

CARACTERIZAÇÃO DA CAREPA EM AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO ABNT 430

Geovane Martins Castro ¹

Edson Hugo Rossi ²

Luiz Fernando Andrade de Castro ³

Dagoberto Brandão Santos ⁴

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 reação de oxidação consiste na transferência de elétrons desde o elemento redutor para os níveis eletrônicos livres do elemento oxidante. Exceto o nióbio, quando presente na carepa como partículas de carbonitretos, os demais metais avaliados 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.

Palavras-chave: Carepa; Aço inoxidável; Aço ferrítico.

SCALE CHARACTERIZATION IN A FERRITIC STAINLESS STEEL ABNT 430

Abstract

The scale, product of the oxidation, is a layer of oxides that is formed on ferritic stainless steels surface during hot rolling processing due to the reaction with the environment. The oxidation reaction consists of electrons transfer from the element reducer to the free electronic levels of the element oxidized. Except for niobium, if present in the scale as carbonitrides, others chemicals elements react with oxygen adsorbed. During the oxidation, a gradient of concentration of metals is formed from the surface to the interior of the metal. For this gradient the diffusion occurs in the direction to the surface. The concentration of the elements in the scale is a function of the diffusion coefficient. Concerning performance of the steels under oxidation, the steel type 430E has more oxidation resistance than the type 430A. The niobium addition reduces the oxidation intensity.

Key words: Scale; Stainless steel; Ferritic steel.

1 INTRODUÇÃO

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. Na condição de estabilizado pela adição de nióbio, titânio ou pela associação desses elementos, não há formação de martensita e as propriedades de resistência à corrosão, soldabilidade e formabilidade são melhoradas. Na Acesita, conforme normalização interna, o aço 430E corresponde ao aço ABNT 430 estabilizado, cuja microestrutura é completamente ferrítica. Já o aço 430A, que corresponde ao ABNT 430 padrão, sofre a transformação parcial em austenita em temperaturas altas.

A reação de oxidação consiste na transferência de elétrons desde o elemento redutor

para os níveis eletrônicos livres do elemento oxidante. A carepa, produto da oxidação, é uma camada de óxidos que ocorre na superfície do aço inoxidável ferrítico durante o processo de conformação a quente e através de uma reação com o meio externo. Através da termodinâmica, a possibilidade de formação de um óxido pode ser determinada pelo cálculo da variação de energia livre padrão do sistema.⁽¹⁾ 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.⁽²⁾ A formação de óxido segue os processos distintos de adsorção, nucleação e crescimento da película. O processo de adsorção pode ser descrito como adsorção química propriamente dita de moléculas, 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.

¹ Membro da ABM, Engenheiro, Mestre em Engenharia Metalúrgica, Pesquisador da ACESITA.

² Engenheiro, Mestre em Engenharia Metalúrgica, Pesquisador da ACESITA.

³ Membro da ABM, Dr., Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG.

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. Quanto maior a concentração de cromo na camada de óxidos, mais difícil é a sua remoção no processo de decapagem.

As frentes de oxidação não são uniformes, o que gera rugosidade nas bobinas após a decapagem.

O objetivo deste trabalho é estabelecer um procedimento para a caracterização da carepa nos produtos laminados a quente. Visa correlacionar a formação da carepa com a microrrugosidade superficial em bobinas de dois tipos de aços inoxidáveis ferríticos ABNT 430, sendo um aço padrão e o outro aço estabilizado.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo do fenômeno de oxidação a quente nos aços inoxidáveis ferríticos foi realizado em amostras de aços 430A e 430E conforme apresentado na Tabela 1.

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

- Esboço, produto do laminador desbastador, aços 430A e 430E: 28x1240 mm;
- BQ, produto da laminação de tiras a quente, aços 430A e 430E: 4,1x1240 mm;
- BQ, após recozimento em caixa, aço 430A: 4,1x1240 mm; e
- BQ, após a decapagem, aços 430A e 430E: 4,1x1240 mm.

Foram realizados os seguintes ensaios nos laboratórios da Acesita:

- análise química das corridas e do pó da carepa removida na descarepação,
- 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 semiquantitativa das fases presentes na carepa utilizando difração de raios X, método RIR,
- determinação da perda de massa, espessura e massa específica da carepa através da comparação do peso das amostras antes e após a remoção da carepa, e
- determinação da microrrugosidade na superfície da carepa e na superfície do metal base, após a remoção da carepa, através de decapagem química em laboratório (KMnO₄ e NaOH), utilizando rugosímetro e perfilômetro.

Adicionalmente, foi realizada a análise quantitativa, referente ao peso atômico, e semiquantitativa, referente à intensidade (contagens), dos elementos químicos na camada de carepa das amostras, através do GDLS (*Glow Discharge Lamp Spectrometer*). Foi utilizado o laboratório de raios X da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais.

Tabela 1. Composição química média das corridas de aço ABNT 430.

C (%)	Mn (%)	Si (%)	Cr (%)	Ni (%)	Nb (%)	Ti (%)	Mo (%)	Al (%)	N (ppm)	Fe	Tipo de aço
0,05	0,4	0,3	16,2	0,2	0,02	0,01	0,025	0,003	520	balanço	430A
0,03	0,1	0,3	16,2	0,1	0,56	0,01	0,003	0,005	292	balanço	430E

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Massa Específica da Carepa

A Figura 1 apresenta um resumo dos dados experimentais.

Com relação aos esboços, o maior de massa específica é creditado ao perfil de cromo e ferro evidenciado no GDLS, e maior temperatura de laminação.

A carepa da BQ de 430A 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 aço 430E apresenta maior concentração de cromo e menor de oxigênio. A carepa com maior concentração de cromo é mais densa, mais protetiva e, conseqüentemente, mais difícil de ser removida na decapagem.

O recozimento da BQ de aço 430A promoveu um enriquecimento de cromo na carepa devido à redução dos óxidos de ferro. Este enriquecimento ocorreu preferencialmente na região próxima à interface com o metal base (região de oxidação seletiva) e aumentou a dificuldade na remoção da carepa na decapagem.

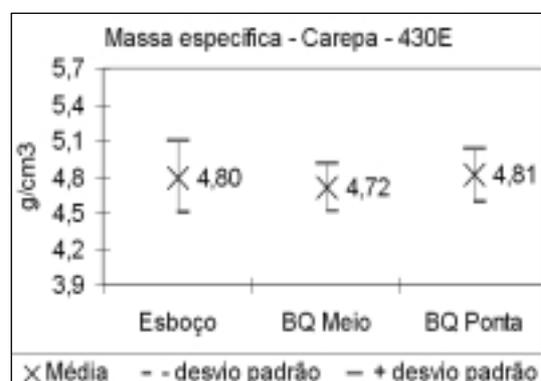
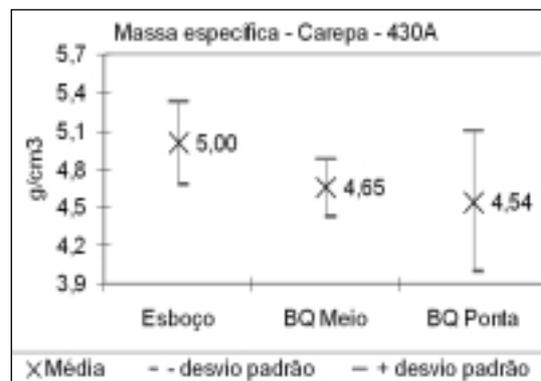


Figura 1. Massa específica da carepa dos esboços e BQ após a laminação a quente, na posição central em relação à largura. À esquerda aço 430A, e à direita 430E.

3.2 Espessura da Carepa

Os dados experimentais indicam uma relação entre a espessura e a massa específica da carepa conforme evidencia a Figura 2.

A carepa do esboço possui condição de maior espessura e massa específica. 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 massa específica de carepa. Após o recozimento, a espessura da carepa é reduzida e torna-se mais densa comparada à BQ.

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

3.3 Análise da Carepa através da técnica MEV/BSE

A carepa dos esboços contém muitos buracos. Porém, há regiões com carepa mais compacta e há frentes de oxidação interna e golfos. Este tipo de carepa pode gerar impregnações nos cilindros de trabalho.

A carepa das bobinas laminadas a quente de aço 430A apresentam frentes de oxidação interna e golfos de forma intensa, conforme apresenta a Figura 3. Já a carepa das bobinas de aço 430E apresenta-se mais compacta e com menor intensidade nos golfos e nas frentes de oxidação interna, conforme apresenta a Figura 4. Nos dois tipos de aços, os dados experimentais mostram 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

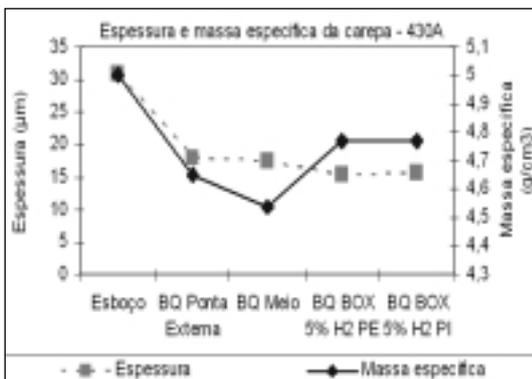


Figura 2. Comparação da espessura e massa específica da carepa de aço 430A.

reduz a intensidade da oxidação interna e, conseqüentemente, a microrrugosidade superficial.

Nas bobinas de aço 430A, o aumento do teor de cromo na região de interface da carepa com o metal base, passando a média de 20% para 40%, é uma conseqüência importante do processo de recozimento em caixa. A camada de óxido nesta região torna-se mais protetiva.

3.4 Análise das Fases Presentes na Carepa

Pelos dados experimentais obtidos na difração de raios X e pelos cálculos da energia livre de formação dos óxidos, inicialmente é formado Cr_2O_3 , devido à oxidação seletiva (menor potencial de oxigênio), mas forma-se FeO devido à abundância do ferro no metal base. Em seguida, são formados os óxidos de manganês e silício. 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_2O_3 ⁽²⁻³⁾. No caso do FeO é gerada maior quantidade de lacunas de cátions de ferro, por possuir maior K_p (constante parabólica) e maior condutividade. O FeO reage com Cr_2O_3 formando $FeCr_2O_4$ e reage com o oxigênio formando magnetita. Sendo assim, a quantidade de FeO detectada na difração de raios X foi praticamente desprezível. Há pouca alteração nas frações de $FeCr_2O_4$. 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

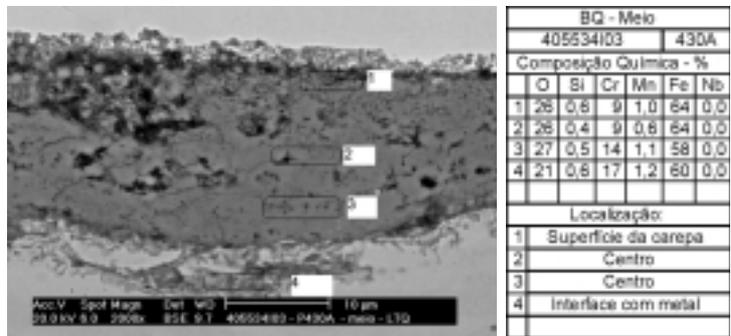


Figura 3. a) Esquerda: fotomicrografia da carepa da BQ de aço 430A. O metal base está localizado na parte inferior da figura. b) Direita: composição química das regiões analisadas (% em peso).

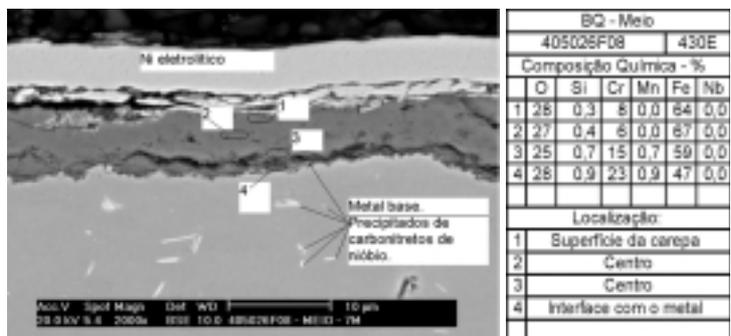


Figura 4. a) Esquerda: fotomicrografia da carepa da BQ de aço 430E. O metal base está localizado na parte inferior da figura. b) Direita: composição química das regiões analisadas (% em peso).

partir da magnetita ocorre naturalmente. As frações de cada fase dependem da temperatura do processo de fabricação. Em sólidos, a energia de ligação (E) é considerada igual à entalpia (H) da reação ($H = E + PV$, sendo $PV \ll E$). Logo, $H \sim E$. P é a pressão e V o volume. A Figura 5 apresenta os valores da energia de ligação para alguns óxidos.⁽⁴⁻⁶⁾

Reduzir a fração dos óxidos Cr_2O_3 , SiO_2 e MnO certamente irá favorecer a remoção da carepa. Da mesma forma, aumentar a fração dos óxidos FeO , Fe_2O_3 , $Fe + Fe_3O_4$ e $FeCr_2O_4$ também irá favorecer a sua remoção na decapagem.

3.5 Avaliação da Microrrugosidade Superficial

Os dados experimentais evidenciam que há uma relação entre a espessura da carepa e a microrrugosidade superficial da bobina laminada a quente, conforme apresenta a Figura 6. Quanto maior a espessura da carepa maior a microrrugosidade.

Os dados experimentais evidenciam que a microrrugosidade da superfície dos esboços com carepa e das superfícies

das bobinas, após a laminação a quente também com a carepa, têm relação com a microrrugosidade da superfície dos cilindros de trabalho. Porém, após a remoção da carepa com $KMnO_4$ foi evidenciado que a microrrugosidade no metal base é maior e tem relação com a intensidade das frentes de oxidação. Em todos os casos a microrrugosidade após a decapagem mecânica e química aumenta muito, principalmente o termo S_{pc} . Nesta análise foi utilizado o perfilômetro, que na imagem normal mede a quantidade de vales por mm^2 , conforme apresentado na Figura 7.

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 S_{pc} , em função do impacto das granalhas de aço na superfície das bobinas.

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 (bobina laminada a quente após a decapagem) é necessário otimizar os padrões na decapagem.

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. 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 consequentemente maior distância vertical entre o vale mais profundo e o pico mais alto, deve-se à oxidação seletiva de elementos durante o recozimento.

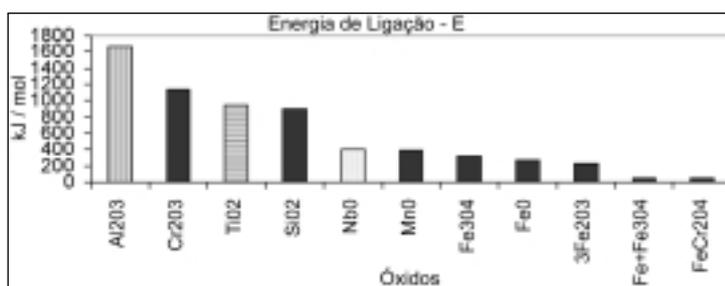


Figura 5. Valores da energia de ligação para os óxidos referenciados neste trabalho.

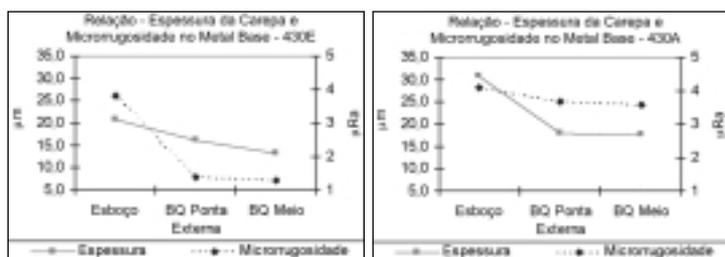


Figura 6. Relação entre a espessura da carepa e a microrrugosidade média (μRa) no metal base, esboços e bobinas laminadas a quente de aço 430A.

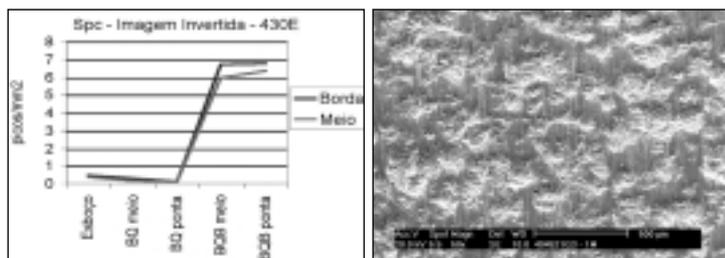


Figura 7. a) Esquerda: microrrugosidade S_{pc} obtida no perfilômetro, aço 430E, após a remoção da carepa, do esboço, bobina laminada a quente nas regiões central e ponta (BQ meio e BQ ponta), e bobina laminada a quente após decapagem (BQB meio e ponta). b) Direita: fotomicrografia obtida no MEV/BSE da superfície da bobina de aço 430A após a decapagem.

4 CONCLUSÕES

A ausência de carbonetos de cromo no contorno de grão do aço 430E reduz a intensidade da oxidação interna e a formação de golfos. Conseqüentemente, a microrrugosidade no metal base é menor.

A transformação de fase $\alpha \rightarrow \gamma$ no aço 430A introduz trincas e fraturas na carepa em função da variação volumétrica, o que favorece a penetração de oxigênio.

Os óxidos de ferro são termodinamicamente instáveis no recozimento em caixa. A redução dos óxidos de ferro provoca a formação de água e a oxidação do cromo (incremento de cromo). Este incremento na região da oxidação seletiva foi maior quando foi utilizado gás de proteção contendo 100% de hidrogênio no recozimento em caixa. A carepa tornou-se mais protetiva nesta condição.

A microrrugosidade do esboço e da BQ é função da intensidade das frentes de oxidação interna e dos golfos. Quando foi utilizada atmosfera com 100% de hidrogênio no recozimento, houve um incremento na profundidade dos vales, na assimetria da superfície e na distância entre o pico mais alto e o vale mais profundo. A microrrugosidade superficial é incrementada no processo de decapagem, em função das cavidades provocadas pelo jato de granalhas.

REFERÊNCIAS

- 1 CASTRO, L. F. A.; SAMPAIO, R. S.; TAVARES, R. P. **Termodinâmica metalúrgica**. Belo Horizonte : UFMG, 1996.
- 2 SHEWMON, P. **Diffusion in solids**. 2 ed. Ohio : TMS, 1989.
- 3 CAHN, R. W.; HAASEN, P. **Physical metallurgy**. 4 ed. New York : Elsevier Science, 1996. p. 1292-1307.
- 4 CAMPOS, V. F.; FIGUEIRA, R. M.; CAMILO, R. D.; ASSIS, P. S., CARVALHO, J. L. R. **Dados termodinâmicos para metalurgistas**. Belo Horizonte : UFMG, 1977.
- 5 CASTRO, G. M.; ROSSI, E. H.; CASTRO, L. F. A.; SANTOS, D. B. Caracterização da carepa no aço inoxidável ferrítico ABNT 430. In: SEMINÁRIO DE LAMINAÇÃO, PROCESSOS E PRODUTOS LAMINADOS E REVESTIDOS, 42., 2005, Santos. **Anais...** São Paulo: ABM, 2005. p. 368-377.
- 6 CASTRO, G. M.; ROSSI, E. H.; CASTRO, L. F. A.; SANTOS, D. B. Estudo da oxidação a quente no aço inoxidável ferrítico ABNT 430 utilizando o espectrômetro de emissão óptica por centelhamento (GDLS). In: SEMINÁRIO DE LAMINAÇÃO, PROCESSOS E PRODUTOS LAMINADOS E REVESTIDOS, 42., 2005, Santos. **Anais...** São Paulo : ABM, 2005. p. 415-424.
- 7 IRSID. Le Décapage des Produits Plats. **Oxydation du fer et caractéristiques de la calamine**. Textes des conférences données au cours lors du séminaire d'octobre, Paris, 1983.
- 8 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**. v. 6, n.2, p. 179-185, Apr.-Jun. 2003.

Recebido em: 01/03/2006

Aceito em: 26/10/2006

Proveniente de: SEMINÁRIO DE LAMINAÇÃO - PROCESSOS E PRODUTOS LAMINADOS E REVESTIDOS, 42., 2005, Santos, SP. São Paulo : ABM, 2005.