão muito maior que 1. Conseqüentemente são geradas altas tensões de compressão, que provocam fraturas na carepa e a penetração de oxigênio.

As fases presentes na carepa do esboço e BQ Preta possuem, individualmente, densidade variando de 5,08 g/cm<sup>3</sup> a 5,74 g/cm<sup>3</sup>. São valores superiores à densidade obtida neste trabalho para a carepa nos dois aços. Aliado às evidências de trincas e porosidades observadas no MEV, que aumentam a taxa de oxidação, conclui-se que a cinética de crescimento da carepa é aproximadamente linear, para os tempos e temperaturas envolvidas na laminação a quente.

A constante de oxidação “K” é menor para o aço 430E em comparação ao 430A nas temperaturas de 910°C, 980°C e 1050°C. Nestas temperaturas a energia de ativação “Q” é maior. Por isto a carepa do aço 430E tem característica mais protetiva.

Acima de 1050°C a constante de oxidação “K” dos dois aços é similar. O aço 430E tem a vantagem da menor microrrugosidade no metal base, em função da menor intensidade das frentes de oxidação por ser um aço estabilizado.

### **6.3 Simulação da Laminação**

O aumento na temperatura gerou um aumento na intensidade média de cromo na carepa, que está localizado nas camadas mais internas. Nas camadas mais externas da carepa há uma redução do cromo e aumento no ferro.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliar a carepa no difratômetro de raios X após o término do desenvolvimento interno na ACESITA de análise quantitativa de fases, com maior penetração, para que as fases presentes na região da oxidação seletiva também sejam avaliados.

Repetir a simulação da oxidação utilizando balança termogravimétrica

Correlacionar as ocorrências de molde de carepa (tradicional), carepa incrustada e molde de carepa tipo filete, com os passes em que foi utilizado a descarepação e a variáveis velocidade de deformação verdadeira e o arco de contato. A prática de descarepação pode ser otimizada para campanhas de cilindros novos (maior diâmetro) e cilindros em fim de vida (menor diâmetro). A descarepação no último passe de laminação de acabamento tende a favorecer a ocorrência de trincas e fraturas na carepa. Correlacionar também a propriedade de brilho com a natureza da carepa da BQ após a laminação a quente e após o recozimento em caixa.

Realizar experimentos na laminação a quente com redução na temperatura de bobinamento para reduzir a intensidade dos golfos e da oxidação interna e aumento na utilização dos cilindros de trabalho (principalmente de desbaste).

.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ACESITA, Relatórios internos, ensaios de rotina e intranet. Relatórios e dados não divulgados, **ACESITA SA**, Timóteo, MG, 2004.
2. BAROUX, B. **Fifth seminar on stainless steels**. Aix-Les-Bains, 2000.
3. BAUTISTA, A.; VELASCO, F.; ABENOJAR, J. Oxidation Resistance of Sintered Stainless Steels: Effect of Ytria Additions, Madrid, **Universidad Carlos III**, 2002.
4. BÉNARD, J. Oxydation des Métaux, **Faculté des Sciences de Paris**, 1964.
5. BLAZEVIC, David T. Steckel Mill Variations. **Rolled in Scale**, part VIII, 1992, pg 1-18.
6. CAHN, R. W.; HAASEN, P. **Physical Metallurgy**. Fourth edition, Elsevier Science BV, 1996, pg 1292-1307.
7. CAMPOS, V. F.; FIGUEIRA, R. M.; CAMILO, R. D.; ASSIS, P. S., CARVALHO, J. L. R. **Dados Termodinâmicos para Metalurgistas**. Belo Horizonte: Escola de Engenharia, UFMG, 1977.
8. CARBÓ, H.M. **Seminário Inox 2000**. Módulo Corrosão, Roças Novas, MG, 2000.
9. CARVALHO, C. E. R. **Cinética de Oxidação e Caracterização da Carepa de Aços Inox SAE304 e SAE430**. 2004. 64 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia, UFOP, Ouro Preto.
10. CARVALHO, M. A. N. **Catálogo de Produtos Inox**. Módulo Geral, idem ref. 8.
11. CASTRO, L. F. A. Atmosferas de Fornos para Tratamentos Térmicos dos Aços. **Escola de Engenharia da UFMG**, Belo Horizonte, 1985.
12. CASTRO, L. F. A.; SAMPAIO, R. S.; TAVARES, R. P. **Termodinâmica Metalúrgica**. Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 1996.
13. FARIA, R. A; SILVA, M. C. **Diagramas Constitucionais**. Módulo Soldagem, idem ref. 8.

14. FONTANA, M.G.; GREENE, N.D. **Corrosion Engineering**. McGraw-Hill Book Co., New York, 1967.
15. GIOSA, J. A. **Influência de Diferentes Meios Oxidantes na Repassivação de um Aço Inoxidável Ferrítico Tipo AISI 430**. 2003. 158 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia, UFMG, Belo Horizonte.
16. GONZALES, R. V. **Rugosidade Superficial**. Informativo Técnico, Ano 3, n.8/9, 1991.
17. HOELZER, D. T.; PINT, B. A.; WRIGHT, I. G. A Microstructural Study of the Oxide Scale Formation on ODS Fe-13Cr Steel, **Journal of Nuclear Materials**. Oak Ridge, USA, 2000, p. 283-287.
18. IRSID Le Décapage des Produits Plats. **Oxydation du Fer et Caractéristiques de la Calamine**. Textes des conférences données au CESSID lors du séminaire d'octobre, Paris, 1983.
19. JONES, D. A. **Principles and Prevention of Corrosion**, Macmillan Publishing Company, 1992, cap 12, p. 406-434.
20. LACOMBE, P.; BAROUX, B.; BERANGER, G. **Stainless Steels**. Les éditions de Physique, 2000, p. 437-462.
21. MANTEL, M. **Oxidação de Metais**. Módulo Geral, idem ref. 8.
22. NACE, **Corrosion Engineer's**. R.S Treseder editor, Houston: Nace 6, 1991, p. 28-33, 95-98, 123-136, 471-475
23. NIJDAM, T. J.; JEURGENS, L. P. H.; SLOOF, W. G. Modeling the Thermal Oxidation of Ternary Alloys - Compositional Changes in the Alloy and the Development of Oxides Phases. **Delf University of Technology**. 2003, p. 311-318.
24. PAIDASSI, J. **Contribution a L'Étude de la Précipitation D'Oxyde Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dans les Pellicules D'Oxydation de Fer Aux Temperatures Élevées**. L II n° 11, 1955, p. 869-886.
25. PHILIBERT, J. **Atom Movements, Diffusion and Mass Transport in Solids**. Les Editions de Physique, 1991.

26. 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.
27. ROSSI, E. H., Caracterização da Carepa em Aços Inoxidáveis. Trabalho não divulgado. **ACESITA S.A.**, 2003.
28. ROSSI, E. H., CASTRO, G. M., Caracterização dos Defeitos Provenientes de Oxidação na Laminação a Quente dos Aços Carbono. **XXXVIII Seminário de Laminação, Processos e Produtos Laminados e Revestidos, ABM**. Curitiba, 2000, p. 387-396.
29. 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.
30. 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.
31. SATO, N. Toward A More Fundamental Understanding Of Corrosion Processes. **Corrosion NACE**, 45, 1989.
32. SHEWMON, P. **Diffusion in Solids**, Second Edition, TMS, Ohio, 1989.
33. SILVA, R., C. R. **Aços Inoxidáveis Ferríticos e Martensíticos**, idem ref. 8.
34. UL-HAMID, A. Use of Transmission Electron Microscopy in Oxidation Studies. **The Americas Microscopy and Analysis**. March 2005, p. 19-21.
35. XAVIER, R. R. Caracterização e Diagnóstico do Defeito Carepa em Tiras de Aços Laminados a Quente. **39º Seminário de Laminação, Processos e Produtos Laminados e Revestidos, ABM**. Ouro Preto, 2002, p. 59-67.

## APÊNDICE - GLOSSÁRIO

O presente glossário visa facilitar a leitura deste trabalho.

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

**Aço Carbono:** Liga de Ferro e Carbono, contendo de 0,008% a aproximadamente 2% de Carbono, além de outros elementos residuais resultantes do processo de fabricação.

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

**Ânion:** Íon carregado negativamente que se movimenta através do eletrólito sob a influência de um gradiente de potencial.

**Ânodo:** 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 que apresenta estrutura cúbica de face centrada.

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

**Cátion:** Carga positiva que se movimenta através do eletrólito sob a influência de um gradiente de potencial.

**Difusão:** Movimento espontâneo de átomos ou moléculas dentro de um material.

**Energia livre de Gibbs (G):** É a energia necessária para sair de um estado qualquer e atingir o equilíbrio. Uma reação espontânea ocorre quando um sistema pode ter sua energia livre diminuída.

**Energia livre padrão de Gibbs (G°):** É quando todos os reagentes e produtos 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 diluir um metal em outro.

**Entropia (S):** A entropia de um sistema 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. Assim a variação de entropia numa transformação natural é maior que zero. Se aumentar a entropia aumenta a desorganização do sistema.

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

**Fase Sigma:** Fase quebradiça da liga de Fe-Cr. A precipitação desta fase é lenta. Pode ocorrer também no aço Inoxidável Austenítico em função do tempo e temperatura.

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

**Frenkel:** Trata-se de um tipo de desordem, onde um número igual de cátions intersticiais e lacunas dele mesmo (defeitos de sinais opostos) é formado para a manutenção da neutralidade de carga.

**Schottky:** Trata-se de um tipo de desordem, onde 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:**  $(\delta c / \delta t) = (D \delta^2 c) / (\delta x^2)$ , sendo “D” o coeficiente de difusão, “c” a concentração, “t” o tempo e “x” a distância.

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