

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

FERNANDO BESSA GONÇALVES VIEIRA

**Avaliação do efeito de proteção por *coating* cerâmico contra oxidação em chapas de aço comercial expostas a temperaturas elevadas**

LORENA  
2019



FERNANDO BESSA GONÇALVES VIEIRA

**Avaliação do efeito de proteção por *coating* cerâmico contra oxidação em chapas de aço comercial expostas a temperaturas elevadas**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à  
Escola de Engenharia de Lorena da  
Universidade de São Paulo para obtenção do  
diploma de graduação em Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Fernando Vernilli Jr.

LORENA

2019

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado  
da Escola de Engenharia de Lorena,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Vieira, Fernando Bessa Gonçalves

Avaliação do efeito de proteção por coating cerâmico  
contra oxidação em chapas de aço comercial expostas a  
temperaturas elevadas / Fernando Bessa Gonçalves  
Vieira; orientador Fernando Vernilli. - Lorena,  
2019.

78 p.

Monografia apresentada como requisito parcial  
para a conclusão de Graduação do Curso de Engenharia  
Química - Escola de Engenharia de Lorena da  
Universidade de São Paulo. 2019

1. Carepa. 2. Revestimento cerâmico de proteção. 3.  
Siderurgia. I. Título. II. Vernilli, Fernando ,  
orient.

Dedico este trabalho aos meus amados pais,  
Luciana e Fernando.



## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, Luciana e Fernando e às minhas irmãs, Ana Helena e Isadora, pedra fundamental de minha história, que tanto me dão amor, carinho e apoio.

À minha companheira Ana Beatriz, terra firme em tempos de águas tão turbulentas, pelos anos de amor, cumplicidade, afeto e respeito.

Ao meu filho Bento, que me ensina incessantemente sobre a vida, sobre mundo e sobre as coisas do coração.

Ao Vale do Paraíba e à Serra da Mantiqueira, cenário mágico sempre a nos presentear com suas águas, matas, vistas e picos.

Aos engenheiros Dr. Bruno Vidal de Almeida, Dr. Davison R. Almeida Jr, Ms. Luis Gustavo Gomes Pereira e Ms. Ângelo Cristante Neto pela enorme ajuda, pelos valiosos ensinamentos, pela imensa disponibilidade e paciência, mas principalmente, por toda a amizade.

Ao meu orientador acadêmico Prof. Dr. Fernando Vernilli Jr. pelas oportunidades dadas a mim e pelos ensinamentos.

Às pessoas incríveis que trabalham no DEMAR, que com árduo trabalho possibilitam tudo o que lá acontece, e com amizade transformam a atmosfera daquele lugar.

Aos amigos da República Vaticano pela amizade e companheirismo tão necessários nesses anos de trajetória acadêmica.

Aos grandes amigos que fiz na cidade de Lorena, cujas as caras lembranças sempre levarei comigo.





## RESUMO

VIEIRA, F. B. G. **Avaliação do efeito de proteção de *coating* cerâmico contra oxidação em chapas de aço comercial expostas a temperaturas elevadas.** 2019. 78p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

Nas aciarias, durante o reaquecimento das placas de aço, etapa que precede a laminação a quente, ocorre a formação de óxido na superfície do metal devido ao contato com atmosfera oxidante em temperaturas elevadas. O óxido formado apresenta um gradiente de composição, com as fases FeO (wustita), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetita) e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematita) organizadas, respectivamente, em três camadas sobrepostas a partir do substrato metálico. Conhecida como carepa, sua formação diminui o rendimento metálico, pois ocorre em detrimento da produção de aço e a sua remoção implica o aumento de etapas no processo produtivo. A utilização de revestimentos protetores (*coating*) na superfície de aços visando melhorias de desempenho são estudados pela indústria. Neste trabalho, foi avaliado o efeito de proteção em aço-carbono de um *coating* cerâmico feito para prevenção da oxidação de materiais refratários de Magnésia-Carbono até 1200°C, desenvolvido pelo grupo de pesquisa em Materiais Refratários da EEL – USP. Os corpos de prova foram oxidados em forno mufla nas temperaturas de 1000 °C e 1100°C, pelo tempo 20 e 40 minutos. As amostras foram caracterizadas via Microscopia Eletrônica de Varredura associado a energia dispersiva de raios X (MEV/EDS) e via Difratometria de Raios X, com análise quantitativa pelo Método de Rietveld. As imagens obtidas via MEV, mostraram que, majoritariamente, as amostras com *coating* apresentaram camadas de óxido de espessura média maior do que as camadas de óxido das amostras sem *coating*, descartando a hipótese de diminuição na oxidação por ação do *coating*. A análise química por EDS apontou a fase magnetita como componente majoritária da região oxidada das amostras. As análises mineralógicas via DRX mostraram: a formação das mesmas fases cristalinas no revestimento cerâmico em todos os ensaios. A análise quantitativa pelo método de Rietveld apontou a wustita como fase majoritária formada nas amostras sem *coating*.

Palavras-chave: Carepa, revestimento cerâmico de proteção, siderurgia.



## ABSTRACT

VIEIRA, F. B. G. **Evaluation of the ceramic coating protective effect against oxidation of commercial steel exposed to high temperatures**. 2019. 78p. Undergraduate Final Project (Chemical Engineering Degree) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019

In steelworks, during one of the stages of hot rolling in steel reheating furnaces, oxide formation occurs on metal surface due to the contact with an oxidizing atmosphere and high temperatures. The oxide formed shows a composition gradient in which the phases FeO (wuestite), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetite) and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematite) are organized, respectively, in a three-layered structure starting on the metal substrate. Known as oxide scale, its formation reduces the productivity, since it occurs to the detriment of steel production, and its removal means the increase of at least one more stage in productive process. The utilization of coating in steel surface aiming to improve its performance in certain work conditions is usual in steel industry. In this work, the surface of a low-carbon steel was coated with a ceramic coating designed by the Refractory Materials Research Group from EEL-USP originally to prevent the premature oxidation of magnesia-carbon refractories exposed up to 1200 °C, in order to evaluate its potential protective effect of metals in high temperatures. The specimens were put in a muffle oven at 1000 °C e 1100 °C, during 20 minutes and 40 minutes. The specimens were characterized through scanning electron microscope (SEM) with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and X-ray diffractometry (XRD) with quantitative analysis using the Rietveld method. SEM images showed that the coated samples had mostly formed oxide layers with higher thickness average than oxide layer of uncoated samples, putting away the hypothesis of decreasing the oxidation by the action of the coating. EDS chemical analysis pointed magnetite as major component phase of sample's oxide. XRD analysis showed that the formation of crystalline phases of the coating was the same in any oxidation test. The quantitative analysis by the Rietveld method pointed wuestite as the major phase found in uncoated samples.

Key words: Oxide scale, ceramic coating, steel industry.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 — Fluxograma simplificado das etapas do processo siderúrgico. ....	22
Figura 2 — O processo produtivo de aço em aciarias LD e os equipamentos constituintes de cada etapa deste processo. ....	23
Figura 3 — Carepa formada na superfície do aço (à esquerda); e carepa já excluída do aço por processo de remoção (à direita).....	24
Figura 4 — Composição da película da oxidação do ferro em 700°C.....	27
Figura 5 — Curvas de oxidação: espessura da película (Y) versus tempo (t) .....	30
Figura 6 — Estimativa da espessura da camada de carepa ( $X_{FeO}$ ) <i>versus</i> tempo (t) .....	31
Figura 7 — Fluxograma da sequência experimental realizada .....	38
Figura 8 — Chapa de aço comercial utilizada para preparação dos corpos de provas antes de ser submetida a qualquer tratamento. ....	39
Figura 9 — Chapa de aço comercial utilizada para preparação dos corpos de provas após o processo de jateamento com areia. ....	39
Figura 10 — Fluxograma experimental do processo de decapagem ácida .....	41
Figura 11 — Representação esquemática da chapa de aço com sua superfície superior (branca) revestida pelo coating cerâmico.....	43
Figura 12 — Corte da seção transversal das amostras em cortadeira de precisão .....	48
Figura 13 — Micrografia óptica do aço utilizado no trabalho pós ataque com nital 2%.....	50
Figura 14 — Micrografia de aços-carbono pós ataque com nital 2%: a) Aço AISI/SAE 1010; b) Aço AISI/SAE 1040 c) Aço AISI/SAE 1095. ....	50
Figura 15 — Micrografia do aço após etapa de decapagem. Ampliação de 40x. .	51
Figura 16 — Perfil de rugosidade da superfície do aço. Ampliação de 300x. ....	52
Figura 17 —Difratograma de raios X da amostra A1C1. (T=1000 °C e t=20 min).53	
Figura 18 — Difratograma de raios X da amostra A3C1 (T=1000 °C e t=40 min).53	
Figura 19 — Difratograma de raios X da amostra A5C1 (T=1100 °C e t=20 min).54	
Figura 20 — Difratograma de raios X da amostra A7C1 (T=1100 °C e t=40 min).54	

Figura 21 — Gráfico do ajuste e refinamento pelo método de Rietveld feito pelo software HighScore Plus. a) Amostra A1C1; b) Amostra A3C1; c) Amostra A5C1; d) Amostra A7C1. ....	55
Figura 22 — Difrátogramas de raios X em bulk das amostras após a retirada do coating. De cima para baixo: A8C1; A6C1; A4C1 e A2C1.....	57
Figura 23 — Difrátogramas de raios X e identificação de fases do revestimento cerâmico das amostras A2C1, A4C1, A6C1 e A8C1. ....	58
Figura 24 — Difrátograma de raios X e identificação de fases do coating cerâmico tratado a 1000 °C.....	59
Figura 25 — Micrografias após ensaio de resistência à oxidação a 1000 °C e 20 min: Amostra A1C2 a) e b); e amostra A2C2 c) e d), nas aproximações de 40x e 300x respectivamente.....	60
Figura 26 — Pontos da análise por EDS na região oxidada da amostra A1C2 em ampliação de x300.....	61
Figura 27 — Pontos da análise por EDS na região oxidada da amostra A2C2 em ampliação de x600.....	62
Figura 28 — Micrografias após ensaio de resistência à oxidação a 1000 °C e 40 min: Amostra A3C2 a) e b); e amostra A4C2 c) e d), nas aproximações de 40x e 300x respectivamente.....	63
Figura 29 — Pontos da análise por EDS na região oxidada da amostra A3C2 em ampliação de x300.....	64
Figura 30 — Pontos da análise por EDS na região oxidada da amostra A4C2 em ampliação de x300.....	65
Figura 31 — Micrografias após ensaio de resistência à oxidação a 1100 °C e 20 min: Amostra A5C2 a) e b); e amostra A6C2 c) e d), nas aproximações de 40x e 300x respectivamente.....	67
Figura 32 — Pontos da análise por EDS na região oxidada da amostra A5C2 em ampliação de x300.....	68
Figura 33 — Pontos da análise por EDS na região oxidada da amostra A6C2 em ampliação de x300.....	69
Figura 34 — Micrografias após ensaio de resistência à oxidação a 1100 °C e 40 min: Amostra A7C2 a) e b); e amostra A8C2 c) e d), nas aproximações de 40x e 100x respectivamente.....	70

Figura 35 — Pontos da análise por EDS na região oxidada da amostra A7C2 em ampliação de x180.....	71
Figura 36 — Pontos da análise por EDS na região oxidada da amostra A8C2 em ampliação de x200.....	72





## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 — Estrutura dos ensaios de resistência à oxidação realizados .....	45
Tabela 2 — Panorama geral dos ensaios de resistência à oxidação .....	45
Tabela 3 — Resultados da análise química por fluorescência de raios X (FRX) do aço utilizado expressos em percentual em massa por elemento. ....	49
Tabela 4 — Resultado das medidas de espessura dos corpos de prova expressos em média aritmética e desvio padrão. ....	51
Tabela 5 — Resultados da análise qualitativa e quantitativa de DRX das amostras sem revestimento. ....	56
Tabela 6 — Análise química por EDS em %massa dos elementos da amostra A1C2. ....	61
Tabela 7 — Análise química por EDS em %massa dos elementos da amostra A2C2. ....	63
Tabela 8 — Análise química por EDS em %massa dos elementos da amostra A3C2 ....	65
Tabela 9 — Análise química por EDS em %massa dos elementos da amostra A4C2 ....	66
Tabela 10 — Análise química por EDS em %massa dos elementos da amostra A5C2 .....	68
Tabela 11 — Análise química por EDS em %massa dos elementos da amostra A6C2. ....	69
Tabela 12 — Análise química por EDS em %massa dos elementos da amostra A7C2. ....	71
Tabela 13 — Análise química por EDS em %massa dos elementos da amostra A8C2. ....	73
Tabela 14 — Espessura média e área calculada do óxido, e a relação entre essas grandezas por amostra. ....	74



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>21</b>
1.1 <i>Coating</i>	21
1.2 Indústria Siderúrgica	22
1.3 Justificativa	25
1.4 Objetivos	25
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>27</b>
2.1 Formação de película de oxidação	27
2.2 Carepa e suas classificações	28
2.3 Equações de oxidação e a formação da carepa	29
2.4 Oxidação do ferro na faixa de 700 e 1250°C	32
2.5 Oxidação do ferro na faixa de 570 a 700°C	32
2.6 Oxidação do ferro abaixo de 570°C	33
2.7 Formação de carepa em aço na temperatura de 800°C e acima	33
2.8 Decapagem	33
2.9 <i>Coating</i> cerâmico	35
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>37</b>
3.1 Materiais	37
3.2 Métodos	37
3.2.1 Preparação dos corpos de prova	38
3.2.2 Decapagem ácida	40
3.2.3 Caracterização do aço	42
3.2.4 Preparação e Aplicação do <i>Coating</i> Cerâmico	43
3.2.5 Ensaios laboratoriais de oxidação	44
3.2.6 Caracterização de fases formadas por Difratomia de Raios X	46
3.2.7 Análise microestrutural por Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)	47
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>49</b>
4.1 Caracterização do aço	49
4.1.1 Análise química por fluorescência de raios X (FRX)	49
4.1.2 Análise microestrutural por micrografia óptica	49
4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	51
4.2 Caracterização de fases formadas por Difratomia de Raios X (DRX)	52
4.2.1 Amostras sem revestimento	52

4.2.2 Amostras com revestimento .....	56
4.2.3 Revestimento Cerâmico .....	58
4.3 Análise microestrutural por Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) .....	59
5 CONCLUSÃO .....	75
5.1 Perspectivas futuras.....	76
REFERÊNCIAS .....	77

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 *Coating*

O desgaste e a corrosão de produtos e equipamentos custam muito à indústria, o que justifica o contínuo desenvolvimento da tecnologia conhecida como engenharia de superfície, que inclui a aplicação de revestimentos (*coating*) em superfícies metálicas para melhorar sua performance em determinadas condições de trabalho (GRAINGER; BLUNT, 1998).

*Coatings* são geralmente utilizados para modificar as propriedades da superfície de um material, mas também são utilizados por razões econômicas: aplicar um revestimento de um material mais caro na superfície de um material mais barato, pode ser economicamente mais viável que confeccionar uma peça inteiramente com o material mais dispendioso. (CARTER; NORTON, 2013).

Uma das funções de um revestimento de proteção é criar uma barreira física separando o meio circundante e o material a ser protegido. Metais, ligas metálicas e materiais cerâmicos podem ser aplicados como revestimento, sejam individualmente ou em misturas. Suas características, porém, geralmente limitam os processos que podem ser utilizados para sua aplicação. Por exemplo, óxidos refratários não podem ser depositados na superfície através do processo de solda, portanto, outro mecanismo de aplicação deve ser avaliado. A relação material/processo não apenas identifica onde o revestimento pode ser utilizado, mas também determina as propriedades esperadas do *coating*, tais quais adesão ao substrato (metal) ou densidade (GRAINGER; BLUNT, 1998).

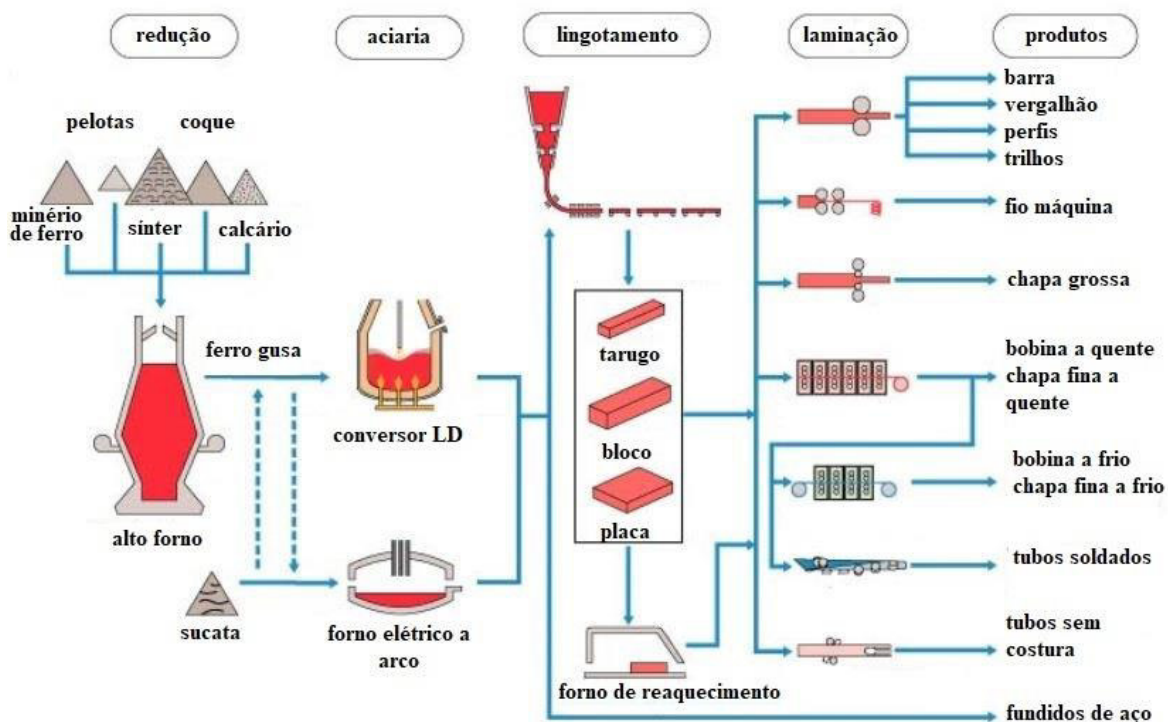
Almeida (2016) desenvolveu um *coating* cerâmico para aplicações em revestimentos refratários de Magnésia-Carbono de painéis de aciaria como forma de prevenção à oxidação prematura do material em temperaturas de até 1200°C, obtendo resultados muito satisfatórios. Tal fato motivou o presente trabalho a experimentar a aplicação desse *coating*, originalmente desenvolvido para superfícies refratárias, em uma superfície metálica, a fim de avaliar se o efeito de proteção contra oxidação também era verificado na superfície do aço-carbono.

## 1.2 Indústria Siderúrgica

Atualmente, podemos dividir as usinas siderúrgicas em dois grupos: usinas integradas e usinas semi-integradas. Tal classificação dependerá da matéria-prima utilizada para a obtenção do aço: ferro primário, ou, minério de ferro; e ferro secundário, ou, sucata de aço, respectivamente. As usinas integradas obtêm o aço a partir da transformação do minério de ferro em ferro gusa, feito nos alto-fornos, e posterior conversão deste em aço, sendo tudo realizado na própria planta industrial. Já as usinas semi-integradas obtêm o aço a partir do ferro secundário, agindo como uma recicladora ao transformar sucata de aço novamente em aço comercial, dispensando, assim, a etapa de redução do minério de ferro. No entanto, após a fusão da sucata de aço nos fornos a arco, as usinas integradas e semi-integradas seguem basicamente os mesmos procedimentos.

O setor da indústria siderúrgica onde ocorre o refino do gusa e a obtenção do aço é a aciaria. Atualmente, a conversão do ferro gusa acontece pelo processo a oxigênio, ou processo Linz-Donawitz (LD). A Figura 1 mostra de maneira simplificada o processo siderúrgico e suas etapas (MOURÃO et al., 2007).

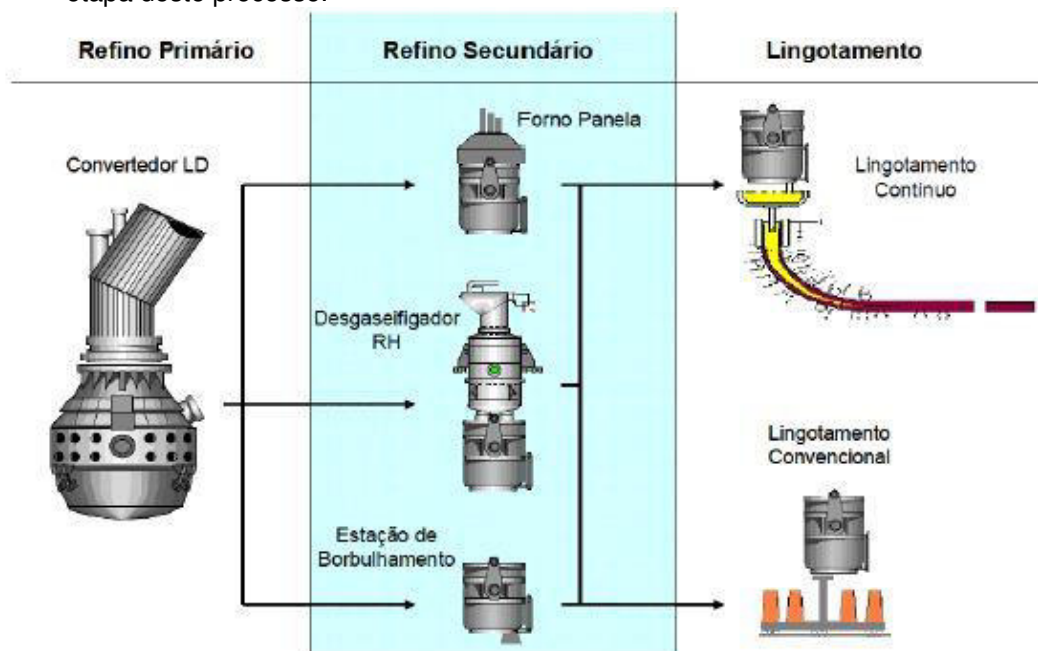
Figura 1 — Fluxograma simplificado das etapas do processo siderúrgico.



Fonte: Adaptado de (MOURÃO et al., 2007).

Em aciarias que utilizam o processo LD, chamadas de aciarias LD, o ciclo de produção do aço pode ser dividido, basicamente, em três etapas como descritas a seguir e ilustradas pela Figura 2.

Figura 2 — O processo produtivo de aço em aciarias LD e os equipamentos constituintes de cada etapa deste processo.



Fonte: (CHRIST, 2001).

i) Refino Primário: etapa onde ocorre o refino do ferro gusa. O conversor LD carregado com sucata de aço receberá o ferro gusa fundido, proveniente do alto-forno. Através de uma lança, o oxigênio é injetado controladamente à alta velocidade na superfície do banho, forçando elementos tais quais carbono, silício, fósforo e manganês a oxidarem. O aço recém convertido é, então, vazado em panelas direcionadas ao refino secundário;

ii) Refino Secundário: é, basicamente, o ajuste fino de composição química do aço fundido, sendo geralmente realizado sob atmosfera redutora com temperatura controlada. Essa etapa de refino é composta pelo forno panela (FP), pelo desgaseificador a vácuo (RH) e pela estação de borbulhamento de argônio (EBA), e suas funções são, respectivamente: realizar aquecimento por intermédio de energia elétrica; eliminar elementos não desejados (hidrogênio, nitrogênio e carbono); e produzir aços mais elaborados. É importante frisar que aço pode passar pelas três etapas do refino secundário, bem como passar em duas delas, ou apenas

uma, a depender das características desejadas para o produto final. Passadas as etapas do refino secundário, o aço é encaminhado para o lingotamento;

iii) Lingotamento do aço: é nesta etapa em que o aço líquido se solidifica, sendo que há duas possibilidades para a realização do lingotamento: o convencional e o contínuo.

O lingotamento contínuo, processo mais moderno, apresenta algumas vantagens em relação ao lingotamento convencional, uma vez que consegue diminuir problemas relacionados à superfície dos lingotes, além de já apresentar geometria de placa, e por isso, é priorizado pelas usinas siderúrgicas. Nesse processo, as placas geradas podem ser consideradas produtos intermediários, na medida em que podem ser vendidos já nessa forma no mercado nacional ou internacional, ou processados na própria usina (MOURÃO et al., 2007).

Nos casos em que o processamento ocorre na própria indústria, as placas de aço oriundas do lingotamento contínuo serão encaminhadas a um forno de reaquecimento para que se atinja a temperatura de laminação, aproximadamente 1200°C. Tal elevação na temperatura é feita a fim de fazer o aço recém solidificado no lingotamento adquirir a plasticidade necessária para realização da laminação. Nessa temperatura, o contato com oxigênio do ar faz com que se forme uma camada de óxidos de ferro na superfície das placas, mostrado na Figura 3. Tal camada de óxido é conhecida popularmente na indústria como “carepa de laminação”.

Figura 3 — Carepa formada na superfície do aço (à esquerda); e carepa já excluída do aço por processo de remoção (à direita).



Fonte: (CUNHA et al., 2006).

Não é desejável que a carepa formada no forno de reaquecimento esteja na superfície do aço no momento da laminação a quente, portanto as placas são



submetidas a um jateamento de água com elevada pressão, para que se retire a camada de óxido. O produto da remoção (água e carepa de laminação) é encaminhado a um poço, onde, por decantação, os materiais são separados. Posteriormente, a carepa é removida do poço e armazenada para ser introduzida como sucata em um novo ciclo de produção de aço.

Em usinas integradas, a geração média de carepa de laminação pode facilmente alcançar a ordem de 1000 toneladas por mês. Essa geração de óxido em detrimento da produção de aço, impacta diretamente na produtividade de uma usina, assim como as características da carepa, pois a depender delas será adotado um processo de remoção (mecânico ou químico), podendo assim acarretar em mais despesas (CUNHA et al., 2006).

### 1.3 Justificativa

Na indústria, a carepa é formada em detrimento da produção de aço, uma vez que os átomos de ferro que compõem as fases de óxido são provenientes da liga formadora do aço. Atualmente, em usinas integradas, a geração média de carepa pode facilmente ultrapassar a ordem de 1000 toneladas por mês (CUNHA et al., 2006). Isso significa a perda de aço na mesma ordem de grandeza. Não obstante, a carepa gerada precisa ser removida para a continuidade do processo produtivo, o que significa um maior gasto, e uma queda na produtividade.

Sendo assim, o estudo das fases componentes da carepa, somado ao estudo do efeito da atuação do *coating* cerâmico na prevenção da oxidação, podem gerar informações de grande utilidade para a Indústria Siderúrgica.

### 1.4 Objetivos

Determinar se o *coating* cerâmico, originalmente desenvolvido para aplicações em superfícies refratárias, possui efeito de proteção contra oxidação excessiva em aço comercial de baixo carbono em temperaturas elevadas (1000 °C – 1100 °C).

Comparar a formação de carepa em chapas sem proteção e chapas de aço protegidas por revestimento cerâmico, ambas expostas à atmosfera oxidante na

temperatura de 1000 e 1100°C. Realizar análise qualitativa e quantitativa das fases de óxidos presentes.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

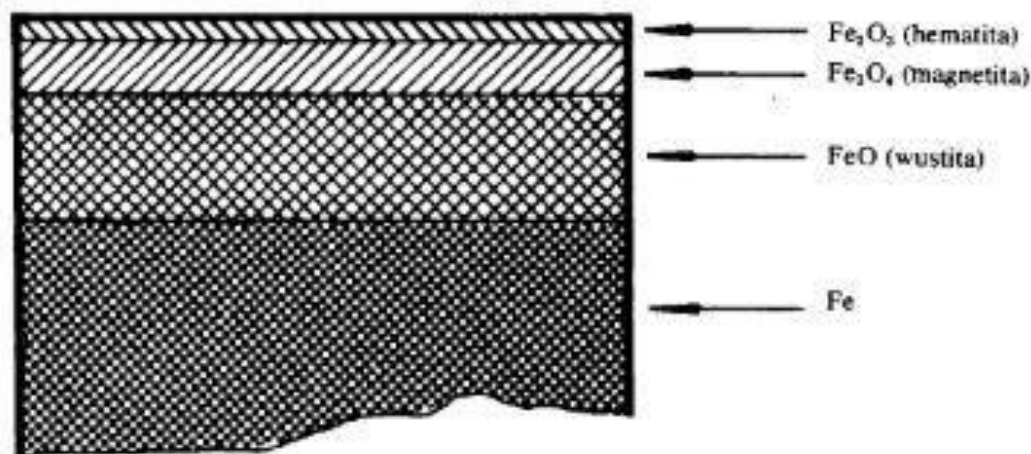
### 2.1 Formação de película de oxidação

A maioria dos metais utilizados na indústria, bem como suas ligas, podem sofrer oxidação quando expostos à agentes oxidantes, tais quais os halogênios, enxofre, oxigênio, dentre outros. Essa propriedade advém da característica exotérmica da reação entre metais e esses oxidantes, que torna, em altas temperaturas, a reação termodinamicamente possível. Portanto, os óxidos oriundos de reações exotérmicas possuem maior facilidade de formação, e, conseqüentemente, os metais de tais óxidos são corroídos facilmente (GENTIL, 2011).

Então, os metais, quando em contato com a atmosfera oxidante, transferem diretamente elétrons para os átomos do oxidante, produzindo um óxido cristalino que recobre a superfície metálica.

Ferro, cobalto, cobre e manganês são metais que apresentam mais de um estado de oxidação, e, como resultado de sua oxidação, as películas podem ser formadas por camadas de óxido de composições distintas. Dessa forma, a 700°C e na presença de oxigênio sob pressão de uma atmosfera, forma-se sobre o ferro uma película de oxidação composta por três fases distintas: wustita ( $\text{FeO}$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). A ordem das camadas depositadas, bem como suas devidas espessuras estão representadas na Figura 4.

Figura 4 — Composição da película da oxidação do ferro em 700°C



Fonte: (GENTIL, 2011).

Essa estrutura em três camadas não é estável em baixas temperaturas associadas ao bobinamento das chapas de aço (CHEN; YUEN, 2001). Também, alterando-se a temperatura da reação ou a pressão parcial de oxigênio, podemos obter uma variação na película formada, por exemplo: a película gerada pelo aquecimento do ferro a temperaturas menores que 570°C é composta apenas por hematita e magnetita, podendo ficar ausente a camada de wustita (FeO).

## **2.2 Carepa e suas classificações**

Na metalurgia, chapas de aço laminadas a quente apresentam, na sua superfície, uma camada de óxido de coloração azulada ou cinza, composta pelos óxidos de ferro citados no subcapítulo anterior. Essa película é chamada de carepa ou casca de laminação (GENTIL, 2011).

O processo convencional de laminação compreende as etapas de reaquecimento das placas, a laminação a quente e bobinamento. Para que se atinja a temperatura adequada de laminação, as placas oriundas do lingotamento contínuo, entram no forno de reaquecimento, onde a combustão de gás natural é responsável pela elevação da temperatura. É nessa etapa que, devido às condições de temperatura e atmosfera oxidante, ocorre a oxidação do ferro presente no aço, formado uma camada de carepa sobre a superfície metálica. Essa carepa, que pode ser removida por meio de um descascador hidráulico na saída do forno, é chamada de carepa primária.

Na etapa de laminação, o desbaste acontece pela passagem forçada da placa de aço por um espaço de menor espessura que a peça, ocorrendo assim a deformação plástica do metal. Esse processo é realizado em passes, e, geralmente, são necessários sete ou mais passes para alcançar o desbaste desejado. Durante e após a laminação de desbastes, verifica-se a geração de mais uma camada de óxido sobre a superfície do aço. Essa carepa é classificada como carepa secundária e a sua retirada, assim como na carepa primária, se dá por intermédio de um descascador hidráulico posicionado na entrada do laminador de acabamento (GINZBURG, 1989).

Ainda é gerada, durante e após o bobinamento das chapas de aço, mais uma camada de carepa, a qual é classificada como carepa terciária (GINZBURG, 1989). Essa carepa não é retirada da superfície do aço, uma vez que em muitas

aciarias, o bobinamento é a última etapa do processo produtivo, de forma que, havendo disponibilidade de oxigênio, a camada de carepa pode crescer ainda mais.

É importante que se realize de maneira correta a remoção da carepa, para que se evite a formação de defeitos na superfície do aço (GINZBURG, 2009).

Geralmente nos aços comerciais, além dos elementos constituintes da liga, podem ser encontrados elementos de impureza, que se comportam de maneira distinta ao ferro em processos oxidativos. Se tais elementos forem menos nobres que o ferro, a exemplo de cromo, silício e alumínio, nota-se certa resistência à oxidação do aço, entretanto, se os níveis dessas impurezas forem muito baixos, o efeito protetor é desprezível. Caso os elementos da impureza sejam mais nobres que o ferro, como cobre, níquel e estanho, ocorre o acúmulo destes entre o metal e a carepa, e seu efeito de resistência à corrosão do aço é insignificante (CHEN; YUEN, 2003).

### **2.3 Equações de oxidação e a formação da carepa**

A velocidade de oxidação de um dado metal com o tempo é função da temperatura e da espessura da camada de óxido formada, e pode ser expressa por três principais equações: a linear, a parabólica e a logarítmica.

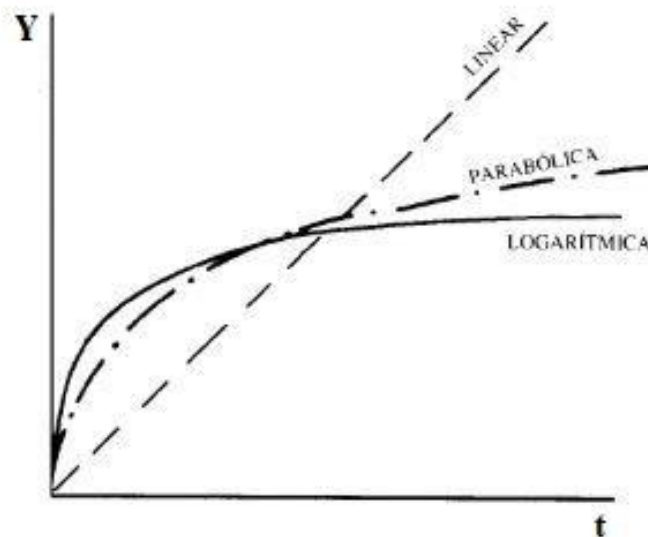
Metais que apresentam relação entre o volume de óxido formado e o volume do metal consumido menor do que 1, geralmente seguem a equação linear. Ainda assim, metais que não seguem essa condição, em determinadas temperaturas podem seguir o modelo linear, por exemplo: ferro para temperaturas superiores a 900°C.

Para metais cuja relação volume de óxido formado/volume de metal consumido é superior a 1, a equação regente é a equação parabólica. Nesse caso, ocorre a formação de películas porosas pouco protetoras. A migração de elétron, bem como a difusão iônica, é controlada e a velocidade é tão menor quanto maior for a película.

Em oxidações a baixas temperaturas, ou ainda nos casos nos quais a película formada é muito tênue e possui baixa permeabilidade, a equação que rege o processo é a logarítmica. Acontece nos casos em que a oxidação inicial do metal ocorre muito rapidamente de início e depois mais lentamente, fazendo com que a espessura da película se mantenha praticamente constante (GENTIL, 2011).

As Equações 1, 2 e 3 representam, respectivamente, os modelos linear, parabólico e logarítmico supracitados e as curvas geradas estão representadas na Figura 5.

Figura 5 — Curvas de oxidação: espessura da película (Y) por tempo (t).



Fonte: (GENTIL, 2011).

$$Y = Kt + A \quad (1)$$

$$Y^2 = 2K't + A \quad (2)$$

$$Y = K'' \ln \left( \frac{t}{A} + 1 \right) \quad (3)$$

Nas equações acima:  $Y$  é a espessura da película;  $t$  é o tempo;  $K$ ,  $K'$  e  $K''$  são constantes dependentes da temperatura e da natureza do metal; e  $A$  é a constante de integração no período inicial da oxidação ( $t = 0$ ).

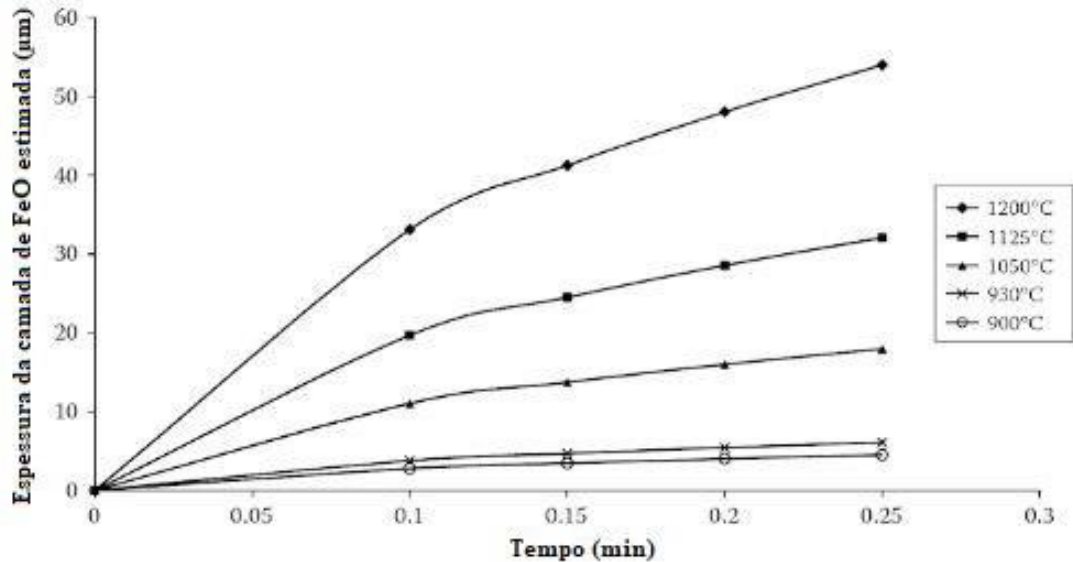
A oxidação do ferro, ou do aço, começa com o crescimento inicial da camada de óxido de ferro sobre a superfície do metal. Nesse ponto, a reação é controlada pelo transporte da fase gasosa de oxigênio para a superfície metálica, levando a uma taxa de crescimento linear dada pela Equação 4:

$$X_{carepa} = K_L \cdot t \quad (4)$$

A espessura da camada de carepa, designada por  $X_{carepa}$ , é usualmente medida em micrometros ( $\mu\text{m}$ ) e o tempo,  $t$ , em segundos (s). O crescimento linear continuará válido até que a camada de óxido tenha espessura o suficiente para impedir o contato direto entre o oxigênio gasoso e a superfície do metal (GINZBURG, 2009). A espessura necessária para que isso aconteça é função da temperatura e pode ser pré-determinada pela relação mostrada a seguir pela Equação 5 e Figura 6 (MUNTHER; LENARD, 1999).

$$X_{FeO} = \frac{1 + \frac{M_{Fe}}{M_O}}{\rho_{FeO}} \cdot k_c \exp\left(-\frac{Q_{carepa}}{RT}\right) \sqrt{t} \quad (5)$$

Figura 6 — Estimativa da espessura da camada de carepa ( $X_{FeO}$ ) versus tempo ( $t$ ).



Fonte: (GINZBURG, 2009).

Na Equação 5,  $X_{FeO}$  representa a espessura da camada de FeO em micrometros,  $M_{Fe}$  e  $M_O$  representam as massas molares de ferro e oxigênio, respectivamente,  $Q_{carepa}$  é a energia de oxidação da carepa,  $T$  é a temperatura,  $R$  é a constante universal dos gases,  $t$  é o tempo em minutos e  $k_c$  representa uma constante do material.

O crescimento linear continua por cerca de 20 segundos para então dar lugar ao crescimento parabólico. Esse período de tempo é muito relevante quando consideramos a formação da carepa secundária e terciária, já que, uma vez presente uma camada inicial de óxido de ferro no aço, a taxa do crescimento da carepa passa a ser controlada pela difusão do ferro através dessa camada na

direção da interface gás-óxido. A taxa de crescimento parabólica será dada, então, pela relação mostrada pela Equação 6.

$$X^2_{carepa} = K_p \cdot t \quad (6)$$

Essa reação continuará até que a tensão na camada de carepa cresça o suficiente para causar defeitos como trincas e espaços vazios decorrentes da diferença dos coeficientes de expansão térmica do metal e da carepa. Essas trincas impedem a difusão de ferro pela carepa, fazendo com que a oxidação tenha que prosseguir por meio do transporte do oxigênio através das trincas até superfície metálica. Isso causa uma diminuição na taxa de crescimento parabólico descrito na Equação 6 (GINZBURG, 2009).

## **2.4 Oxidação do ferro na faixa de 700 e 1250°C**

Seguindo o regime de oxidação parabólica, a carepa formada nesse intervalo de temperatura é composta por: uma camada muito fina de hematita na interface oxigênio-óxido; uma camada também fina de magnetita na região intermediária; e uma camada de wustita, de espessura consideravelmente maior, na interface metal-óxido. Essa diferença na proporção de espessuras se deve ao coeficiente de difusão do ferro na camada de wustita, que é muito maior que o coeficiente de difusão do ferro na camada de magnetita e hematita.

Após o resfriamento rápido das amostras de oxidação nesse intervalo de temperatura até a temperatura ambiente, e posterior medida direta da espessura da camada de carepa, autores chegaram à conclusão de que as relações entre as espessuras das fases de óxido de ferro são aproximadamente 1:4:95 para hematita, magnetita e wustita, respectivamente (CHEN; YUEN, 2003).

## **2.5 Oxidação do ferro na faixa de 570 a 700°C**

Se comparada ao comportamento da oxidação do ferro no intervalo de 700 a 1200°C, a oxidação do ferro na faixa de temperatura de 570-700°C pode ser considerada mais complexa, e os resultados encontrados, menos consistentes. já que os resultados obtidos por diversos estudos eram muito difusos e muitas vezes



contraditórios. Em um estudo feito por Davies et al., reportou-se que a relação de espessura das camadas wustita-magnetita para uma oxidação no ar a 625°C por um período de 110 minutos era de 11:9. Já em uma oxidação em ar na temperatura de 600°C, tanto para um tempo de reação de 100 minutos, quanto para 225 minutos, a relação de espessura das camadas wustita-magnetita foi de 1:1, apresentando um aumento lento para 11:9 depois de 900 min. Nessa faixa de temperatura, a formação da camada de hematita não foi relatada. Sendo assim, concluiu-se que as fases de óxido de ferro com níveis mais altos de oxidação ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) não formam parte considerável da carepa em temperaturas maiores que cerca de 625°C. Também foi analisado o comportamento do ferro na faixa de temperatura de 570 até 625°C, e verificou-se que a wustita se formou quase instantaneamente na superfície metálica na temperatura de 604°C, enquanto que a 585°C, notou-se a demora de 24h para formação dessa fase. Tal discordância nos resultados encontrados deve-se, provavelmente, às diferenças na preparação das amostras (CHEN; YUEN, 2003).

## **2.6 Oxidação do ferro abaixo de 570°C**

Para temperaturas menores que 570°C, a formação de wustita é termodinamicamente instável, e a carepa é composta por duas camadas de óxido: uma mais externa de hematita; e uma camada interna de magnetita (CHEN; YUEN, 2003).

## **2.7 Formação de carepa em aço na temperatura de 800°C e acima**

Nessa temperatura, a carepa formada no aço em contato com ar ou oxigênio por um curto período é similar à carepa formada no ferro puro, contendo uma camada interna grossa de wustita, uma camada intermediária fina de magnetita, e uma camada externa muito fina de hematita (CHEN; YUEN, 2003).

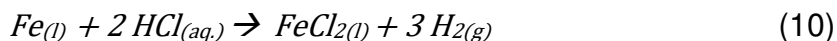
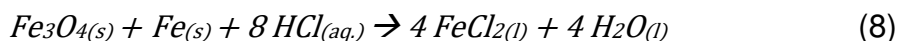
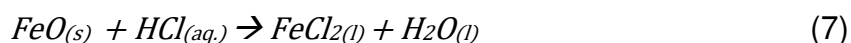
## **2.8 Decapagem**

A remoção da carepa formada antes da laminação a frio é de extrema importância, uma vez que a presença dela nesta etapa pode gerar problemas

operacionais, bem como defeitos no material. Além disso, a retirada eficaz da carepa é determinante para o sucesso dos processos de acabamento do aço, tais quais o recozimento e operações de revestimento (LECOURT, 1996).

Um dos processos utilizados na retirada da carepa das tiras de aço é chamado de decapagem. Tal processo consiste em imergir as tiras em uma série de tanques contendo solução ácida. Essa solução pode ser de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), ou ácido clorídrico (HCl), sendo este o mais utilizado devido a sua taxa mais rápida de decapagem. A escolha entre os dois ácidos é, porém, complexa e envolve outros fatores.

Quando a tira de aço com a carepa é imersa na solução, o ferro metálico e as fases de óxido de ferro reagem com ácido clorídrico. Os produtos cloreto de ferro ( $FeCl_2$ ), água e hidrogênio molecular são obtidos conforme as Equações 7, 8, 9 e 10.



Como indica a reação da Equação 10, o banho ácido também ataca o metal base, e não só as fases de óxido. Esse ataque é indesejável, e é evitado por meio da adição de um inibidor, bem como através da realização de banhos com menor tempo de imersão e com menor concentração de ácido.

A ausência do inibidor para diminuir o ataque leva à perda excessiva de peso do metal, à redução da espessura média da tira, bem como à formação de uma superfície rugosa (GINES, 2002).

Compostos orgânicos são utilizados como inibidores nas soluções ácidas de decapagem. Álcool Propargílico, por exemplo, inibe de maneira eficaz a corrosão do ferro metálico e suas ligas quando em contato com o ácido clorídrico à temperatura ambiente. Esse composto, porém, não é tão eficaz quando o ácido utilizado é oxigenado, pois a tripla ligação presente hidrogena-se rapidamente.

## 2.9 *Coating* cerâmico

Para a realização do refino secundário do aço, antes do recebimento do metal líquido, é necessário que se aqueça o revestimento cerâmico de trabalho das placas de aciaria. Esse aquecimento (até  $T \sim 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) é fundamental para o processo produtivo do aço, uma vez que reduz a perda de calor do metal fundido e o retorno de aço para o reaquecimento, além de atenuar o choque térmico sentido pelo material refratário ao entrar em contato com o aço líquido ( $\sim 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) (ASLANOLU, 2011; ALMEIDA, 2016).

Entretanto, com o aumento da temperatura, ocorre a oxidação dos átomos de carbono presentes na matriz dos refratários de Magnésia-Carbono (MgO-C) que compõe o revestimento de trabalho das placas de aciaria. A oxidação do carbono começa em  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  e aumenta conforme a elevação da temperatura (HASHEMI; NEMATİ; SADRNEZHAAD, 2004). Quando o revestimento de trabalho é aquecido e o carbono superficial começa a oxidar, uma camada porosa superficial se forma no tijolo, aumentando a porosidade e diminuindo a resistência do refratário frente às solicitações físicas e químicas decorrentes do ciclo produtivo do aço. Essa camada porosa, porém, rapidamente se desprende em contato com a carga de metal líquido, desgastando assim o material refratário (ASLANOLU, 2011).

Diversos estudos buscaram resolver o problema da oxidação prematura desenvolvendo diferentes *coatings* cerâmicos, como Aslanolu (2011), que desenvolveu um *coating* a base de vidro de boro silicato, alumina e zircônia. Os resultados do produto, porém, foram satisfatórios apenas para temperaturas maiores que  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ , de modo que em temperaturas inferiores a oxidação do carbono ocorreu de maneira muito próxima à evidenciada em refratários sem a proteção do *coating*. Em outro estudo, Santos (1997) desenvolveu um *coating* cerâmico utilizando fosfosilicato de sódio e agalmatolito (um composto argilo mineral), os resultados, porém, foram satisfatórios para temperaturas inferiores a  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

É nesse contexto que o *coating* cerâmico utilizado no presente trabalho foi desenvolvido: para que sua aplicação na superfície dos tijolos de MgO-C anterior ao aquecimento das placas de aciaria evite a oxidação prematura do carbono presente na matriz dos refratários em todo *range* de temperatura (até aproximadamente  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), beneficiando de tal forma o ciclo produtivo do aço.

Segundo Almeida (2016) para que um *coating* seja considerado bom, ele deve possuir boa aderência ao substrato, além de atuar como uma barreira física, prevenindo dessa forma que o oxigênio do ambiente de aquecimento alcance, via difusão, o material refratário. Além disso, o produto deve possuir expansão térmica ligeiramente menor que o material aplicado (substrato), para que quando aquecidos, o *coating* opere em tração.

O *coating* cerâmico desenvolvido por Almeida (2016), utilizado nesse trabalho, é formado por dois componentes principais: fase ligante e carga refratária.

A fase ligante constitui a barreira física que isola a superfície do substrato, dificultando o contato desta com o oxigênio da atmosfera. Durante o aquecimento *in situ* da fase ligante, forma-se a fase vítrea, origem da matriz do *coating* e responsável por sua funcionalidade (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1953). Diversas são as possibilidades de escolha para a fase ligante de um revestimento, tais quais: cloreto de magnésio; silicatos de sódio; sulfato de alumínio e de magnésio; aluminato de cálcio; e agentes ligantes com ácido fosfórico como base (MORELLI, 1987). Para confecção do *coating* usado nesse trabalho, Almeida (2016), utilizou uma fase ligante à base de ortofosfato de alumínio.

A carga refratária exerce uma função de grande importância na composição do *coating* uma vez que é responsável por conferir resistência mecânica ao produto, além de formar sua estrutura (ALMEIDA, 2016). Para o desenvolvimento do *coating*, o autor da tese optou pelo uso de agalmatolito como carga refratária.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa desenvolvida neste trabalho foi de natureza exploratória descritiva e explicativa, sendo empregado o método de pesquisa experimental. Buscou-se avaliar a oxidação de chapas metálicas revestidas por *coating* cerâmico submetidas a altas temperaturas, comparando-a com a oxidação de chapas semelhantes não cobertas pelo revestimento.

Toda a parte experimental deste projeto de conclusão de curso foi realizado no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) da Escola de Engenharia de Lorena — EEL-USP.

#### 3.1 Materiais

O material a partir do qual foram usinados os corpos de prova (CP's) foi uma chapa de aço comercial de baixo carbono de utilização geral com espessura de aproximadamente 2 mm, proveniente do descarte da própria instituição.

O revestimento aplicado nas chapas metálicas foi um *coating* cerâmico desenvolvido para proteção de superfícies refratárias de Magnésia-Carbono em temperaturas de até 1200°C (ALMEIDA, 2016). O preparo do revestimento foi feito pelo próprio autor.

#### 3.2 Métodos

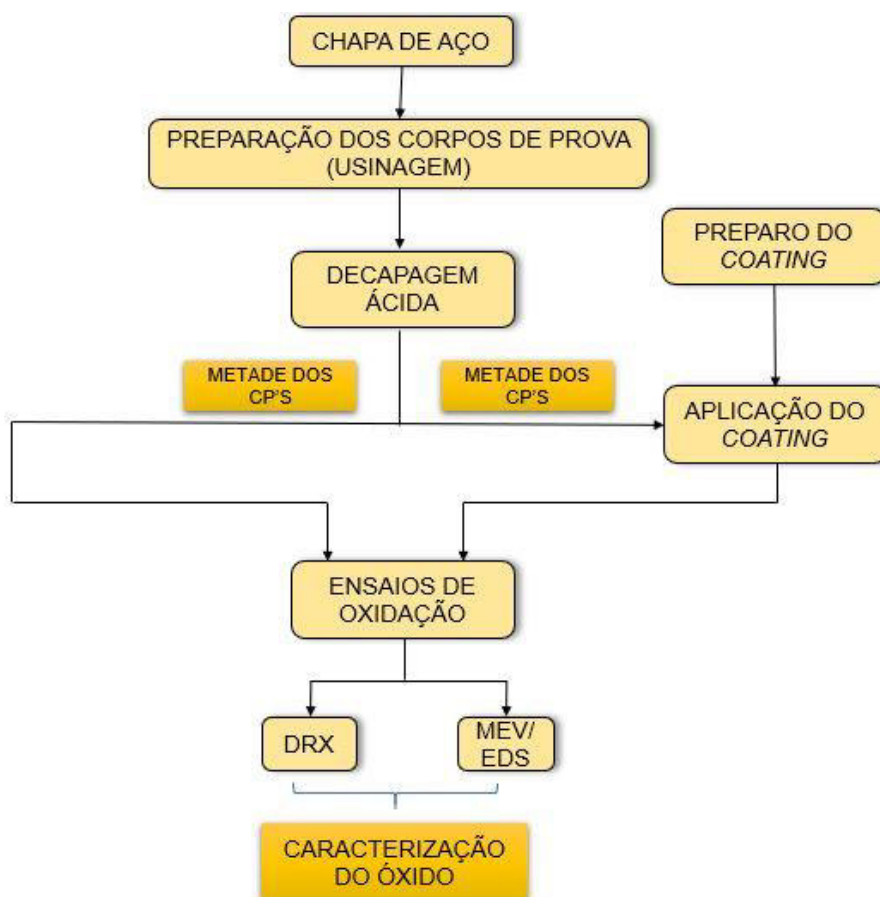
Todos os procedimentos foram realizados em lotes de quatro chapas, tendo duas delas recebido a aplicação do *coating* e as outras duas não. No total foram realizados quatro lotes, totalizando 16 corpos de prova. Para a caracterização do aço, produziu-se 2 corpos de prova, os quais passaram por uma sequência experimental diferente.

Para garantir a confiabilidade da comparação entre as chapas protegidas pelo revestimento cerâmico e as chapas não protegidas, ambas passaram rigorosamente pelos mesmos procedimentos, exceto à etapa de aplicação do *coating*, feito em metade dos corpos de prova. Ainda nesse contexto, uma vez iniciada a sequência dos procedimentos experimentais em um lote de amostras,

não houve interrupções até o término dos ensaios de resistência à oxidação, resultando na padronização do tratamento dos CP's.

A Figura 7 ilustra o fluxograma da sequência experimental desenvolvida nesse trabalho.

Figura 7 — Fluxograma da sequência experimental realizada.



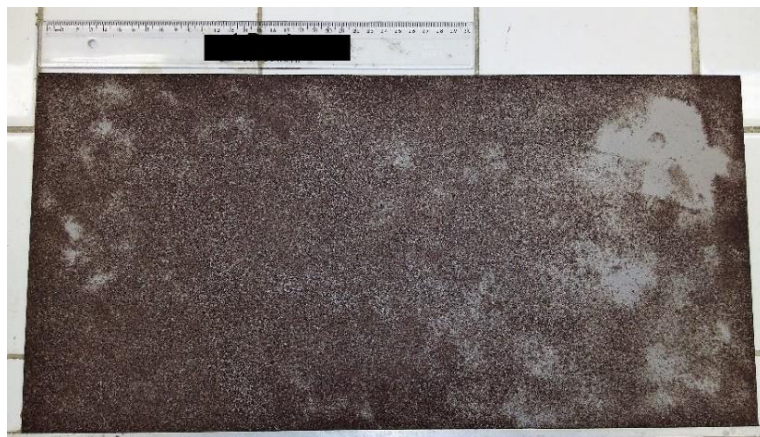
Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.2.1 Preparação dos corpos de prova

Para retirar a oxidação formada na chapa de aço devido a armazenagem inadequada, com exposição sem proteção alguma à atmosfera, e a fim de se obter uma superfície visualmente padronizada quanto à rugosidade, a chapa de aço foi jateada com partículas de areia antes de qualquer ação. O processo de jateamento mudou totalmente o aspecto visual da chapa, tornando-a mais homogênea. Após tal procedimento, a chapa foi destinada à usinagem. A Figura 8 e Figura 9 mostram, respectivamente: a chapa de aço como ela foi encontrada pelo autor; e a chapa de

aço após o processo de jateamento com areia, ambas ao lado de uma régua de 30 cm.

Figura 8 — Chapa de aço comercial utilizada para preparação dos corpos de provas antes de ser submetida a qualquer tratamento.



Fonte: Acervo do autor.

Figura 9 — Chapa de aço comercial utilizada para preparação dos corpos de provas após o processo de jateamento com areia.



Fonte: Acervo do autor.

Foram cortados, a partir de chapa de aço jateada, corpos de prova nas dimensões de 25x15x2 mm. O corte foi realizado em guilhotina hidráulica industrial localizada no DEMAR.

Após o corte, para manter as condições alcançadas com o jateamento, reduzindo a oxidação inevitável, os corpos de prova foram imersos em graxa e armazenados em sacos plásticos vedados.

Para a realização dos ensaios, os corpos de prova foram retirados das embalagens plásticas, esfregados com a parte macia de uma bucha com detergente, a fim de se retirar o excesso de graxa, e, por fim, foram colocados em um béquer contendo uma solução de água destilada e detergente. O tempo de imersão nessa solução foi de 5 minutos. Após a imersão, os CP's foram lavados com água destilada corrente, para que os resquícios do banho em detergente fossem excluídos da superfície metálica.

Como os corpos de prova foram expostos, durante a retirada da graxa, à água destilada e ao ar atmosférico, a superfície metálica não estava livre de sofrer oxidação. Portanto, quanto menor o tempo de exposição dos CP's à atmosfera, menor a oxidação. Para minimizar esse efeito, as amostras foram retiradas de suas embalagens plásticas imediatamente antes do início da sequência experimental.

### 3.2.2 Decapagem ácida

Antes de qualquer um dos ensaios, os corpos de prova foram submetidos à decapagem ácida. O processo adotado foi baseado nas diretrizes dadas para decapagem conforme ASTM A380/A380M (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2017).

Nesse processo, os CP's foram imersos em solução aquosa de ácido clorídrico ( $HCl$  com concentração de 3 mol/L) contida em béquer de forma baixa com 250 mL de capacidade. O volume de solução ácida utilizado foi de 12,5 mL. A solução foi mantida em temperatura ambiente ( $\sim 25^{\circ}C$ ) e o tempo de imersão foi de 35 minutos. Os corpos de prova foram decapados isoladamente, ou seja, um CP por béquer e a solução ácida foi renovada após cada decapagem.

Durante os testes realizados para o acerto dos parâmetros da decapagem ácida (por exemplo: tempo de imersão; concentração e temperatura da solução) verificou-se que, mesmo sem o emprego de um inibidor, a superfície metálica não foi atacada pelo ácido clorídrico. Essa verificação foi feita através da análise de imagens de microscopia ótica da superfície metálica após o processo de decapagem, em que não foram encontradas corrosões por *pit*, tipo de corrosão características do ataque ácido em metais. Optou-se, então, pela realização da decapagem ácida sem o uso de inibidores químicos, pois sua ausência não



comprometeu os experimentos e ainda diminuiu o custo com reagentes e a geração de resíduos.

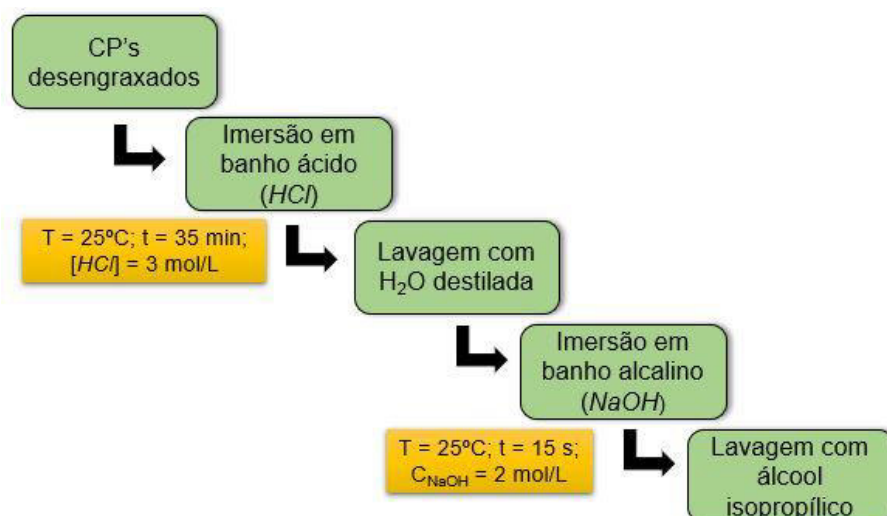
Após o banho ácido, os corpos de prova foram lavados com água destilada corrente. Para garantir que não houvesse resquícios de ácido clorídrico na superfície, os CP's eram imersos em 12,5 mL de solução aquosa de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$  com concentração de 2 mol/L) contidas em béqueres de forma baixa com capacidade de 250 mL. A solução foi mantida em temperatura ambiente ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ) e o tempo de imersão foi de 15 segundos. Os 12,5 mL de solução aquosa de  $\text{NaOH}$  foram renovados após quatro neutralizações consecutivas dos corpos de prova. Mais de quatro neutralizações seguidas alteraram o aspecto visual da solução alcalina podendo comprometer a eficiência do processo.

Após a etapa de neutralização, os corpos de prova eram lavados com álcool isopropílico corrente. Foi escolhido o uso de álcool em detrimento de água, para minimizar a oxidação do aço após o processo de decapagem

Para retirar a umidade da superfície das chapas de aço, após a lavagem com álcool isopropílico, realizou-se a secagem dos corpos de prova com ar comprimido durante 10 segundos cada lado.

Durante todo o processo de decapagem, foi muito importante que as etapas fossem realizadas imediatamente uma após a outra, de maneira padronizada para cada corpo de prova. A Figura 10 traz o fluxograma que ilustra a sequência das etapas da decapagem ácida realizada neste trabalho.

Figura 10 — Fluxograma experimental do processo de decapagem ácida



Fonte: Elaborado pelo autor.

### **3.2.3 Caracterização do aço**

#### **3.2.3.1 Análise química por fluorescência de raios X (FRX)**

Para a análise química por fluorescência de raios X, um corpo de prova nas dimensões 25x15x2 mm de aço, foi preparado por técnicas metalográficas sem a realização de embutimento. Foram utilizadas lixas em carbeto de silício (SiC) nas granulometrias de #400 e #500. Em seguida a chapa foi engastada em cama de Ácido Bórico. A análise, semi quantitativa, foi realizada em equipamento Axios MAX, marca PANalytical.

#### **3.2.3.2 Análise microestrutural por micrografia óptica**

Para micrografia óptica, preparou-se com técnicas metalográficas um corpo de prova nas dimensões 25x15x2 mm, embutido a quente. Foram utilizadas lixas em SiC nas granulometrias de #600, #800, #1000, #1200, #2500. Em seguida, realizou-se o polimento em politriz manual com suspensão de diamante de 15, 9 e 6  $\mu\text{m}$ . Os grãos foram revelados pelo ataque químico com solução nital 2% (solução 2% em massa de ácido nítrico solubilizado em etanol).

#### **3.2.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A fim de se obter uma imagem da chapa de aço antes dos ensaios de resistência a oxidação, para poder verificar o perfil de rugosidade do aço, bem como a sua espessura, uma chapa de aço decapada nas dimensões 25x15x2 mm foi preparada por técnicas metalográficas sem a realização de embutimento. Foram utilizadas lixas em SiC nas granulometrias de #600, #800, #1000, #1200, #2500. Em seguida, realizou-se o polimento em politriz manual com suspensão de diamante de 15, 9 e 6  $\mu\text{m}$ . Em seguida, as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura foram feitas em microscópio de bancada da Hitachi modelo TM3000.

As medidas para obtenção da espessura média dos CP's foram realizadas pelo *software* Fiji (SCHINDELIN *et al*, 2012).

### 3.2.4 Preparação e Aplicação do *Coating* Cerâmico

O *coating* foi preparado como determinado por Almeida (2016). Os reagentes foram misturados à temperatura ambiente, em um béquer de vidro de forma baixa com capacidade de 1 L, com agitação branda, realizada por um agitador mecânico de bancada. O *coating* foi composto, inicialmente, por 52,17% de agalmatolito (fase dispersa); 21,73% de solução ácida (fase ligante); e 26,1% de água destilada (porcentagem em peso).

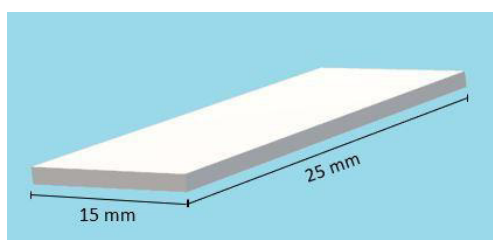
Verificou-se que nessa composição, a viscosidade atingida dificultou a aplicação do revestimento na superfície metálica com pincel. Uma nova composição foi então preparada, em que as porcentagens em peso dos reagentes foram reajustadas para: 49,2% de agalmatolito (fase dispersa); 20,5% de solução ácida (fase ligante); e 30,3% de água destilada.

Após a mistura total dos reagentes, alcançando a homogeneidade aparente, a agitação foi mantida por 30 minutos. Posteriormente, com a agitação desligada, o *coating* foi curado por mais 1 hora antes da aplicação.

Os reagentes foram os mesmos utilizados por Almeida (2016). O agalmatolito estava disponível no laboratório de Materiais Cerâmicos do DEMAR, bem como a solução ácida, que fora produzida pelo próprio autor da tese durante o desenvolvimento da tese.

A aplicação do *coating* foi feita com pincel chato nº12 (12 mm), com três pinceladas para cada chapa, visando garantir certo padrão na espessura da camada de revestimento. A aplicação do revestimento nas chapas foi realizada apenas em sua superfície superior, com dimensão de 25x15 mm. A Figura 11 a seguir traz uma representação esquemática da chapa de aço após a aplicação do *coating*.

Figura 11 — Representação esquemática da chapa de aço com sua superfície superior (branca) revestida pelo *coating* cerâmico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.2.5 Ensaios laboratoriais de oxidação

Considerando que parte relevante da composição do revestimento é água, a fim de evitar os possíveis danos à camada de *coating* cerâmico causados pelo aquecimento abrupto do sistema, muito acima do ponto de ebulição da água, esta etapa do trabalho foi dividida em duas partes:

- a) Etapa A – Secagem do revestimento cerâmico;
- b) Etapa B – Ensaios de resistência à oxidação.

#### 3.2.5.1 Etapa A – Secagem do revestimento cerâmico

Nesta etapa, imediatamente após a decapagem e aplicação do *coating*, os corpos de prova foram levados a um forno tipo mufla da marca EDG, modelo 3000-10P. A mufla, pré-condicionada a temperatura de 30 °C, foi programada para elevar a temperatura do sistema até os 100 °C à uma taxa de 1 °C/min e permanecer nesse patamar por 20 minutos. Finalizado o tempo programado, os corpos de prova foram retirados da mufla e destinados à Etapa B.

É importante frisar que os corpos de prova que não receberam a aplicação do *coating* também foram submetidos à Etapa A, com o intuito de garantir que ambos os CP's, protegidos pelo revestimento e não protegidos pelo revestimento, passassem pelos mesmos processos térmicos.

#### 3.2.5.2 Etapa B – Ensaios de Resistência à oxidação

Nesta etapa, os ensaios de resistência à oxidação, realizados em forno do tipo mufla, foram conduzidos em duas temperaturas, 1000°C e 1100°C, e em dois tempos de isoterma em cada temperatura: 20 min e 40 min. Neste trabalho, cada ensaio de resistência à oxidação recebeu o nome de “fornada”. A Tabela 1 foi montada para indicar as condições de cada fornada.

Tabela 1 — Estrutura dos ensaios de resistência à oxidação realizados.

<b>Fornada</b>	<b>Temperatura de Ensaio (°C)</b>	<b>Tempo de isoterma (min)</b>	<b>Quantidade de corpos de prova</b>
1	1000	20	4
2	1000	40	4
3	1100	20	4
4	1100	40	4

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 2 — Panorama geral dos ensaios de resistência à oxidação.

<b>Fornada</b>	<b>Nomenclatura</b>	<b>Análise destino</b>	<b>Temperatura de ensaio (°C)</b>	<b>Tempo de isoterma (min)</b>	<b>Coating</b>
1	A1C1	DRX	1000	20	sem
	A1C2	MEV	1000	20	sem
	A2C1	DRX	1000	20	com
	A2C2	MEV	1000	20	com
2	A3C1	DRX	1000	40	sem
	A3C2	MEV	1000	40	sem
	A4C1	DRX	1000	40	com
	A4C2	MEV	1000	40	com
3	A5C1	DRX	1100	20	sem
	A5C2	MEV	1100	20	sem
	A6C1	DRX	1100	20	com
	A6C2	MEV	1100	20	com
4	A7C1	DRX	1100	40	sem
	A7C2	MEV	1100	40	sem
	A8C1	DRX	1100	40	com
	A8C2	MEV	1100	40	com

Fonte: Elaborada pelo autor.

Complementando as informações mostradas anteriormente, a Tabela 2 traz um panorama geral dos ensaios de resistência à oxidação, indicando a nomenclatura adotada para as amostras, as análises às quais elas foram submetidas e as condições dos ensaios nelas realizados. Nesse esquema de nomenclatura, tem-se AxCy, tal que, quando x é ímpar, o nome refere-se a uma amostra sem *coating*, e quando x é par, a uma amostra com *coating*. Já para os

valores de  $y$ , um número ímpar significa que amostra foi destinada ao DRX, enquanto um número par indica que a amostra foi destinada ao MEV/EDS.

### 3.2.6 Caracterização de fases formadas por Difratometria de Raios X (DRX)

As amostras com revestimento e sem revestimento, bem como o *coating* em si, receberam análises diferentes, portanto, nesta etapa do trabalho, foram divididos em três tópicos.

Em todas as análises, no entanto, a caracterização das fases mineralógicas formadas no ensaio de resistência à oxidação foi realizada em difratômetro de marca PANalytical, modelo EMPYREAN, utilizando corrente elétrica de 30 mA e tensão de 40kV. As análises foram feitas em temperatura ambiente, sob incidência de radiação de Cu-K $\alpha$  (comprimento de onda:  $\lambda=1,5460$  Å), com filtro de níquel e detector PIXcel 3D. Para a identificação das fases encontradas e sua quantificação, via Método de Rietveld, utilizou-se o *software High Score Plus*, desenvolvido pela PANalytical, em conjunto com um banco de dados da *Crystallography Open Database (COD) de 2013*. O tempo de contagem, bem como o intervalo e o passo angular, das análises de DRX variaram para cada amostra e serão discriminadas nos tópicos a seguir.

#### 3.2.6.1 Amostras sem revestimento

As amostras sem revestimento tiveram sua camada de óxido, formada no ensaio de resistência à oxidação, retirada e cominuída com pistilo e almofariz de ágata.

O tempo de contagem por passo da análise de DRX foi de 70 segundos, o intervalo angular foi de 10 a 90°, com passo angular de 0,01°. Foi realizada análise qualitativa e análise quantitativa por Método de Rietveld.

#### 3.2.6.2 Amostras com revestimento

Após o ensaio de resistência a oxidação e o resfriamento das amostras à temperatura ambiente, a camada de *coating* desprende-se totalmente do

substrato. Retirou-se manualmente, então, o revestimento das amostras, deixando exposta a superfície do aço oxidado, que por sua vez, foi submetida a análise mineralógica por DRX em bulk. A análise qualitativa foi feita com tempo de contagem de 40 segundos, intervalo angular de 20 a 80°, com passo angular de 0,01°

### **3.2.6.3 Revestimento cerâmico**

O revestimento cerâmico retirado das amostras foi cominuído com pistilo e almofariz. Em seguida, realizou-se sua análise qualitativa por DRX, com tempo de contagem de 20 segundos, intervalo angular de 10 a 90°, com passo angular de 0,01°.

### **3.2.7 Análise microestrutural por Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)**

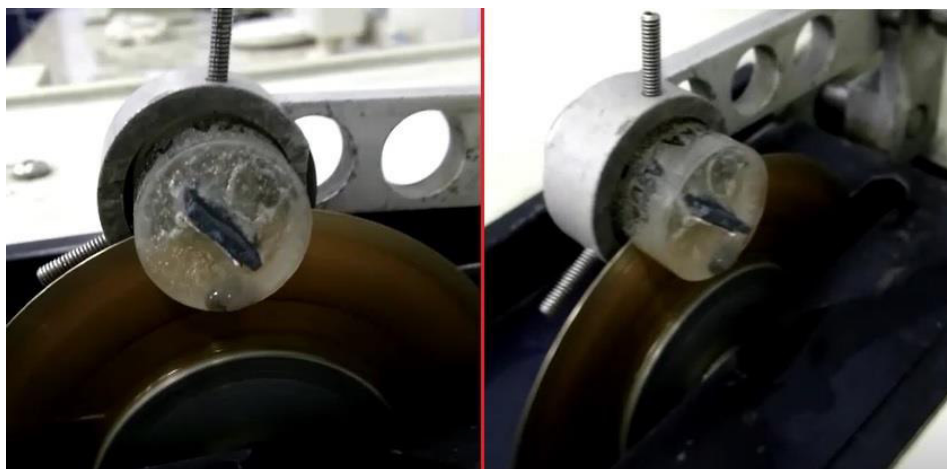
Para realização das análises microestrutural por MEV e EDS, as amostras oriundas dos ensaios de resistência a oxidação foram embutidas a frio na posição vertical, de maneira que suas seções transversais fossem preparadas por técnicas metalográficas.

As amostras de chapas de aço sem revestimento cerâmico foram lixadas com lixas em SiC nas granulometrias de #600, #800, #1000, #1200 e #2500 e, posteriormente, polidas em politriz manual com suspensão de diamante de 15, 9 e 6 µm.

As amostras com revestimento cerâmico foram, antes de serem lixadas, cortadas ao meio por uma cortadeira de precisão da marca *Buehler*, modelo *Isomet* 1000, equipada com disco de corte diamantado, como mostra a Figura 12 a seguir. Então, as amostras foram lixadas com lixas em SiC nas granulometrias de #800, #1000, #1200 e #2500, e em seguida, polidas em politriz manual com suspensão de diamante de 15, 9 e 6 µm.

As amostras foram secadas com ar comprimido e pernoitaram armazenadas em dessecador com sílica gel para a total eliminação da umidade.

Figura 12 — Corte da seção transversal das amostras em cortadeira de precisão.



Fonte: Acervo do autor.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização do aço

#### 4.1.1 Análise química por fluorescência de raios X (FRX)

A Tabela 3 traz os resultados da análise química expressos em percentual em massa de elementos. Além de ferro, os elementos com maior percentual em massa na composição foram: Manganês (0,47%), Silício (0,15%) e Alumínio (0,04%).

Elementos com número atômico (Z) baixo (menor que 13), possuem baixos valores de emissão de energia quando excitados, e, conseqüentemente, apresentam baixa sensibilidade analítica, fator que dificulta sua detecção via FRX. (SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R., 2002). Portanto, o carbono (Z=6) do aço não foi detectado pela técnica e seu teor está ausente na Tabela 3.

Tabela 3 — Resultados da análise química por fluorescência de raios X (FRX) do aço utilizado expressos em percentual em massa por elemento.

Elemento	Percentual
Fe	99,29 %
Mn	0,47 %
Si	0,15 %
Al	0,04 %
P	0,02 %
Cr	0,02 %
S	0,01 %

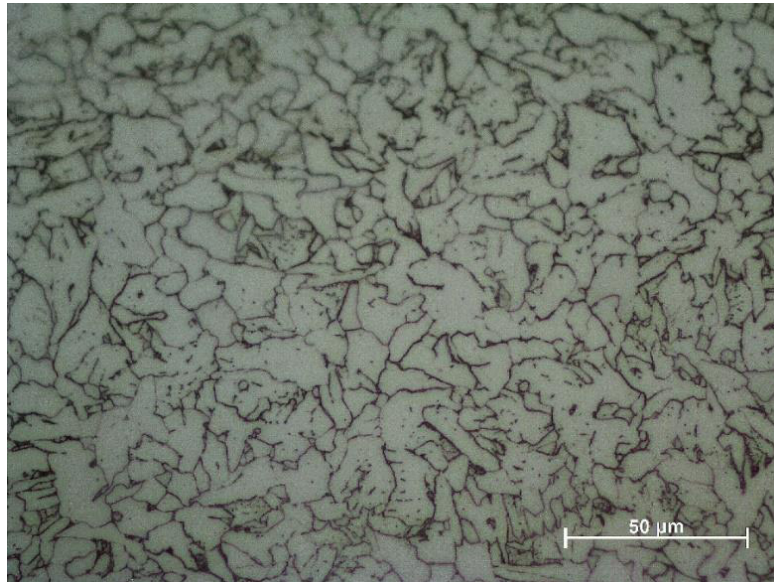
Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.1.2 Análise microestrutural por micrografia óptica

A Figura 13 corresponde à micrografia da microestrutura do aço utilizado no trabalho após ataque com nital 2%. A região clara indica a presença da fase ferrita e a região escura indica a fase perlita. A presença de carbono no aço está

relacionada com a ocorrência da fase perlita, sendo que, quanto maior for a quantidade de carbono, maior será a quantidade de perlita e mais regiões escuras são visíveis na micrografia (BRAMFITT, BENSCOTER, 2001).

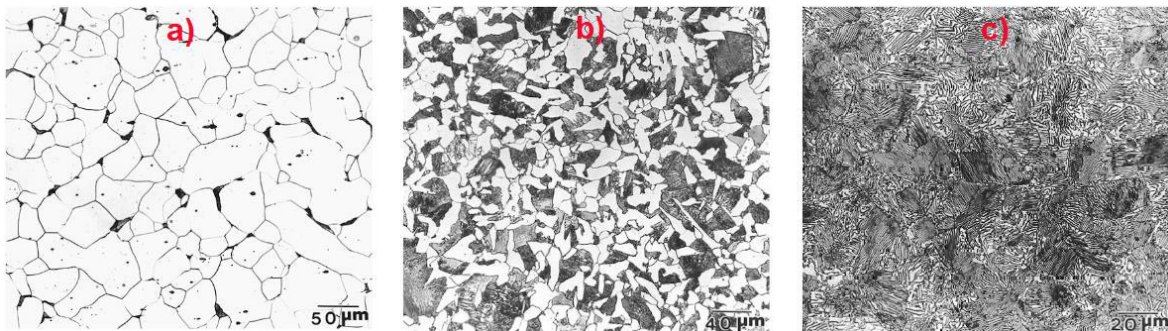
Figura 13 — Micrografia óptica do aço utilizado no trabalho pós ataque com nital 2%.



Fonte: Acervo do autor.

A diferença na quantidade de perlita encontrada no aço devido aos diferentes teores de carbono presentes na composição do metal podem ser vistos na Figura 14, que traz micrografias de três aços-carbonos distintos: AISI/SAE 1010; AISI/SAE 1040; AISI/SAE 1095, com teores de carbono de 0,10%, 0,40% e 0,95%, respectivamente.

Figura 14 — Micrografia de aços-carbono pós ataque com nital 2%: a) Aço AISI/SAE 1010; b) Aço AISI/SAE 1040 c) Aço AISI/SAE 1095.



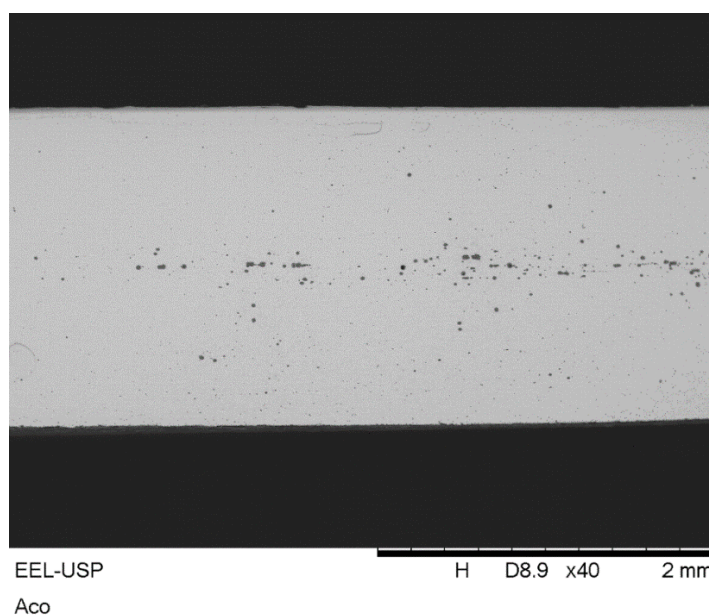
Fonte: Adaptado de (BRAMFITT, BENSCOTER, 2001).

Por comparação, vê-se que a micrografia da Figura 13 assemelha-se com a micrografia presente na Figura 14(a). Estima-se, então, que o aço utilizado nesse trabalho seja um aço baixo-carbono pela classificação estado-unidense AISI/SAE (*American Iron and Steel Institute / Society of Automotive Engineers*), com teor de carbono de até 0,2%.

#### 4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 15 corresponde à micrografia do aço decapado na ampliação de 40 vezes. A partir dela, foram realizadas medidas de espessura ao longo dos corpos de prova, utilizando o *software* Fiji (SCHINDELIN *et al*, 2012). Das medidas, por média aritmética, obteve-se o valor considerado como espessura média do aço antes dos ensaios de resistência à oxidação. O resultado está expresso na Tabela 4.

Figura 15 — Micrografia do aço após etapa de decapagem. Ampliação de 40x.



Fonte: Acervo do autor.

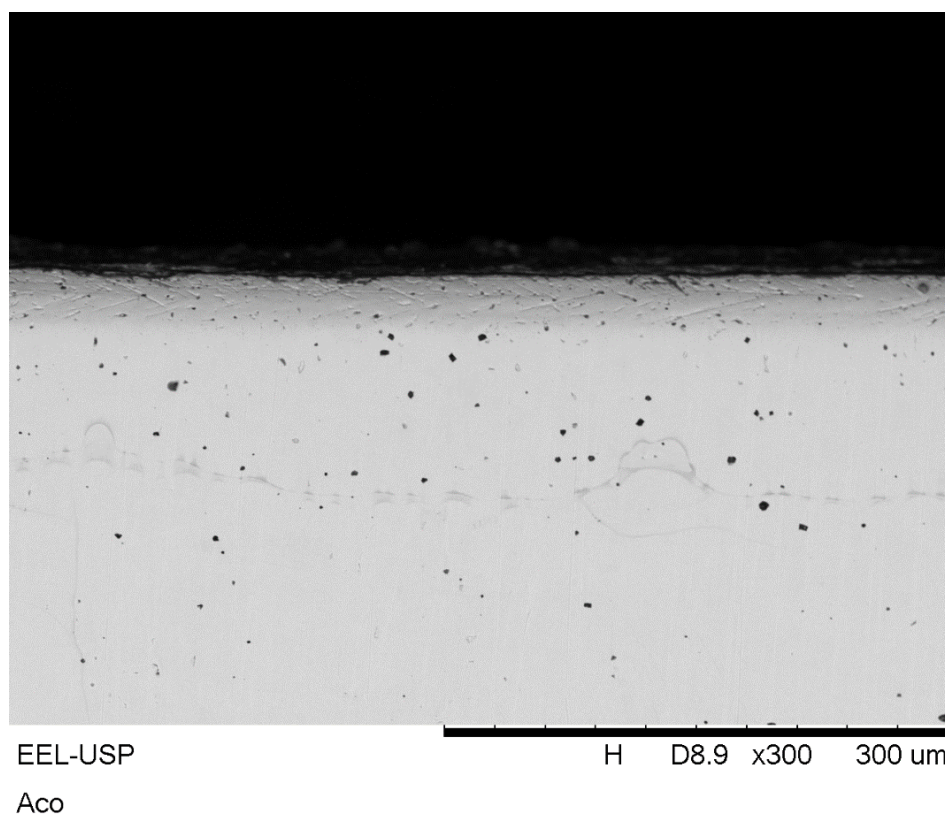
Tabela 4 — Resultado das medidas de espessura dos corpos de prova expressos em média aritmética e desvio padrão.

<b>Espessura média (mm)</b>	<b>Desvio padrão</b>
1,888	0,014

Fonte: Elaborada pelo autor.

É possível notar a partir da micrografia da Figura 16 a seção transversal da topografia da superfície da chapa de aço. Não foi observada a formação de óxido nessa ampliação.

Figura 16 — Topografia da superfície do aço. Ampliação de 300x.



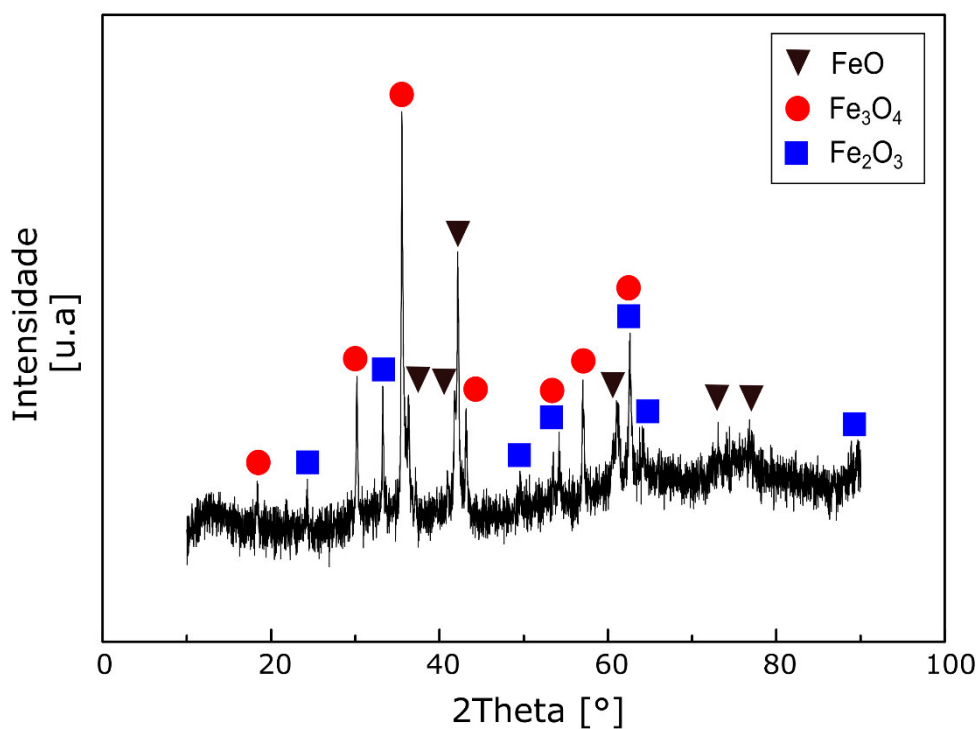
Fonte: Acervo do autor.

## 4.2 Caracterização de fases formadas por Difratoimetria de Raios X (DRX)

### 4.2.1 Amostras sem revestimento

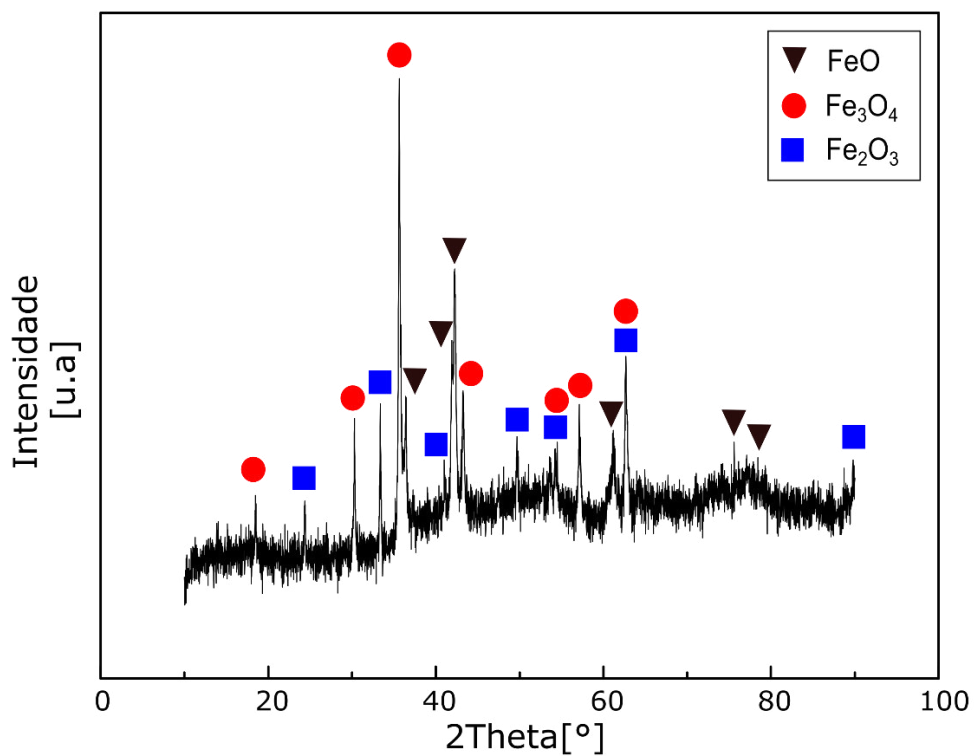
Os difratogramas de raios X das amostras sem revestimento A1C1, A3C1, A5C1, A7C1, com a respectiva identificação das fases formadas, estão mostrados na Figura 17, Figura 18, Figura 19 e Figura 20, respectivamente. Observa-se que o número de picos relacionados a wustita não aumentou com o aumento da temperatura e do tempo de ensaio, porém a intensidade de seu pico mais expressivo ( $\sim 42,1^\circ$ ) aumentou para as amostras submetidas a temperatura de  $1100^\circ\text{C}$ , superando a intensidade do pico mais expressivo de magnetita ( $\sim 35,5^\circ$ ).

Figura 17 — Difratoograma de raios X da amostra A1C1. (T=1000 °C e t=20 min).

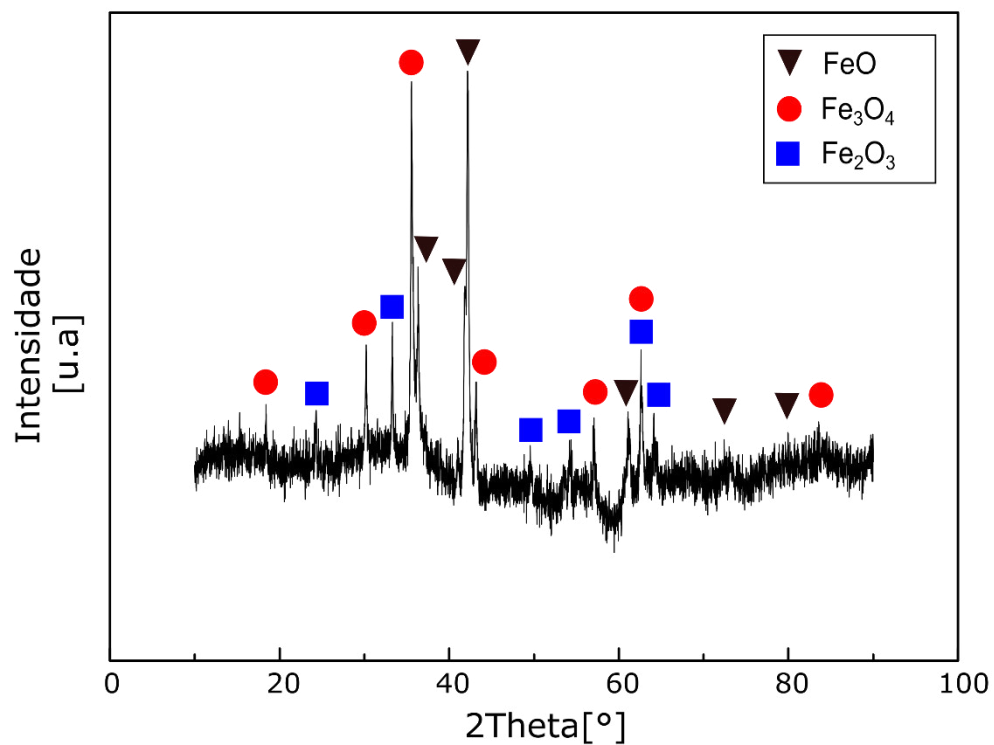


Fonte: Elaborado pelo autor.

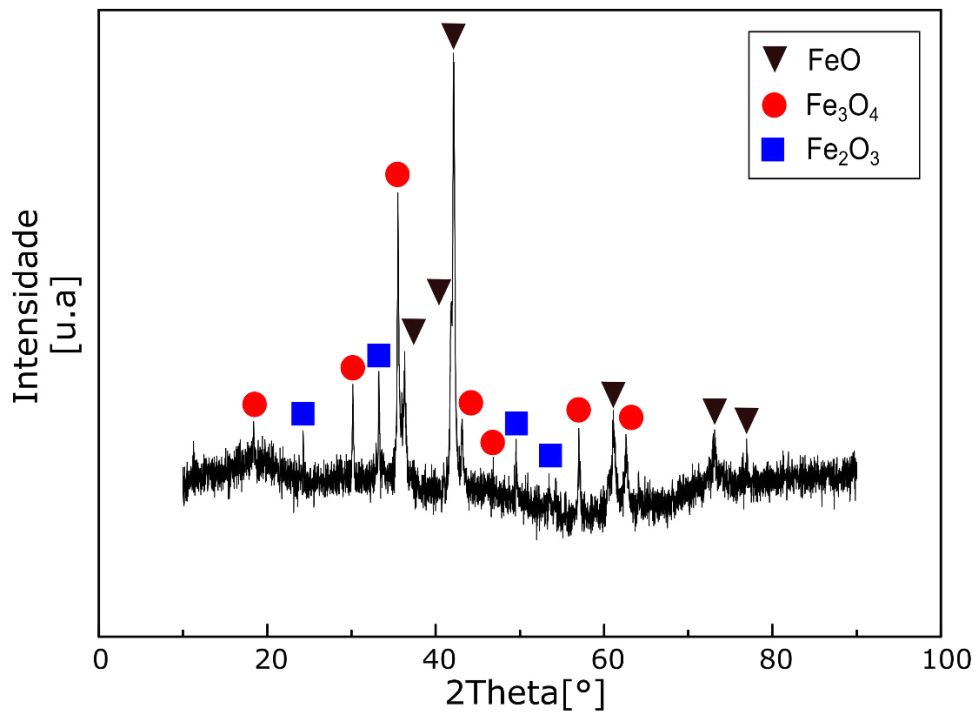
Figura 18 — Difratoograma de raios X da amostra A3C1 (T=1000 °C e t=40 min).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 19 — Difratoograma de raios X da amostra A5C1 ( $T=1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $t=20\text{ min}$ ).

Fonte: Elaborado pelo autor.

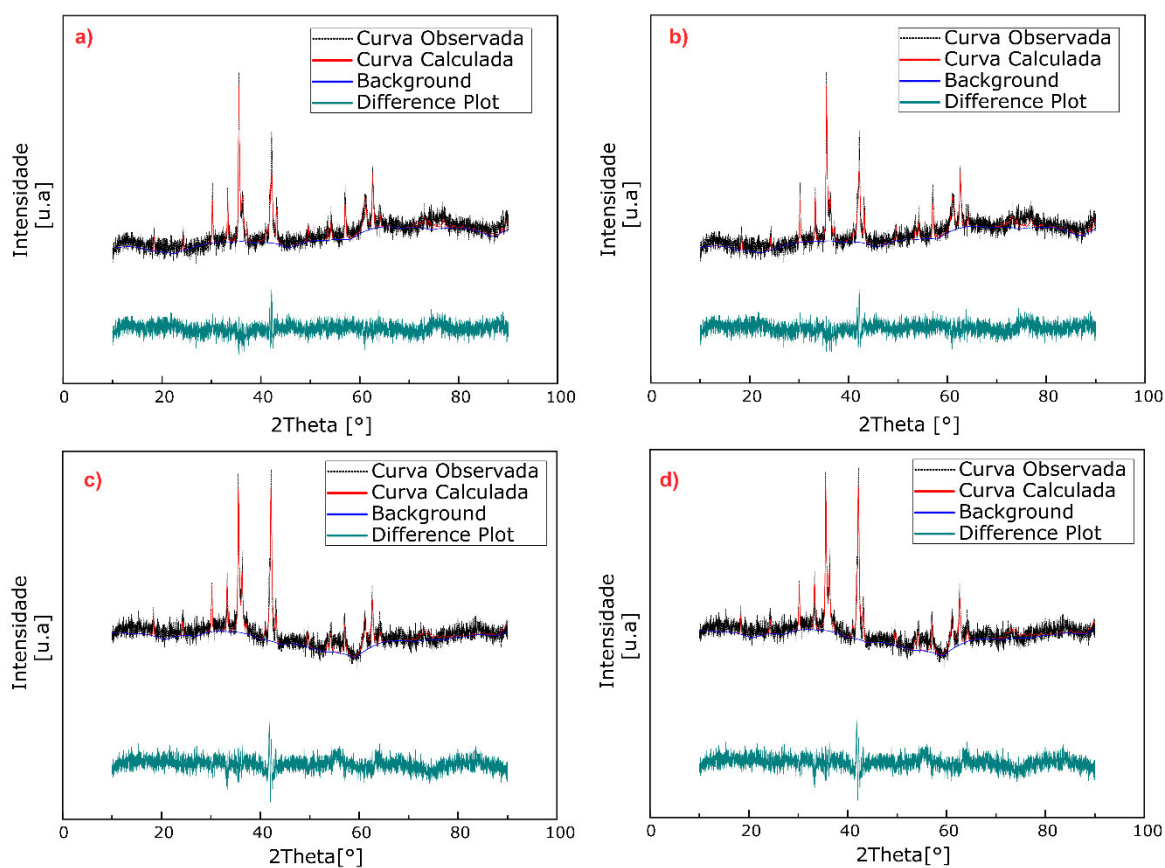
Figura 20 — Difratoograma de raios X da amostra A7C1 ( $T=1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $t=40\text{ min}$ ).

Fonte: Elaborado pelo autor.



Através do *software* High Score Plus, desenvolvido pela PANalytical, foi possível realizar o refinamento dos difratogramas e a quantificação das fases presentes pelo método de Rietveld. Os ajustes das curvas das amostras sem revestimento estão mostrados na Figura 21. A curva azul foi plotada com os resultados da diferença entre a curva observada (experimental) e a curva calculada pelo software, sendo que, quanto mais próximo de uma linha reta for a curva, melhor é o resultado do refinamento.

Figura 21 — Gráfico do ajuste e refinamento pelo método de Rietveld feito pelo software HighScore Plus. a) Amostra A1C1; b) Amostra A3C1; c) Amostra A5C1; d) Amostra A7C1.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados da quantificação das fases encontradas nas amostras estão expressos na Tabela 5. Em todas as amostras, a fase com maior quantidade na amostra foi wustita, seguida por magnetita e hematita, assim como reporta a literatura. A proporção entre as fases, porém, difere do reportado: segundo Chen e Yuen (2003), em 1000 °C, a oxidação do aço forma as fases wustita, magnetita e hematita nas proporções de 95:4:1 respectivamente. Tal disparidade nas

proporções pode estar relacionada à preparação das amostras para análises de DRX: na retirada do óxido para a cominuição, parte da wustita, fase que se forma no substrato metálico, pode ter ficado aderida ao metal, resultando na consequente diminuição do seu percentual e no aumento do percentual das outras fases. Além disso, o resfriamento do sistema aço-óxido pode resultar na decomposição da wustita em magnetita e ferro metálico, como indica a Equação 11 (GENTIL, 2011). No entanto, a ausência de picos de ferro metálico nos difratogramas das amostras sugere que tal fenômeno de decomposição tenha sido pouco expressivo.



Tabela 5 — Resultados da análise qualitativa e quantitativa de DRX das amostras sem revestimento.

Nome da Fase	Fórmula	% em massa			
		A1C1	A3C1	A5C1	A7C1
Wustita	FeO	47,6	43,0	40,4	50,0
Magnetita	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	34,3	41,7	33,8	31,7
Hematita	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,0	15,3	25,8	18,4

Fonte: Elaborada pelo autor

A temperatura mais baixa na qual a wustita ainda é estável é 570 °C, portanto, em temperaturas elevadas, sua formação ocorre de maneira muito rápida. Já a hematita forma-se de maneira muito mais lenta e resulta na formação de uma camada mais externa e fina de óxido. A magnetita, por sua vez, em temperaturas superiores a 700° C, forma-se pela reação entre wustita e hematita (ATKINSON, 1985). Fato esse que pode contribuir para a menor quantidade de hematita encontrada nas amostras.

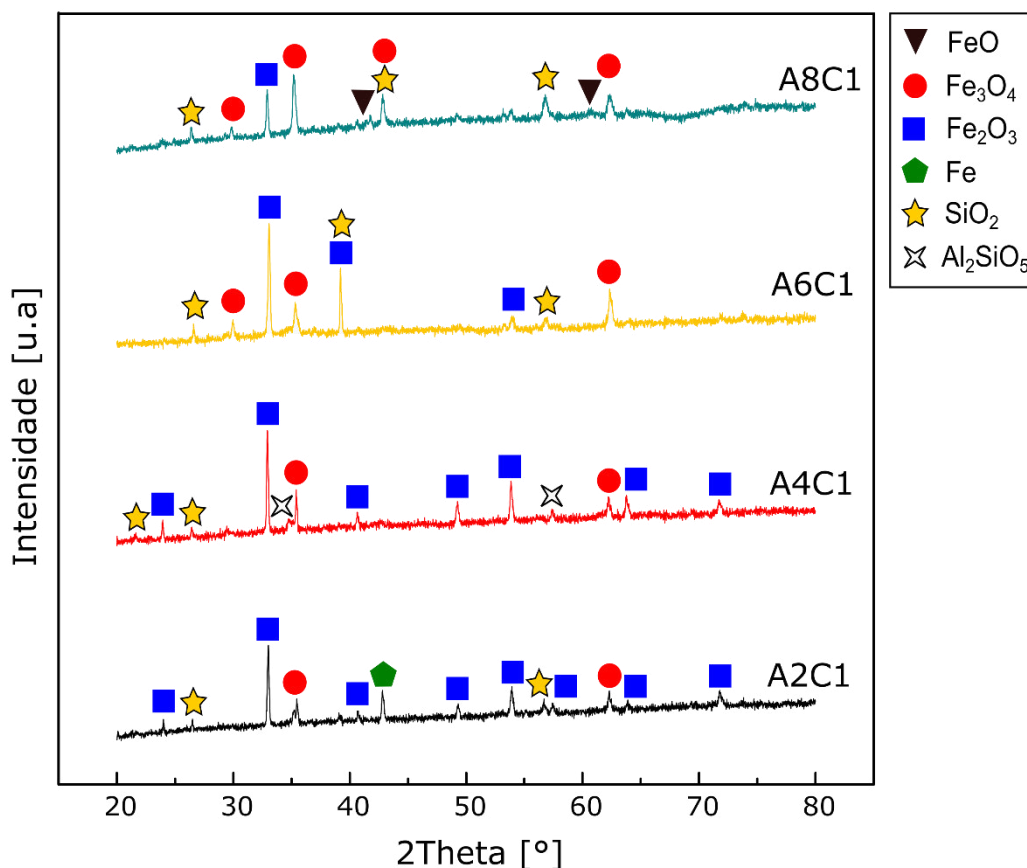
#### 4.2.2 Amostras com revestimento

Os difratogramas obtidos das amostras A2C1, A4C1, A6C1 e A8C1 e suas respectivas identificações das fases encontradas podem ser vistos na Figura 22. Nas duas amostras oxidadas a 1000°C (A2C1 e A4C1), a hematita foi a fase com picos mais numerosos e expressivos. Já para as amostras oxidadas a 1100°C, (A6C1 e A8C1), nota-se que a expressividade e o número dos picos de hematita



diminuíram, enquanto os picos referentes a magnetita aumentaram em número e em intensidade. Os picos encontrados referentes à sílica e à silimanita são provenientes, provavelmente, de resquícios do *coating* cerâmico presente na superfície da amostra.

Figura 22 — Difratomogramas de raios X em *bulk* das amostras após a retirada do *coating*. De cima para baixo: A8C1; A6C1; A4C1 e A2C1.



Fonte: Elaborado pelo autor.

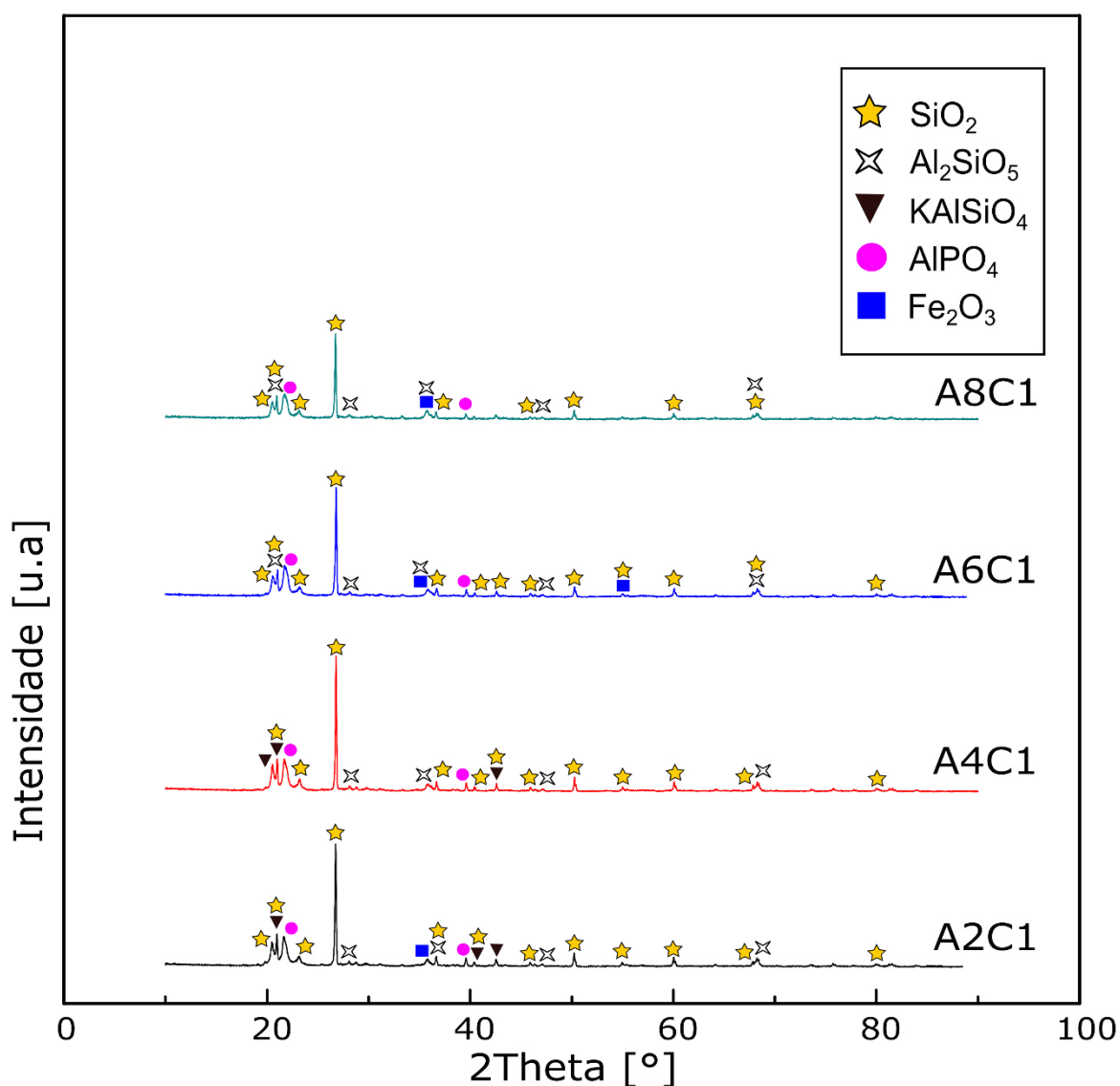
A wustita, que em todas as amostras sem *coating* foi a fase encontrada em maior quantidade, teve, nas amostras com revestimento, picos identificados apenas na amostra A8C1. A ausência dos picos de wustita poderia ser explicada por dois motivos: uma possível não formação dessa fase, ocasionada pela presença do *coating*; ou pela incapacidade do feixe emitido pelo difratômetro atravessar as camadas de hematita e magnetita, alcançando a camada de wustita e também o substrato metálico, fato que também explicaria a ausência de picos de ferro metálico. Riffard *et al* (2002) em um estudo de caracterização dos óxidos formados em aço inoxidável expostos à 1000°C, evidenciou que após certo tempo de

oxidação, tanto os picos referentes ao substrato metálico, quanto os picos referentes as primeiras fases formadas não apareciam nos difratogramas.

### 4.2.3 Revestimento Cerâmico

A Figura 23 apresenta os difratogramas obtidos da camada de *coating* cerâmico que revestia as amostras A2C1, A4C1, A6C1 e A8C1 e respectiva identificação das fases encontradas.

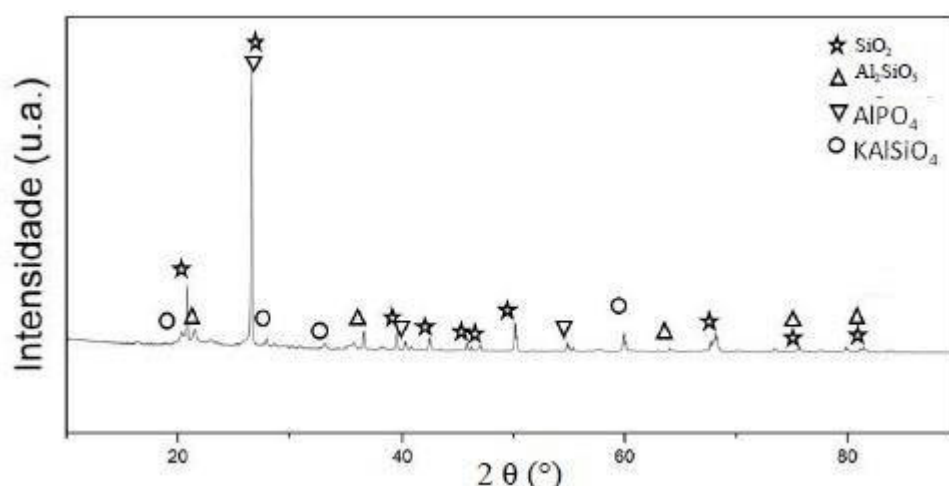
Figura 23 — Difratogramas de raios X e identificação de fases do revestimento cerâmico das amostras A2C1, A4C1, A6C1 e A8C1.



Fonte: Elaborado pelo autor

Em todas as amostras notou-se a formação das mesmas fases: sílica, silimanita, e um silicato de potássio e alumínio ( $\text{KAlSiO}_4$ ). A presença de picos pouco intensos de hematita, com exceção da amostra A4C1, indica que um pouco da camada mais externa de óxido, composta por  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se desprende e foi cominuída junto com o revestimento cerâmico. As fases encontradas no presente trabalho estão de acordo com as fases identificadas por Almeida (2016) no tratamento do *coating* a 1000 °C, Figura 24, e indicam que o comportamento do revestimento cerâmico e as fases formadas não se alteraram quando tratadas a 1100 °C.

Figura 24 — Difratoograma de raios X e identificação de fases do *coating* cerâmico tratado a 1000 °C



Fonte: Adaptado de (ALMEIDA, 2016).

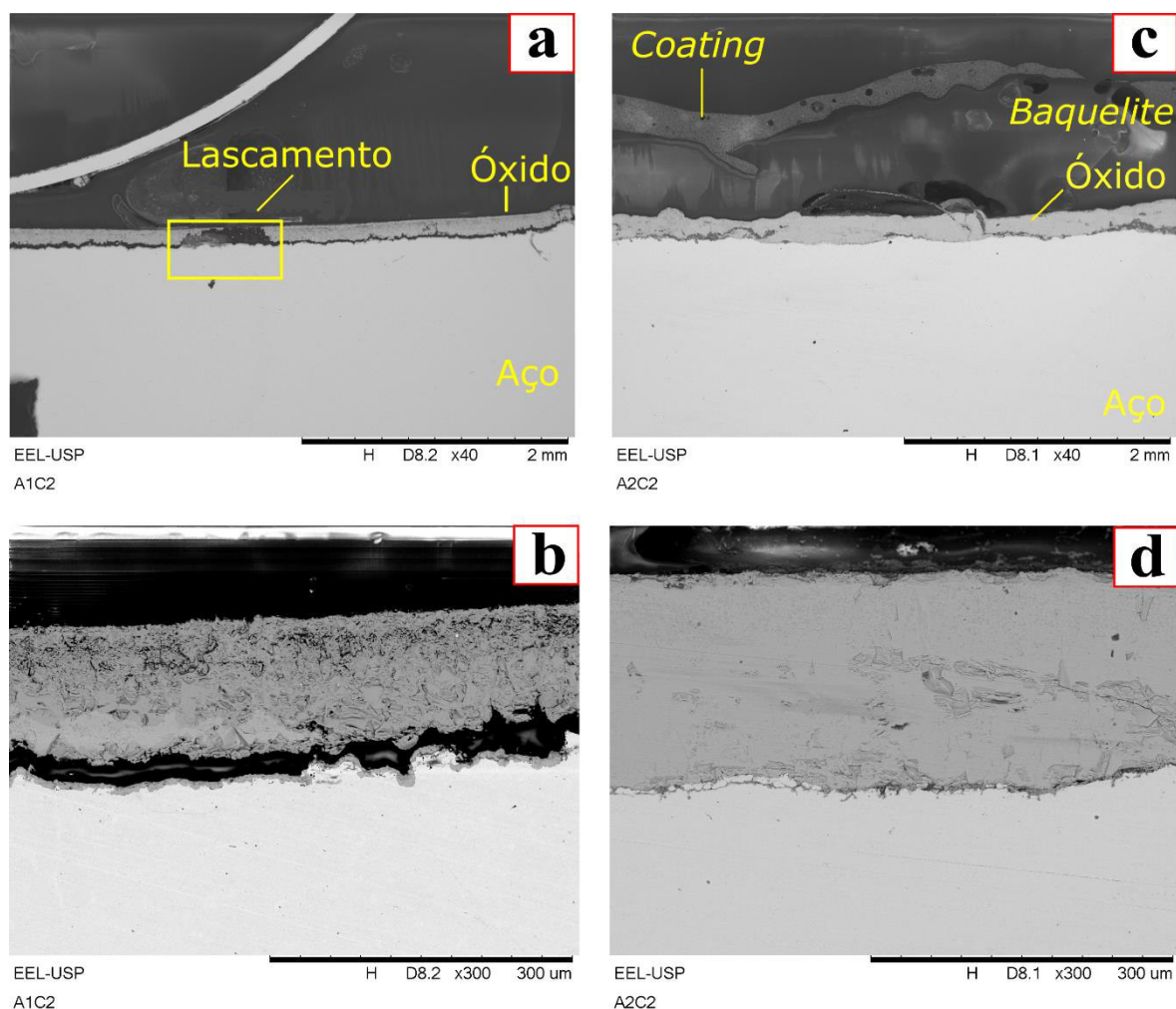
#### 4.3 Análise microestrutural por Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

As micrografias da Figura 25 mostram a seção transversal das amostras A1C2 e A2C2 e a massa de óxido formada na superfície do metal após o ensaio de resistência à oxidação a 1000 °C durante 20 minutos.

Na Figura 25(a), o buraco na região oxidada indica a ocorrência de lascamento (*spallation*), desprendimento de pedaços do óxido. Durante o resfriamento de óxidos formados em ligas de alta temperatura, a massa oxidada geralmente encontra-se sob compressão, sendo que, quando aplicadas em camadas de óxidos, compressão ou tensão podem resultar no processo de lascamento (EVANS et al, 1993); (EVANS, 1989).

Na Figura 25(c), vê-se que a camada de óxido formada não é homogênea quanto à espessura, e que não ocorreu lascamento. Além disso, pode-se evidenciar a ausência de espaço vazio entre o óxido e o substrato metálico, fato que indica melhor aderência do óxido na amostra A2C2.

Figura 25 — Micrografias após ensaio de resistência à oxidação a 1000 °C e 20 min: Amostra A1C2 a) e b); e amostra A2C2 c) e d), nas aproximações de 40x e 300x respectivamente



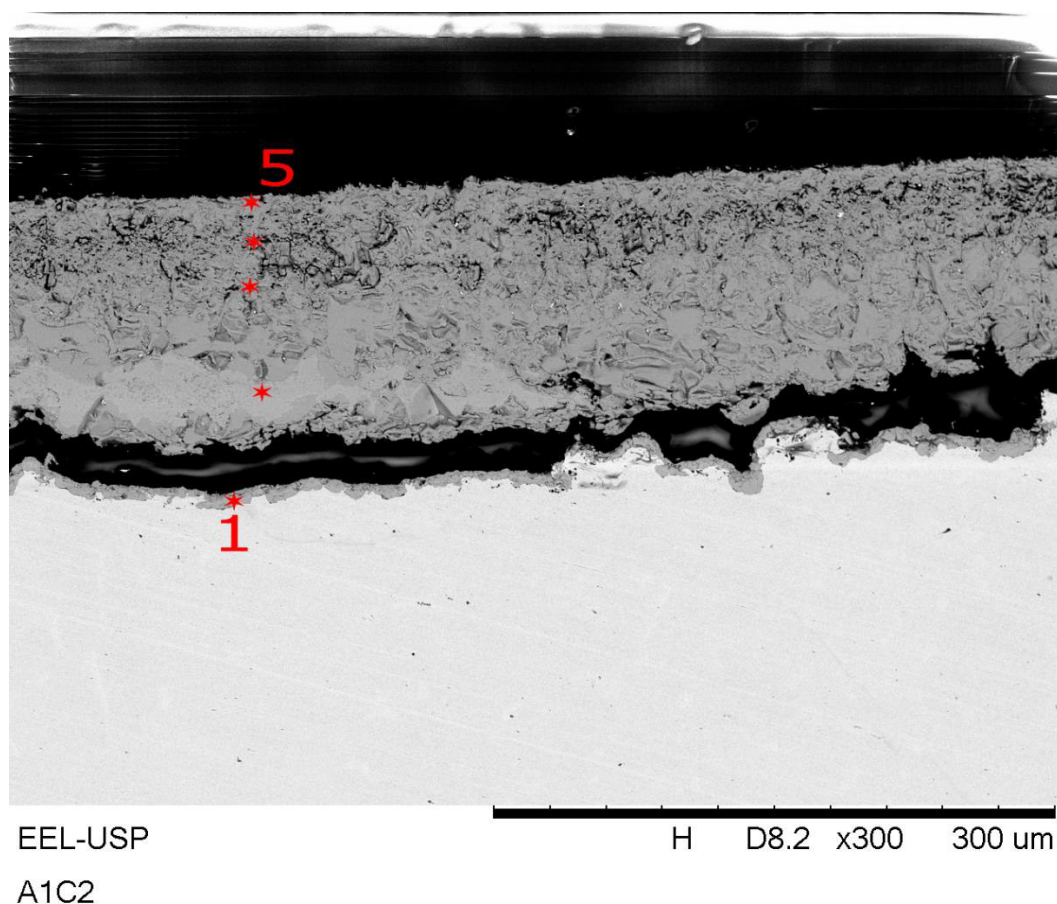
Fonte: Elaborado pelo autor.

Nota-se, também, que após o resfriamento o *coating* desprendeu-se do substrato, ficando distante da região oxidada. A espessura média da região oxidada nas amostras A1C2 e A2C2 foram de 0,117 e 0,173 mm, respectivamente.

A Tabela 6 e a Figura 26 fornecem os resultados da análise química via EDS e os pontos onde ela foi realizada na amostra A1C2. Após o tempo de ensaio térmico, óxido não estava disposto na forma organizada em três camadas definidas

com as fases de óxido de ferro. Os pontos 1 e 5 apresentaram grande percentual de carbono, impossibilitando a identificação das fases. A fase wustita não foi encontrada.

Figura 26 — Pontos da análise por EDS na região oxidada da amostra A1C2 em ampliação de x300.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 6 — Análise química por EDS em %massa dos elementos da amostra A1C2.

Ponto	Fe	O	C	Si	Al	Zn	Mn	Fase Normalizada
1	27,87	22,713	49,105	0,312	-	-	-	-
2	69,156	25,123	5,41	-	0,27	-	-	Magnetita
3	61,424	31,017	6,298	0,289	0,254	0,717	-	Hematita
4	64,443	26,973	7,062	0,543	0,269	-	0,711	Magnetita
5	1,629	21,86	76,069	0,442	-	-	-	-

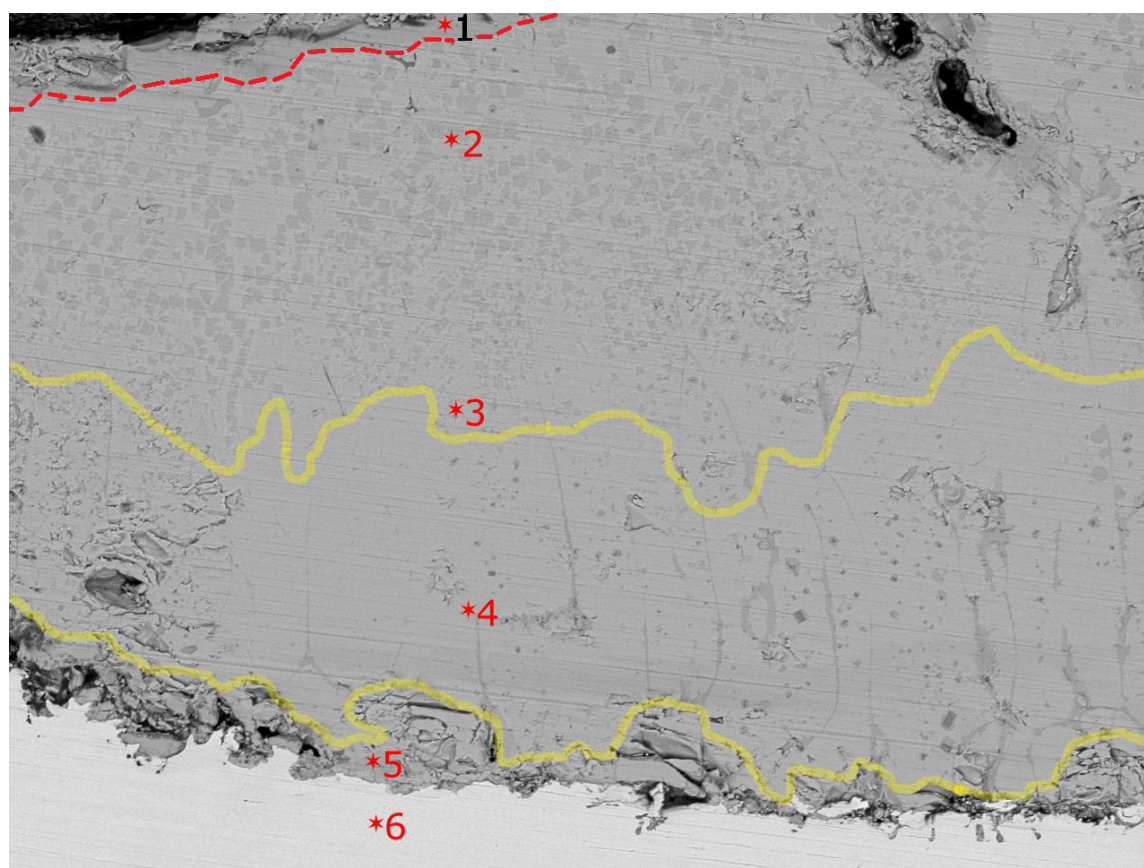
Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 7 e a Figura 27 fornecem os resultados da análise química via EDS e os pontos onde ela foi realizada na amostra A2C2.



Na Figura 27, nota-se que a região oxidada está dividida em regiões de aspectos visuais distintos, formando camadas. Na interface óxido-gás, há uma camada escura e de pequena espessura, constituída por hematita, segundo análise química por EDS. Imediatamente abaixo desta, ocorre a camada de maior espessura, composta por magnetita, seguida de outra camada, clara e espessa, formada pela fase wustita. Na interface com o substrato metálico, ocorre uma pequena camada de hematita, muito semelhante àquela encontrada na interface óxido-gás. A formação desta última camada não está prevista na literatura sobre oxidação de aço-carbono em altas temperaturas, fazendo surgir então a hipótese de que ela tenha sido formada durante a Etapa A do ensaio de resistência a oxidação, na qual o aço foi exposto a uma rampa de temperatura de 30 a 100 °C.

Figura 27 — Pontos da análise por EDS na região oxidada da amostra A2C2 em ampliação de x600.



EEL-USP

H D8.1 x600 100 um

A2C2

Fonte: Elaborada pelo autor.

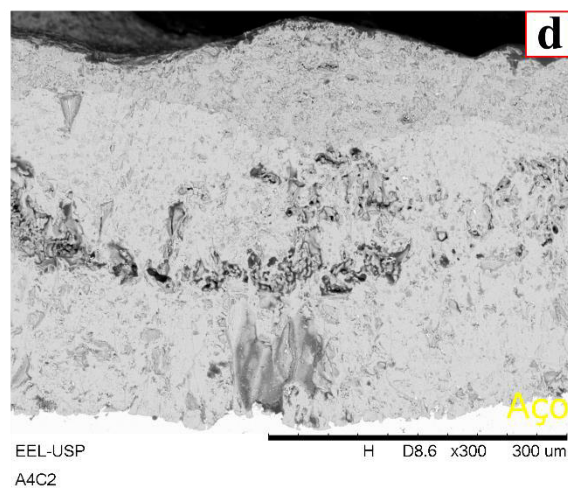
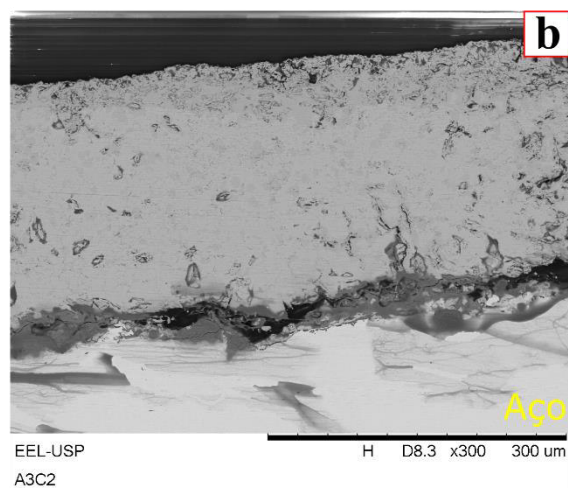
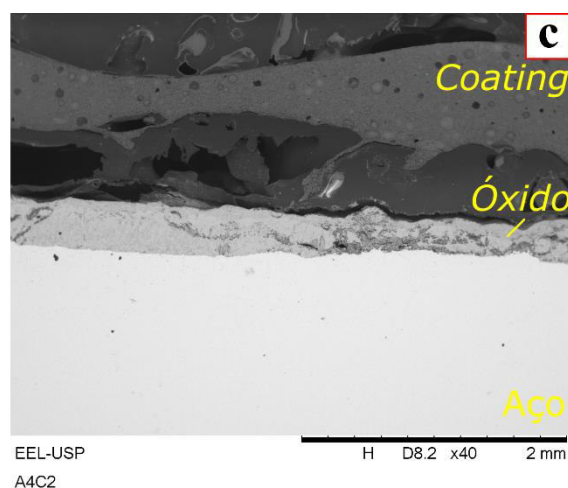
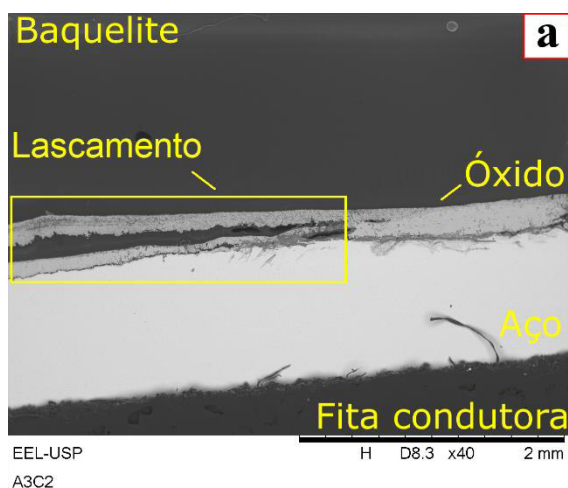
Tabela 7 — Análise química por EDS em %massa dos elementos da amostra A2C2.

Ponto	Fe	O	C	Si	Al	Zn	Br	Mn	Fase de óxido normalizada
1	61,511	30,523	5,724	-	-	-	0,839	1,403	Hematita
2	67,455	26,458	5,739	-	0,348	-	-	-	Magnetita
3	68,039	25,823	5,813	-	0,325	-	-	-	Magnetita
4	70,380	23,523	5,460	0,305	0,332	-	-	-	Wustita
5	65,248	28,705	5,504	-	0,543	-	-	-	Hematita
6	92,256	7,209	0,535	-	-	-	-	-	Aço

Fonte: Elaborada pelo autor.

As seções transversais das amostras A3C2 e A4C2 após ensaio de resistência à oxidação à temperatura de 1000 °C durante 40 minutos estão expostas nas micrografias da Figura 28.

Figura 28 — Micrografias após ensaio de resistência à oxidação a 1000 °C e 40 min: Amostra A3C2 a) e b); e amostra A4C2 c) e d), nas aproximações de 40x e 300x respectivamente.

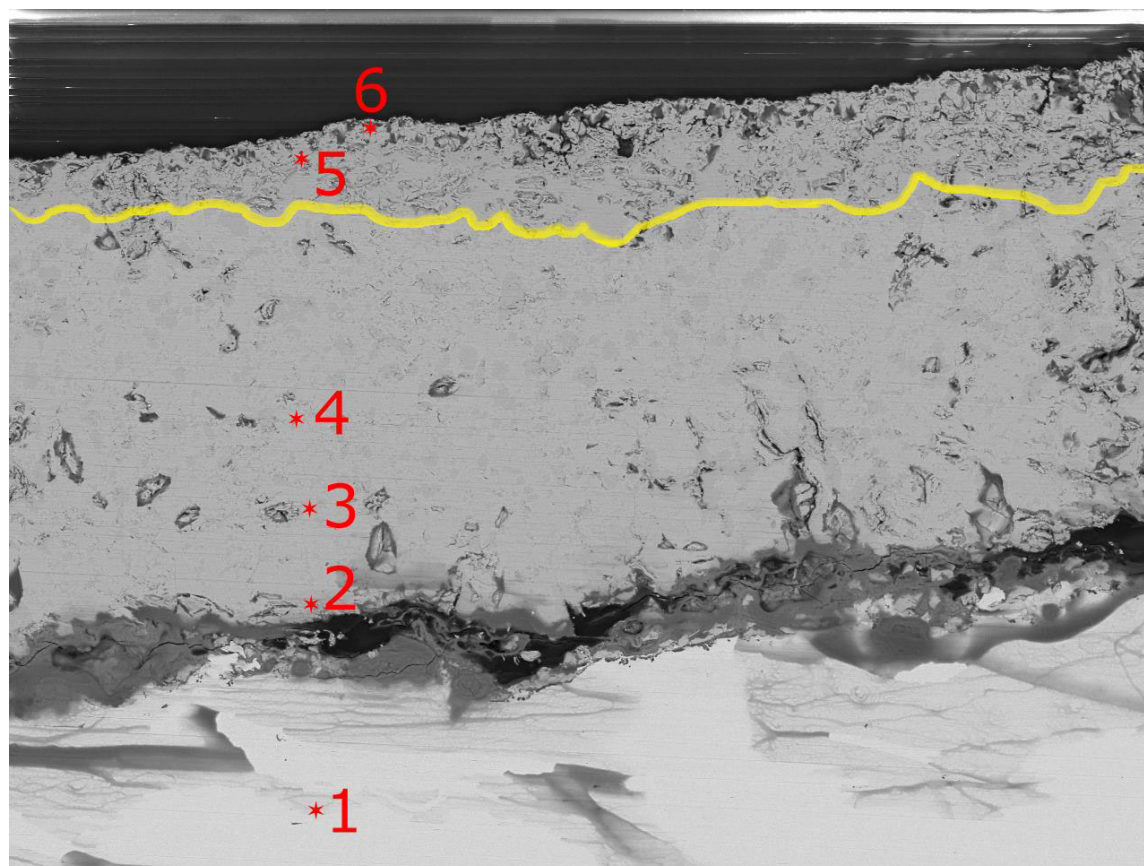


Fonte: Elaborada pelo autor.

A amostra sem revestimento cerâmico, A3C2, apresentou a ocorrência de lascamento, bem como a formação de espaços vazios entre o substrato metálico e a região oxidada, indicando o desprendimento do óxido, Figura 28(a) e Figura 28(b). A ausência de espaço vazio entre óxido e aço, evidente nas Figuras 28(c) e Figura 28(d), sugere melhor aderência ao substrato metálico do óxido da amostra A4C2 quando comparada à amostra A3C2. Nota-se também o desprendimento do *coating*, ocorrido durante o resfriamento das amostras. As espessuras médias das regiões oxidadas das amostras A3C2 e A4C2 foram 0,222 e 0,296 mm, respectivamente.

Na Figura 29, nota-se a formação de duas camadas visualmente distintas na região oxidada. A análise química por EDS, cujo os resultados estão na Tabela 8, apontam que a camada exterior seja formada por hematita, e a interior, mais espessa, seja formada por magnetita.

Figura 29 — Pontos da análise por EDS na região oxidada da amostra A3C2 em ampliação de x300



EEL-USP

H D8.3 x300 300 um

A3C2

Fonte: Elaborada pelo autor



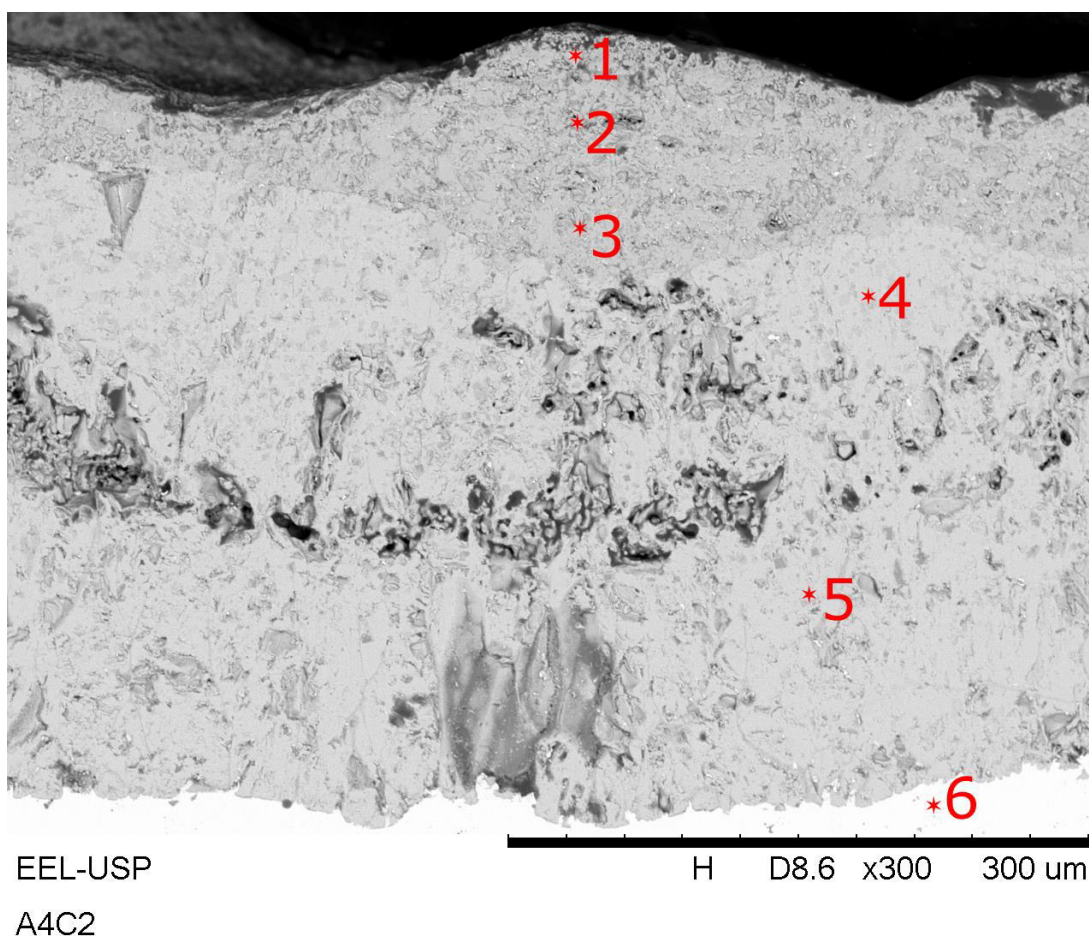
Tabela 8 — Análise química por EDS em %massa dos elementos da amostra A3C2

Ponto	Fe	O	C	Si	Al	Ca+Na	P	Mn	Fase de óxido normalizada
1	93,109	-	6,441	-	0,450	-	-	-	Aço
2	62,651	28,830	5,672	2,134	0,388	-	0,325	-	Hematita
3	68,164	26,216	5,208	-	0,411	-	-	-	Magnetita
4	68,526	25,468	5,365	0,332	0,309	-	-	-	Magnetita
5	64,201	26,373	7,141	0,653	0,241	-	-	1,391	Hematita
6	9,095	20,685	66,291	2,718	-	0,533	-	0,678	-

Fonte: Elaborada pelo autor

Segundo o resultado da análise química, a fase hematita foi encontrada na interface com o substrato metálico, e não foi identificada a fase wustita na amostra A3C2. O ponto 6, localizado na interface óxido-gás, apresentou percentual de carbono muito elevado, impossibilitando a identificação da fase de óxido de ferro ali presente.

Figura 30 — Pontos da análise por EDS na região oxidada da amostra A4C2 em ampliação de x300



Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 30, é possível notar a formação de duas camadas na região oxidada da amostra A4C2: uma camada externa de menor espessura e de coloração mais escura, na interface óxido-gás; e outra, de espessura consideravelmente maior, aderida ao substrato metálico. Conforme o resultado da análise química por EDS, presente na Tabela 9, a camada de maior espessura é formada por magnetita, enquanto a outra é formada por hematita. A fase wustita não foi encontrada.

Tabela 9 — Análise química por EDS em %massa dos elementos da amostra A4C2

Ponto	Fe	O	C	Si	Al	Na	P	Zn	Fase de óxido normalizada
1	60,528	30,514	5,336	2,963	0,294	0,366	-	-	Hematita
2	56,987	35,108	5,871	0,626	0,388	-	0,768	-	Hematita
3	65,416	26,660	4,387	2,422	0,329	-	-	0,787	Hematita
4	70,728	24,864	3,957	-	0,421	-	-	-	Magnetita
5	68,470	25,895	4,331	0,833	0,471	-	-	-	Magnetita
6	94,346	-	5,084	-	0,570	-	-	-	Aço

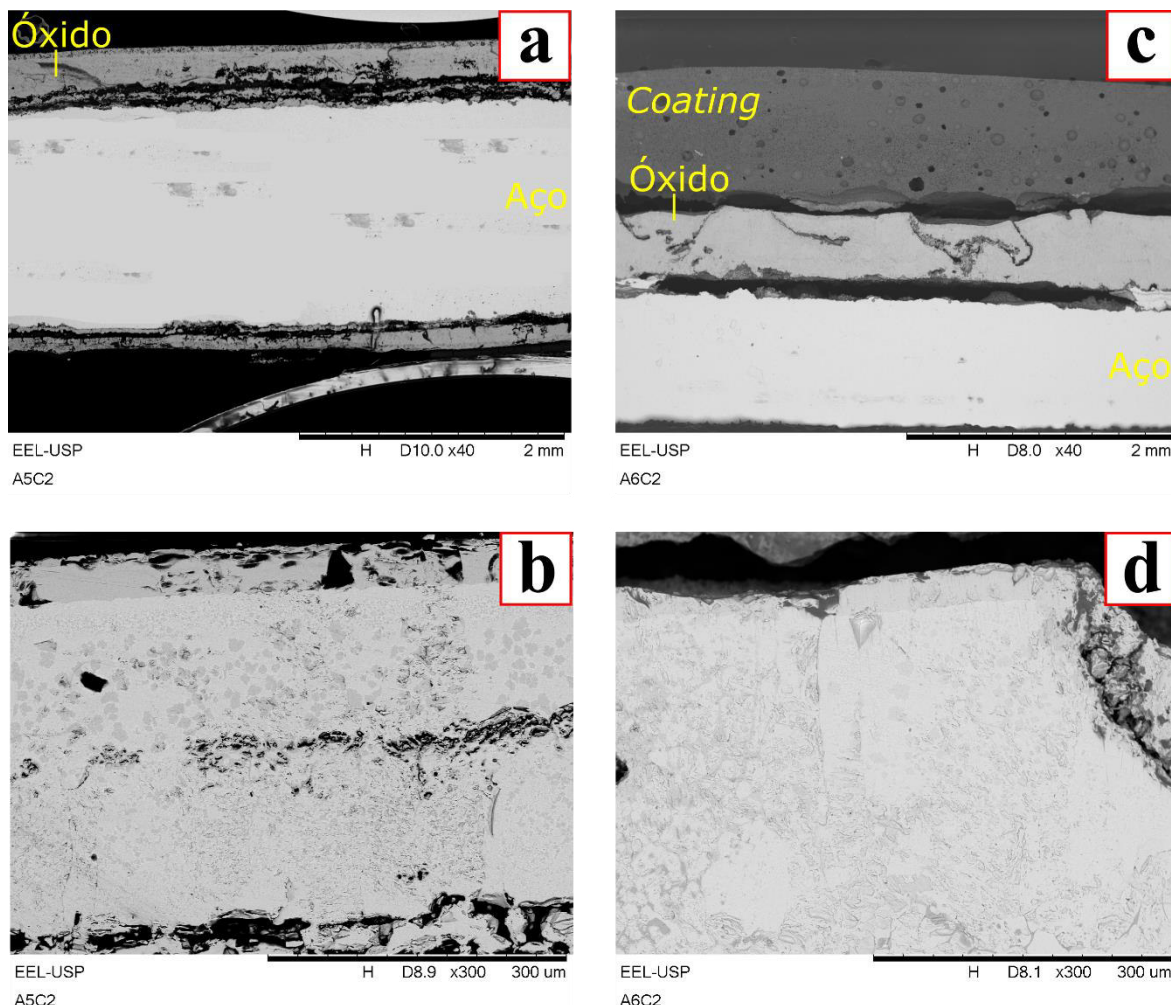
Fonte: Elaborada pelo autor.

As micrografias da Figura 31 mostram as seção transversal das amostras A5C2 e A6C2 e a massa de óxido formada na superfície do metal após o ensaio de resistência à oxidação a 1100 °C durante 20 minutos.

Na Figura 31(a) percebe-se o desprendimento da camada de óxido do substrato metálico, e as descontinuidades observadas na região oxidada indicam a ocorrência de lascamento. Na Figura 32(b) é possível notar duas regiões distintas no óxido: uma, de menor espessura e coloração mais escura, localizada na interface óxido-gás; e outra interna, de maior espessura e coloração mais clara.

De maneira semelhante à amostra A5C2, as micrografias da amostra A6C2, Figura 31(c) e Figura 32(d), mostram a ocorrência de desprendimento da massa oxidada, como também a formação de uma região mais fina e externa, e outra interna, de maior espessura e coloração mais clara. Além disso, quando comparadas às outras amostras com revestimento cerâmico A2C2 e A4C2, a amostra A6C2 apresentou maior homogeneidade do *coating* aplicado, bem como uma menor distância deste para a massa oxidada.

Figura 31 — Micrografias após ensaio de resistência à oxidação a 1100 °C e 20 min: Amostra A5C2 a) e b); e amostra A6C2 c) e d), nas aproximações de 40x e 300x respectivamente.



Fonte: Elaborada pelo autor.

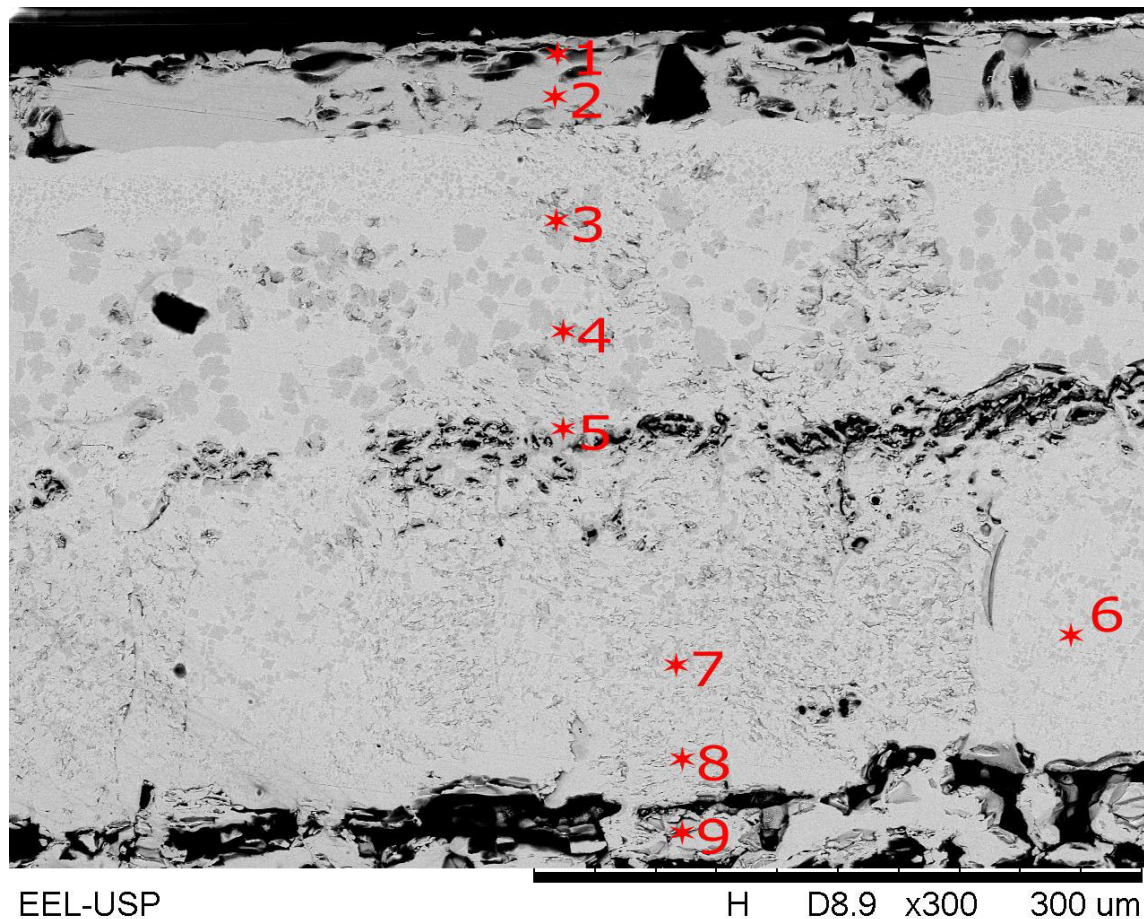
A espessura média do óxido formado nas amostras A5C2 e A6C2 foram 0,384 e 0,495 mm, respectivamente.

A análise química por EDS do óxido da amostra A5C2, realizada nos pontos indicados na Figura 32, tiveram seus resultados mostrados na Tabela 10. Os resultados indicam que a camada externa de óxido é composta por hematita, enquanto que a camada interna é composta majoritariamente por magnetita. Ainda assim, os pontos 4, 7 e 9 indicam a presença de hematita na camada de magnetita. A fase wustita não foi encontrada em nenhum ponto analisado. Não foi possível identificar a fase presente no ponto 1, devido ao elevado teor de silício, que faz com que as proporções entre ferro e oxigênio não correspondam a nenhuma das fases de óxido de ferro possíveis. No entanto, considerando a hipótese de que o silício esteja majoritariamente na forma de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), para então subtrair do percentual



total de oxigênio no ponto 1 a quantia de oxigênio contido na estrutura do óxido de silício, pode-se dizer que a composição desse ponto é hematita.

Figura 32 — Pontos da análise por EDS na região oxidada da amostra A5C2 em ampliação de x300.



EEL-USP

H D8.9 x300 300 um

A5C2

Fonte: Elaborada pelo autor.

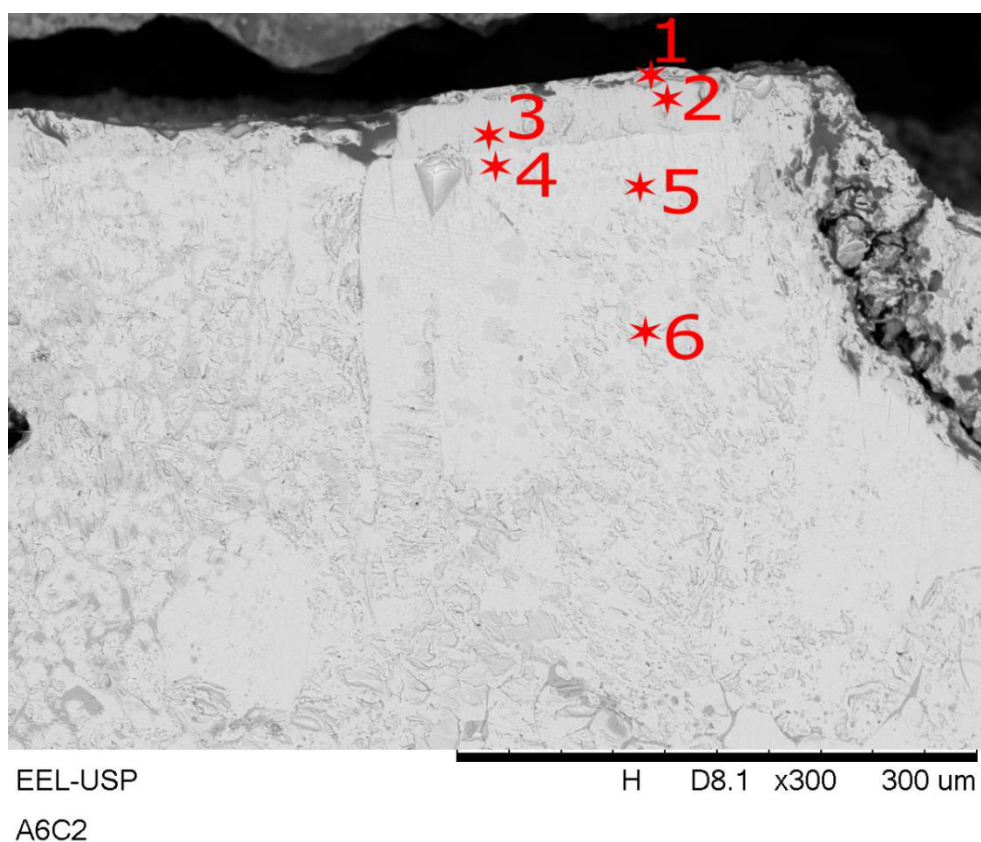
Tabela 10 — Análise química por EDS em %massa dos elementos da amostra A5C2

Ponto	Fe	O	C	Si	Al	Na	Mn	Br	Fase de óxido normalizada
1	39,891	38,021	5,079	16,678	-	0,331	-	-	-
2	64,056	30,833	4,674	-	0,436	-	-	-	Hematita
3	65,426	27,640	3,699	2,842	0,390	-	-	-	Magnetita
4	61,478	31,867	3,450	2,784	0,420	-	-	-	Hematita
5	66,189	28,316	4,165	-	-	-	0,505	0,826	Magnetita
6	67,817	26,743	5,016	-	0,424	-	-	-	Magnetita
7	64,645	30,130	4,763	-	0,463	-	-	-	Hematita
8	67,893	27,217	4,422	-	0,467	-	-	-	Magnetita
9	51,281	34,413	5,506	8,012	0,456	0,332	-	-	Hematita

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 33 estão os pontos onde realizou-se a análise química por EDS na amostra A6C2, e o resultado da análise estão mostrados na Tabela 11. De maneira semelhante à amostra A5C2, a camada mais externa, de menor espessura, é composta por hematita, enquanto a camada interna, correspondente quase a totalidade da espessura da área oxidada, é composta majoritariamente por magnetita, mas possui pontos de hematita.

Figura 33 — Pontos da análise por EDS na região oxidada da amostra A6C2 em ampliação de x300.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 11 — Análise química por EDS em %massa dos elementos da amostra A6C2.

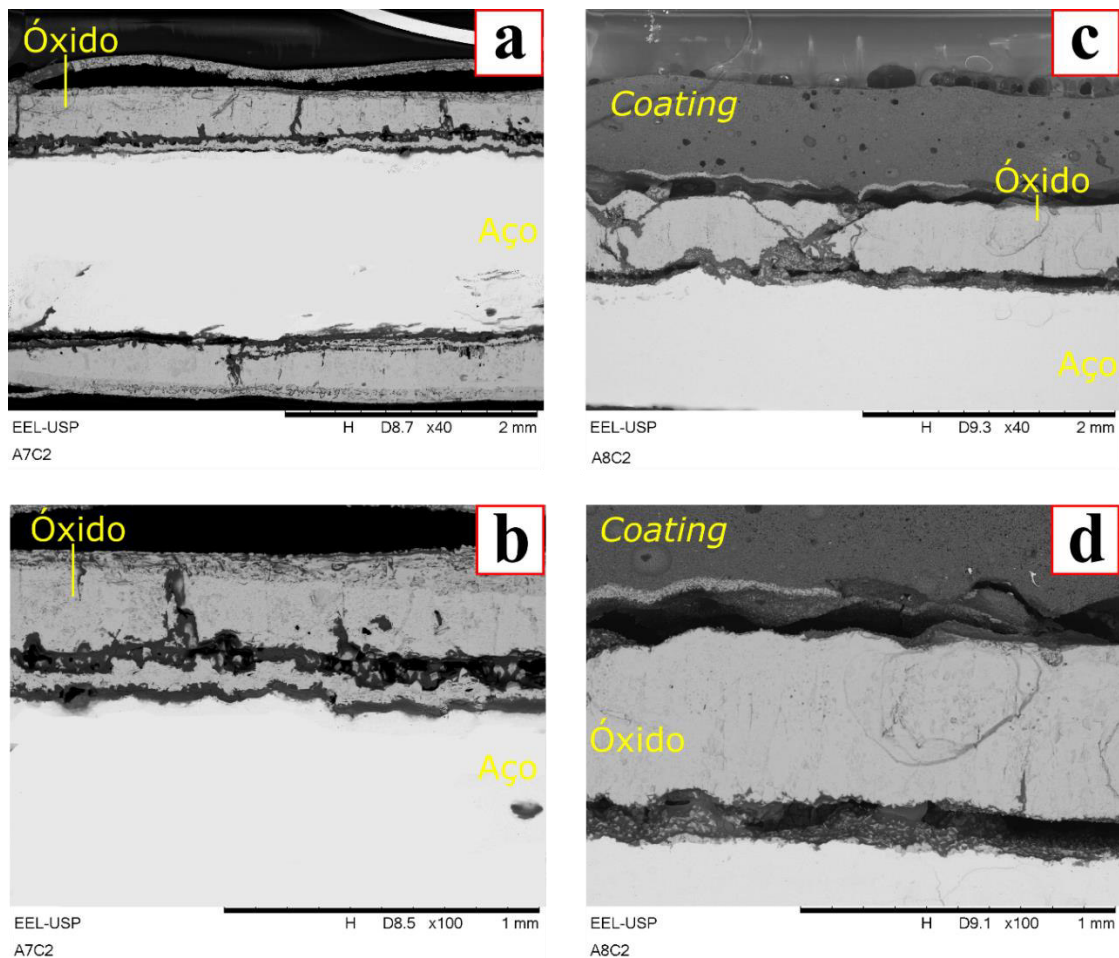
Ponto	Fe	O	C	Si	Al	Na	Mn	Br	Fase de óxido normalizada
1	60,750	30,994	3,480	4,349	0,427	-	-	-	Hematita
2	63,318	27,217	3,879	0,269	0,318	-	-	-	Hematita
3	63,355	30,602	5,689	-	0,354	-	-	-	Hematita
4	66,682	26,649	5,777	-	0,419	-	0,472	-	Magnetita
5	69,826	26,224	3,572	-	0,379	-	-	-	Magnetita
6	67,143	28,499	3,608	0,266	0,484	-	-	-	Hematita

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 34, encontram-se as micrografias das amostras A7C2 e A8C2 nas aproximações de 40x e 100x. Na Figura 34(a), é possível notar que uma porção da camada de óxido, localizada na interface óxido-gás, desprendeu-se, deixando um espaço vazio entre ela e o restante do óxido. Também é possível verificar que houve o desprendimento de outra porção do óxido, separando-se da região oxidada na interface metal-óxido, que se manteve majoritariamente aderida ao substrato metálico, Figura 34(b).

De maneira semelhante à amostra A6C2, o revestimento cerâmico da amostra A8C2 manteve-se mais próximo a camada de óxido e apresentou aspecto mais homogêneo, Figura 34(c). Além disso, a Figura 34(d) nos mostra que, de modo geral, na região oxidada da amostra com *coating* houve menos desprendimento de óxido se comparada com a amostra sem *coating* A7C2.

Figura 34 – Micrografias após ensaio de resistência à oxidação a 1100 °C e 40 min: Amostra A7C2 a) e b); e amostra A8C2 c) e d), nas aproximações de 40x e 100x respectivamente.

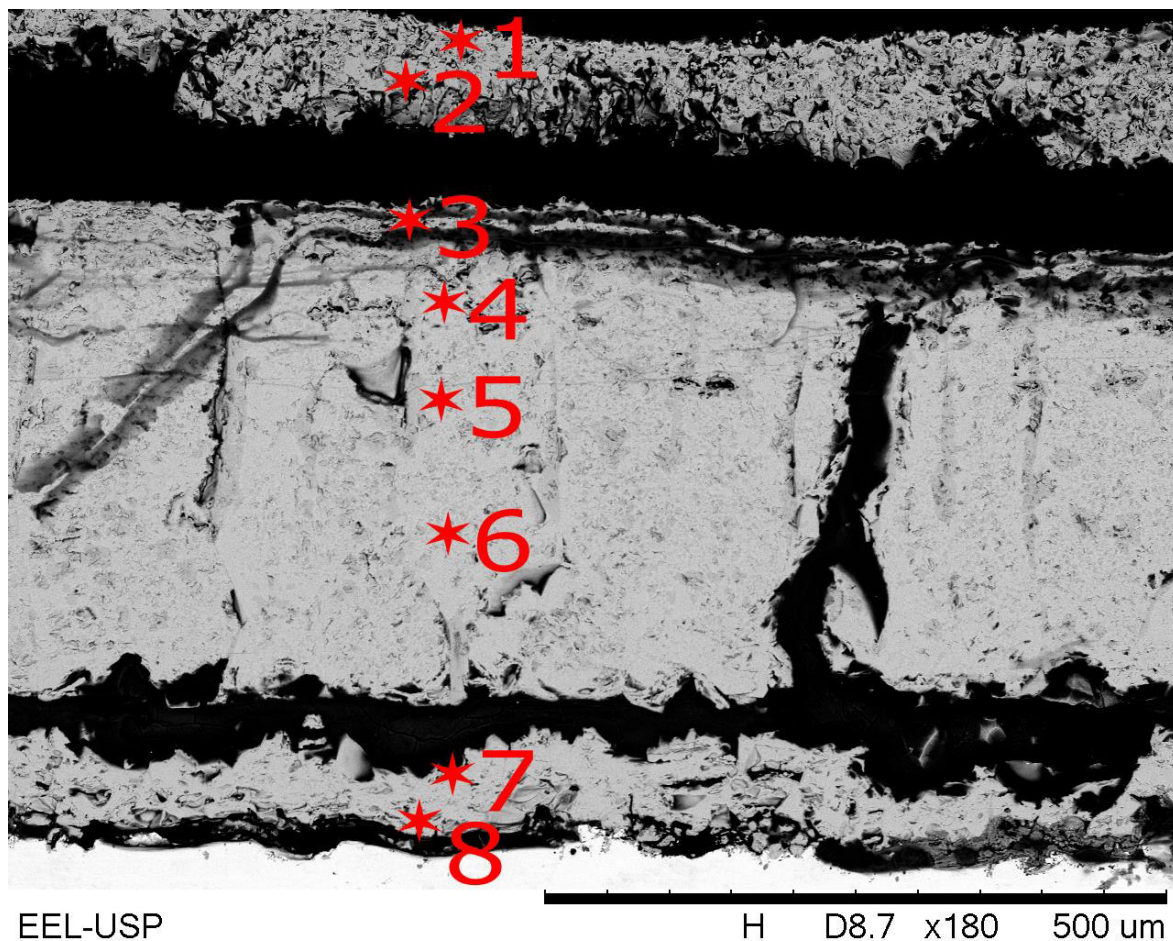


Fonte: Elaborada pelo autor.



A espessura média do óxido formado nas amostras A5C2 e A6C2 foram 0,574 e 0,540 mm, respectivamente.

Figura 35 — Pontos da análise por EDS na região oxidada da amostra A7C2 em ampliação de x180.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 12 —Análise química por EDS em %massa dos elementos da amostra A7C2.

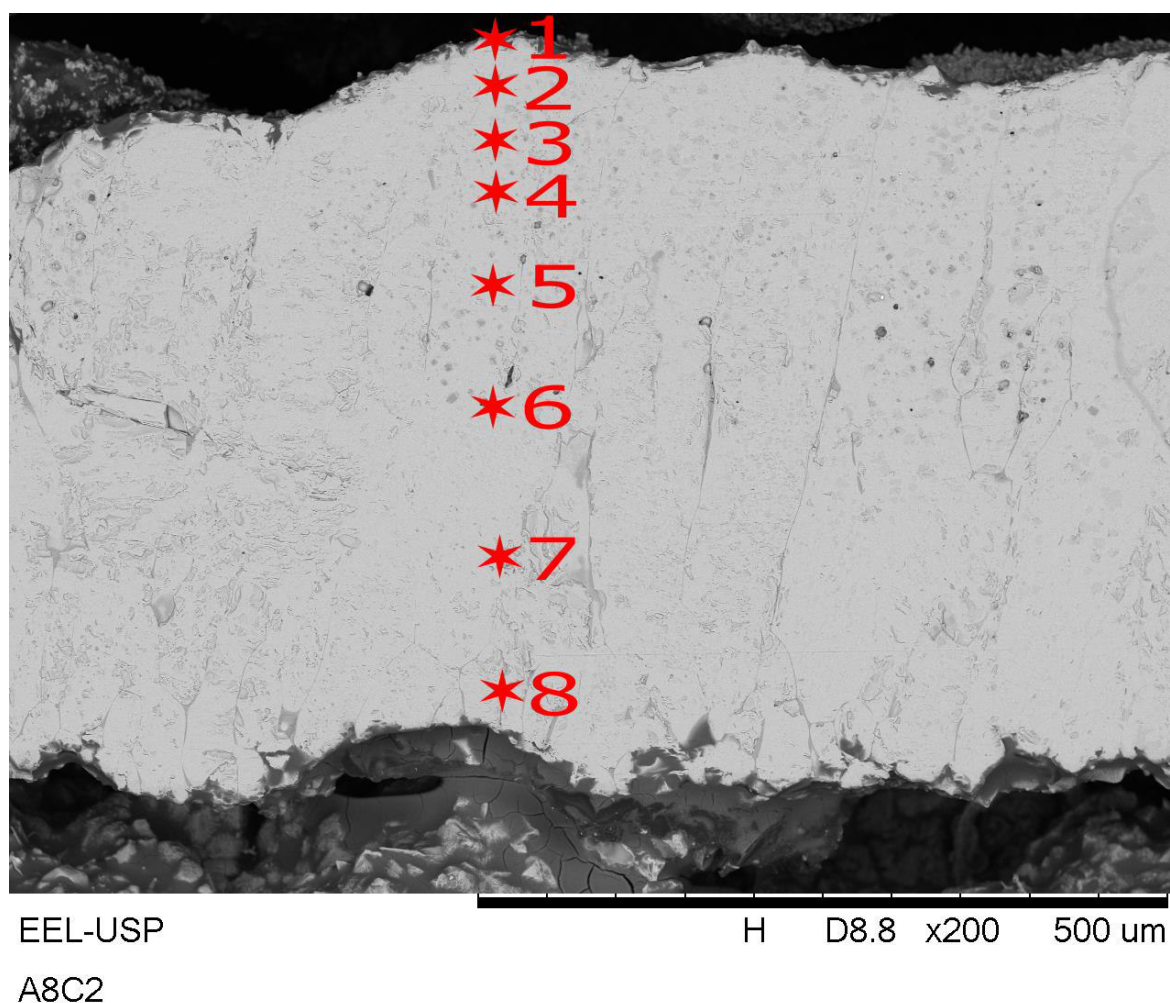
Ponto	Fe	O	C	Si	Al	P	Mn	Br	Fase de óxido normalizada
1	50,885	31,004	4,374	11,203	-	0,628	1,906	-	-
2	62,121	32,688	4,501	0,329	0,361	-	-	-	Hematita
3	62,618	31,221	3,560	1,430	0,373	-	0,798	-	Hematita
4	67,923	27,130	3,917	0,707	0,323	-	-	-	Magnetita
5	69,704	25,546	3,843	0,615	0,293	-	-	-	Magnetita
6	68,098	26,379	3,751	0,380	-	-	0,491	0,901	Magnetita
7	68,811	26,929	3,381	0,462	0,417	-	-	-	Magnetita
8	68,069	19,467	4,954	7,510	-	-	-	-	Wustita

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 12 contém os resultados da análise química por EDS realizada na amostra A7C2 nos pontos discriminados na Figura 35. O ponto 1 apresentou elevado percentual de Si, o que deixou o percentual de ferro e oxigênio incompatíveis com as fases de óxido de ferro possíveis, entretanto, utilizando-se do mesmo cálculo realizado para a amostra A5C2, descontando a porcentagem de oxigênio relativa a  $\text{SiO}_2$ , os percentuais de ferro e oxigênio indicam que a fase que compõe o ponto é hematita. A fase wustita foi encontrada na interface metal-óxido, enquanto que a fase magnetita foi majoritária na porção central do óxido.

A massa oxidada da amostra A8C2 aparentemente manteve-se mais coesa e não apresentou regiões visualmente distintas, Figura 36. O resultado da análise química por EDS dos pontos destacados foram tabelados na Tabela 13.

Figura 36 — Pontos da análise por EDS na região oxidada da amostra A8C2 em ampliação de x200.



Fonte: Elaborada pelo autor.



Tabela 13 — Análise química por EDS em %massa dos elementos da amostra A8C2.

Ponto	Fe	O	C	Si	Al	Fase de óxido normalizada
1	62,293	30,611	3,275	3,290	0,531	Hematita
2	68,812	26,076	4,297	0,318	0,496	Magnetita
3	69,002	26,018	4,236	0,294	0,451	Magnetita
4	75,332	19,161	3,583	1,621	0,304	Wustita
5	69,167	25,659	4,528	0,307	0,338	Magnetita
6	66,753	27,952	4,477	0,349	0,469	Hematita
7	68,281	25,957	4,911	0,318	0,534	Magnetita
8	68,659	25,127	5,090	0,609	0,515	Magnetita

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na interface óxido-gás, hematita foi a fase encontrada, e a fase wustita foi encontrada na região central da massa oxidada. A fase majoritária encontrada nos pontos analisados foi magnetita.

As irregularidades encontradas na estrutura da carepa, como as lacunas, trincas e rachaduras podem ser explicadas pelo tempo de exposição à alta temperatura. Segundo Chen e Yuen (2003), com um tempo de exposição à alta temperatura ligeiramente maior ao tempo necessário para formação dos óxidos organizados em três camadas, começa a ocorrer a formação de bolhas, que tornam a estrutura do óxido irregular e mais suscetíveis a falhas.

O baixo número de pontos identificados pela análise de EDS contendo a fase wustita nas amostras oxidadas também podem ser explicadas pelo elevado tempo de exposição a temperatura elevada e à formação de bolhas. Em locais onde ocorre a formação de bolhas, e outras falhas como o lascamento, em que há o desprendimento do substrato, o suprimento de ferro é interrompido, fazendo com que a wustita formada anteriormente se oxide formando as outras fases de óxido de ferro (CHEN; YUEN, 2003). Nas regiões em que o óxido ainda se mantém em contato com o substrato, a organização em camadas ainda pode ser vista, porém a proporção entre as fases é variada. Na micrografia da amostras A2C2, Figura 30, em que não houve um grande desprendimento do substrato, é possível ver maior organização da camada de carepa, além de ser possível notar a presença da fase wustita.

Os valores de espessura média das camadas de óxido de todas as amostras foram tabelados, Tabela 14, e mostram que de todos os conjuntos de temperatura

e tempo no qual o ensaio de resistência a oxidação foi conduzido, apenas em um deles ( $T = 1100^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 40$  min) a amostra com *coating* apresentou menor espessura média da camada oxidada. Além disso, nota-se que quanto maior a temperatura e a duração do ensaio, mais espessa são as formações de óxido.

Tabela 14 — Espessura média e área calculada do óxido, e a relação entre essas grandezas por amostra.

Amostra	Espessura média (E)	Área calculada (S)	Relação (E/S)
A1C2	0,117 mm	0,444 mm <sup>2</sup>	0,263 mm <sup>-1</sup>
A2C2	0,173 mm	0,803 mm <sup>2</sup>	0,215 mm <sup>-1</sup>
A3C2	0,222 mm	1,057 mm <sup>2</sup>	0,210 mm <sup>-1</sup>
A4C2	0,296 mm	1,337 mm <sup>2</sup>	0,221 mm <sup>-1</sup>
A5C2	0,384 mm	1,574 mm <sup>2</sup>	0,244 mm <sup>-1</sup>
A6C2	0,495 mm	1,863 mm <sup>2</sup>	0,266 mm <sup>-1</sup>
A7C2	0,574 mm	2,488 mm <sup>2</sup>	0,230 mm <sup>-1</sup>
A8C2	0,540 mm	2,363 mm <sup>2</sup>	0,228 mm <sup>-1</sup>

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como a área da região oxidada foi calculada com base nos *pixels* das imagens obtidas via MEV, a aproximação na qual a imagem foi obtida, tem grande relevância na obtenção do resultado, impossibilitando a comparação de resultados de imagens com diferentes aproximações. Nesse contexto, relacionou-se o valor da espessura média com o da área calculada, a fim de se obter um controle. O valor do desvio padrão da relação (E/S) foi de 0,0198 mm.

## 5 CONCLUSÃO

Nesse trabalho, a aplicação do *coating* cerâmico, originalmente desenvolvido para proteção de superfícies refratárias de Magnésia-Carbono em temperaturas de até 1200°C, foi realizada na superfície metálica de um aço-carbono, a fim de se avaliar uma possível diminuição na oxidação nas temperaturas de 1000 °C e 1100 °C.

Os resultados obtidos indicam que o *coating* cerâmico utilizado não é efetivo na diminuição da oxidação de aço comercial baixo carbono nas condições em que foram realizados os ensaios térmicos.

Considerando as medidas de espessura média das camadas de óxido das amostras, realizadas nas imagens obtidas por MEV, nota-se que, de todos os conjuntos de temperatura e tempo nos quais os ensaios de resistência à oxidação foram conduzidos, em apenas um deles (T=1100 °C e t=40 minutos), a amostra com revestimento cerâmico apresentou espessura média menor que a amostra correspondente sem revestimento.

Quanto à aderência do óxido ao substrato metálico, em todas as amostras sem revestimento cerâmico, notou-se o descolamento da camada oxidada pela formação de espaços vazios entre o óxido e o aço. Já nas amostras com *coating*, apenas as A6C2 e A8C2, oxidadas em 1100 °C, apresentaram o mesmo comportamento das amostras sem *coating*, enquanto as amostras A2C2 e A4C2, oxidadas em 1000 °C, permaneceram aderidas ao metal. Além disso, pelo fato de que a ocorrência de *spalling* (lascamento) nas camadas de óxido ter sido muito maior nas amostras sem revestimento cerâmico, conclui-se que o *coating* protegeu a massa oxidada durante o resfriamento das amostras até a temperatura ambiente. Nesse contexto, conclui-se que *coating* cerâmico atuou de maneira contrária à esperada, favorecendo a oxidação do aço e protegendo a camada formada.

Entretanto, a baixa aderência à superfície de aplicação apresentada pelo *coating* após o ensaio de resistência à oxidação implica maior facilidade de remoção. Esse aspecto pode ser considerado desejável em um produto com aplicações para indústria siderúrgica.

A presença em pequenas quantidades da fase wustita, indicada pela análise de MEV/EDS, bem como a presença de bolhas e irregularidades na camada de

óxido, indicam que o metal foi exposto à temperatura elevada durante um tempo elevado. Tempo esse que pode ser diminuído em trabalhos futuros.

A partir da análise por DRX do revestimento cerâmico, pode-se concluir que a etapa de secagem do *coating*, bem como as diferentes temperaturas de trabalho dos ensaios laboratoriais, de 1000 °C a 1100 °C, não foram suficientes para ocasionar a formação de diferentes fases cristalinas. Assim como Almeida (2016), as fases identificadas foram as mesmas: sílica, silimanita e um silicato de potássio e alumínio (KAlSiO<sub>4</sub>).

## 5.1 Perspectivas futuras

Para trabalhos futuros, recomenda-se a realização de ensaios termogravimétricos nas chapas de aço nas temperaturas de interesse, para que se tenha mais uma ferramenta na quantificação das massas de óxido formados, além da possibilidade de relacionar tal formação com o tempo de exposição à atmosfera oxidante. Também é recomendável a realização de análises de DRX *in situ* durante a exposição à temperatura de ensaio, a fim de avaliar a evolução das fases formadas, correlacionando-as com a passagem do tempo. Além disso, também é interessante a realização dos procedimentos desse trabalho em aços com diversas composições químicas, a fim de verificar se comportamento do *coating* cerâmico ocorre de forma semelhante ou distinta da observada nesse presente trabalho.

## REFERÊNCIAS

ALMEIDA, B. V. de. **Refratários Magnesianos de Panela de Aciaria: Redução da Oxidação Inicial, Formação da Fase Espinélio  $MgAl_2O_4$  e Resistência ao Dano por Choque Térmico**. Lorena: Universidade de São Paulo, 2016.

ASLANOLU, Z. *Performance of a ceramic frit anti-oxidation coating on a MgO-C refractory brick*. **Ceramics International**, v. 37, n. 8, p. 3419–3423, 2011.

ATKINSON, A. *Transport processes during the growth of oxide films at elevated temperature*. **Reviews of Modern Physics**, v. 57, n. 2, p. 437, 1985.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. *Standard Practice for Cleaning, Descaling, and Passivation of Stainless Steel Parts, Equipamente, and Systems*. **ASTM A380/A380M – 17**. West Conshohocken, PA, EUA.. 2017.

BRAMFITT, B. L.; BENSCOTER, A. O. ***Metallographer's guide: practice and procedures for irons and steels***. ASM International, 2001.

CARTER, C. B.; NORTON, M. G. ***Ceramics Materials: Science and Engineering***. 2 ed. New York: Springer. 2007, 712p.

CHEN, R.; YUEN, W. *Oxide-Scale Structures Formed on Commercial Hot-Rolled Steel Strip and Their Formation Mechanisms*. **Oxidation of Metals**, v. 56, n. 1/2, p. 89–118, 2001.

CHEN, R. Y.; YUEN, W. Y. D. *Review of the high-temperature oxidation of iron and carbon steels in air or oxygen*. **Oxidation of Metals**, v. 59, n. 5–6, p. 433–468, 2003.

CHRIST, F. da S. **Melhorias no aquecimento de painéis de aço de uma aciaria elétrica**. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

CUNHA, A. F.; MOL, M. P. G.; MARTINS, M. E.; ASSIS, P. S. Caracterização, beneficiamento e reciclagem de carepas geradas em processos siderúrgicos. **Metalurgia & Materiais**, v. 59, n. 1, p. 111–116, 2006.

DAVIES, M. H.; SIMNAD, M. T.; BIRCHENALL, C. E. *On the Mechanism and Kinetics of the Scaling of Iron*. **JOM**, v. 3, n. 10, p. 889-896, 1951.

EVANS, H. E. *Cracking and spalling of protective oxide layers*. **Materials Science and Engineering: A**, v. 120, p. 139–146, 1989.

EVANS, H. M.; MITCHELL, G. P.; LOBB, R. C.; OWEN, D. R. J.; *A numerical analysis of oxide spallation*. **Proceedings of the Royal Society of London. Series**

**A: Mathematical and Physical Sciences**, v. 440, n. 1908, p. 1–22, 1993.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6.ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2011

GINES, M. J. L.; BENITEZ, G. J.; PEREZ, T.; MERLI, E.; FIRPO, M. A.; EGLII, W. *Study of the picklability of 1.8 mm hot-rolled steel strip in hydrochloric acid*. **Latin American applied research**, v. 32, n. 4, p. 281–288, 2002.

GINZBURG, V.B. **Flat Rolled Steel Processes: Advanced Technologies**. Boca Raton. CRC Press. 2009.

GINZBURG, V.B. **Steel-Rolling Technology: Theory and Practice**. New York: Marcel Dekker, 1989.

GRAINGER, S.; BLUNT, J. **Engineering Coatings: Design and Application**. 2nd ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 1998. 336p.

HASHEMI, B.; NEMATI, Z. A.; SADRNEZHAAD, S. K. *Oxidation Mechanisms in Mgo-C Refractories*. **China's Refractories**, v. 13, n. 2, p. 13-20, 2004.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics**. 2. ed. Massachusetts: S, John Wiley & Sons, INC, 1953

LECOURT, S. Pickling. **The Book of Steel**. Intercept Limited, P. O. Box 716, Andover, HAMPSHIRE SP 10 1 YG, UK, 1996., p. 583–596, 1996.

MORELLI, M. R. **Ligação fosfórica em massas plásticas refratárias**. 1987. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1987.

MOURÃO, M. B. (coord. .; YOKOJI, A.; MALYNOWSKYJ, A.; LEANDRO, C. A. da S.; TAKANO, C.; QUITES, E. E. C.; GENTILE, E. F.; SILVA, G. F. B. L. e; BOLOTA, J. R.; GONÇALVES, M.; FACO, R. J. **Introdução à Siderurgia**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2007.

MUNTHER, P. A.; LENARD, J. G. The effect of scaling on interfacial friction in hotrolling of steels. **Journal of Materials Processing Technology**. v. 88, p. 105–113, 1999.

SANTOS, I. M. G. **Desenvolvimento de coating cerâmico para prevenção contra oxidação de carbono em alta temperatura**. 1997. 135 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1997.

SCHINDELIN, J., ARGANDA-CARRERAS, I., FRISE, E., KAYNIG, V., LONGAIR, M., PIETZSCH, T., PREIBISH, S., RUEDEN, C., SAALFELD, S., SCHMID, B., TINEVEZ, J. Y. *Fiji: an open-source platform for biological-image analysis*. **Nature Methods**, v. 9, n. 7, p. 676, 2012.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípios da Análise Instrumental**. 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002, 836p.