

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

Dissertação de Mestrado

**“Dissolução de Óxidos Formados
a Altas Temperaturas nos Aços Elétricos
Variando-se a Temperatura e
Concentração da Solução Ácida
na Decapagem”**

Autor: William Francisco Leite
Orientador: Prof. Dagoberto Brandão Santos

Fevereiro de 2008

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

William Francisco Leite

“Dissolução de Óxidos Formados a Altas temperaturas nos Aços Elétricos Variando-se a Temperatura e Concentração da Solução Ácida na Decapagem.”

Dissertação 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. Dagoberto Brandão Santos

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
Fevereiro de 2008

Dedicatória

À Alessandra, Leticia, Bernardo,
meus pais Lourival e Rozena
e irmãos.

Agradecimentos

Agradeço a todos aquele que, direta e indiretamente, colaboraram na preparação deste trabalho.

A USIMINAS pela oportunidade.

I - ÍNDICE

II - Lista de Figuras.....	VII
III - Lista de Tabelas.....	IX
IV - LISTA DE NOTAÇÕES.....	X
V - Resumo.....	XI
VI - Abstract.....	XII
1. Introdução.....	11
2. Objetivo.....	13
3. - Revisão bibliográfica.....	14
3.1 - Descrições dos Processos.....	15
3.1.1 - O Processo de Laminação a Quente.....	15
3.1.2 - O Processo de Laminação a Frio.....	16
3.1.3 - O Processo de Decapagem.....	17
3.1.3.1 - Variáveis do Processo de Decapagem.....	18
3.1.3.2 – Finalidades do processo.....	18
3.1.4 - Aços Elétricos.....	19
3.1.5 - Óxidos formados na laminação a quente.....	19
3.1.5.1 - Descrição dos óxidos.....	26
3.1.5.1.1 - Hematita.....	26
3.1.5.1.2 – Magnetita.....	27
3.1.5.1.3 – Wustita.....	27
3.1.5.1.4 – Faialita.....	27
3.1.6 - Influência das Temperaturas de Bobinamento, Acabamento e Taxa de Resfriamento nas Características da Carepa.....	28
3.1.7 - Fatores que influenciam o processo de decapagem.....	30
3.1.7.1 - Composição química dos aços.....	30
3.1.7.2 - Quebrador de carepa.....	33
3.1.7.3 - Uso de inibidores.....	34
3.1.7.4 - Velocidade da tira dentro dos tanques.....	34
3.1.7.5 - Influência da concentração de ácido.....	35
3.1.7.6 - Influência da temperatura.....	38
3.1.7.7 - Concentração de ferro na solução.....	39
4.1 - Materiais e métodos.....	41

4.2 - Procedimentos para os Testes de Decapagem	42
4.3 – Avaliação da Temperatura no Tempo de Decapagem	43
4.4 – Avaliação da Concentração da Solução de HCl_{livre} no Tempo de Decapagem	43
5 – Resultados e Discussão	44
5.1 - Ensaios de Decapagem – 1ª Etapa – Variação da Temperatura	44
5.2 - Ensaios de Decapagem – 2ª Etapa – Variação da concentração	48
5.3 – Exames e análises no MEV/EDS	51
6. Referências Bibliográficas	58

II - LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 - Estrutura esquemática da carepa após laminação a quente (A) e estrutura fissurada oriunda da passagem da tira pela desempenadeira tensora e durante o ataque do ácido (B).....	16
FIGURA 3.2 - Estrutura esquemática de carepa em aços com Si.....	17
FIGURA 3.3 - Óxidos de ferro em função da Temperatura.....	19
FIGURA 3.4 - Diagrama de estabilidade ferro/oxigênio. Pickens, 1984.....	20
FIGURA 3.5 - Carepa remanescente após descarepação. a) 0,54% Si, b) 0,005 % Si.....	22
FIGURA 3.6 - Leis de Oxidação. Fontana <i>et. al.</i> 1967.....	23
FIGURA 3.7 - Perda de massa em gramas por metro quadrado de tira em função da temperatura de bobinamento. Delwig <i>et al.</i> , 1994.....	27
FIGURA 3.8 - Proposição do mecanismo de decapagem. Chen <i>et al.</i> , 2000.....	28
FIGURA 3.9 - Resultado dos testes de decapagem Chang (1994). Aço contendo traços de Al. ○12,5 g/L, 65° C; □ 25 g/L, 65° C; × 12,5 g/L, 85° C; Δ 25 g/L, 85°C.....	30
FIGURA 3.10 - Resultado dos testes de decapagem Chang (1994). Aço contendo 0,4% de Al. ○12,5 g/L, 65° C; □ 25 g/L, 65°C; × 12,5 g/L, 85° C; Δ 25 g/L, 85°C.....	31
FIGURA 3.11 - Efeito da velocidade da tira no tempo de decapagem, em soluções de HCl, de um aço baixo carbono laminado a quente.....	33
FIGURA 3.12 - Influência da concentração de HCl livre no tempo de decapagem Gonçalves <i>et al.</i> , 1985.....	34
FIGURA 3.13 - Resultado dos testes de decapagem Chang (1994). Aço contendo 0,4% de Al e 0,99% de Si.....	35

FIGURA 3.14 - Evaporação do líquido como função da temperatura da superfície de evaporação e com velocidade constante do ar acima do líquido em 0,25m/s. Temperatura do ar, 20°C; umidade, 30%. Delwig <i>et al.</i> , 1994.....	37
FIGURA 4.1 - Desenho esquemático da localização e identificação dos corpos de prova	40
FIGURA 5.1 - Variação da perda de massa média acumulada em função do tempo de imersão na solução de decapagem ($HCl_{livre} = 8,32\%$) para as temperaturas avaliadas.	43
FIGURA 5.2 - Tempo ótimo de imersão dos corpos-de-prova do aço elétrico na solução de decapagem para cada temperatura do banho avaliada.....	44
FIGURA 5.3 - Variação da perda de massa média acumulada em função do tempo de imersão na solução de decapagem (Temperatura = 75°C) para as concentrações de HCl_{livre} avaliadas.....	47
FIGURA 5.4 - Tempo ótimo de imersão dos corpos-de-prova de material na solução de decapagem para cada concentração de HCl_{livre} no banho avaliada.....	48
FIGURA 5.5 - Esquema de resfriamento da bobina a quente e localização de retiradas das amostras.....	49
FIGURA 5.6 - Espessura da carepa borda inferior.....	50
FIGURA 5.7 - Espessura da carepa borda superior.....	50
FIGURA 5.8 - Espessura da carepa meio da amostra.....	51
FIGURA 5.9 - Pontos para análise química.....	52
FIGURA 5.10 - Teor de alumínio do metal base até a camada de carepa.....	52
FIGURA 5.11 - Teores de ferro, alumínio, silício e oxigênio do metal base até a camada de carepa.....	53
FIGURA 5.12 - Teor de silício do metal base até a camada de carepa.....	53

III - LISTA DE TABELAS

Tabela III.1 - Influência da temperatura e concentração de HCl no tempo de decapagem (Hudson <i>et al.</i> ,1980).....	34
Tabela IV.1 - Composição química da BQ.....	39
Tabela IV.1 - Dados de Laminação a Quente.....	39
Tabela V.1 - Perda de massa média por unidade de área após imersão dos corpos-de-prova na solução de decapagem com concentração de 8,32 g/100 mL de HCl _{livre} , variando-se a temperatura e o tempo de imersão.....	42
Tabela V.2 - Tempo de imersão na solução de decapagem no qual a carepa superficial foi removida, para cada uma das temperaturas avaliadas (HCl _{livre} = 8,32%).....	44
Tabela V.3 - Perda de massa média por unidade de área após imersão dos corpos-de-prova na solução de decapagem na temperatura de 75°C, variando-se a concentração de HCl _{livre} e o tempo de imersão.....	45
Tabela V.4 - Tempo de imersão na solução de decapagem no qual a carepa superficial foi removida, para cada uma das concentrações avaliadas (temperatura = 75°C).....	48

IV - LISTA DE NOTAÇÕES

USICORE	aço elétrico semi-processado
W	ganho de peso (g)
k	constante que depende do material
t	tempo
C	constante que devem ser determinados para cada tipo de aço
A	constante que devem ser determinados para cada tipo de aço
B	constante que devem ser determinados para cada tipo de aço
D	constante que devem ser determinados para cada tipo de aço
[HCl]	concentração de ácido clorídrico
Tf	temperatura em Kelvin

V - RESUMO

Avaliação dos parâmetros de temperatura e concentração de HCl no processo de decapagem para otimizar a decapagem de aços elétricos contendo 0,8% de Si e 0,4% de Al. Em laboratório, amostras deste aço foram imersas em recipientes com HCl em diferentes concentrações e temperaturas e produzidas curvas de decapagem para cada uma das situações. Os resultados mostram que a temperatura ideal encontrada foi de 75°C e a concentração de 10,30% de HCl livre.

VI - ABSTRACT

Evaluation of temperature and HCL concentration to optimise the pickling bath for 0,8% Si and 0,4% Al electrical steel. In laboratory, samples of this steel were immersed in recipient with HCL in different concentrations and temperature and generated pickling curves for each situation. The results showed that the best temperature for pickling was 75°C and HCl free concentration was 10,30%.

1. Introdução

A evolução das exigências e características necessárias ao aço aumenta-se ao longo dos anos. Tanto as propriedades mecânicas e físicas, quanto no aspecto superficial da tira de aço, ou seja, a qualidade do produto torna-se um diferencial competitivo entre as empresas, para manter-se no mercado e conquistar novos clientes.

Qualquer necessidade adicional do aço implicará em alterações nos processos. Alterando parâmetros em toda a cadeia de processos, desde a obtenção de matérias-primas com melhor qualidade até a última etapa do processo, a laminação a frio.

Para o mercado de produtos laminados a frio, principalmente a indústria automobilística e de eletrodomésticos, a qualidade superficial, na avaliação direta do consumidor, definirá a compra ou não de determinado produto. Podem-se citar alguns defeitos que influenciam negativamente no aspecto superficial da tira, como marcas, manchas e ondulações. Entre esses defeitos está a carepa, ou seja, a presença de óxidos de ferro que não foram completamente retirados durante o processamento da tira.

Durante a laminação a quente, a formação da carepa é inevitável. O fenômeno de formação de óxidos de ferro na superfície dos aços possui importância relevante para os processos industriais de produção de bobinas de aços laminados a quente e bobinas laminadas a quente e decapadas. As etapas de formação desses óxidos ocorrem durante o aquecimento dos aços nos fornos, bem como durante as etapas de conformação e resfriamento. Essa camada de óxidos deve ser completamente retirada antes do processo de laminação a frio, de maneira a garantir a qualidade superficial do produto final.

Para a retirada da carepa superficial de uma tira de aço laminada a quente, a decapagem química é o processo mais indicado. Esse consiste na passagem da tira por tanques com ácido, geralmente clorídrico, embora também sejam utilizados o sulfúrico, o fluorídrico e o nítrico. Temperaturas elevadas, em torno de 80°C, no banho ácido também são utilizadas. Caso a decapagem não seja

executada com sucesso, tem-se sobre a superfície da chapa regiões em que a carepa ainda se faz presente. O que é indesejável na aplicação do produto por diversos motivos, tais como a diferença visual, coloração e relevo entre a região com carepa e o restante da chapa.

A diferença de plasticidade entre a carepa e a matriz pode levar ao seu desprendimento após a tira ter sofrido um processo de recobrimento superficial (por exemplo, a galvanização), deixando a matriz exposta à ação corrosiva do meio. Para evitar esse tipo de defeito superficial e conseguir uma maior produtividade das linhas de decapagem, é necessário estudar o processo de formação da carepa e as variáveis que afetam o processo.

2. Objetivo

O objetivo do presente estudo :

- 1 – Determinar a temperatura e concentração ideal do banho ácido de decapagem, através dos testes de imersão de corpos de prova de aços para fins elétricos em soluções ácidas, variando temperatura e concentração. Através destes resultados otimizar o processo industrial das linhas de decapagens. Objetivando melhor qualidade superficial, produtividade e redução de custos e impacto ambiental.

3. - Revisão bibliográfica

A remoção da carepa e qualidade da superfície são altamente influenciadas pela espessura da carepa formada mas também pela característica da microestrutura, i.e., a natureza e distribuição das diferentes fases presentes na carepa. O fenômeno de formação de óxidos de ferro na superfície dos aços possui importância relevante para os processos industriais de produção de bobinas de aços laminados a quente e bobinas laminadas a quente decapadas. As etapas de formação desses óxidos ocorrem durante o aquecimento dos aços nos fornos, assim como durante as etapas de conformação e resfriamento.

O crescimento dos óxidos formados durante o aquecimento nos fornos possui um lado prático que é o auxílio na remoção de defeitos superficiais de placas e tarugos durante seu reaquecimento, porém o mesmo pode introduzir defeitos superficiais como carepas incrustadas e gerar perdas na produção. Ressalta-se também que estes óxidos são removidos do produto laminado a quente através de processos mecânicos e/ou químicos (decapagens) como pré-tratamento ao processo de laminação a frio. O desempenho dos processos de remoção desses óxidos é influenciado pela aderência entre a carepa e o aço e pelas fases dos óxidos. Esses dois fatores podem ser afetados pelas características da interface óxido/metálico, composição química do óxido e pelas fases presentes dentro da carepa e na interface óxido/metálico.

É necessário conhecer o mecanismo de formação dos óxidos presentes na superfície do material laminado a quente, as leis de crescimento às quais ele obedece e como é seu comportamento durante a decapagem química, para que os parâmetros de operação possam ser ajustados, a fim de aperfeiçoar o processo de decapagem.

3.1 - Descrições dos Processos

3.1.1 - O Processo de Laminação a Quente

Esse processo tem como matéria-prima as placas de aço provenientes da aciaria e como produto final as bobinas de aço laminadas a quente. As placas podem vir da operação de lingotamento contínuo ou do laminador de placas, que processa os lingotes do lingotamento convencional.

A laminação a quente consiste nas seguintes etapas:

- Reaquecimento de placas: As placas passam por esse processo para atingir a temperatura ideal de laminação. À medida que uma placa entra em uma extremidade do forno, outra sai na extremidade oposta, já na temperatura adequada para ser conformada.
- Descarepação: Durante o processo de reaquecimento das placas, é formada uma carepa primária espessa e quebradiça, que necessita ser retirada. Através de jatos de água aplicados na superfície da placa, elimina-se a carepa primária.
- Laminação de desbaste: Realizada normalmente em laminadores reversíveis de uma cadeira, tem a função de conferir à placa as dimensões ideais para suprir o trem acabador. Esse equipamento ainda pode dispor de cilindros verticais para o acerto da largura da placa. Durante o processamento, jatos de água a alta pressão são lançados na superfície da chapa para retirar a carepa secundária, formada nesta etapa.
- Laminação no trem acabador: É uma laminação contínua, geralmente executada em um laminador com seis cadeiras, que tem a função de reduzir a espessura do esboço proveniente do laminador de desbaste, a partir de uma espessura fixa na entrada da primeira cadeira até ser atingida a espessura prevista do produto.

- Resfriamento controlado: Após a última cadeira do laminador a quente e antes do bobinamento, a tira de aço recebe resfriamento por cortinas de água a fim de atingir a temperatura estipulada para o bobinamento. Essa temperatura varia de acordo com a qualidade do aço e com as propriedades mecânicas exigidas da tira; assim, o número de cortinas abertas também varia.
- Bobinamento a quente: Após a laminação, a placa se transforma em uma tira de grande comprimento, impossível de se manusear, por isso deve ser bobinada.

3.1.2 - O Processo de Laminação a Frio

O processo integrado da laminação a frio consiste de uma série de etapas, onde a primeira é a decapagem, cujo objetivo principal é remover a camada de óxidos formada sobre a superfície metálica após a laminação a quente. As bobinas podem retornar à laminação a quente e serem cortadas, gerando chapas decapadas (produto CFQD), e, também, podem ser enviadas diretamente para os clientes (produto BQD) ou podem ser laminadas a frio. O próximo processo é a laminação a frio propriamente dita, responsável pela redução da espessura da chapa laminada a quente. Em seguida, o material é processado na limpeza eletrolítica (opcional) que remove os resíduos oleosos da emulsão usada na laminação a frio. O processo seguinte é o tratamento térmico de recozimento que altera drasticamente a microestrutura do aço, tornando-o mais macio e com melhor capacidade para deformação plástica. Na etapa posterior, encruamento (*skin pass*), são feitos os ajustes nas propriedades mecânicas, impressão de rugosidade e melhoria da planicidade da chapa. Finalmente, as bobinas são processadas nas linhas finais, que são responsáveis pela inspeção de dimensão, forma e aspecto, aparamento de bordas, oleamento da superfície e adequação dos pesos solicitados pelos clientes. Os produtos podem ser fornecidos como bobinas geradas nos rebobinamentos, ou como chapas, geradas nas linhas de tesouras. A linha de galvanização reveste com zinco as bobinas geradas no passe de encruamento. Este revestimento de zinco pode ser feito em uma face da chapa ou em ambas.

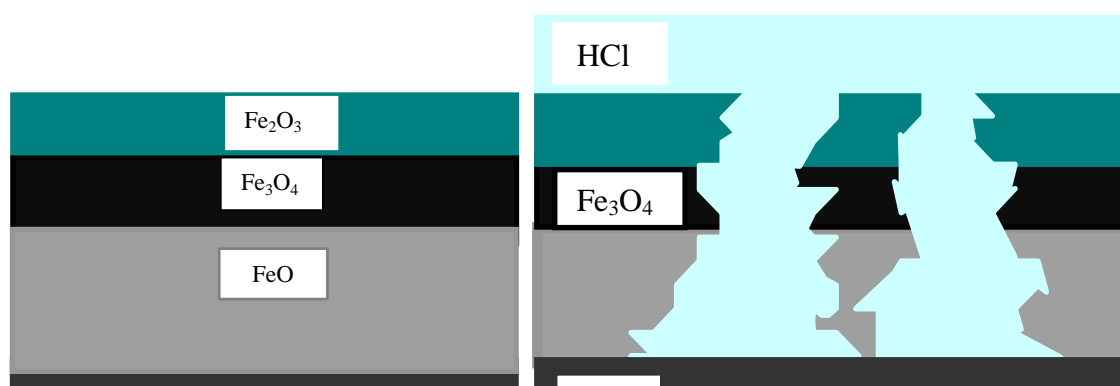
O processo de laminação a frio torna-se necessário quando são exigidas no produto final espessuras menores que 1 mm e com excelente uniformidade propriedade mecânica, elevada qualidade superficial, algumas propriedades metalúrgicas particulares ou então uma combinação dessas características. Dentre essas, será enfocado apenas o processo de decapagem, que é a matéria deste estudo.

3.1.3 - O Processo de Decapagem

O processo de decapagem dos aços consiste basicamente em remover a camada de óxidos (carepa), formada sobre a superfície metálica após a laminação a quente, através da ação solvente de uma solução ácida diluída a temperaturas entre 80°C e 90°C,

A carepa mostrada esquematicamente na figura 3.1 (a) é uma mistura de óxidos de ferro que recobre a tira após a laminação a quente. É importante salientar que pode haver variações na espessura da camada de cada um dos óxidos ou até mesmo a exclusão completa de qualquer um dos tipos de óxidos presentes, em razão das condições de processo na laminação a quente, do modo de resfriamento e da qualidade do aço. A composição química também pode influenciar na formação das fases presentes. Exemplo disso são os aços com alta adição de silício que apresentam a faiálica (Fe_2SiO_4) na estrutura da carepa, segundo Kukagawa *et al.* (1994) conforme mostrado na figura 3.2.

Antes do processo de decapagem propriamente dito, ou seja, o ataque do ácido aos óxidos superficiais, a tira passa por uma desempenadeira tensora ou rolo quebrador de carepa. Esse equipamento, através da deflexão e/ou tensionamento da tira, gera pequenas fissuras nas camadas de óxidos. Essas fissuras, por sua vez, permitem que o ácido penetre nas camadas da carepa facilitando o processo de decapagem, figura. 3.1 (b).



(a)

(b)

Figura 3.1 - Estrutura esquemática da carepa após laminação a quente (a) e estrutura fissurada oriunda da passagem da tira pela desempenadeira tensora e durante o ataque do ácido (b).

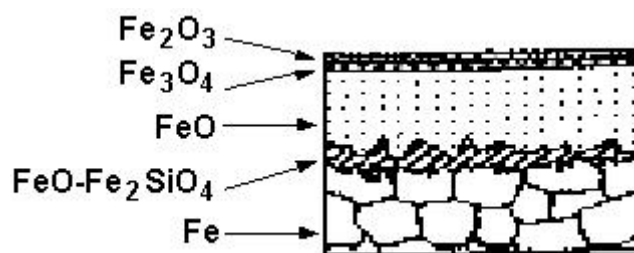


Figura 3.2 - Estrutura esquemática da carepa de aço com alto Si.

3.1.3.1 - Variáveis do Processo de Decapagem

Muitas são as variáveis que influenciam a taxa de decapagem, dentre elas:

- tipo de ácido;
- concentração de ferro e de ácido na solução;
- temperatura da solução;
- tipo de aço;
- quebrador de carepa antes da decapagem;
- utilização de inibidores;
- velocidade da tira dentro dos tanques quando o processo é contínuo.

Apesar de, operacionalmente, não se levar em consideração toda essa série de fatores, é importante ter conhecimento de sua influência para se fazer uma melhor avaliação do desempenho das soluções decapantes.

3.1.3.2 – Finalidades do processo

No processo de decapagem cumprem-se as seguintes finalidades:

- eliminar a camada de óxidos para melhorar o aspecto da superfície da tira;
- diminuir o coeficiente de atrito da superfície metálica quando submetida ao processo de laminação a frio;
- fazer oleamento da tira decapada, evitando uma posterior oxidação, bem como a lubrificando para melhorar a eficiência do processo de laminação a frio (menor consumo de energia);
- aumentar o peso das bobinas a frio, fazendo o agrupamento das bobinas laminadas a quente por intermédio de solda;
- acertar as bordas das tiras por meio de tesoura rotativa de bordas (*side trimmer*);
- eliminar os defeitos da tira, tais como dobra, bolsas, borda serrilhada e outros, por meio de tesoura manual;
- fazer inspeção da superfície da bobina, verificando o atendimento ou não da qualidade a que se destina;
- gerar produto acabado, BQD (Bobina a Quente Decapada) e CFQD (Chapa Fina a Quente Decapada). Este último é processado na linha de tesouras da laminação a quente.

3.1.4 - Aços Elétricos

Os aços elétricos semiprocessados são produtos laminados a frio destinados a aplicações eletroeletrônicas, principalmente na fabricação de núcleos de motores e de pequenos transformadores para aparelhos eletrodomésticos. Para que apresente boas propriedades magnéticas, é necessário que esses aços sejam submetidos a tratamento térmico. Isso é obtido através da redução do teor de carbono, da diminuição das tensões residuais, do crescimento do grão ferrítico e da formação de uma camada superficial de óxidos capaz de promover o isolamento elétrico.

3.1.5 - Óxidos formados na laminação a quente

Para alguns metais a reação de oxidação é lenta, onde são pouco atacados, mas para outros a reação pode ser desastrosa. Processos realizados a alta temperatura são especialmente danosos, por causa da taxa exponencial da reação.

A capacidade de reagir com o oxigênio, com maior ou menor facilidade, determina se um metal é mais ou menos nobre que outro. Assim, o metal que tem preferência por ficar no estado metálico é considerado mais nobre que outro que, nas mesmas condições, reagiria com o oxigênio formando óxidos. O óxido é tanto mais estável quanto maior for a energia liberada durante a sua formação (NACE, 1984).

O aço, após a laminação a quente, se recobre de uma camada formada por óxidos de distintas composições e espessura, que depende fundamentalmente da temperatura, do tempo de processo, das condições de resfriamento, do meio ambiente e do tipo de aço. A espessura dessa camada de óxidos normalmente não ultrapassa a 10 μm nas condições normais de laminação a quente.

A figura 3.3 mostra que os óxidos se formam na disposição indicada devido ao teor de oxigênio em cada um deles:

Fe_2O_3 (Hematita) - % O₂ = 30,1%

Fe_3O_4 (Magnetita) - % O₂ = 27,6%

FeO (Wustita) - % O₂ = 22,3%

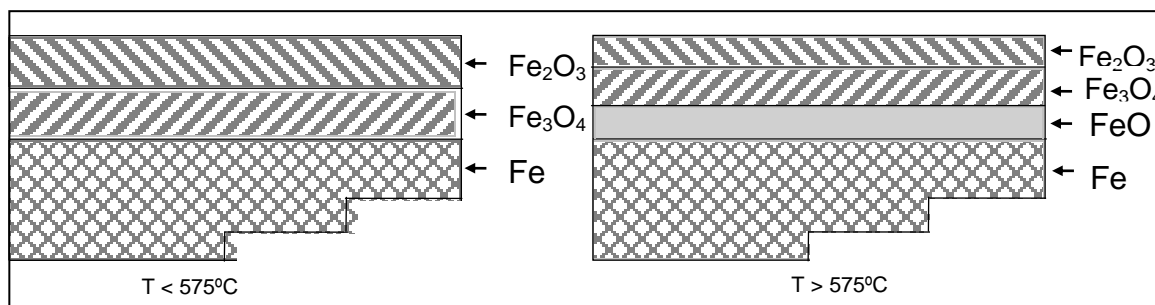


Figura 3.3 - Óxidos de ferro formados em função da temperatura.

No caso específico do ferro, há grande afinidade pelo oxigênio. O diagrama de fases para o sistema Fe-O mostrado na figura 3.4, apresenta as várias fases formadas para diferentes teores destes elementos em várias temperaturas.

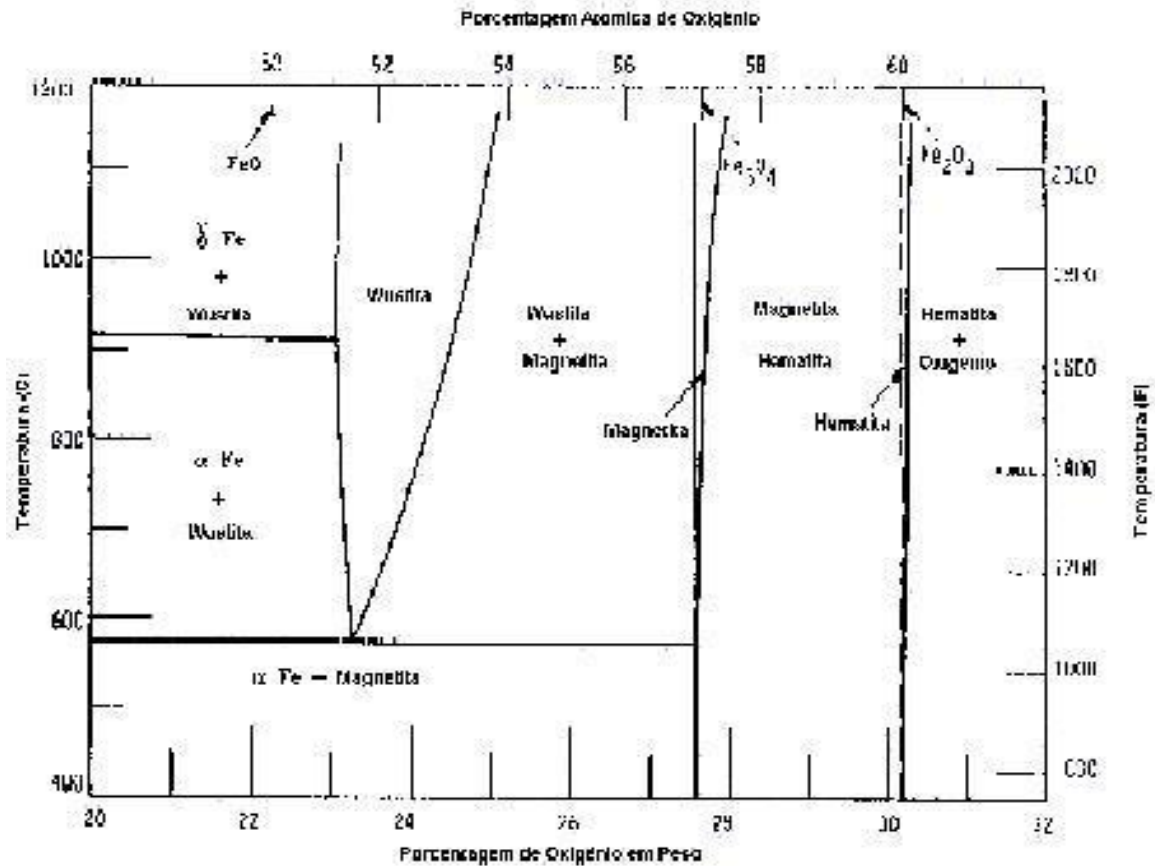


Figura 3.4 - Diagrama de estabilidade ferro/oxigênio. Pickens, 1984.

Observa-se na figura 3.4 que, para temperaturas acima de 570°C, os três principais óxidos de ferro (wustita, hematita e magnetita) podem coexistir. Porém, abaixo dessa temperatura, somente a hematita e a magnetita são termodinamicamente estáveis. A wustita formada a alta temperatura se decompõe a temperaturas abaixo de 570°C, através da reação eutetóide, representada na equação 3.1:



Pickens (1984) mostra que na prática o produto da reação deve ser Fe_3O_4 mais wustita deficiente em oxigênio e rica em ferro, sem a precipitação de um íon metálico. Porém, de acordo com Chen *et al.* (2000), a presença de íons de ferro nas camadas de óxido é comum.

Na laminação a quente, a temperatura com a qual a tira sai da última cadeira do laminador é chamada de temperatura de acabamento e aquela com a qual é bobinada é

chamada temperatura de bobinamento. Durante esse intervalo, ocorre um rápido resfriamento, mas depois do bobinamento o resfriamento ocorre em taxas menores. Se o este for muito lento, para temperatura acima de 575°C, a espessura da carepa aumenta e, além disso, o FeO pode se decompor total ou parcialmente, de acordo com a reação descrita na equação 3.1:



O FeO é o óxido mais solúvel, e alguns fatores favorecem sua formação e permanência na superfície da tira, tais como:

- alta velocidade de laminação;
- alta velocidade de resfriamento após a laminação;
- baixa temperatura de laminação e de bobinamento.

A reação eutetóide (equação 3.1) se processa lentamente e depende consideravelmente da velocidade de resfriamento e da temperatura de início da reação, ficando o ferro metálico e a magnetita dispersos na camada de óxido, o que aumenta sua heterogeneidade. Nessa condição, a camada será composta apenas de Fe₃O₄ e Fe₂O₃. Como o Fe₃O₄ é metaestável abaixo de 200°C, há uma tendência de oxidação dessa fase e, com o passar do tempo, a camada de óxido será predominantemente de Fe₂O₃. De outra forma, um resfriamento acelerado e um baixo teor de oxigênio no ambiente fazem com que a reação eutetóide ocorra apenas parcialmente, de maneira que a wustita possa ainda existir à temperatura ambiente.

A carepa formada na laminação a quente é composta basicamente por três óxidos: a hematita (Fe₂O₃), que possui maior grau de oxidação; a magnetita (Fe₃O₄), que possui um grau intermediário e a wustita (FeO), que é o estado menos oxidado. É evidente que, segundo Chang (1994), com o Si contido no aço, sem adição de Al, a quantidade Fe₂SiO₄ aumenta, entretanto a quantidade de Fe₃O₄ diminui. Um resultado similar foi observado para aços contendo pouco Al, exceto que uma insignificante quantidade de Al₂O₃ foi formada.

Para temperaturas de acabamento de 875°C sugere-se que o FeO seja a fase dominante. Isto é, desde que a taxa de resfriamento após a laminação a quente não é rápida o bastante, assim que toda wustita seja transformada em Fe_2SiO_4 a alta temperatura, reduzindo a quantidade de FeO transformada para Fe_3O_4 , conforme equação 3.1.

A característica da interface oxido/metal é influenciada pelo silício quando presente em quantidades menores que 5%, devido a formação do SiO_2 . Este oxido formado na interface pode reagir com o FeO formando a faialita, Fe_2SiO_4 , conforme Asrar e Thakur (1995).

A figura 3.5 mostra a estrutura da carepa após laminação a quente de um aço com diferentes teores de Si. Na figura 3.5.a, aço contendo 0,54 % de Si, apresenta a grande quantidade remanescente de oxido. O composto $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ existe entre o metal e FeO, penetrando irregularmente entre ambos. Na figura 3.5.b, aço contendo 0,005 de Si, não há formação do segregado oxido na interface oxido/metal.

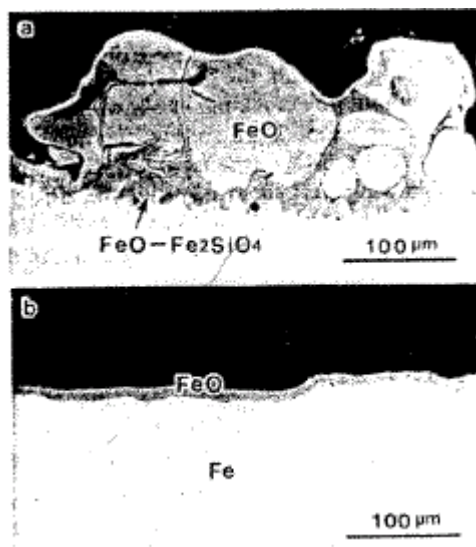


Figura 3.5 – Carepa remanescente depois da descarepação, a) 0,54% Si, b) 0,005 % Si.

Considerando que o óxido permanece aderido à superfície do metal-base, a taxa de oxidação é geralmente medida e expressa como ganho de peso por unidade de área. A taxa de ganho de massa determina os vários tipos de leis cinéticas de crescimento da camada de óxido. Essas leis são mostradas na figura 3.6 e

foram descritas por Fontana *et al.* (1967), NACE (1984) e Bradford (1987) e serão descritas a seguir.

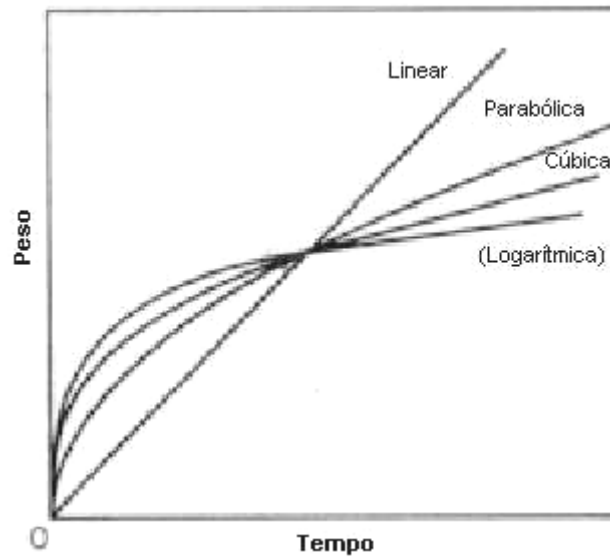


Figura 3.6 - Leis de Oxidação. FONTANA *et al.*, 1967.

Lei de crescimento linear

Se a camada de óxidos se quebra ou é muito porosa e permite que o gás continue penetrando e reagindo com o metal-base, então o óxido formado não fornece nenhuma proteção, e a continuidade da oxidação depende somente da disponibilidade do gás para a reação. Essa lei pode ser expressa através da equação 3.2 abaixo, e um exemplo desse comportamento é a oxidação dos elementos Na, K e Nb.

$$W = k.t \quad (3.2)$$

Onde:

- W é o ganho de peso;
- k é uma constante que depende do material, temperatura e outras condições do teste;
- t é o tempo.

Lei de crescimento parabólico

Se a camada formada é aderente, contínua e evita que a atmosfera entre em contato diretamente com o metal-base, então a disponibilidade do gás não afeta a taxa de crescimento do óxido e, sim, a difusividade tanto do oxigênio para dentro como o íon metálico para fora.

A oxidação do Fe, Co e Cu seguem essa lei, que pode ser expressa pela equação 3.3:

$$W = k.t^{1/2} \quad (3.3)$$

Onde W, k e t possuem o mesmo significado da lei linear.

Dessa maneira, é fácil observar que, à medida que a camada de carepa vai se tornando mais espessa, mais difícil se torna a difusão de átomos dentro da camada de óxido, e a velocidade de crescimento cai a ponto de ficar tão pequena que pode ser considerada desprezível.

Lei de crescimento logarítmico

Essa oxidação é observada em metais como Al, Cu e Fe em temperatura ambiente ou ligeiramente acima e pode ser representada pela equação 3.4:

$$W = k.\log(C.t + A) \quad (3.4)$$

Onde C e A são constantes, e W, k e t possuem o mesmo significado das leis anteriores.

O mecanismo exato não é ainda completamente entendido, mas é consenso que a oxidação logarítmica está relacionada com campos elétricos, que, em pequenas espessuras de carepa, auxiliam o transporte iônico através da camada de óxidos.

A oxidação logarítmica mostra uma velocidade acentuada no início da reação, porém, rapidamente, a própria camada de carepa já formada impede a oxidação posterior.

Lei de crescimento cúbica

A equação 3.5 mostra o comportamento dessa lei.

$$W = k.t^{1/3} \quad (3.5)$$

Onde W, k e t possuem o mesmo significado das leis anteriores.

Usualmente esse comportamento é restrito a pequenos períodos de exposição, e em algumas ocorrências o expoente $1/3$ apresenta variações entre $1/2,5$ e $1/3,4$.

Para o caso da oxidação do zircônio, que segue a lei cúbica, o processo é explicado pela combinação de uma difusão limitada e dissolução do oxigênio no metal. Os outros casos dessa lei, provavelmente, se desenvolvem através de complicações morfológicas e difusão iônica pela camada de carepa. De uma maneira geral, entretanto, esse tipo de lei não apresenta nenhum tipo novo ou significativo de mecanismo.

3.1.5.1 - Descrição dos óxidos

3.1.5.1.1 - Hematita

De coloração vermelho-escura a negra e densidade $5,24 \text{ g/cm}^3$, é insolúvel em água, porém solúvel em ácido. Tem ponto de fusão e começa a se decompor a 1565°C e pode ser produzida sinteticamente através do aquecimento de Fe(OH) a 200°C . Pode ainda apresentar estrutura hexagonal compacta ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ou cúbica ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). É largamente usada como pigmento vermelho para tintas, borrachas, cerâmicas e papéis, além de ser empregada na confecção de fitas de gravação magnética, como as fitas cassete (Kirk *et al.*, 1978).

3.1.5.1.2 – Magnetita

A magnetita é negra, forma cristais cúbicos, e seu ponto de fusão é 1595°C. Insolúvel em água e álcool, porém solúvel em ácidos, pode ser preparada sinteticamente aquecendo-se o Fe_2O_3 acima de 1400°C. Contém tanto Fe^{2+} quanto Fe^{3+} : todos os íons bivalentes estão em sítios octaédricos, e os íons trivalentes estão igualmente divididos entre sítios octaédricos e tetraédricos. Trata-se de um material fortemente ferromagnético com densidade 5,2 g/cm^3 .

3.1.5.1.3 – Wustita

Substância negra e formada por cristais cúbicos que possui densidade de 5,7 g/cm^3 , com ponto de fusão de 1369°C. É insolúvel em água, álcool ou meio alcalino, porém reage com ácidos. Ocorre na natureza como mineral, porém pode ser preparada sinteticamente a partir da decomposição térmica do oxalato de ferro II em vácuo. Como a sua composição verdadeira varia de $\text{Fe}_{0,90}\text{O}$ a $\text{Fe}_{0,96}\text{O}$, com uma pequena presença de Fe^{3+} , esse tipo de óxido apresenta propriedades semicondutoras (Kirk *et al.*, 1978).

3.1.5.1.4 – Faiálita

Contem 70.57% de FeO e 29.43% de SiO₂.

Dureza - 6 a 6,5

Densidade relativa - 3,7 - 4,2 g/cm^3

Fratura - Conchoídal

Brilho - Lustroso a vítreo

Cor - Marrom-escuro, cinza-escuro, incolor

3.1.6 - Influência das Temperaturas de Bobinamento, Acabamento e Taxa de Resfriamento nas Características da Carepa

A decapagem depende da estrutura final da carepa, da temperatura e da taxa de resfriamento. É bem conhecido que a wustita é removida mais facilmente que a magnetita.

Um bom entendimento da relação entre a estrutura da carepa, das condições de resfriamento, temperatura de bobinamento (TB) e temperatura de acabamento (TA) são fundamentais para se justificar o desempenho das tiras laminadas a quente durante a decapagem. Durante o resfriamento, a camada de óxido continua a crescer, mesmo que pouco oxigênio esteja disponível.

Acima de 570°C, a wustita sempre estará presente, mas abaixo dessa temperatura, torna-se instável, e outros tipos de óxidos podem se desenvolver dentro da camada original de wustita, dependendo das condições de resfriamento.

Em um estudo mais recente, com amostras retiradas de bobinas em condições reais de laminação e resfriamento, Chen *et al.* (2000) mostram que há uma grande diferença entre a carepa formada nas bordas, (onde há um resfriamento mais rápido e muito oxigênio disponível), e a carepa formada no centro, (onde há uma menor quantidade de oxigênio disponível, e o resfriamento é mais lento). Nesse estudo, as amostras foram retiradas em regiões centrais do comprimento da tira metálica.

Ainda, conforme esse estudo, pode-se verificar que nas regiões das bordas há sempre uma camada de hematita, que aumenta de espessura no caso de aumento na TB. No entanto, essa fase não foi encontrada no centro, porque a camada de carepa cresce através de óxidos menos oxidados em detrimento daqueles com maior grau de oxidação.

Gonçalves *et al.* (1985) e Delwig *et al.* (1994) mostram que a variação da temperatura de bobinamento influencia muito na espessura da carepa formada. A figura 3.7 mostra um gráfico de perda de massa por área pela espessura da tira

submetida aos testes de decapagem em três diferentes TB. Nota-se que há um aumento na perda de massa durante os testes à medida que se eleva a temperatura de bobinamento. Considerando que toda massa perdida no teste é proveniente da camada de carepa, ou seja, o inibidor protegeu a matriz de aço, pode-se concluir que à medida que se aumenta a TB, a carepa formada se torna mais espessa.

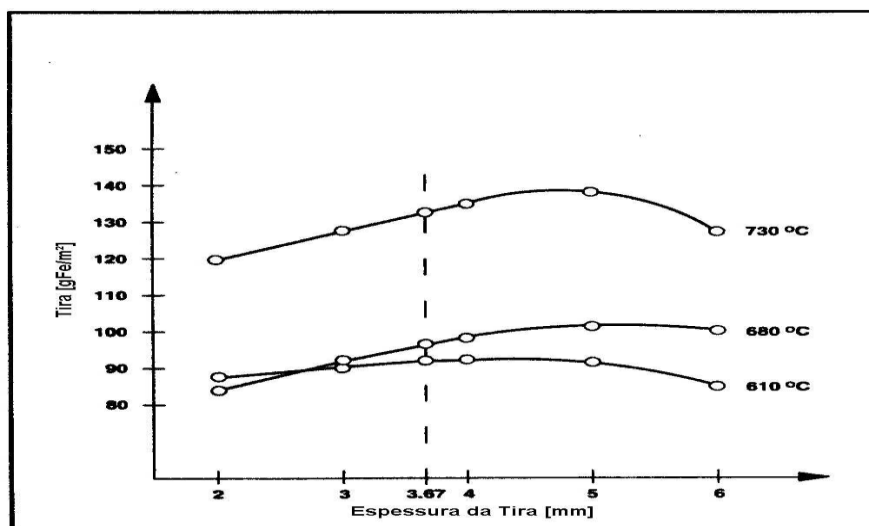


FIGURA 3.7 - Perda de massa em gramas por metro quadrado de tira em função da temperatura de bobinamento. Delwig *et al.*, 1994.

Para Chen *et al.* (2000), essa afirmação é apenas parcialmente verdadeira, uma vez que, segundo suas constatações, a TA é que controla o crescimento da camada de óxido no interior da bobina; quanto maior a TA, maior a espessura da carepa. A distribuição das fases e sua porcentagem relativa são determinadas pela TB. Já nas regiões próximas às bordas o aumento da TB, além de aumentar a espessura global da carepa, favorece a formação da hematita. Esse óxido reduz a velocidade de decapagem por ter menor poder de dissolução em meio ácido.

Uma vez formada a carepa, é necessário compreender o comportamento dos óxidos durante a reação com ácido clorídrico. Para Chen *et al.* (2000), no mecanismo de ataque do ácido a carepa, destaca-se o fato de que a fase menos oxidada sofre um ataque com maior intensidade, o que pode ser verificado na figura 3.8.

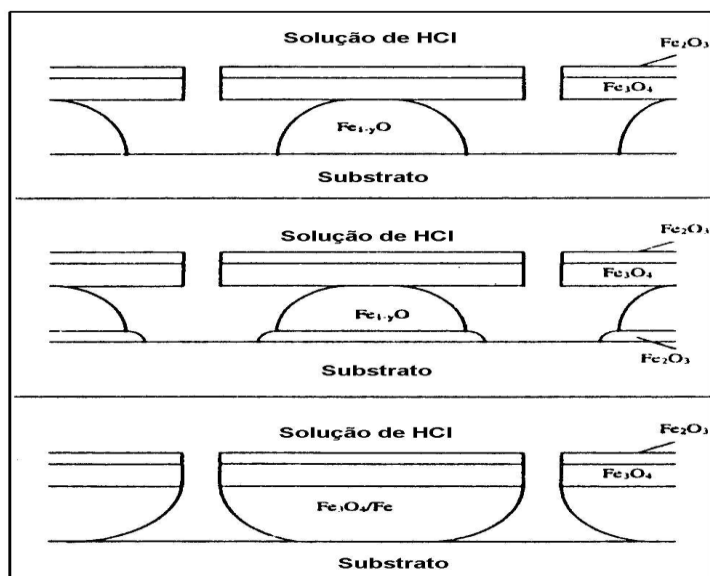


Figura 3.8 - Proposição do mecanismo de decapagem. Chen *et al.* 2000.

Esse ataque preferencial também é relatado por Doerneman (1997) e Humber *et al.* (2002). Assim, o ácido penetra nas fissuras causadas pelo alongamento, ataca a camada interna de carepa, wustita, e as camadas externas mais oxidadas são destacadas.

Discordando dessa proposição, Hudson *et al.* (1980) afirmam que a decapagem por ácido clorídrico baseia-se principalmente no ataque direto aos óxidos e não por ataque preferencial a um tipo de óxido.

3.1.7 - Fatores que influenciam o processo de decapagem

Além das temperaturas de acabamento e bobinamento e da velocidade de resfriamento da tira na laminação a quente, serão tratados agora outros fatores que influenciam no tempo de decapagem. Entre estes, serão abordados os considerados mais importantes por serem mais fáceis de perceber durante o processamento do produto.

3.1.7.1 - Composição química dos aços

A quase totalidade dos aços destinados à decapagem se enquadra na classe de baixo carbono, isto é, teor de carbono menor ou igual a 0,30% segundo ABNT-P-TB-52.

Todavia, além do carbono, esses aços contêm outros elementos que podem influenciar no processo de decapagem. Os mais comuns são: Cu, Ni, Cr, Si e Ti. A maior ou menor influência vai depender do teor de cada um desses elementos no aço. Com algumas exceções, o teor desses elementos é muito baixo e pouca ou nenhuma influência exerce no tempo de decapagem. Cada um tem uma forma de atuar na formação de carepa e, conseqüentemente, no tempo de decapagem. O carbono, até o teor de 0,28%, por exemplo, a uma temperatura de 680°C aumenta a espessura da carepa. De 0,28% até 1,2% a espessura da carepa cai para aproximadamente 1/3 da espessura anterior este elemento tem a propriedade de se difundir da superfície do aço para a camada de carepa, o que provoca uma descarbonetação superficial do aço. Essa difusão também influencia fortemente no processo de decapagem, porque pela reação do carbono com os componentes da carepa, processa-se uma redução dos óxidos de ferro de maior para menor valência até se atingir o ferro metálico. O Al, Cr e Si tem uma afinidade maior com o oxigênio do que o ferro e formam óxidos dúcteis e de grande aderência, o que dificulta o processo de decapagem.

Segundo Chang (1994), com o Si contido no aço a quantidade de Fe_2SiO_4 no óxido aumenta, entretanto a quantidade de Fe_3O_4 decresce. Para temperaturas de Acabamento a quente de 875°C sugere-se que o FeO seja a fase dominante. Isto é desde que a taxa de resfriamento após a laminação a quente não seja rápida o bastante para a formação do Fe_2SiO_4 a alta temperatura, reduzindo a quantidade de FeO transformada para Fe_3O_4 . A segregação de Fe_2SiO_4 ocorre na interface oxido/metal. É bem conhecido que esta segregação na interface pode aumentar a aderência do oxido. Entretanto, de acordo com Pickens e Wei a taxa de decapagem do Fe_3O_4 transformado é muito menor do que da carepa de oxidação direta. Para aços contendo Si a quantidade de Fe_2SiO_4 aumenta proporcionalmente com o aumento deste elemento no aço sendo esta aumentada pela quantidade do teor de Si, e tem efeito negativo no tempo de decapagem. Com isto diminui a quantidade de Fe_3O_4 e esta tem efeito positivo na decapagem. O efeito positivo foi maior que o efeito negativo e a taxa de decapagem foi sutilmente melhorada com o incremento do teor de Si. Entretanto, conforme estudo do Chang (1994), o tempo de decapagem, figura 3.9, não muda com o teor de Si de 0,50 a 0,97%, sem adição de Al. Mas quando o Si aumenta para 1,51% o tempo de decapagem é reduzido. Para um aumento do teor até 2,03% não se nota influência no tempo decapagem, para uma concentração de 12,5 g/L HCl a 65° C.

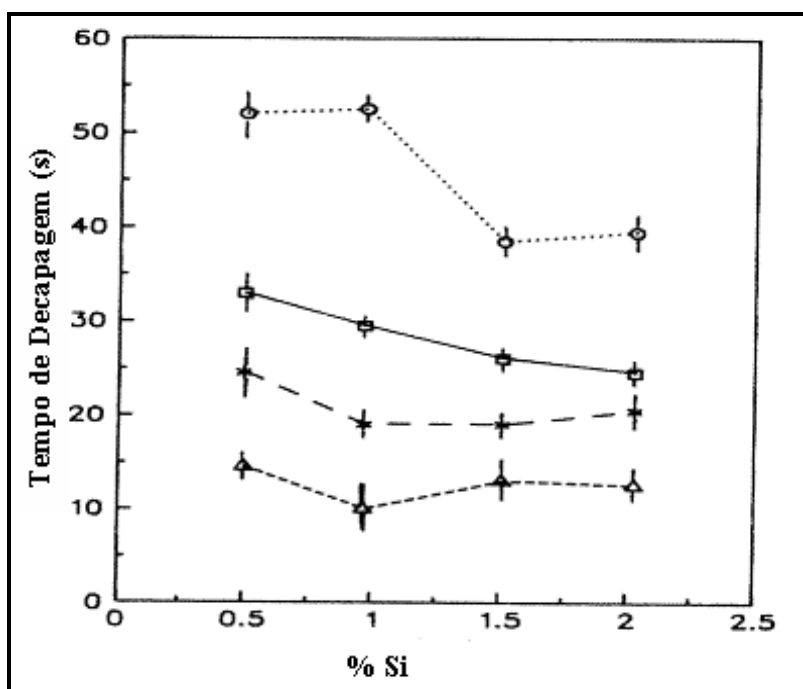


Figura 3.9 – Resultado dos testes de decapagem Chang (1994). Aço contendo traços de Al. ○ 12,5 g/L, 65° C; □ 25 g/L, 65° C; × 12,5 g/L, 85° C; Δ 25 g/L, 85° C.

No que se refere ao efeito do alumínio, está bem relatado que o segregado FeAl_2O_4 formado na interface carepa/metal pode promover a aderência da carepa. Dessa maneira a taxa de decapagem é reduzida com o acréscimo de alumínio, Chang, com a adição de 0,4% de alumínio já é o suficiente para que isto ocorra. Na figura 3.10 para o mesmo teor de Si e com acréscimo de Al aumenta-se o tempo de decapagem independente da concentração e temperatura.

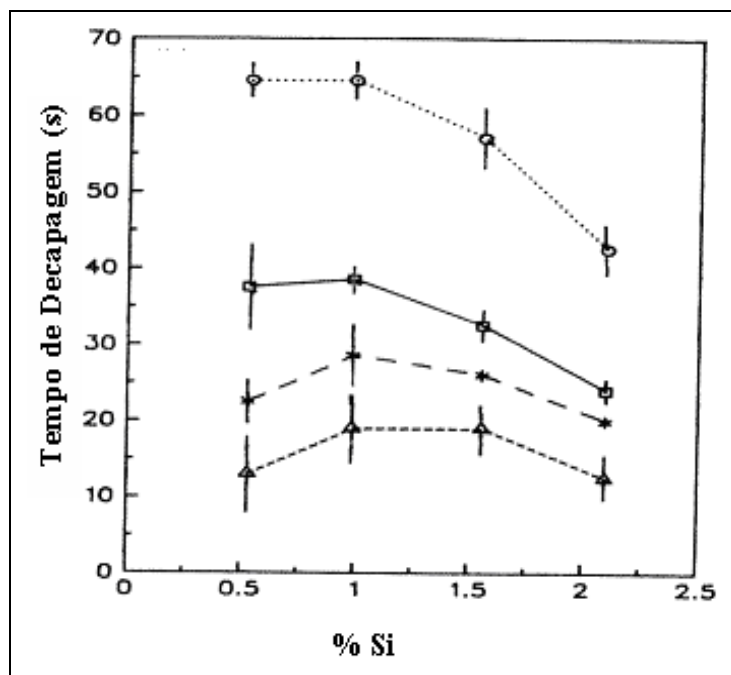


Figura 3.10 – Resultado dos testes de decapagem Chang (1994). Aço contendo 0,4% de Al. ○ 12,5 g/L, 65° C; □ 25 g/L, 65° C; × 12,5 g/L, 85° C; △ 25 g/L, 85° C.

O Cu e o Ni, por serem mais nobres que o ferro, aparecem no seu estado metálico na camada da carepa e na interface metal/carepa.

3.1.7.2 - Quebrador de carepa

A carepa, às vezes, tem pouca porosidade e também apresenta irregularidades na sua espessura, tanto ao longo do comprimento da tira quanto a largura da mesma. Para facilitar o ataque pelo ácido necessita-se fazer uma fissuração na camada de óxido. As formas mais comuns de se provocar a fissuração são através do passe de encruamento (*skin pass*) e de rolos de curvatura. É importante escolher diâmetros adequados para os rolos de curvatura. Recomenda-se usar rolos com diâmetro em torno de 100 mm. A quantidade de fissuras por unidade de área com o passe de encruamento é maior do que com rolos de curvatura, fazendo com que o tempo de decapagem diminua quando o material é processado com até 3% de alongamento.

3.1.7.3 - Uso de inibidores

Inibidores são compostos ou mistura de compostos que adicionados em pequenas quantidades, em meio corrosivo a determinado metal, tem por objetivo minimizar a taxa de corrosão desse metal. Podem ser classificados como anódicos, catódicos e de filme passivante (orgânicos). Os inibidores de decapagem são, principalmente, moléculas orgânicas contendo nitrogênio e enxofre em grupos polares, que através da absorção e quimissorção formam um filme passivamente sobre a superfície metal. O tamanho e a forma da molécula do inibidor de absorção influenciam em seu poder de inibição.

3.1.7.4 - Velocidade da tira dentro dos tanques

A velocidade da tira dentro dos tanques contribui, até um determinado limite, para diminuir o tempo de decapagem. A figura 3.11 mostra curvas determinadas em laboratório, simulando uma linha contínua. A velocidade zero é para o banho parado. Nota-se que para a solução em uma determinada temperatura, como por exemplo 66°C, o tempo de decapagem decresce rapidamente até a tira atingir uma velocidade de 75 m/min. A partir daí, o tempo permanece constante por mais que se aumente a velocidade. Para diminuí-lo é necessário aumentar a temperatura da solução.

Pela figura 3.11, para as temperaturas de 66°C e 93°C, os tempos decrescem, respectivamente, de 1,7 e 2,7 vezes, em relação ao banho parado (velocidade zero). Baseado nessas informações, acredita-se que numa decapagem contínua que processa aços baixo carbono, não se deve trabalhar com velocidades inferiores a 70 m/min. Esse fenômeno é mais sensível no ácido clorídrico do que no ácido sulfúrico. Isso é explicado devido ao fato de que as decapagens contínuas trabalham com concentrações de HCl livre variando de 2 a 12% e de ácido sulfúrico de 10 a 30%. Considerando o banho sem agitação, pode-se calcular o empobrecimento da solução num filme de espessura de 2,5 mm próximo à superfície da tira quando se decapa um corpo de prova contendo carepa na razão de 5 mg/cm².

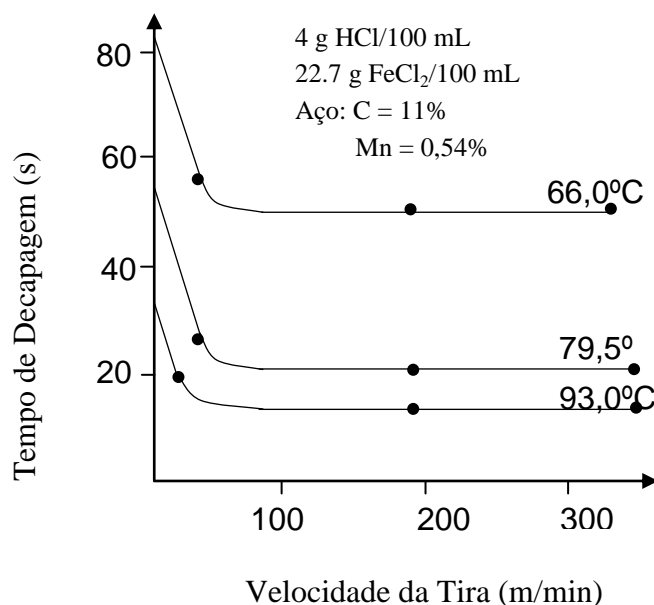


Figura 3.11 - Efeito da velocidade da tira no tempo de decapagem, em soluções de HCl, de um aço baixo carbono laminado a quente.

3.1.7.5 - Influência da concentração de ácido

A medida que se aumenta a concentração de HCl livre na solução, o tempo de decapagem diminui. Todavia, é importante observar que a partir de uma determinada concentração, o decréscimo no tempo de decapagem passa a ser bem menor se comparado proporcionalmente com o aumento da concentração observado anteriormente. Para concentração de solução acima de 8%, o tempo passa a decrescer muito mais lentamente. Isso implica que não é muito recomendado trabalhar com concentrações acima do limite citado.

A concentração de ácido clorídrico considerado em uma decapagem é chamada de ácido livre ($\text{HCl}_{\text{livre}}$). Esse ácido é todo aquele que não está combinado, ou seja, disponível para reagir. Outro conceito é o de ferro total (Fe_{total}). Esse parâmetro leva em conta o íon de ferro presente na solução, seja na forma de Fe^{2+} , seja na forma de Fe^{3+} .

Estudos realizados por Hudson *et al.* (1980) e Gonçalves *et al.* (1985), para aços com baixo teor de Si e Al, mostram que uma concentração em torno de 7 g/100

mL a 8 g/100 mL de HCl _{livre} é o suficiente para se estabelecer altas velocidades de decapagem. O aumento da concentração de ácido acima desses valores não levará a um aumento significativo da velocidade de decapagem, como pode ser visto na tabela III.1 e na Figura 3.12.

Tabela III.1 - Influência da temperatura e concentração de HCl no tempo de decapagem (Hudson *et al.*, 1980)

Concentração de HCl (g/100 ml)	Tempo de Decapagem (s)				
	71,1°C	76,7°C	82,2°C	87,8°C	93,3°C
1	218	185	157	134	115
2	120	101	86	74	63
3	84	71	61	52	45
4	66	56	47	40	35
5	54	46	39	33	29
6	45	39	33	28	24
7	40	34	29	25	21
8	36	30	26	22	19
9	32	28	23	20	17
10	30	25	21	18	16

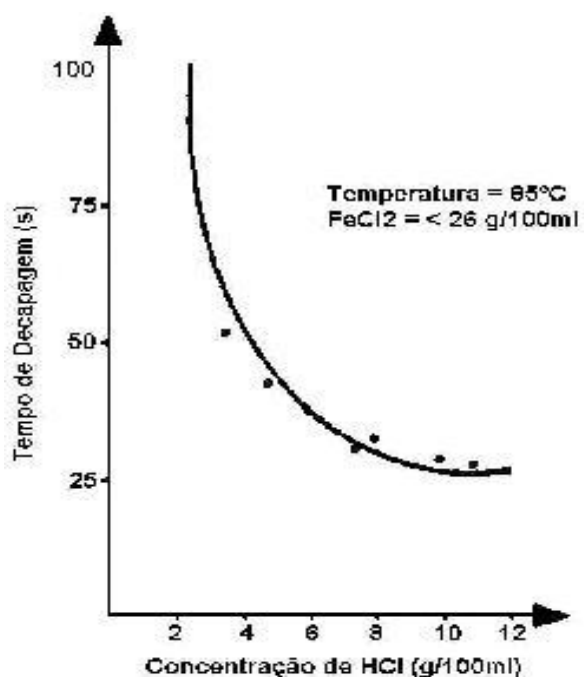


Figura 3.12 - Influência da concentração de HCl livre no tempo de decapagem
Gonçalves *et. al.*, 1985.

Quando se aumenta a concentração do banho ácido o tempo de decapagem decresce ligeiramente, conforme figura 3.13. Testes realizados por Chang (1994) mostraram que quando se aumenta a concentração de 12,5 g/L HCl para 25 g/L HCl o tempo de decapagem decresce ligeiramente com o acréscimo de Si. Para o aço contendo Si e Al (0,4%) o tempo de decapagem é maior do que para o aço contendo somente Si e traços de Al, conforme figura 3.9 e figura 3.10. E pode ser observado também na figura 3.13, aço contendo 0,99% Si, com a adição de alumínio aumenta o tempo de decapagem para diferentes temperaturas e concentrações.

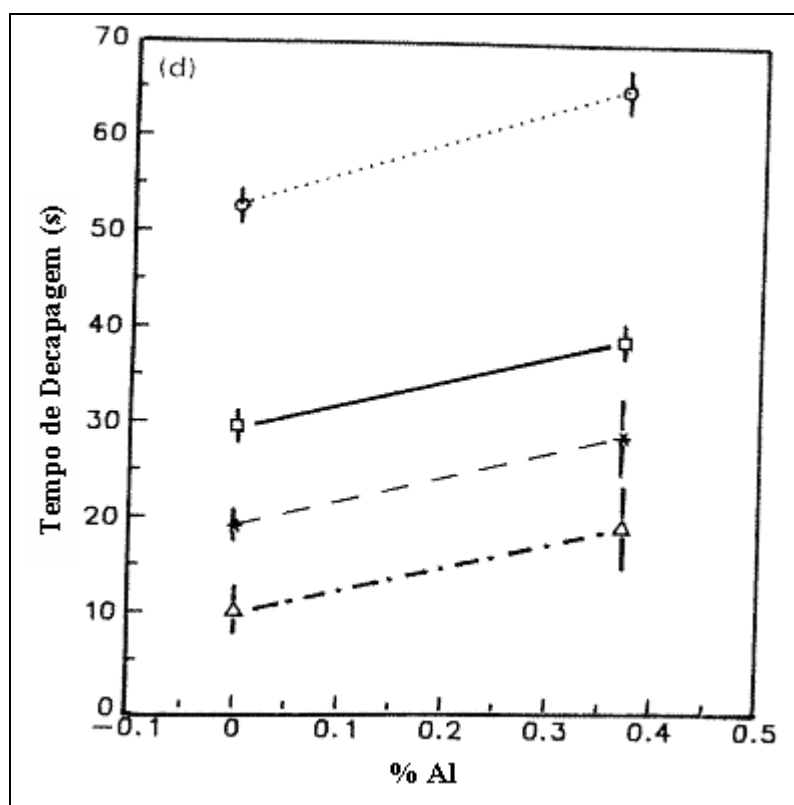


Figura 3.13 – Resultado dos testes de decapagem Chang (1994). Aço contendo 0,4% de Al e 0,99% de Si. ○ 12,5 g/L, 65° C; □ 25 g/L, 65° C; × 12,5 g/L, 85° C; Δ 25 g/L, 85° C.

3.1.7.6 - Influência da temperatura

É fator bastante conhecido que, para uma determinada concentração de HCl livre, o tempo de decapagem diminui com o aumento da temperatura. É importante determinar uma temperatura ótima de trabalho para se evitar conseqüências danosas ao processo. O ácido clorídrico é muito volátil, o que provoca danos ao meio ambiente e aumento do consumo de ácido se a temperatura não for bem escolhida.

Como pode ser visto na tabela III.1, o aumento da temperatura provoca um aumento da velocidade de decapagem.

A seguinte equação relaciona o tempo de decapagem com a concentração de HCl livre e a temperatura do banho. (Hudson *et al.*, 1980)

$$\text{Log } t = A + B \cdot \log \left[C_{\text{HCl}} + \frac{D}{T_f + 459} \right] \quad (3.3)$$

Onde:

- t é o tempo de decapagem em segundos;
- C_{HCl} é a concentração de HCl livre na solução em gramas por 100ml;
- T_f é a temperatura em °F;
- A, B e D são coeficientes que devem ser determinados para cada tipo de aço, condições das soluções e de processo da tira.

O maior inconveniente do aumento contínuo de temperatura é a quantidade de solução que se perde por evaporação, o que torna inviável ou muito dispendioso manter o processo de decapagem a temperaturas muito próximas à da ebulição da água. Esse assunto já foi abordado por Delwig *et al.* (1994), e a figura 3.14 mostra o aumento da perda de ácido por evaporação a medida que se aumenta a temperatura da solução.

Percebe-se que o aumento da temperatura da solução acima de 80°C implica em perdas acentuadas de solução. Quanto mais próxima a temperatura de evaporação da temperatura de ebulição da água, maior a perda de solução.

Conforme Chang (1994) para uma mesma concentração do banho ácido, o aumento da temperatura diminui o tempo de decapagem conforme figura 3.9.

O tempo de decapagem, segundo Gines *et al.* (2002), depende da concentração de ácido, ferro e temperatura do banho. Sendo a temperatura a variável mais importante, seguido pela concentração de ácido. A concentração de ferro tem pequena relevância no tempo de decapagem.

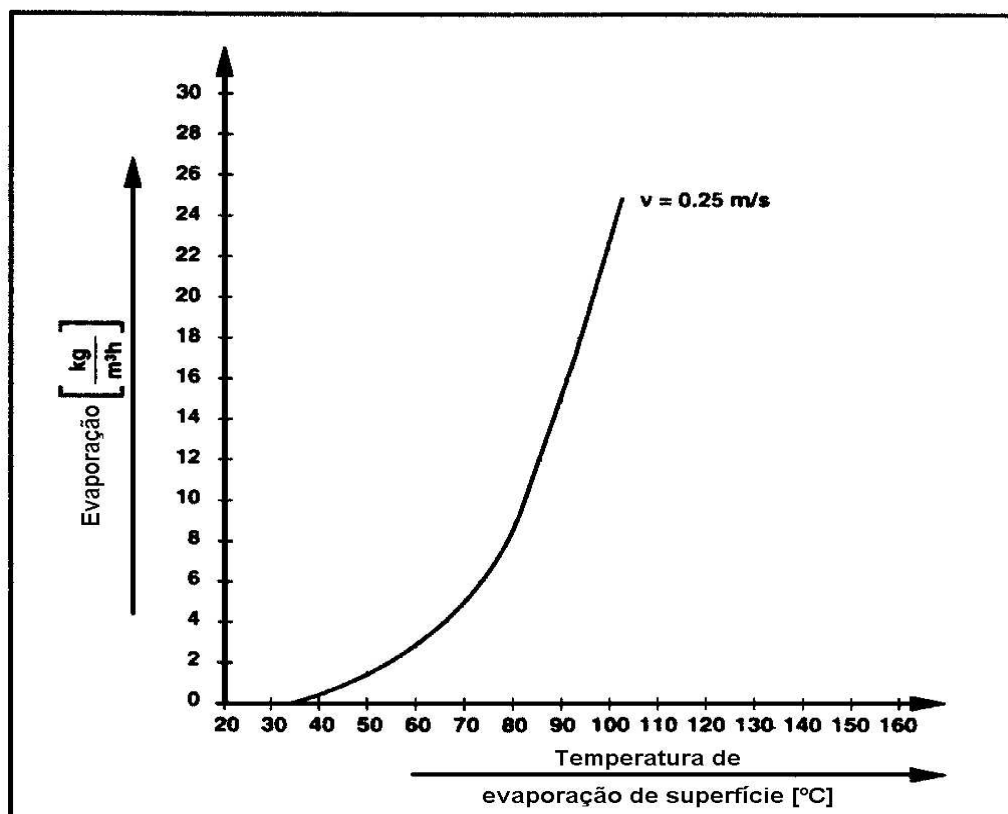


Figura 3.14 - Evaporação do líquido como função da temperatura da superfície de evaporação e com velocidade constante do ar acima do líquido em 0,25m/s. Temperatura do ar, 20°C; umidade, 30%. Delwig *et al.* 1994.

3.1.7.7 - Concentração de ferro na solução

O ferro fica em solução no banho decapante sob a forma de cloreto ferroso (FeCl_2). A influência do cloreto ferroso, segundo Gines (2002), no tempo de decapagem é muito pequena até a concentração de 34%. Isto corresponde a uma concentração de 150 g Fe^{2+} por litro da solução. Embora o teor de ferro na solução não afete significativamente o tempo de decapagem, a taxa de corrosão do metal base aumenta tanto com o aumento da

concentração de HCl como com o aumento da concentração de ferro. Isto pode favorecer a ocorrência de super decapagem.

Embora o teor de ferro na solução não afete significativamente o tempo de decapagem, um acréscimo da concentração do ferro irá causar um aumento na taxa de corrosão do metal base. Podendo, desta forma, verificar a ocorrência de super decapagem do produto.

4 - Metodologia Experimental

Neste trabalho foram testadas bobinas laminadas a quente de aço elétrico. Os testes realizados visaram avaliar a influência de dois fatores no tempo total de decapagem. Sendo eles:

- A concentração do ácido na solução decapante.
- A temperatura do ácido na solução decapante.

4.1 - Materiais e métodos

Visando a simulação de decapagem por imersão, os corpos de prova (cps) foram dispostos em hastes de vidro e imersos em béqueres de 3,5 l contendo ácido. A cada teste a solução foi renovada.

Os materiais estudados foram chapas e bobinas de aço elétrico para fins elétricos laminado a quente, cuja composição química é apresentada na tabela IV.I

Tabela IV.1 - Composição Química da BQ

Composição Química (% em peso)							
Grau	C	Si	Al	P	S	N	Mn
Aço elétrico	0,0035	0,8195	0,4717	0,0162	0,0059	0,0019	0,538

Sendo as condições de processamento na laminação a quente apresentadas na tabela IV.I.

Tabela IV.2 - Dados da Laminação a Quente

Laminação a Quente	
Temperatura de Acabamento (°C)	892
Temperatura de Bobinamento (°C)	742

Da chapa do aço foram retiradas 6 amostras cujas dimensões são 1000 mm x 1080 mm. Estas amostras devidamente codificadas, das quais foram retiradas os corpos de prova utilizados nos testes.

Os corpos de prova foram retirados, nas dimensões 40 mm x 60 mm, nas bordas onde, segundo Chen *et al.* (2000), há um resfriamento mais rápido e muito oxigênio disponível na tira como mostrado na figura 4.1.

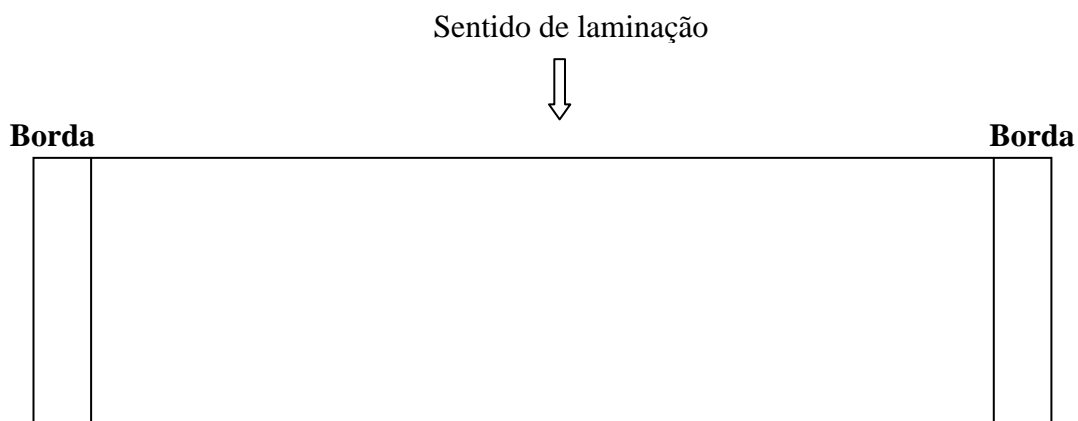


Figura 4.1 - Desenho esquemático da localização e identificação dos corpos de prova.

Os corpos de prova foram identificados na face superior, acondicionados em recipientes plásticos. Esses recipientes plásticos foram guardados em um dissecador para evitar a ocorrência de qualquer tipo de oxidação até o momento da preparação final. Foi analisado um total de 33 corpos de prova.

4.2 - Procedimentos para os Testes de Decapagem

A preparação final, realizada no dia do teste, consiste em lixar as bordas, medir a área superficial e desengraxar. O lixamento foi realizado manualmente com lixa 100 e teve como finalidade eliminar as rebarbas de corte da guilhotina. Foram medidas as dimensões, largura e comprimento, de posse destes valores, calculou-se a área da superfície, considerando tanto a face superior quanto a inferior, devido ambas sofrerem ataque pelo ácido. O desengraxe foi realizado por imersão dos cps em um béquer contendo desengraxante alcalino a concentração de 2% (p/v) e temperatura de $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Após

serem identificados, lixados, medidos e desengraxados foram encaminhados para os testes de decapagem.

Após desengraxe e secagem, esta realizada com nitrogênio, os corpos de prova foram pesados em balança analítica, Sartorius modelo BP210D com capacidade para 210 g, com precisão de 4 casas decimais, acomodadas em suporte apropriado para os ensaios de decapagem. Para a determinação da perda de massa dos corpos-de-prova após imersão na solução de decapagem, estes foram lavados em água corrente e destilada, imersos em solução neutralizante de NaOH 8% (p/v), e novamente lavados em água corrente e destilada. Após essa etapa, foram imersos em acetona e secos utilizando nitrogênio, sendo em seguida novamente pesados e guardados em dessecador.

4.3 – Avaliação da Temperatura no Tempo de Decapagem

Em uma primeira etapa fixou-se a concentração de $\text{HCl}_{\text{livre}}$ na solução de decapagem em aproximadamente 8 g/100 mL. Para as temperaturas de 60, 70, 80, 85 e 90°C determinou-se a perda de massa dos corpos-de-prova (em triplicata) após imersão na solução de decapagem durante 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 e 200 segundos. Para cada temperatura utilizou-se uma alíquota de 3,33 L de solução de decapagem e três corpos-de-prova. A partir dos resultados obtidos nesta primeira etapa, definiu-se a temperatura ótima da solução de decapagem a ser utilizada na segunda etapa de ensaios.

4.4 – Avaliação da Concentração da Solução de $\text{HCl}_{\text{livre}}$ no Tempo de Decapagem

Na segunda etapa de ensaios fixou-se a temperatura da solução de decapagem, conforme resultados obtidos na primeira etapa, e variou-se a concentração de $\text{HCl}_{\text{livre}}$ em aproximadamente 4, 6, 8, 10, 12 e 14 g/100 mL. Para cada concentração determinou-se a perda de massa dos corpos-de-prova (em triplicata) após imersão na solução de decapagem durante 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 e 200

segundos, na temperatura ótima de decapagem. Com os resultados obtidos na segunda etapa determinou-se a concentração ótima de $\text{HCl}_{\text{livre}}$ para a decapagem do aço .

5 – Resultados e Discussão

5.1 - Ensaio de Decapagem – 1ª Etapa – Variação da Temperatura

Na tabela V.1 são mostrados os valores de perda de massa média dos corpos-de-prova obtidos nos ensaios de decapagem com concentração de $\text{HCl}_{\text{livre}}$ fixada em 8,32 g/100 mL e variando-se a temperatura, para cada tempo de imersão.

TABELA V.1 – Perda de massa média por unidade de área após imersão dos corpos-de-prova na solução de decapagem com concentração de 8,32 g/100 mL de $\text{HCl}_{\text{livre}}$, variando-se a temperatura e o tempo de imersão.

Tempo de Imersão (s)	Perda de massa média (g/m^2)				
	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)				
	60	70	80	85	90
10	22,0650	21,6672	25,4272	27,3774	27,3933
20	4,9587	2,2880	2,3364	2,5203	2,3247
30	1,0942	0,7581	1,2433	1,6756	2,0535
40	0,5125	0,4548	0,8608	1,0940	1,7306
50	0,4017	0,3859	0,6148	0,9555	1,4982
60	0,3601	0,4273	0,6012	0,7201	1,2140
80	0,3740	0,3997	0,7651	1,1771	2,8155
100	0,4017	0,4135	1,0794	1,0801	2,6218
120	0,3740	0,4411	0,8608	0,8586	4,2104
140	0,2632	0,3859	0,8335	1,2740	2,8414
160	0,2909	0,4135	0,6422	1,7310	2,5701
180	0,3601	0,2481	0,7515	1,3986	2,7897
200	0,2355	0,3584	0,6285	1,0940	3,2417

A figura 5.1 mostra os valores de perda de massa média acumulada em função do tempo de imersão na solução de decapagem para todas as temperaturas avaliadas.

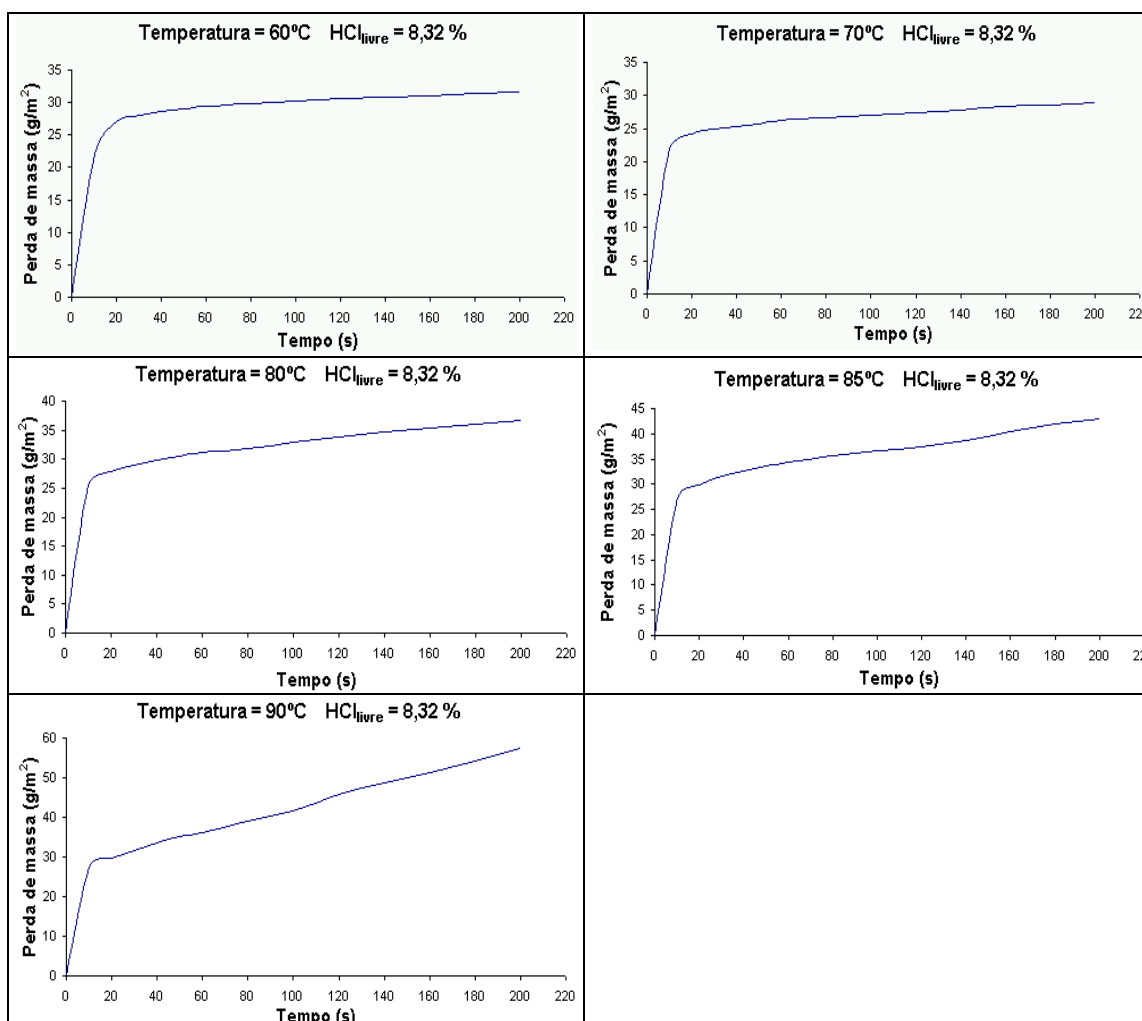


Figura 5.1 – Variação da perda de massa média acumulada em função do tempo de imersão na solução de decapagem ($\text{HCl}_{\text{livre}} = 8,32\%$) para as temperaturas avaliadas.

Na figura 5.1 podemos perceber os diferentes comportamentos da perda de massa em função do tempo para diferentes temperaturas. Para temperaturas mais baixas, entre 60 e 70° C, as curvas mostram aproximadamente o mesmo comportamento, ou seja, após a remoção do oxido, o acido ataca em proporções menores ao metal base. Para temperaturas maiores esse ataque torna-se mais acentuado. Portanto uma maior perda metálica o que totalmente indesejável. Gerando outras desvantagens, tais como, perda de acido por evaporação em consequência danos ambientais e corrosão dos equipamentos/instalações utilizados no processo de decapagem.

Para cada uma das temperaturas avaliadas, determinou-se o ponto de inflexão da curva, o qual determina o tempo ótimo de imersão dos corpos-de-prova na solução de decapagem, ou seja, o momento em que toda a carepa superficial foi removida. A partir deste tempo ótimo de imersão a solução ácida passa a remover o substrato metálico, o que não é desejável. A análise estatística dos dados foi realizada no MATLAB, e os resultados obtidos estão mostrados na tabela V.2 e figura 5.2.

TABELA V.2 – Tempo de imersão na solução de decapagem no qual a carepa superficial foi removida, para cada uma das temperaturas avaliadas ($\text{HCl}_{\text{livre}} = 8,32\%$).

Temperatura (°C)	Tempo ótimo de imersão (s)
60	36,4
70	25,6
80	26,4
85	27,3
90	30,7

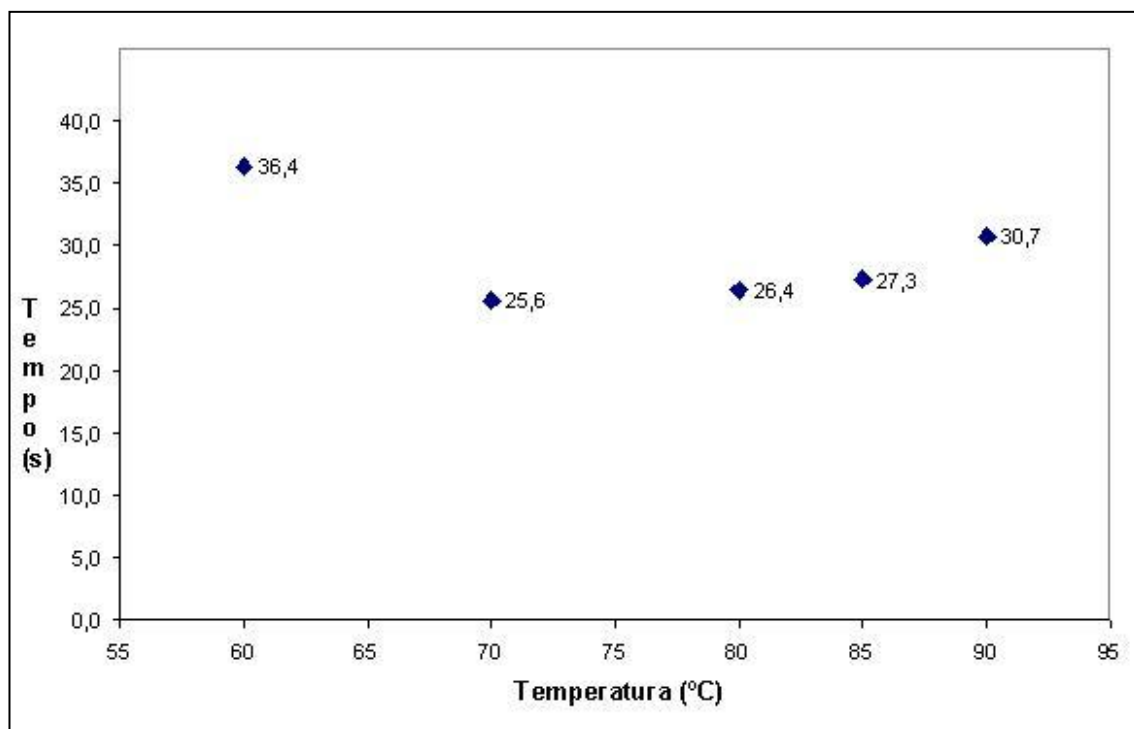


Figura 5.2 – Tempo ótimo de imersão dos corpos-de-prova do aço na solução de decapagem para cada temperatura do banho avaliada.

A partir dos resultados mostrados na figura 5.2, determinou-se a temperatura 75°C como a temperatura ótima de decapagem do aço, uma vez que, para essa temperatura, o tempo de decapagem é o menor possível. Essa temperatura foi utilizada nos ensaios de decapagem da 2ª Etapa.

Verificou-se, conforme figura 5.2, uma queda no tempo de decapagem com o aumento da temperatura, até um valor de temperatura em torno de 80°C. Para valores de temperatura acima de 80°C, verificou-se uma estabilização, e até mesmo um aumento, no tempo de decapagem. Conforme Chang (1994), para temperaturas acima de 80° C verifica-se uma menor eficiência do inibidor, o que vem ao encontro da revisão bibliográfica, conforme figura 3.9.

Conforme mostrado na figura 5.2 com o aumento da temperatura diminui o tempo de decapagem, havendo uma estabilização, até mesmo um pequeno acréscimo, devido á eficiência do inibidor principalmente para temperatura acima de 80°C. Sendo estes resultados também evidenciados por Chang (1994), figura 3.8.

5.2 - Ensaios de Decapagem – 2ª Etapa – Variação da concentração

Na tabela V.3 são mostrados os valores de perda de massa média dos corpos-de-prova obtidos nos ensaios de decapagem na temperatura ótima de 75°C e variando-se a concentração de $\text{HCl}_{\text{livre}}$, para cada tempo de imersão.

Tabela V.3 – Perda de massa média por unidade de área após imersão dos corpos-de-prova na solução de decapagem na temperatura de 75°C, variando-se a concentração de $\text{HCl}_{\text{livre}}$ e o tempo de imersão.

Tempo de Imersão (s)	Perda de massa média (g/m^2)					
	Concentração de $\text{HCl}_{\text{livre}}$					
	3,96%	5,84%	8,10%	10,30%	12,40%	14,20%
10	20,5874	21,9112	23,4837	26,8029	27,1311	26,1861
20	4,7890	4,2750	4,0224	1,5981	1,6907	2,3678
30	1,4315	1,5412	1,6727	1,0835	1,0963	1,5132
40	0,8199	0,8309	0,8629	0,7855	0,8190	1,1909
50	0,8068	0,6165	0,7169	0,5824	0,7793	1,0508
60	0,4945	0,4690	0,3850	0,5824	0,5151	1,0648
80	0,9500	0,6299	0,6107	1,0293	1,0567	2,8162
100	0,7157	0,6433	0,7434	1,0022	0,8190	2,9983
120	0,4945	0,6165	0,4115	0,9074	1,7304	2,8302
140	0,6767	0,5495	0,5177	0,8939	1,2681	2,6620

160	0,5336	0,4288	0,4912	0,8126	1,1756	2,8302
180	0,4034	0,5629	0,3584	0,8397	1,2284	3,0263
200	0,3644	0,4154	0,5177	0,9210	1,4134	2,6060

A figura 5.3 mostra os valores de perda de massa média acumulada em função do tempo de imersão na solução de decapagem, para todas as concentrações de $\text{HCl}_{\text{livre}}$ avaliadas.

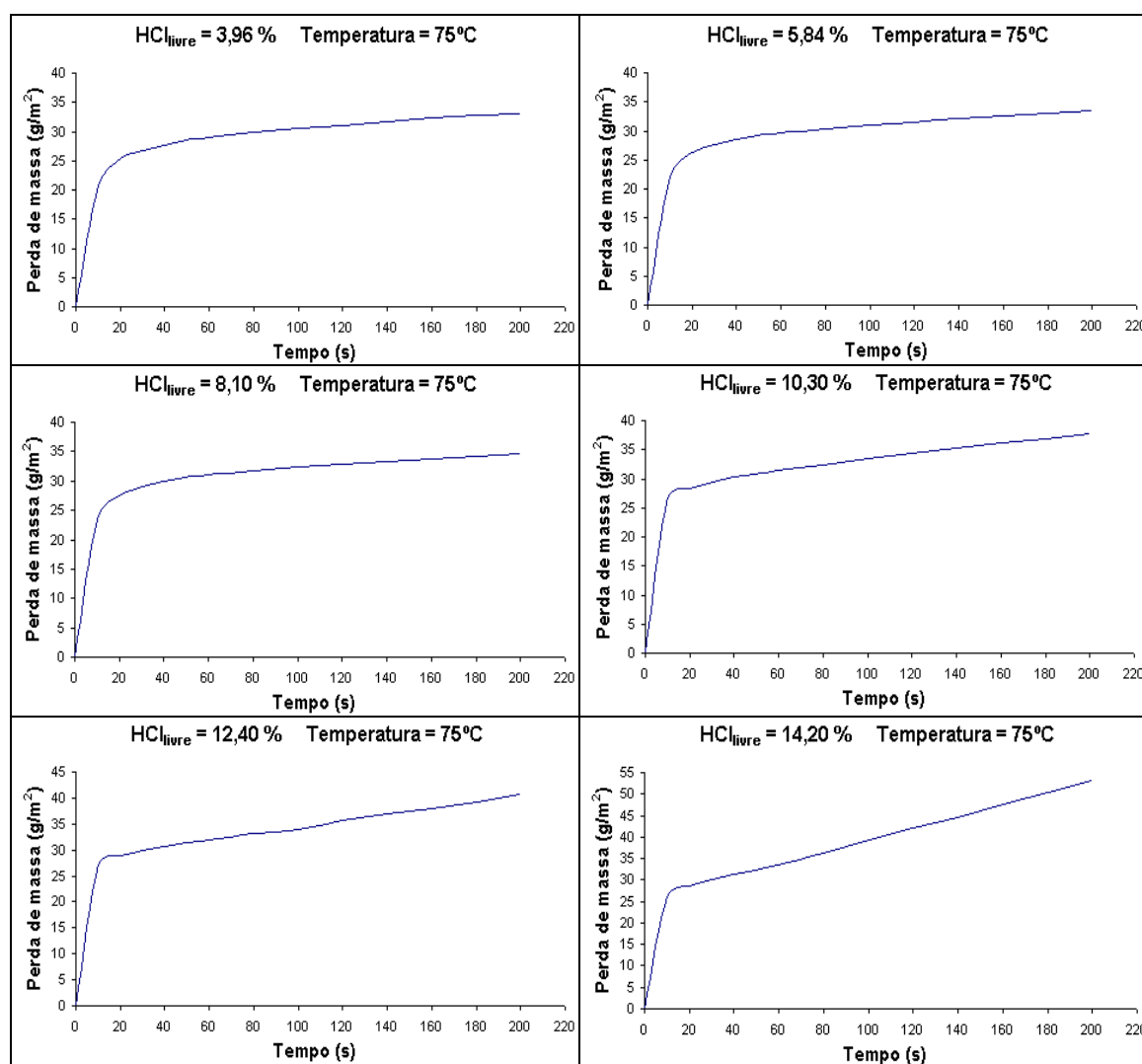


Figura 5.3 – Variação da perda de massa média acumulada em função do tempo de imersão na solução de decapagem (Temperatura = 75°C) para as concentrações de $\text{HCl}_{\text{livre}}$ avaliadas.

Na figura 5.3 podemos perceber os diferentes comportamentos da perda de massa em função do tempo para diferentes concentrações. Para concentrações mais baixas, entre 4 e 8 g/10ml de HCl livre, as curvas mostram aproximadamente o mesmo comportamento, ou seja, após a remoção do óxido, o ácido ataca em proporções menores ao metal base. Para concentrações maiores esse ataque torna-se mais acentuado. Portanto uma maior perda metálica o que totalmente indesejável. Gerando outras desvantagens, tais como, perda de ácido por evaporação em consequência danos ambientais e corrosão dos equipamentos/instalações utilizados no processo de decapagem.

Utilizando o mesmo método de avaliação do item anterior, determinou-se os tempos para cada concentração, e os resultados obtidos mostrados na tabela V.4 e figura 5.4.

Tabela V.4 – Tempo de imersão na solução de decapagem no qual a carepa superficial foi removida, para cada uma das concentrações avaliadas (temperatura = 75°C).

HCl _{livre} (%)	Tempo ótimo de imersão (s)
3,96	34,8
5,84	31,6
8,10	30,2
10,30	24,9
12,40	25,2
14,20	27,1

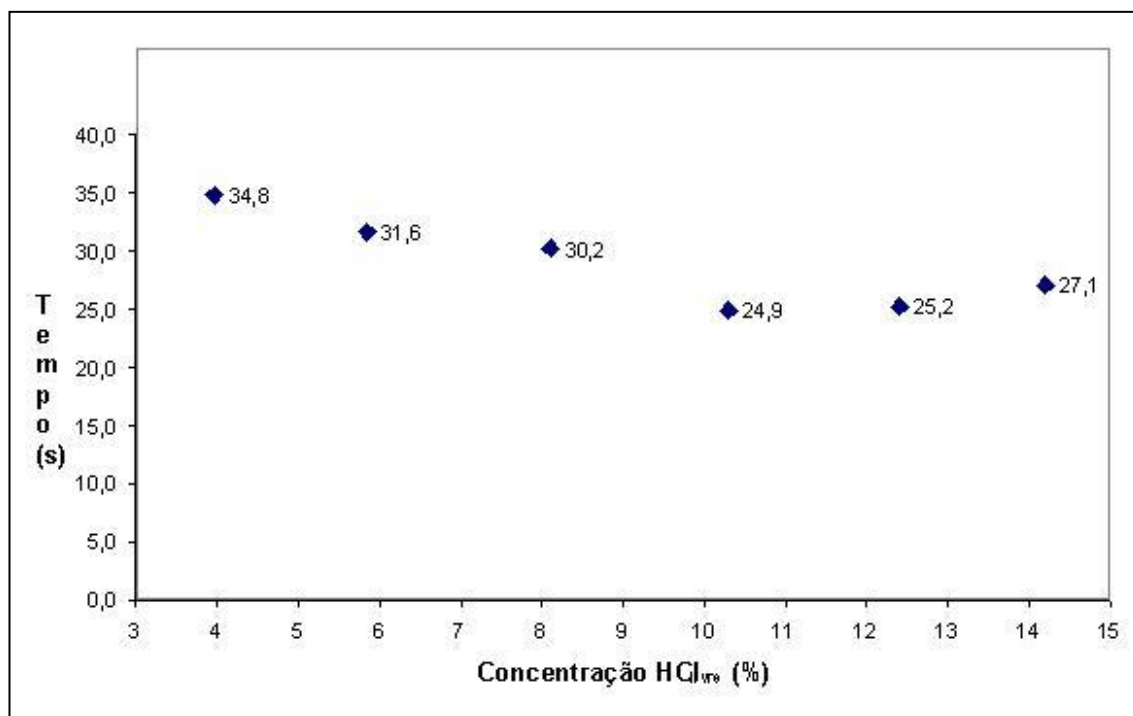


Figura 5.4 – Tempo ótimo de imersão dos corpos-de-prova do aço na solução de decapagem para cada concentração de HCl_{livre} no banho avaliada.

A partir dos dados da figura 5.4, determinou-se a concentração HCl_{livre} de 10,30% como ideal para decapar o aço, uma vez que apresentou o menor tempo de decapagem. No entanto, conforme mostrado na tabela V.3 e figura 5.4, percebe-se que a perda média de massa elevou-se demasiadamente quando a concentração de HCl_{livre} excedeu a 10%. Provavelmente, para esses casos, ocorreu a remoção do substrato devido à ineficiência do inibidor de decapagem em impedir o ataque ao metal base pela solução ácida. Dessa forma, sugere-se utilizar a concentração de HCl_{livre} na faixa entre 8% e 10%, evitando assim a remoção excessiva de substrato metálico, durante a decapagem do aço. Estes valores também foram evidenciados por Chang (1994) conforme figura 3.8.

5.3 – Exames e análises no MEV/EDS

A quantidade de óxido formado depende da temperatura e taxas de resfriamento, espessura da camada da carepa já formada e também da quantidade de oxigênio disponível no meio ambiente. Este último influencia não só na espessura da camada como também no tipo de óxido formado. De acordo com Chen *et al* (2000) a camada formada nas bordas são diferente da formada no centro, a borda que teve contato com o

chão resfriou mais rápido, portanto apresentou menor espessura. Este fato também foi evidenciado nos teste de análise química (MEV) conforme figuras 5.6, 5.7 e 5.8. Sendo que a bobina a quente resfriou com eixo na vertical, conforme figura 5.5, onde a amostra da borda1, figura 5.6, foi retirada no centro; borda2, figura 5.7, retirada na parte superior e borda3, figura 5.8, retirada na parte inferior.

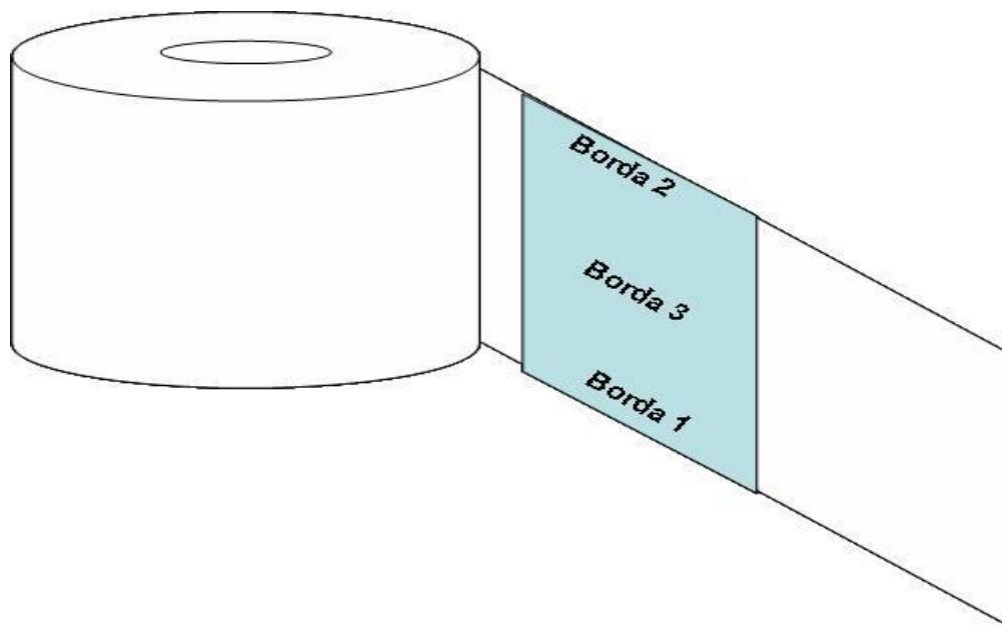


Figura 5.5 – Esquema de resfriamento da bobina a quente e localização de retiradas das amostras.

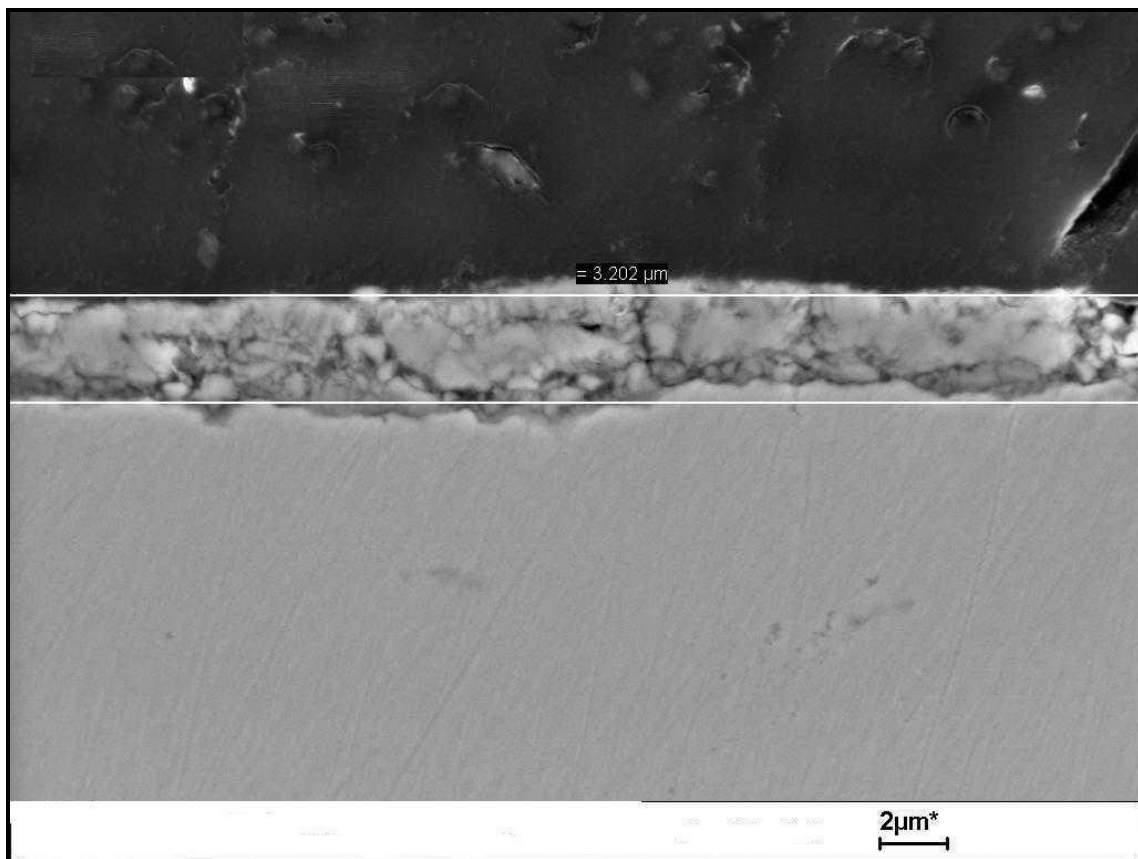


Figura 5.6 – Espessura da carepa borda inferior, borda 1.

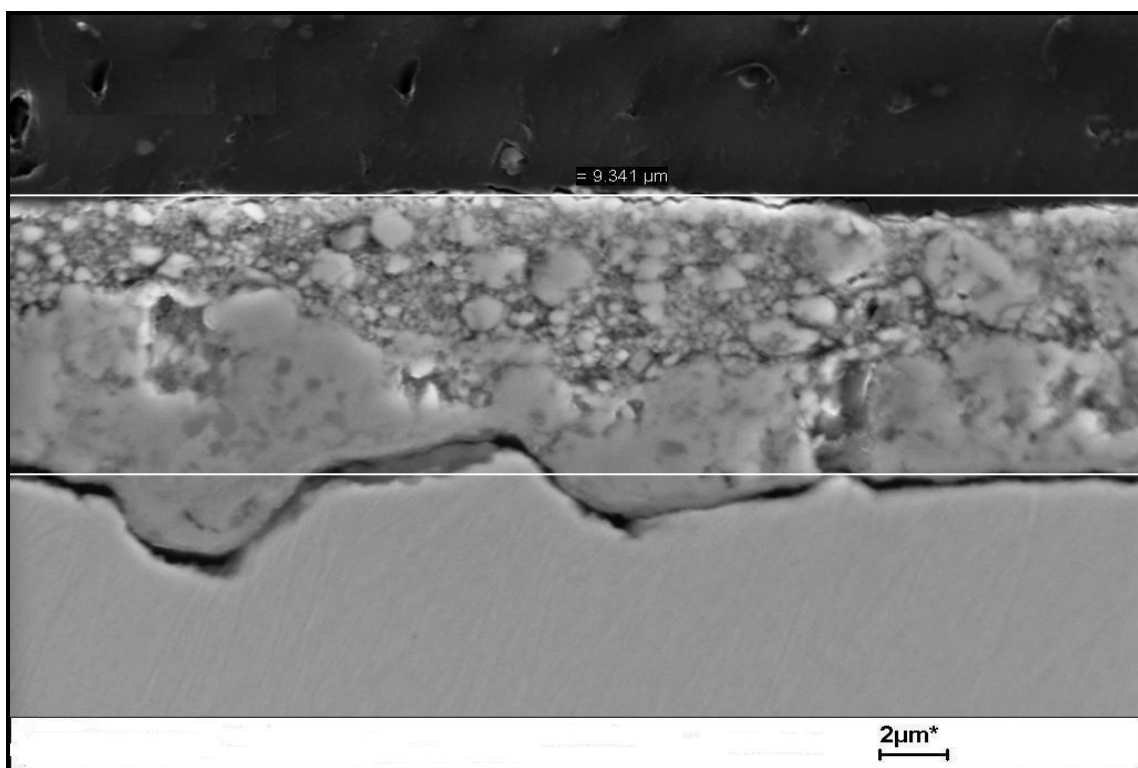


Figura 5.7 – Espessura da carepa borda superior, borda 2.

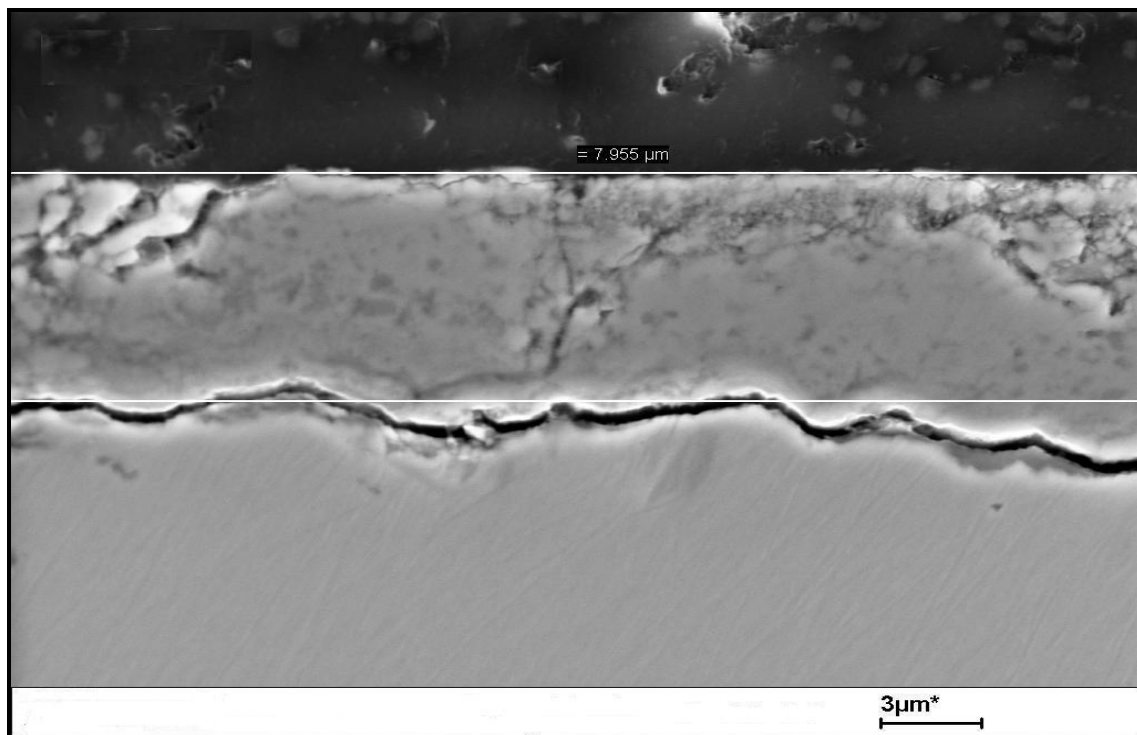


Figura 5.8 – Espessura da carepa meio da amostra, borda 3.

A figura 5.9 mostra a carepa e o substrato metálico do aço estudado, e os pontos onde foram realizadas as análises químicas via MEV para os elementos Al, Si, O e Fe.

As figuras 5.10, 5.11 e 5.12 mostram o resultado destas medições. A análise destas confirmam o que foi comentado por Chang (1994) , que tanto alumínio quanto silício se concentram na interface metal/óxido em forma de óxido composto (Fe_2SiO_4 e Fe_2AlO_4). A maior aderência do óxido de alumínio ao substrato, de acordo com Chang (1994) aumenta o tempo de decapagem, fato indesejável para o processo industrial.

Também podemos notar que a quantidade de ferro diminui e a de oxigênio aumenta quando se caminha no sentido da interface metal/óxido o que pode representar a presença de fases mais oxidados, como Fe_2O_3 .

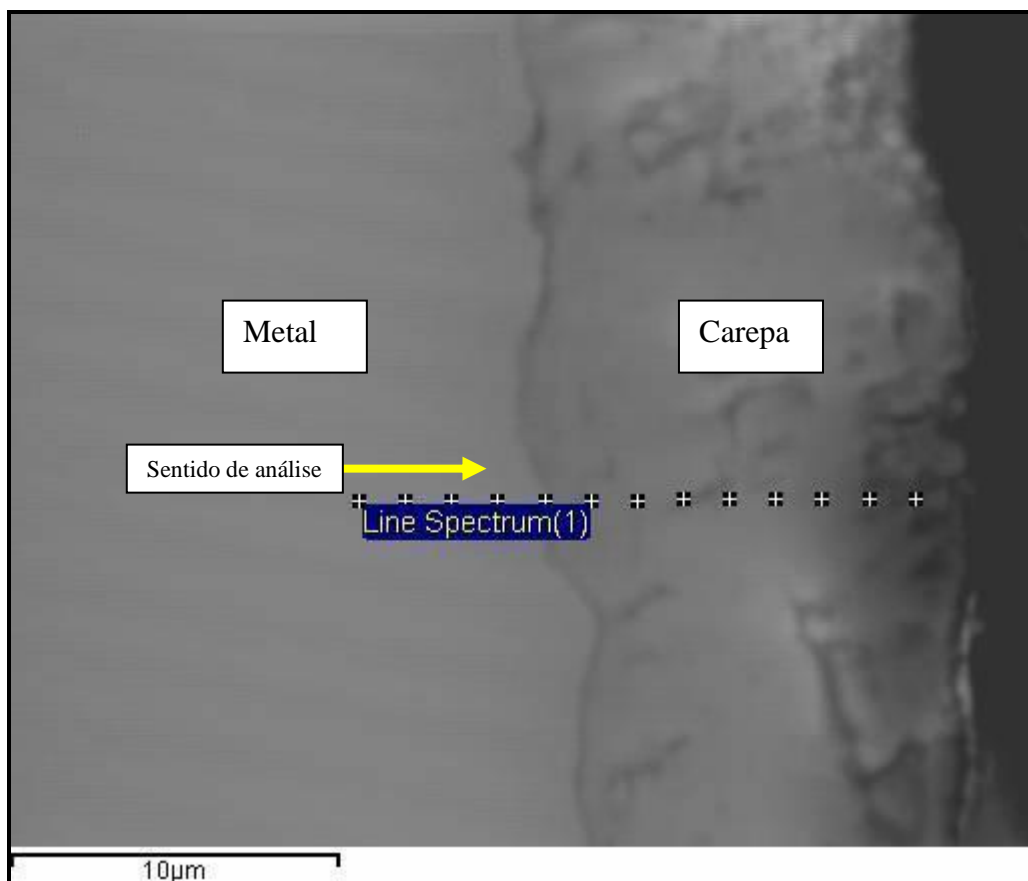


Figura 5.9 – Pontos para análise química.

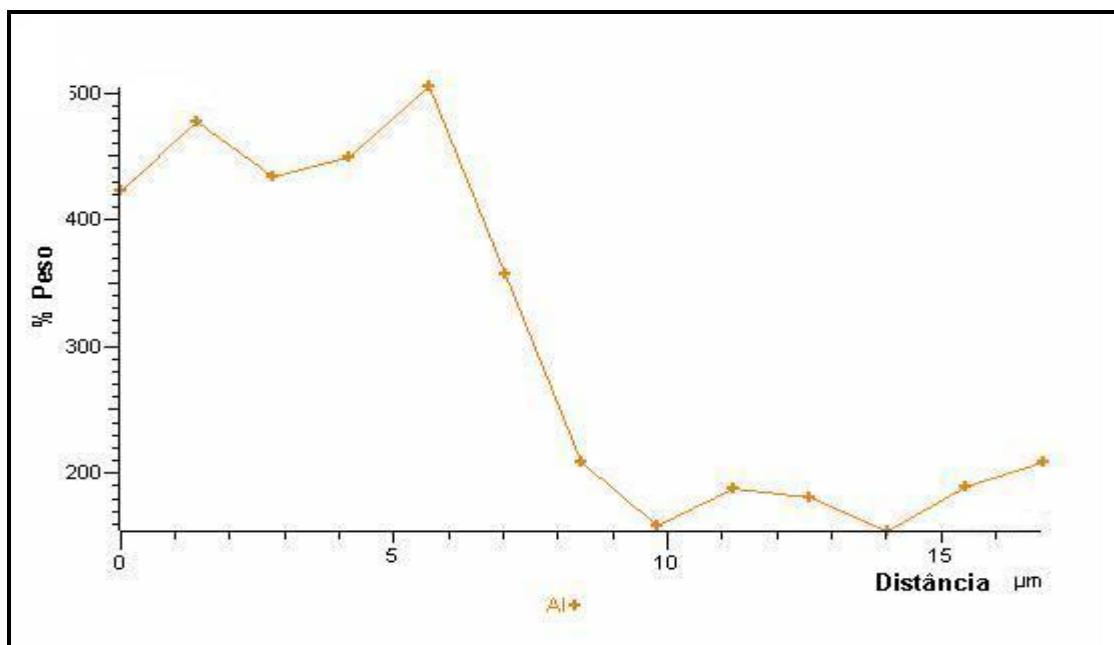


Figura 5.10 – Teor de alumínio do metal base até a camada de carepa.

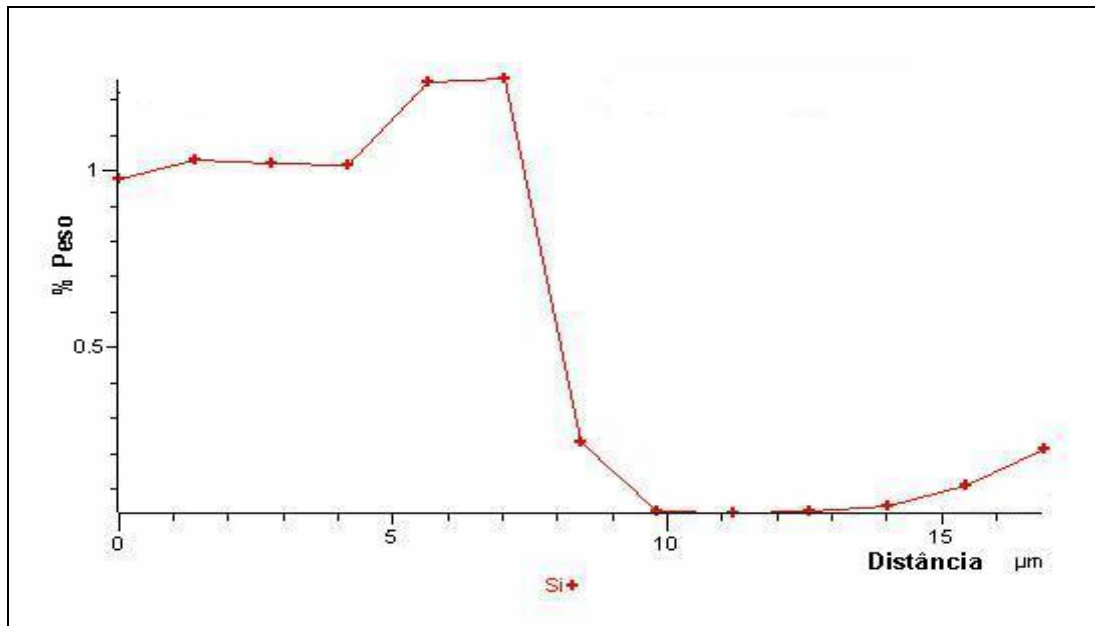


Figura 5.11 – Teor de silício do metal base até a camada de carepa.

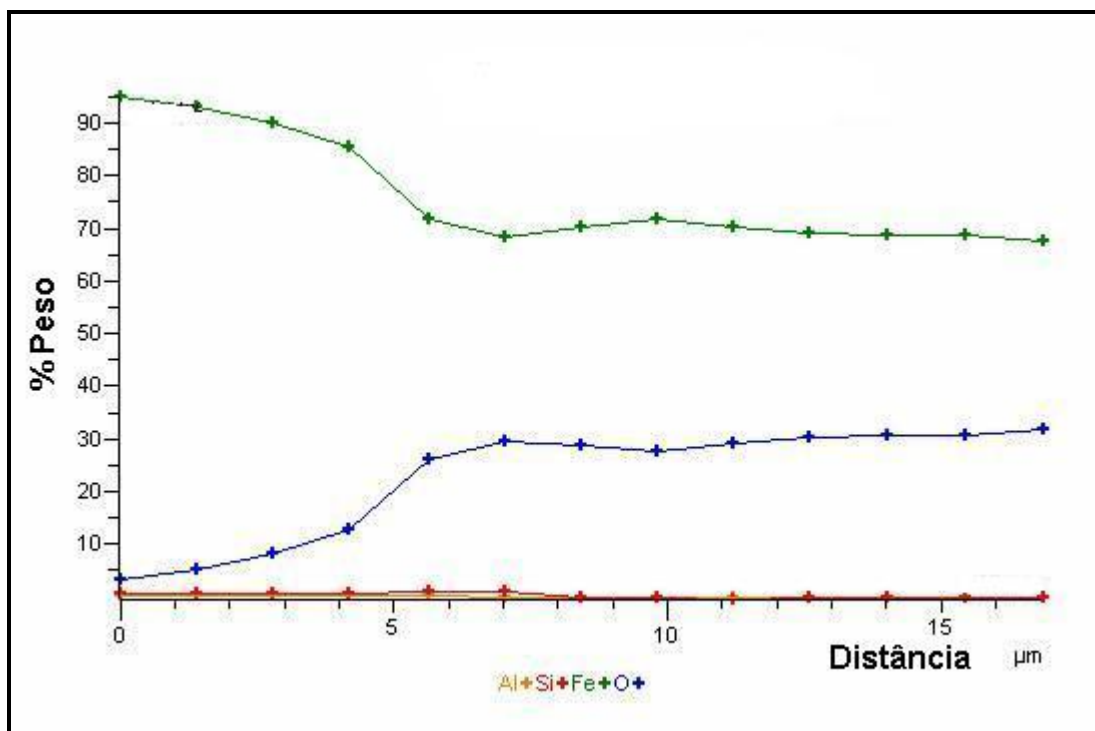


Figura 5.12 – Teores de ferro, alumínio, silício e oxigênio do metal base até a camada de carepa.

6. – Conclusões

Os ensaios de decapagem clorídrica realizados mostraram que a temperatura ideal do banho ácido para decapar o aço é de 75°C, no qual o tempo de decapagem foi o menor.

Determinou-se também que a concentração $\text{HCl}_{\text{livre}}$ ideal no banho ácido foi de 10,30%, ou seja, nessa concentração tem-se o menor tempo de decapagem.

No entanto, provavelmente a baixa eficiência do inibidor de decapagem utilizado (79,66% de inibição após 30 min de imersão na solução de decapagem), não impediu a remoção do substrato metálico pelas soluções de decapagem com concentração de $\text{HCl}_{\text{livre}}$ superiores a 10%.

Dessa forma, adotou-se a faixa de concentração de $\text{HCl}_{\text{livre}}$ entre 8,0% a 10,0% como ideal para a remoção da carepa superficial do aço.

6. Referências Bibliográficas

1. BRADFORD, A. S. Fundamentals of corrosion in gases. In: ASM International. *Metals Handbook*. 9. ed. Ohio: Destefani, J. D. v. 13, p. 61-76, 1987.
2. CHEN, R.Y.; YUEN, W.Y.D. A study of the scale structure of hot rolled steel strip by simulated coiling and cooling, *Oxidation of Metals*, v. 53, n. 5/6, p. 539-560, Aug. 2000.
3. CHEN, R.Y.; YUEN, W.Y.D.; HULL, R. Effects of hot rolling conditions and scale breaking on the pickling performance of hot-rolled steel strip. *SEAISI Quarterly*, Selangor Darul Ehsan, v. 29, n. 3, p. 68-82, July 2000.
4. CHEN, R. Y.; YUEN, W. Y. D. Effects of finishing and coiling temperatures on the scale structure and pickability of hot rolled strip. *Iron and Steelmaker*, v. 27, n. 4, p. 47-53, April, 2000.
5. DELWIG, F. W.; PEMPERA, F. G. Pickling of strip using controlled turbulence. *Steel Technology International*, London, p. 220-224, 1994.

6. DOERNEMAMM, A. G. Model-based control system for pickling lines. *Iron and Steel Engineer*, Pittsburgh, v. 74, n. 1, p. 47-50, Jan. 1997.
7. FONTANA, M. G; GREENE, N. D. Oxidation and other high-temperature metal-gas reactions. In: FONTANA, M. G. *Corrosion Engineering*. New York: McGraw-Hill Book Company, 1967. c. 11, p. 347-376.
8. GONÇALVES, J. O.; MACHADO, G. O.; FERRAZ, A. J. Avaliação das condições operacionais das soluções de decapagem. In: SEMINÁRIO SOBRE LAMINAÇÃO DA ABM, 1985, Porto Alegre. *Anais do Seminário de laminação da ABM*. São Paulo: Édile Serviços Gráficos e Editora Ltda. p. 5-8.
9. HUBMER, G.; RENDL, K.; OSTERKORN, A.; PUNTIGAM, R.; SESTAK, R.; THIELE, W. New method for the determination of the endpoint in steel pickling. *Metallurgical Plant and Technology*. Düsseldorf, v. 5, p. 68-78, October 2002.
10. HUDSON, R. M.; WARNING, C. J. Factors influencing the pickling rate of hot-rolled low-carbon steel in sulfuric and hydrochloric acids. *Metal Finishing*, v. 78, n. 6, p. 21-28, June 1980.
11. KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. *Encyclopedia of chemical technology*. 3th Ed. New York: Willey-Interscience, 1978. v. 13, p. 775-776.
12. NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS (NACE). High temperatures corrosion. In: NACE, *Corrosion basics*. Houston: BRASUNAS, A., 1984. Chap. 13, p. 275-305.
13. PICKENS, J. W. The microestrutural characteristics of oxide scale formed during bar processing. In: MECHANICAL WORKING & STEEL PROCESSING, 1984, 21, Cleveland. *Iron and steel society of AIME*. Cleveland: Republic Steel Coporation, 1984. p. 39-65.
14. GINES, M.J.L., BENITEZ, G.J., PEREZ,T., MERLI, E., FIRPO,M., AND EGLI,W. Study of the picklability of 1,8 mm hot-rolled steel strip in hydrochloric acid. *Latin American Applied Research*. 32:281-288, 2002.

15. HUDSON, R. M.; WARNING, C. J. Pickling of hot rolled strip: an overview. I&SM-31, September 1991.

16. SL-3900-Q-8PR0428 – Ensaio para Avaliação de Inibidores e Aceleradores para Decapagem com Ácido Clorídrico. CENTRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO - USIMNAS, Ipatinga, Julho/2003.

17. Chang, Y. N. Roles of Silicon and Aluminium in Pickling Behavior of Low Alloy Hot Rolled Steel. British Corrosion Journal, 1994, Vol. 29, nº 2.