

# CARACTERIZAÇÃO DA CAREPA NO AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO ABNT 430 <sup>1</sup>

*Geovane Martins Castro* <sup>2</sup>  
*Edson Hugo Rossi* <sup>2</sup>  
*Luiz Fernando Andrade de Castro* <sup>3</sup>  
*Dagoberto Brandão Santos* <sup>3</sup>

## 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 carbonitreto, 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; Inoxidável; Ferrítico.

<sup>1</sup> Trabalho a ser apresentado no 42º Seminário de Laminação - Processos e Produtos Laminados e Revestidos – Santos – SP – 25 a 28 de outubro de 2005.

<sup>2</sup> Membro da ABM, M.Sc. Pesquisador do Centro de Pesquisa da ACESITA.

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

## 1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis ferríticos são uma liga de ferro e cromo, com teor de cromo de 11% a 27%, e baixo conteúdo de carbono e nitrogênio, podendo ter pequenas adições de nióbio, titânio, níquel e molibdênio. O cromo é o elemento que garante ao material uma elevada resistência à corrosão devido à facilidade que apresenta de oxidar-se em diferentes meios. 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. Um aço está estabilizado quando todo o carbono e o nitrogênio encontram-se na forma de carbonitretos de nióbio ou titânio.

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 padrão, 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.

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. 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 temperatura e atmosfera fornecem por considerações termodinâmicas, a natureza dos óxidos que podem se formar. 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. 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 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. A cinética de oxidação segue a uma equação do tipo  $\Delta m/S = k \cdot t^n$ , 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.

No início da oxidação dos aços inoxidáveis ferríticos é formado o óxido  $Cr_2O_3$ , juntamente com o óxido de ferro. O  $Cr_2O_3$  cresce a uma taxa lenta, uma vez que a difusão do cátion através deste óxido é a controladora deste crescimento. 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 de forma seletiva. A formação de óxido de cromo diminui a atividade do oxigênio, e assim, reduz a oxidação do ferro.

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. 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. A espessura da carepa tem relação direta com a rugosidade da bobina laminada a quente (BQ). Controlar a formação da carepa significa reduzir também a rugosidade nas bobinas laminadas a quente.

O presente trabalho tem como objetivo caracterizar a superfície dos produtos laminados a quente de dois tipos de aço inoxidável ferrítico ABNT 430, sendo um aço padrão e o outro aço estabilizado.

## 2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O estudo do fenômeno de oxidação a quente nos aços inoxidáveis ferríticos foi realizado em amostras de aços 430A e 430E. Estas amostras foram retiradas das corridas descritas na Tabela 1 nos produtos esboço, bobina laminada a quente (BQ), bobina laminada a quente e recozida, bobina laminada a quente e decapada.

**Tabela 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	515		
405023C	0,04	<b>0,1</b>	0,3	16,2	0,1	<b>0,57</b>	0,01	0,003	0,005	301	balanço	<b>430E (estabilizado)</b>
405026F	0,03	<b>0,1</b>	0,3	16,3	0,2	<b>0,54</b>	0,01	0,003	0,005	282		

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;
- BQ após a decapagem, aços 430A e 430E: 4,1x1240 mm.

Foram realizados os seguintes ensaios:

- análise química 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 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),
- análise semiquantitativa das fases presentes na carepa utilizando difração de raios x, método RIR,
- determinação da perda de massa, espessura e densidade da carepa através da comparação do peso das amostras antes e após a remoção da carepa.

Foi avaliado também a rugosidade na superfície da carepa e na superfície do metal base, após a remoção da carepa, através de decapagem química em laboratório (KMnO<sub>4</sub> e NaOH), utilizando rugosímetro e perfilômetro. A prática de decapagem em laboratório da ACESITA remove a carepa sem atacar o metal base.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Análise Química do Pó da Carepa

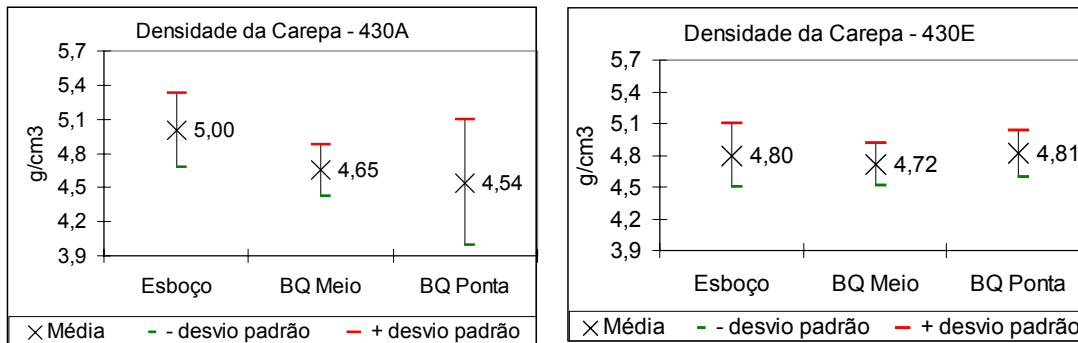
Os dados experimentais mostram que a descarepação remove apenas a camada mais externa da carepa, conforme a Tabela 2.

**Tabela 2.** 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	

#### 3.2 Densidade da Carepa

A Figura 1 mostra um resumo dos dados experimentais.

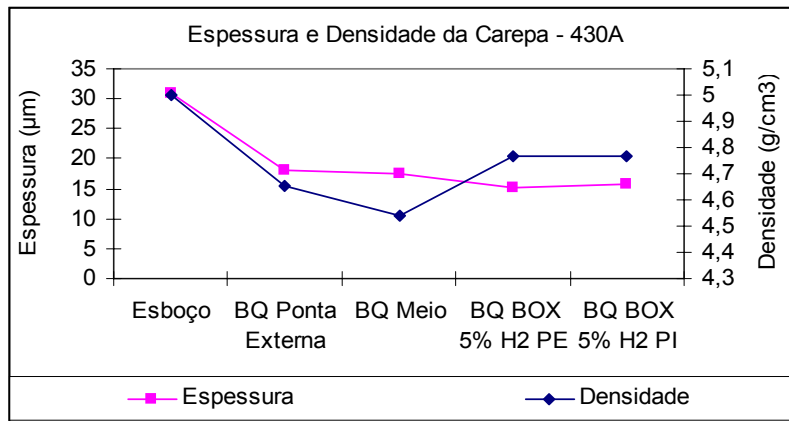


**Figura 1.** Densidade da carepa dos esboços e BQ após a laminação a quente, na posição central em relação à largura. À esquerda aço 430A, e à direita 430E.

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 430E apresentou maior pico de cromo e menor intensidade de oxigênio. A carepa com maior intensidade de cromo é mais densa, mais protetiva e conseqüentemente mais difícil de ser removida na decapagem. 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. Com relação aos esboços, a maior densidade também é explicada pelo perfil de cromo e ferro evidenciado no GDLS, e da maior temperatura de laminação.

#### 3.3 Espessura da Carepa

Os dados experimentais indicam uma relação entre a espessura e a densidade da carepa conforme o gráfico da Figura 2.



**Figura 2.** Comparação da espessura e densidade da carepa de aço 430A.

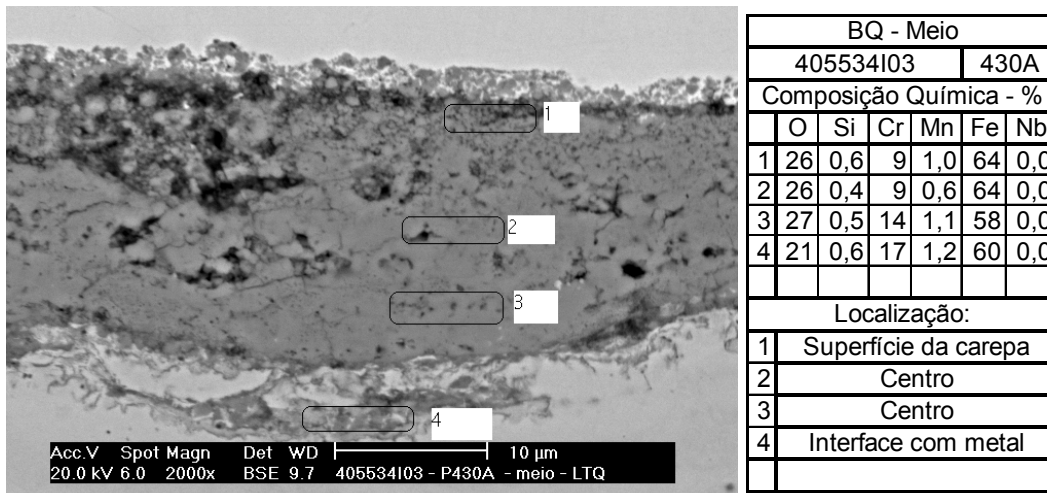
A carepa do esboço possui condição de maior espessura e densidade. Esta combinação pode provocar incrustações nos cilindros de trabalho e conseqüentemente a formação de defeitos superficiais. Sendo assim a descarepação no primeiro passe de laminação de acabamento é importante. Para a decapagem, o meio 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.

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

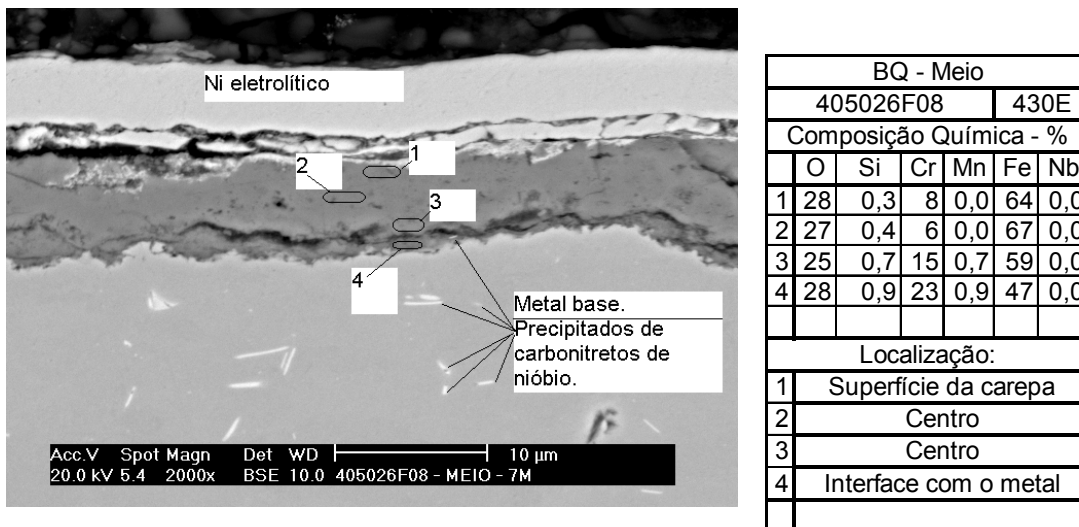
### 3.4 Análise da Carepa Através do MEV/BSE

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 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 a figura 4. Nos dois tipos de aço, 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 reduz a intensidade da oxidação interna e conseqüentemente, a micro rugosidade superficial.



**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.



**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.

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 consequência importante do processo de recozimento em caixa. A camada de óxido nesta região torna-se mais protetiva.

### 3.5 Análise das Fases Presentes na Carepa

Através dos dados experimentais obtidos na difração de raios X e do cálculo da energia livre de formação dos óxidos, inicialmente é formado  $Cr_2O_3$  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. 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  $Cr_2O_3$ . No caso do FeO é gerada maior quantidade de lacunas de cátion de ferro, por possuir maior  $K_p$

(constante parabólica) e maior condutividade. 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. Sendo assim, a quantidade de FeO detectado na difração de raios X foi praticamente desprezível. Há pouca alteração nas frações de  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . 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 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.). O gráfico da Figura 5 mostra o cálculo da energia de ligação para alguns óxidos.

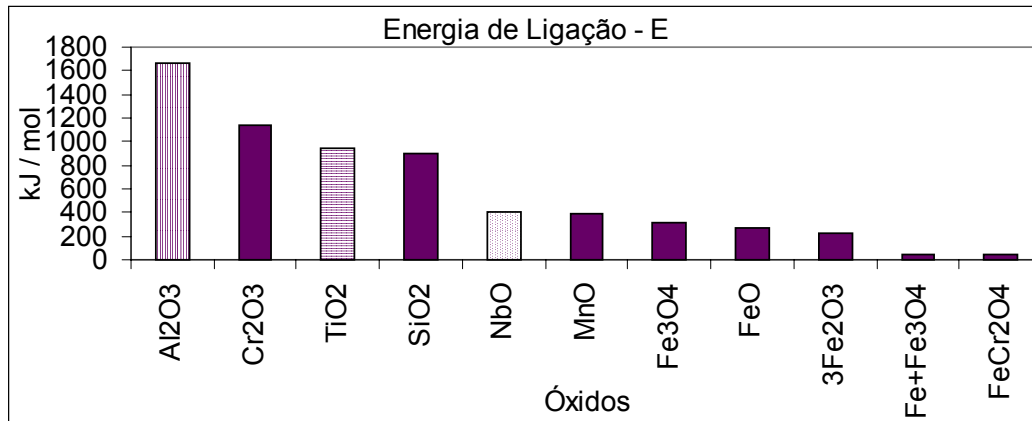


Figura 5. Cálculo da energia de ligação dos óxidos.

Reduzir a fração dos óxidos  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{MnO}$  certamente irá favorecer a remoção da carepa. Da mesma forma, aumentar a fração dos óxidos  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  também irá favorecer a remoção na decapagem.

### 3.6 Avaliação da Microrrugosidade Superficial

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

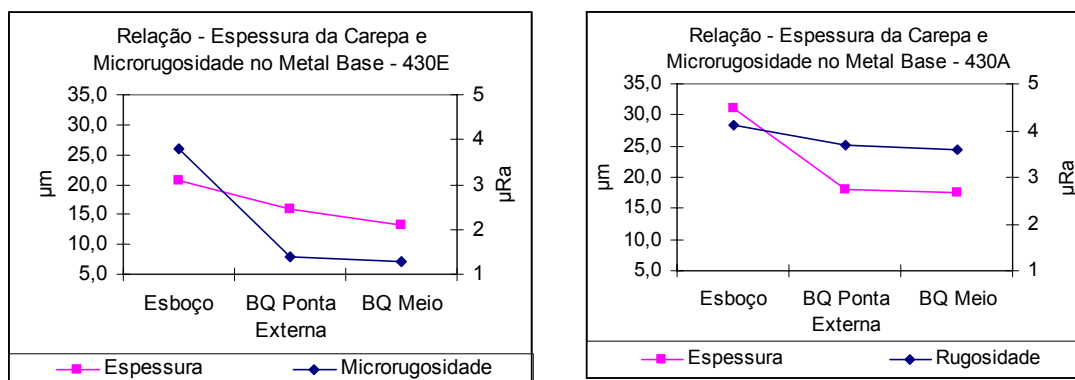
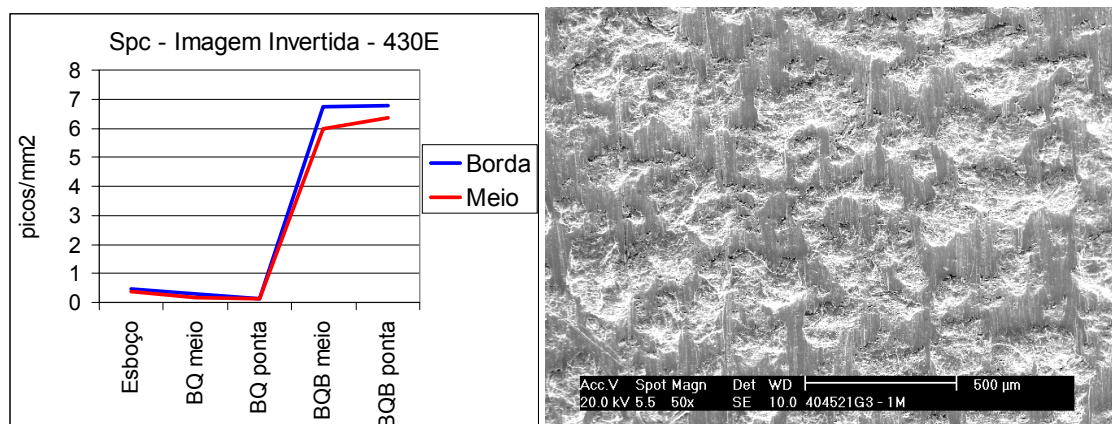


Figura 6. Relação entre a espessura da carepa e a microrrugosidade média ( $\mu\text{Ra}$ ) no metal base, esboços e bobinas laminadas a quente de aço 430A.

Os dados experimentais mostraram que a microrugosidade da superfície dos esboços com carepa e das superfícies das bobinas após a laminação a quente também com a carepa, tem relação com a microrugosidade da superfície dos cilindros de trabalho. Porém, após a remoção da carepa com  $KMnO_4$  foi evidenciado que a microrugosidade no metal base é maior e tem relação com a intensidade das frentes de oxidação. Em todos os casos a microrugosidade após a decapagem aumentou muito, principalmente o termo Spc, através do perfilômetro, que na imagem normal mede a quantidade de vales por  $mm^2$ , conforme a Figura 7.



**Figura 7.** a) Esquerda: Microrugosidade Spc obtida no perfilômetro, aço 430E, após a remoção da carepa, do esboço, bobina laminada a quente na 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.

A microrugosidade 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.

Para reduzir a microrugosidade 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 microrugosidade 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 é devido a oxidação seletiva de elementos durante o recozimento.

#### 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. Consequentemente a microrugosidade 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 Cr). O incremento de cromo 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 microrugosidade do esboço e da BQ é função da intensidade das frentes de oxidação interna e dos golfos. Quando foi utilizado 100% de  $H_2$  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 microrugosidade superficial é incrementada no processo de decapagem, em função das cavidades provocadas pelo jato de granalhas.

## BIBLIOGRAFIA

- 1 CAHN, R. W.; HAASEN, P. **Physical Metallurgy**. Fourth edition, Elsevier Science BV, 1996, pg 1292-1307.
- 2 GONZALES, R. V. **Rugosidade Superficial**. Informativo Técnico, Ano 3, n.8/9, 1991.
- 3 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.
- 4 IRSID Le Décapage des Produits Plats. **Oxydation du Fer et Caracteristiques de la Calamine**. Textes des conférences données au cours lors du séminaire d'octobre, Paris, 1983.
- 5 LACOMBE, P.; BAROUX, B.; BERANGER, G. **Stainless Steels**. Les éditions de Physique, 2000, p. 437-462.
- 6 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.
- 7 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.

# SCALE CHARACTERIZATION IN THE FERRITIC STAINLESS STEEL ABNT 430 <sup>1</sup>

*Geovane Martins Castro  
Edson Hugo Rossi  
Luiz Fernando Andrade de Castro  
Dagoberto Brandão Santos*

## **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 Nb, if present in the scale as a carbonitrides, others chemicals elements react with oxygen adsorbed. During the oxidation, a gradient of concentration is formed of the metals 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 to steels performance under oxidation, the type 430E has more oxidation resistance than the type 430A. The niobium addition reduces the oxidation intensity.

**Key words:** Scale; Stainless; Ferritic steel.

<sup>1</sup> *Paper presented at 42<sup>th</sup> Rolling Processes, Rolled and Coated Products Seminar of ABM; Santos, SP, October 25 to 26, 2005.*