

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -  
PPGEM

Estudo da Descarbonetação de Aços Baixa Liga no Tratamento Térmico em  
Atmosfera Controlada

Felipe Minella

Dissertação para obtenção de título de  
*Mestre em Engenharia, Modalidade Profissional, Especialidade Siderurgia*

Porto Alegre

2009

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -  
PPGEM

Estudo da Descarbonetação de Aços Baixa Liga no Tratamento Térmico em  
Atmosfera Controlada

Felipe Minella  
Engenheiro Metalúrgico

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,  
Metalúrgica e dos Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do  
título de Mestre em Engenharia, Modalidade Profissional, Especialidade Siderurgia.

Porto Alegre  
2009

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, Modalidade Profissional, Especialidade Siderurgia e aprovada em sua forma final, pelos Orientadores e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick

Co-Orientador: Prof. Dr. Nestor Cezar Heck

Banca Examinadora:

Dr. Wagner Viana Bielefeldt (Pós – Doc – PPGEM UFRGS)

Prof. Dr. Afonso Reguly (UFRGS PPGEM)

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Berenice Anina Dedavid (PUC-RS)

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGEM

*À memória de meu pai.*

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick pela confiança e orientação.

Ao Prof. Dr. Nestor Cezar Heck pela disposição e co-orientação.

Ao M.Sc. Pedro C. Hernandez Jr. pelas sugestões e ensinamentos.

Aos colegas da Gerdau Aços Especiais Brasil – Unidade de Charqueadas que contribuíram com idéias e apoiaram o desenvolvimento do trabalho: Silvio Machado de Souza, Christian Corrêa dos Santos, Maurício Metz, José Alberto Azevedo Cardoso, Sandro da Silva Guedes, Alessandro Gehrke, operadores dos Fornos de Campânula e equipe de Manutenção Elétrica da Transformação Mecânica.

Aos colegas mestrados pelo desafio compartilhado.

À minha noiva Natasha pelo carinho, parceria e admiração.

Ao meu irmão Gustavo e minha mãe Laide pelo exemplo e incentivo.

A todos que estiveram presentes durante o mestrado: professores, orientadores, amigos, colegas, família... o meu apreço.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	VIII
LISTA DE TABELAS .....	XI
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....	XII
RESUMO .....	XIV
ABSTRACT .....	XV
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	2
2.1 Processo de Laminação .....	2
2.1.1 Formação da Carepa na Laminação .....	3
2.2 Recozimento .....	4
2.2.1 Recozimento Subcrítico .....	4
2.2.2 Recozimento Intercrítico .....	5
2.2.3 Recozimento Pendular .....	5
2.2.4 Recozimento Supercrítico ou Pleno .....	6
2.2.5 Esferoidização .....	6
2.3 Estudo Termodinâmico .....	8
2.3.1 Termodinâmica da Oxidação .....	8
2.3.2 Sistema Ferro - Oxigênio .....	10
2.3.3 Sistema Carbono – Oxigênio .....	12
2.3.4 Sistema Ferro - Carbono – Oxigênio .....	14
2.3.5 Sistema Fe – O – H .....	16
2.3.6 Reações do Gás d'Água .....	17
2.3.7 Hidrogênio .....	18
2.3.8 Sistema Fe-C .....	19
2.4 Atmosfera em forno de tratamentos térmicos .....	19

2.4.1	Ar .....	20
2.4.2	Nitrogênio .....	20
2.4.3	Hidrocarbonetos .....	21
2.4.4	Atmosferas Protetoras .....	21
2.4.5	Atmosferas Reativas .....	21
2.4.6	Atmosferas com Carbono Controlado .....	22
2.4.7	Reações Gasosas nas Atmosferas de Fornos .....	22
3.	MATERIAIS E MÉTODOS .....	24
3.1	Materiais .....	24
3.2	Equipamentos.....	24
3.2.1	Fornos de Esferoidização .....	24
3.2.2	Medidor de CO .....	27
3.3	Análises de Atmosfera .....	28
3.4	Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	28
3.5	Simulações em Termodinâmica Computacional .....	29
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	31
4.1	Análises de Atmosfera .....	31
4.1.1	Medições de [CO] .....	31
4.1.2	Discussão dos Resultados .....	38
4.1.3	Análises das Medições de Ponto de Orvalho e Oxigênio .....	42
4.2	Análises de Microestrutura em MEV .....	44
4.2.1	Análise Microestrutural do Material no Estado Laminado.....	44
4.2.2	Análise Microestrutural do Material Tratado Termicamente .....	47
4.3	Estudo Termodinâmico .....	49
4.3.1	Validação do Software FactSage .....	49
4.3.2	Simulações do Sistema C-O-Fe .....	50

4.3.3	Influência dos elementos de liga na descarbonetação.....	54
5.	CONCLUSÕES .....	57
6.	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....	58
	REFERÊNCIAS.....	59



## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Representação dos óxidos formados durante a laminação.....	3
Figura 2.2	Diagrama de Ellingham. (Coudurier et al., 1978).....	10
Figura 2.3	Diagrama Fe-O. (Rao, 1985). ....	11
Figura 2.4	Diagrama CO- CO <sub>2</sub> . (Lúcio, 1981).....	13
Figura 2.5	Curvas de equilíbrio para a formação dos óxidos FeO e Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> quando o ferro é aquecido em atmosferas de CO – CO <sub>2</sub> (ASM, 1981).....	14
Figura 2.6	Curvas de equilíbrio C-O-Fe. (Coudurier et al., 1978).....	16
Figura 2.7	Diagrama de Equilíbrio Fe-C. (Lúcio, 1981).....	19
Figura 3.1	Fornos Industriais do tipo Campânula utilizados para os tratamentos de recozimento e esferoidização na Gerdau AEB - Charqueadas. ....	25
Figura 3.2	Distribuição da carga e sistema de aquecimento por convecção .....	25
Figura 3.3	Medidor de Ponto de Orvalho (MPO) utilizado nos fornos tipo campânula.	26
Figura 3.4	Medidores de Oxigênio utilizado nos fornos tipo campânula. ....	27
Figura 3.5	Medidor de CO utilizado nos fornos tipo campânula. ....	28
Figura 3.6	Imagem ilustrativa da interface gráfica do software <i>FactSage</i> (disponível em <a href="http://www.factsage.com">http://www.factsage.com</a> ). ....	30
Figura 4.1	Análise gráfica do ciclo 1, tratamento do aço SAE 52100 para as quantidades de 3 toneladas bitola 20,64mm e 17 toneladas bitola 19,05mm. ....	32
Figura 4.2	Análise gráfica do ciclo 2, tratamento do aço SAE 52100 para as quantidades de 14 toneladas bitola 7,94mm e 8 toneladas bitola 22,23mm. ....	33
Figura 4.3	Análise gráfica do ciclo 3, tratamento do aço SAE 52100 para a quantidade de 20 toneladas bitola 7,94mm. ....	33
Figura 4.4	Análise gráfica do ciclo 4, tratamento do aço SAE 52100 para a quantidade de 19 toneladas bitola 9,53mm. ....	34
Figura 4.5	Análise gráfica do ciclo 5, tratamento do aço SAE 52100 para a quantidade de 20 toneladas bitola 6,00mm. ....	34

Figura 4.6	Análise gráfica do ciclo 6, tratamento do aço SAE 52100 para a quantidade de 20 toneladas bitola 7,94mm.....	35
Figura 4.7	Análise gráfica do ciclo 7, tratamento do aço SAE 10B22 para a quantidade de 23 toneladas bitola 20,64mm.....	36
Figura 4.8	Análise gráfica do ciclo 8, tratamento do aço SAE 10B22 para a quantidade de 21 toneladas bitola 20,64mm.....	36
Figura 4.9	Análise gráfica do ciclo 9, tratamento do aço SAE 10B22 para a quantidade de 24 toneladas bitola 11,11mm.....	37
Figura 4.10	Análise gráfica do ciclo 10, tratamento do aço SAE 10B30 para a quantidade de 14 toneladas bitola 10mm e 9 toneladas bitola 7,94mm.....	38
Figura 4.11	Análise gráfica da taxa de variação de [CO], $v_{CO}$ , versus a área de material exposta à atmosfera de tratamento.....	39
Figura 4.12	Análise gráfica da taxa e variação de CO no forno, $v_{CO}$ , normalizada em relação à área da carga vs. o carbono equivalente do aço em %.....	39
Figura 4.13	Análise gráfica do ciclo de tratamento na medição de ponto de orvalho, onde se verificou comportamento semelhante em todos os testes.....	43
Figura 4.14	Análise gráfica da medição de oxigênio, onde se verificou comportamento semelhante em todos os testes. ....	43
Figura 4.15	Aço SAE 52100. Microestrutura proveniente do processo de laminação a quente, centro do fio-máquina. Ataque Nital 2%.....	45
Figura 4.16	Aço SAE 52100. Microestrutura proveniente do processo de laminação a quente, centro do fio-máquina. Ataque Nital 2%.....	45
Figura 4.17	Aço SAE 52100. Microestrutura proveniente do processo de laminação a quente, superfície do fio-máquina. Ataque Nital 2%.....	46
Figura 4.18	Aço SAE 52100. Carepa proveniente do processo de laminação a quente. Sem ataque. ....	46
Figura 4.19	Aço SAE 52100. Microestrutura após transformações decorrentes do tratamento térmico de esferoidização, centro do fio-máquina. Ataque Nital 2%.....	47

Figura 4.20	Aço SAE 52100. Microestrutura após transformações decorrentes do tratamento térmico de esferoidização apresentando descarbonetação, superfície do fio-máquina. Ataque Nital 2%.....	48
Figura 4.21	Aço SAE 52100. Carepa após transformações decorrentes do tratamento térmico. Sem ataque.....	48
Figura 4.22	Diagrama gerado pelo software FactSage de um sistema composto por Fe-O com temperatura variando entre 400 – 1000°C.....	49
Figura 4.23	Simulação para determinar o estado de equilíbrio do sistema C–O–Fe, à temperatura de 800°C e pressão de 1atm, na presença de cementita.....	50
Figura 4.24	Simulação para determinar o estado de equilíbrio do sistema C–O–Fe, à temperatura de 800°C e pressão de 1atm, na presença de wustita.....	51
Figura 4.25	Análise gráfica da formação de CO para o ciclo com eletrodos de grafite, sem carga.....	53
Figura 4.26	Análise gráfica do ponto de orvalho para o ciclo com eletrodos de grafite, sem carga.....	53
Figura 4.27	Análise gráfica da quantidade de oxigênio para o ciclo com eletrodos de grafite, sem carga.....	54
Figura 4.28	Simulação para determinar a atividade do carbono para um aço com 1% de carbono e 99% de Fe, à temperatura de 725°C e pressão de 1atm.....	55
Figura 4.29	Simulação para determinar a atividade do carbono para o aço SAE 52100, à temperatura de 800°C e pressão de 1atm.....	55

## LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 3.1: Composição química dos aços estudados. ....</i>	24
<i>Tabela 4.1: Variáveis obtidas nas análises de CO. ....</i>	38

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$A$	área;
$A_1$	linha que delimita a zona crítica do aço, início das transformações no estado sólido;
$A_3$	linha que delimita a zona crítica do aço, fim das transformações no estado sólido;
$AEB$	Aços Especiais Brasil;
$a_c$	atividade de carbono;
$Amonoxide$	Wustita FeO;
$CE$	carbono equivalente do aço;
$CLP$	controle lógico programável;
$Desv. Pad.$	desvio padrão;
$E_s$	energia interfacial por unidade de volume;
$Fe_{(S)}$	Fe alfa;
$Fe_{(S2)}$	Fe gama;
$\Delta G$	energia livre de uma reação;
$\Delta G^0$	energia livre padrão de uma reação;
$J_{N2}$	fluxo de purga de nitrogênio
$K$	constante de equilíbrio de uma reação;
$k$	constante de velocidade da reação de produção de CO;
$mA$	miliAmpére;
$MEV$	microscopia eletrônica de varredura;
$MPO$	medidor de ponto de orvalho;
$pO_2$	pressão parcial de O <sub>2</sub> ;
$ppm$	parte por milhão;

$R$	constante universal dos gases;
$T$	temperatura;
<i>Spinel</i>	Magnetita $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ;
$v_{\text{CO}}$	taxa de variação de CO em função do tempo;
$v_p$	taxa de produção de CO;
$v_r$	taxa de remoção de CO;
$\gamma_{\text{Fe-Fe}_3\text{C}}$	tensão superficial entre matriz e carboneto;
$\lambda$	espessura média de lamelas;

## RESUMO

Este trabalho teve o objetivo de estudar a atmosfera dos fornos de recozimento da Gerdau AEB - Charqueadas, com o intuito de avaliar suas condições, elucidar as principais reações envolvidas e propor possíveis melhorias ao processo. Foram realizadas medições da concentração do monóxido de carbono formado durante os ciclos de tratamento térmico em três tipos de aços: SAE 52100, SAE 10B22 e SAE 10B30. Foram comparados a evolução do monóxido de carbono em diferentes condições de composição química, área exposta à atmosfera de tratamento e regimes de purga de nitrogênio. O regime de purga de nitrogênio que se mostrou mais eficiente foi o realizado de forma contínua em todo o ciclo, purgas intermitentes são prejudiciais ao processo. Ainda, para o aço SAE 52100, foram estudadas as transformações da carepa e superfície do aço decorrentes dos ciclos de tratamento com a utilização da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foi detectada a presença de camadas de ferro metálico sobre o aço SAE 52100, indicando a redução dos óxidos presentes. Um software comercial foi utilizado para simulação das principais reações termodinâmicas propostas para o processo, verificou-se que o dióxido de carbono liberado nas reações de redução da carepa é responsável pela descarbonetação do aço durante os ciclos de esferoidização.

## ABSTRACT

This work aims to study the atmospheres of annealing furnaces at Gerdau AEB - Charqueadas, in order to evaluate their conditions, to elucidate the main reactions involved and suggest possible improvements to the process. Measurements of carbon monoxide concentrations formed during heat-treating cycles have been carried out for three types of steel: SAE 52100, SAE 10B22 and SAE 10B30. The evolution of carbon monoxide was compared for different steel compositions, areas exposed to the treating atmosphere and nitrogen purge rates. The most effective nitrogen purge regime was the continuous one during all cycle. Intermittent purges are detrimental to the process. More over, as for SAE 52100 steel, scale and steel surface transformations after the heat-treating cycles have been studied by means of the Scanning Electron Microscopy (SEM). The presence of metallic iron layers imbedded in the scale of SAE 52100 was detected, indicating that oxides are reduced during the process. A commercial software was used to simulate the main thermodynamic reactions proposed for the process. The carbon dioxide formed by the scale reduction reactions is responsible for decarburizing of steel during the spheroidizing cycles.



## 1. INTRODUÇÃO

O fenômeno da descarbonetação é um problema que afeta a qualidade do fio-máquina esferoidizado e, conseqüentemente, a do produto final. A principal conseqüência da descarbonetação, em termos das propriedades mecânicas do produto final, é a perda da dureza superficial, podendo ou não desqualificar o aço para aquelas funções que normalmente desempenharia (Lima et al., 1993). Este trabalho tem por objetivo avaliar a atmosfera utilizada no tratamento térmico de esferoidização e elucidar as principais reações presentes no sistema, sendo que algumas conclusões poderão servir de base para ações corretivas.

Com o intuito de alcançar tais objetivos, foram realizadas experiências em escala industrial, utilizando primeiramente três tipos de aço (SAE 52100, SAE 10B22 e SAE 10B30), avaliando-se a qualidade da atmosfera do forno para seus respectivos tratamentos térmicos pela formação do gás CO. Foram realizados também, estudos de metalografia para o aço SAE 52100, avaliando-se a estrutura da carepa e a superfície descarbonetada. Por fim, foi utilizado um software de simulações termodinâmicas para identificar as principais reações envolvidas no processo.

O aço SAE 52100 tem como principais componentes o carbono e o cromo, nos teores nominais de 1 e 1,4% em massa, respectivamente. É largamente utilizado em situações que requerem alta resistência ao desgaste, como na fabricação de anéis e elementos rolantes dos mais variados tipos. Seu uso é também justificado pela sua boa usinabilidade, demonstrada pelo bom acabamento superficial obtido em menor tempo de trabalho e menor desgaste de ferramentas (Rossi, 1983).

Este trabalho foi motivado devido à constante busca da Gerdau AEB – Unidade de Charqueadas pela melhoria da qualidade dos seus processos. Além disso, o uso econômico de materiais e os ciclos de tratamentos térmicos utilizados foram identificados como chaves para o sucesso de um processamento rentável, competitivo e de qualidade.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Processo de Laminação

O processo de laminação consiste na transformação por conformação mecânica de aços em chapas, barras e fios-máquina. É realizado pela aplicação de compressão direta sobre o aço, com a aplicação de uma força superficial, resultando no conseqüente alongamento na direção perpendicular ao sentido da força (Silva et al., 1988).

Para a realização da laminação é necessário o pré-aquecimento do tarugo a ser conformado. Este pré-aquecimento é feito em fornos e tem por finalidade diminuir a energia necessária para a sua deformação com o conseqüente aumento da ductilidade. Após sair do forno de pré-aquecimento, o tarugo passa por um descarepador primário e em seguida pelas cadeiras de laminação iniciais, resultando em uma pequena diminuição de bitola do tarugo. Novamente, passa por um descarepador secundário, e a partir deste ponto ocorre a diminuição contínua de seu diâmetro através da passagem pelos rolos laminadores. Ao longo do trem de laminação, os óxidos continuam sendo formados sobre o aço, porém, em função das sucessivas deformações a que o fio-máquina é submetido, estes são continuamente destacados do aço (Hernandez Jr., 2003).

Com a obtenção da dimensão final no bloco laminador, o fio-máquina é então resfriado em duas etapas: o resfriamento primário e o resfriamento secundário. O resfriamento primário ocorre após a saída do último rolo laminador, com o fio-máquina passando através de duas caixas de resfriamento munidas com injetores de água (Baud et al., 1979). Através da variação da pressão e vazão de água nestas caixas é possível controlar a temperatura final de laminação.

Laminado na bitola final e tendo passado pelo resfriador primário, o fio-máquina é bobinado em espiras. Durante a passagem do fio-máquina pelo bobinador inicia-se a formação da carepa de laminação (Hernandez Jr., 2003).

As espiras formadas são dispostas sobre o leito de resfriamento no chamado resfriamento secundário. O resfriamento nesta região é variável, sendo possível realizá-lo desde altas taxas de extração de calor, com a utilização de ventiladores, até

taxas muito pequenas com a baixa velocidade do transportador e também com o abafamento das espiras sobre o mesmo, sem o uso de ventiladores e com a utilização de tampas sobre o leito (Baud et al., 1979).

### 2.1.1 Formação da Carepa na Laminação

Nos aços conformados a quente, como na laminação de fio-máquina, ocorre a formação da chamada carepa de laminação. Esta carepa é formada a partir da oxidação dos elementos presentes no aço: ferro, silício, manganês, etc., gerando camadas de óxidos sobre a sua superfície (Hernandez Jr., 2003).

Os óxidos formados na laminação a quente de aços são principalmente a wustita ( $\text{FeO}$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), que se formam segundo esta ordem, do substrato para a parte exterior. Na **Fig. 2.1** é representada esquematicamente a carepa de laminação formada sobre o aço carbono.

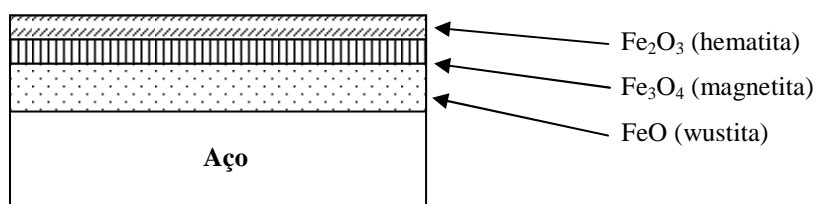


Figura 2.1 Representação dos óxidos formados durante a laminação.

No intervalo de 700-1250°C, as espessuras relativas das camadas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , e  $\text{FeO}$  em relação à espessura total da película formada, mantêm-se praticamente invariáveis e iguais respectivamente a 1%, 4% e 95% (Paidassi, 1957).

A espessura está ligada diretamente à temperatura e ao tempo de permanência do aço nesta temperatura. O resfriamento após o final do processo de laminação deve ser tão rápido quanto possível, uma vez que a espessura de carepa aumenta com maiores temperaturas de bobinamento e menores taxas de resfriamento (Tominaga et al., 1982).

A adesão da carepa ao aço é influenciada pela rugosidade da interface carepa-aço, quantidade de elementos de liga do aço, temperatura de formação da carepa, por tensões induzidas na carepa durante a formação, pelo crescimento, transformação e

resfriamento do aço e, finalmente, pela plasticidade do metal e do óxido (Hernandez Jr., 2003).

Aços baixa liga quando aquecidos em presença de oxigênio na faixa de temperaturas entre 600-800°C, mostram uma diminuição na velocidade de oxidação (Regad et al., 1994), quando comparados ao aço carbono.

## 2.2 Recozimento

É o tratamento térmico realizado com o fim de alcançar um ou vários dos seguintes objetivos: remover tensões devido aos tratamentos mecânicos a frio ou a quente, diminuir a dureza para melhorar a usinabilidade do aço, alterar as propriedades mecânicas como resistência, ductilidade etc., modificar as características elétricas e magnéticas, ajustar o tamanho de grão, regularizar a textura bruta de fusão, remover gases, produzir uma microestrutura definida, eliminar enfim os efeitos de quaisquer tratamentos térmicos ou mecânicos a que o aço tiver sido anteriormente submetido (Chiaverini, 2002).

### 2.2.1 Recozimento Subcrítico

Este tratamento térmico não envolve a formação da austenita, pois é realizado em uma temperatura menor do que a do eutetóide (linha  $A_1$  no diagrama Fe-C). A condição prévia do aço é modificada pelos processos termicamente ativados, tais como recuperação, recristalização, crescimento de grão e coalescimento de carbonetos. Portanto, a condição inicial do aço é um fator importante.

O encruamento tem grande influência, no sentido de aumentar a difusão do carbono no coalescimento. A esferoidização um aço com estrutura de laminado a quente é bastante difícil neste ciclo, sendo este então recomendado para aços encruados (Cunha et al., 1994).

### 2.2.2 Recozimento Intercrítico

A austenita começa a se formar quando a temperatura do aço excede  $A_1$  e a solubilidade do carbono aumenta bruscamente a partir desta temperatura.

Em aços hipoeutetóides, as fases em equilíbrio na faixa intercrítica (campo bifásico) consistem de ferrita e austenita. No entanto, as frações de equilíbrio de austenita e ferrita não são obtidas instantaneamente. Para aços eutetóides, dependendo do tempo, podem ocorrer carbonetos não dissolvidos, especialmente se o tempo de austenitização é curto ou a temperatura é próxima da do euteóide ( $A_1$ ), formando uma austenita não homogênea. Já em aços hipereutetóides, carbonetos e austenita coexistem na faixa intercrítica e a homogeneidade da austenita depende do tempo e temperatura.

As estruturas mais homogêneas formadas em temperaturas de austenitização mais altas e em tempos maiores tendem a promover estruturas de carbonetos lamelares no resfriamento, enquanto que maiores tempos e temperaturas de austenitização na faixa intercrítica promovem uma austenitização menos homogênea, da qual são formados os carbonetos esferoidais.

Durante o resfriamento, as partículas não dissolvidas de cementita atuam como núcleos, sobre os quais se acumula a cementita precipitada na transformação, formando os esferóides (Cunha et al., 1994).

### 2.2.3 Recozimento Pendular

Consiste em oscilar a temperatura várias vezes em torno de  $A_1$ , com posterior resfriamento lento até cerca de  $620^\circ\text{C}$ . A cada vez que se sobe a temperatura acima de  $A_1$ , os carbonetos mais finos dissolvem e quando se abaixa a temperatura, a precipitação é feita sobre a cementita que não dissolveu. As temperaturas de pendulação mais indicadas são de 20 a  $30^\circ\text{C}$  acima e abaixo de  $A_1$  para aços de baixo e médio carbono, ou um pouco mais próximas de  $A_1$  em aços alto carbono. Este ciclo pode ser feito também com pequenas permanências nas duas temperaturas de pendulação (Cunha et al., 1994).

#### 2.2.4 Recozimento Supercrítico ou Pleno

O aço hipoeutetóide deve ser aquecido acima de  $A_3$  para atingir a austenitização completa. Em aços hipoeutetóides, o recozimento supercrítico acontece na região austenítica acima de  $A_3$ . Entretanto, nos aços hipereutetóides o recozimento acontece acima da temperatura  $A_1$ .

Em geral, é adequado o uso de temperatura de recozimento em torno de  $50^\circ\text{C}$  acima de  $A_3$  para aços hipoeutetóides e  $50^\circ\text{C}$  acima de  $A_1$  para aços hipereutetóides (Cunha et al., 1994).

#### 2.2.5 Esferoidização

A esferoidização da cementita corresponde essencialmente a uma estabilização da estrutura, que ocorre quando o material exaure as possibilidades de ajuste constitucional motivado pela energia química de volume ( $\Delta G_{\text{vol}}$ ) e passa a uma etapa de ajuste morfológico sob ação da energia superficial específica (tensão superficial,  $\gamma_{\text{Fe|Fe}_3\text{C}}$ ). Neste sentido, a esferoidização representa uma evolução natural da estrutura perlítica pela diminuição de sua energia livre total, ou seja, dá continuidade ao processo microestrutural de nucleação e crescimento responsável pela estrutura perlítica, também chamado de coalescimento (Cunha et al., 1994).

A força motriz para a esferoidização é a diminuição da energia superficial (ou interfacial) entre carbonetos lamelares do constituinte perlita e a matriz ferrítica, ou mesmo da matriz austenítica, quando o processo ocorre em temperaturas mais altas do que a do eutetoide:

$$E_s = \gamma_{\text{Fe|Fe}_3\text{C}} / \lambda,$$

onde  $E_s$  é a energia interfacial por unidade de volume de euteóide,  $\gamma_{\text{Fe-Fe}_3\text{C}}$  é a tensão superficial entre matriz e carboneto e  $\lambda$ , a espessura média de lamelas. O processo evolui para o coalescimento de carbonetos, após ou simultaneamente à esferoidização dos mesmos (Porter et al., 1991).

Quanto mais finos (menor  $\lambda$ ) e distribuídos estiverem os carbonetos, maior será a taxa com a qual a austenita formada acima de  $A_1$  irá se aproximar da completa homogeneidade. A microestrutura inicial, portanto, pode afetar a resposta ao recozimento.

A esferoidização da cementita se dá em duas etapas bem delineadas: a primeira que pode ser denominada esferoidização propriamente dita, onde as lamelas são transformadas em partículas elípticas, mais ou menos alongadas, para se tornarem grosseiramente esféricas e que corresponde a um aumento do número de componentes isolados de cementita; a segunda que pode ser denominada coalescimento, onde ocorre o crescimento de partículas em função do tempo e temperatura com conseqüente diminuição do número de partículas esferoidizadas e aumento da distância entre elas.

O tempo de aquecimento até a temperatura de austenitização não tem influência sensível sobre a estrutura final, mas se o resfriamento a partir da temperatura de austenitização for muito rápido, pode resultar numa estrutura insatisfatória, isto é, parcialmente esferoidizada. Quando a transformação da austenita em ferrita e carbonetos esféricos se completar, não importa a velocidade de resfriamento até a temperatura ambiente (Cunha et al., 1994).

#### 2.2.5.1 Efeitos da microestrutura Inicial

Quanto mais finos e distribuídos estiverem os carbonetos, maior será a taxa com a qual a austenita formada acima de  $A_1$  irá se aproximar da completa homogeneidade. A microestrutura inicial, portanto, pode afetar a resposta ao recozimento.

Quando se deseja carbonetos esferoidizados na microestrutura recozida, às vezes é recomendado um pré-aquecimento a temperaturas logo abaixo de  $A_1$  para aglomerar os carbonetos da microestrutura inicial, com a finalidade de aumentar a sua resistência a dissolução na austenita no aquecimento subsequente.

A presença de carbonetos não dissolvidos ou concentrações gradientes na austenita promove a formação de uma estrutura esferoidal, ao invés da estrutura lamelar, quando a austenita for transformada.

O pré-aquecimento para acentuar a esferoidização é aplicado principalmente aos aços hipoeutetóides, mas também é usual para alguns aços hiper de baixa liga (Cunha et al., 1994).

## 2.3 Estudo Termodinâmico

### 2.3.1 Termodinâmica da Oxidação

O oxigênio é o elemento mais abundante na superfície da Terra; como elemento livre ele constitui cerca de 23% da atmosfera, em massa, e 46% da litosfera, e mais do que 85% da hidrosfera (Peixoto, 1998).

Oxigênio é um elemento essencial para a vida e tem uma variedade de aplicações industriais. Nas indústrias química, petroquímica e farmacêutica, para fabricação de compostos diversos. Em medicina, no tratamento de insuficiência respiratória e outros. Na produção de metais, processos de solda e corte. Na atividade espacial, como oxidante para foguetes. Na produção de papel e polpa, fabricação de componentes eletrônicos, tratamento de água, etc (De Boni, 2009).

O oxigênio reage com a maioria dos metais para formar óxidos. Além disso, o oxigênio reage com o carbono dissolvido no aço reduzindo assim a quantidade de carbono superficial (descarbonetação) (ASM, 1981).

Se considerarmos um metal, sólido ou líquido, em contato com o oxigênio a 1 atm de pressão, mantendo a temperatura constante, ao fim de certo tempo o sistema entrará em equilíbrio devido a reação do metal com o oxigênio, até que este último esteja numa pressão tão baixa que o metal não tenha mais “forças” para manter a reação. Portanto, haverá para cada temperatura uma pressão de oxigênio em equilíbrio com os metais (Lúcio, 1981).

Os estados padrões escolhidos para a determinação da energia livre padrão de uma reação,  $\Delta G^\circ$  são: para gases, o gás ideal a 1 atm de pressão, o sólido (na sua forma estável) ou o líquido puro naquela temperatura e 1 atm de pressão. (Lúcio, 1981). Se não existir outra fase gasosa além do oxigênio, para metais puros (atividade unitária) a constante de equilíbrio de uma reação com 1 mol de  $O_2$  será:

$$K=1/p_{O_2}$$

E, portanto:

$$\Delta G^\circ=RT\ln p_{O_2}$$



Do ponto de vista termodinâmico, o óxido será formado somente se a pressão de oxigênio for maior do que a pressão de dissociação do óxido em equilíbrio com o metal em uma determinada temperatura (Gaskell, 1973).

No Diagrama de Ellingham são expressas as energias livres de formação padrão de óxidos em função da temperatura, que permitem a determinação das pressões parciais de oxigênio em equilíbrio. Juntamente com este diagrama foram adicionados nomogramas que permitem as determinações das correspondentes pressões  $O_2$  e proporções de  $CO/CO_2$  e  $H_2$  e  $H_2O$  (NG, 2009). Na **Fig. 2.2** é apresentado o Diagrama de Ellingham para óxidos.

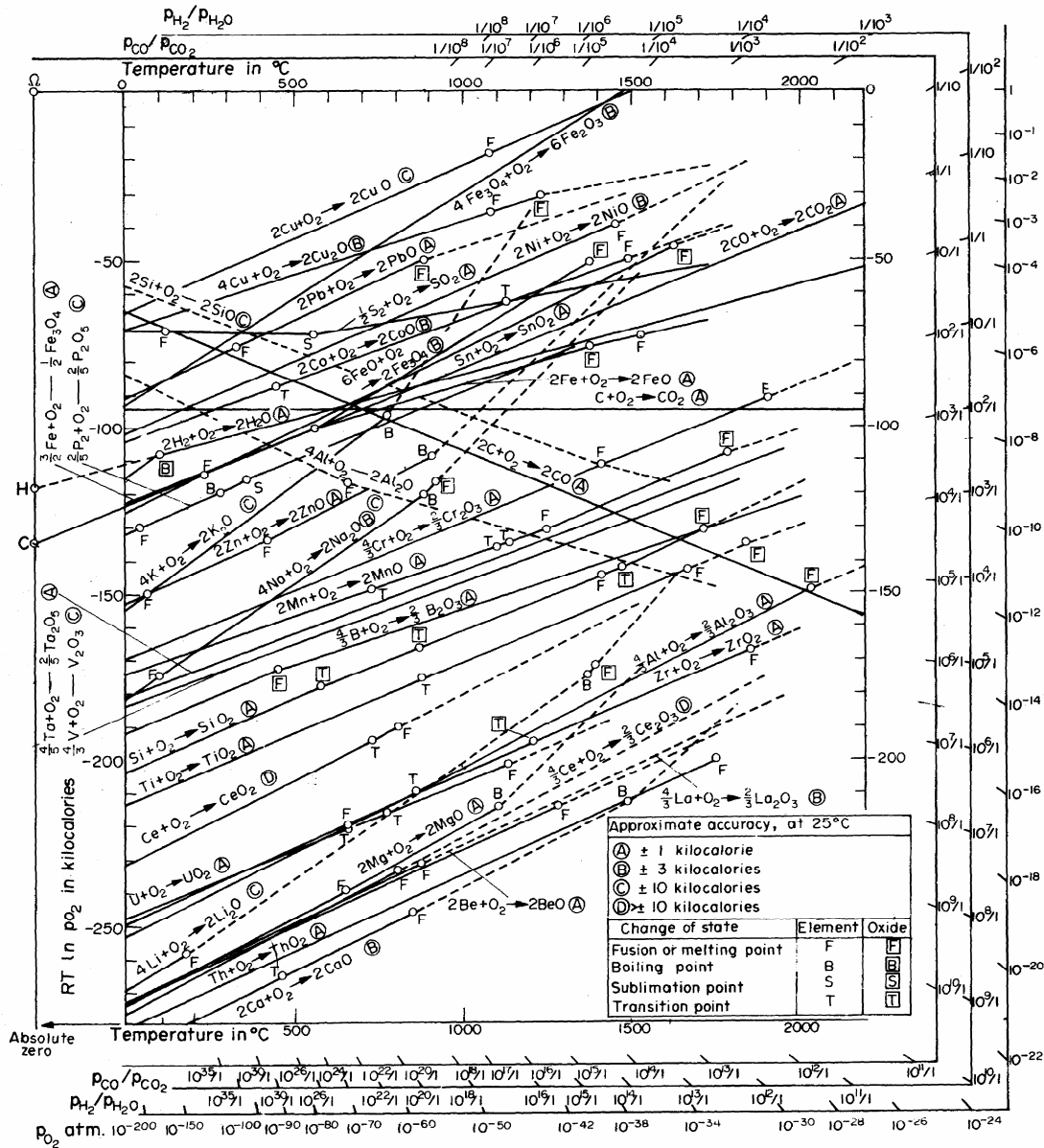


Figura 2.2 Diagrama de Ellingham. (Coudurier et al., 1978).

### 2.3.2 Sistema Ferro - Oxigênio

O oxigênio é praticamente insolúvel em todas as formas cristalinas do ferro sólido, enquanto que no ferro líquido, o oxigênio pode ser dissolvido até a saturação. O ferro forma com o oxigênio três óxidos diferentes:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – hematita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – magnetita, e  $\text{FeO}$  – wustita. (Lúcio, 1981)

A Fig. 2.3 mostra a relação das fases estáveis do sistema Fe-O em função da temperatura e pressão de oxigênio:

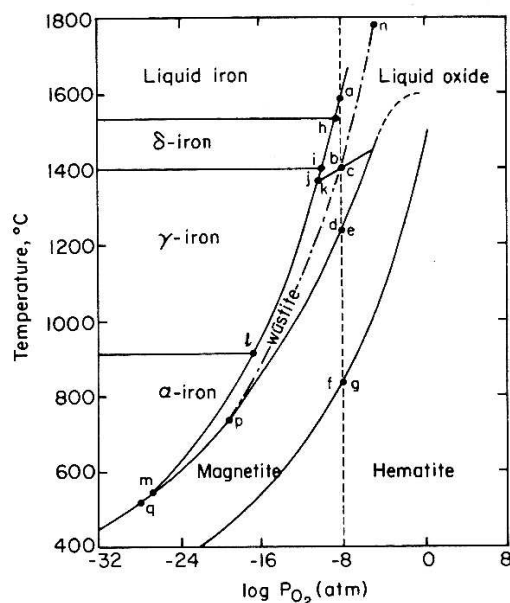


Figura 2.3 Diagrama Fe-O. (Rao, 1985).

Para melhor entender a **Fig. 2.3** foi selecionada a pressão de  $10^{-8}$  atm para descrever o comportamento da interação Fe-O. Antes do ponto a em  $1626^{\circ}\text{C}$  o Fe líquido contendo oxigênio dissolvido e óxido líquido, coexistem em equilíbrio com uma fase de gás com  $P_{\text{O}_2} = 10^{-8}$  atm. Entre  $1626-1395^{\circ}\text{C}$  (entre a e b) o sistema é composto por uma única fase de óxido líquido em equilíbrio com a fase de gás. Quando a temperatura de  $1395^{\circ}\text{C}$  é atingida (ponto c), wustita sólida é precipitada, entretanto nesta temperatura o sistema consiste de oxido liquido e wustita sólida coexistindo em equilíbrio com a fase de gás. Na mesma temperatura, quando se atinge o ponto c, todo o óxido liquido será transformado em wustita sólida. Na temperatura entre  $1395 - 1280^{\circ}\text{C}$  (entre os pontos c-d), a wustita estará em equilíbrio com a fase gás; a composição da wustita muda, ficando cada vez mais rica em oxigênio. Em  $1280^{\circ}\text{C}$  (ponto d), aparecerá a magnetita, as duas fases coexistirão em equilíbrio com o gás. Abaixo do ponto e, a wustita desaparece completamente. Na faixa de temperatura entre  $1280-840^{\circ}\text{C}$  (ponto e ao f), a magnetita será a única fase existente com a fase gás contendo oxigênio a  $10^{-8}$  atm. Em  $840^{\circ}\text{C}$  (ponto f), a hematita aparecerá em equilíbrio com a magnetita e a fase gás. Abaixo do ponto g, o sistema consistirá de hematita com a fase gás de oxigênio a  $10^{-8}$  atm.

A curva indicada por a-m corresponde ao limite entre o ferro metálico e o óxido de menor estabilidade. Em 1524°C (ponto h) três fases coexistem em equilíbrio com o gás oxigênio em pressões variáveis. O Fe- $\delta$ , uma solução diluída de Fe-O e óxido líquido. Entre as temperaturas de 1524-1392°C (curva h-i), Fe- $\delta$  e óxido líquido estão em equilíbrio com o gás oxigênio. Entre 1392 e 1371°C (curva i-j) o Fe- $\gamma$  e óxido líquido estarão em equilíbrio com a fase de gás oxigênio. Entre 1371 e 911°C (curva k-l) o sistema consistirá em Fe-  $\gamma$ , wustita e oxigênio em equilíbrio. Entre 911-560°C (curva l-m), a wustita estará em equilíbrio com o Fe- $\alpha$  e a fase gás. Abaixo de 560°C (ponto m), a magnetita coexistirá com o Fe- $\alpha$  e o gás oxigênio. A pressão de oxigênio de equilíbrio da fase gás diminui acentuadamente na medida em que se percorre a curva a-h-i-j-k-l. (Rao, 1985)

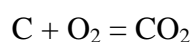
A cinética de oxidação é reduzida com a adição de elementos de liga, também com o enriquecimento destes elementos na interface metal/carepa. Sob condições isotérmicas o ferro puro em contato com Si, Cr e Al dissolvidos em oxigênio na interface metal/carepa formam espinélios que atuam como barreiras na difusão do ferro durante a oxidação. (Genève et. al., 2006)

### 2.3.3 Sistema Carbono – Oxigênio

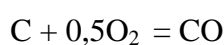
A reação do carbono com o oxigênio é de grande importância em diversos processos metalúrgicos. Os produtos de carbono de oxidação gasosa são capazes de favorecer uma reação maior com a liberação ou absorção de oxigênio e de mostrar diversas propriedades de redução e oxidação, dependendo da composição.

As interações entre carbono e oxigênio podem ser representadas por diferentes reações abaixo apresentadas:

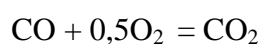
(1) Reação de combustão completa



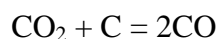
(2) Reação de combustão incompleta



(3) Reação pós-combustão de monóxido de carbono



#### (4) Reação de oxidação do carbono por dióxido de carbono



A condição para as reações de completa combustão (1) e a de pós-combustão de CO (3) é a presença de condições oxidantes, juntamente é necessário uma quantidade significativa de oxigênio livre. Ao contrário, as reações de combustão incompleta (2) e a de oxidação do carbono por dióxido de carbono (4, também conhecida por Reação de Boudouard) se desenvolvem em condições menos oxidantes, onde há um excesso de carbono (Filippov, 1975).

A curva de Boudouard mostra que não é possível o equilíbrio entre C e qualquer mistura gasosa que contenha oxigênio. O equilíbrio somente poderá existir entre C e misturas de CO e CO<sub>2</sub> em proporções que dependem da temperatura. A Fig. 2.4 mostra a composição da mistura CO-CO<sub>2</sub> em equilíbrio com o carbono em função da temperatura (Lúcio, 1981).

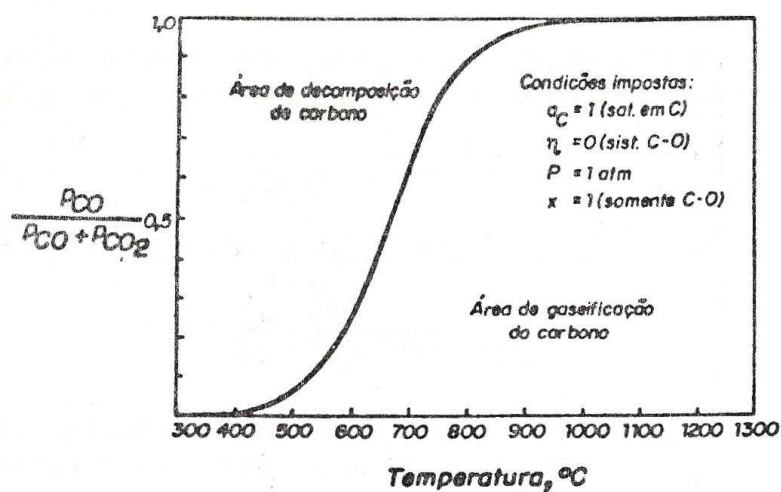
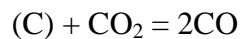


Figura 2.4 Diagrama CO- CO<sub>2</sub>. (Lúcio, 1981).

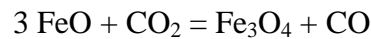
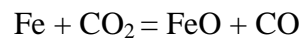
Do ponto de vista termodinâmico a reação de Boudouard pode ser vista como uma manipulação das reações (1) e (2). A reação de Boudouard é muito útil na determinação das condições de equilíbrio entre a atmosfera e o carbono sólido. A partir dela, os temas oxidação e redução passam a ser uma questão apenas das pressões de CO e CO<sub>2</sub>. O oxigênio gasoso embora aparentemente não faça mais parte do equilíbrio, continua presente no sistema.

### 2.3.4 Sistema Ferro - Carbono – Oxigênio

Monóxido e dióxido de carbono são gases muito importantes na atmosfera utilizada para processamento dos aços. Em temperaturas de austenitização, dióxido de carbono reage com o carbono da superfície dos aços para produzir monóxido de carbono:



Onde (C) representa o carbono dissolvido na austenita. Esta reação continua até que não haja mais dióxido de carbono disponível ou até que a superfície do aço esteja completamente sem carbono – neste ponto, se existir um fornecimento contínuo de dióxido de carbono, ferro e óxido de ferro irão oxidar segundo as seguintes reações:



Wustita (FeO) é o óxido estável formado acima de 555°C, enquanto a magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) é formada abaixo de 555°C, como mostra a **Fig. 2.5** (ASM, 1981).

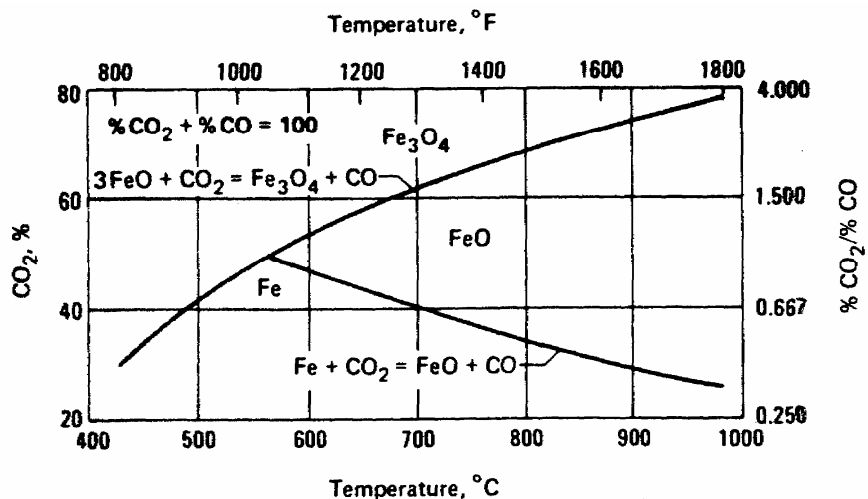


Figura 2.5 Curvas de equilíbrio para a formação dos óxidos FeO e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> quando o ferro é aquecido em atmosferas de CO – CO<sub>2</sub> (ASM, 1981).

Conforme pode ser visto na **Fig. 2.5**, diferentes proporções de CO e CO<sub>2</sub> em função da temperatura podem reduzir ou oxidar o ferro ou seus distintos óxidos e o que antes era determinado como uma função da temperatura e pressão parcial de O<sub>2</sub> agora será controlado pela relação CO e CO<sub>2</sub>.

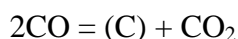
O diagrama de equilíbrio C-O-Fe mostrado na **Fig. 2.6**, indica a pressão parcial de CO como uma função da temperatura pela pressão total de uma atmosfera de CO + CO<sub>2</sub> na presença de carbono, pode-se visualizar a Curva de Boudouard. Se a mistura estiver abaixo da curva, onde se tem um excesso de CO<sub>2</sub>, a reação reagirá de forma a consumir C e CO<sub>2</sub> e formar CO. Se o contrário acontecer, a mistura estiver acima da curva, teremos a deposição de carbono até que o equilíbrio seja atingido. (Coudurier et al., 1978)

Como dito, abaixo da curva de Boudouard a reação será da seguinte forma:



O carbono da austenita reagirá com a atmosfera rica em CO<sub>2</sub> e formará uma solução homogênea e estável de CO, reduzindo o carbono dissolvido na austenita a medida que aumenta a temperatura.

Acima da curva de Boudouard, a reação será da seguinte forma:



A mistura gasosa será instável, com a tendência de precipitar carbono. Estas misturas instáveis poderão existir em certas condições por tempo indeterminado, pois em temperaturas baixas a cinética da reação é muito desfavorável. Diz-se então que as misturas são meta-estáveis (Lúcio, 1981).

Elementos de liga formadores de carbonetos com maior energia de ligação com o carbono do que o ferro tais como Cr, Nb, W, Mo, Ti, V, etc. retardam a decarbonetação do aço, pois diminuem a concentração de carbono intersticial na matriz (Porter et al., 1991).

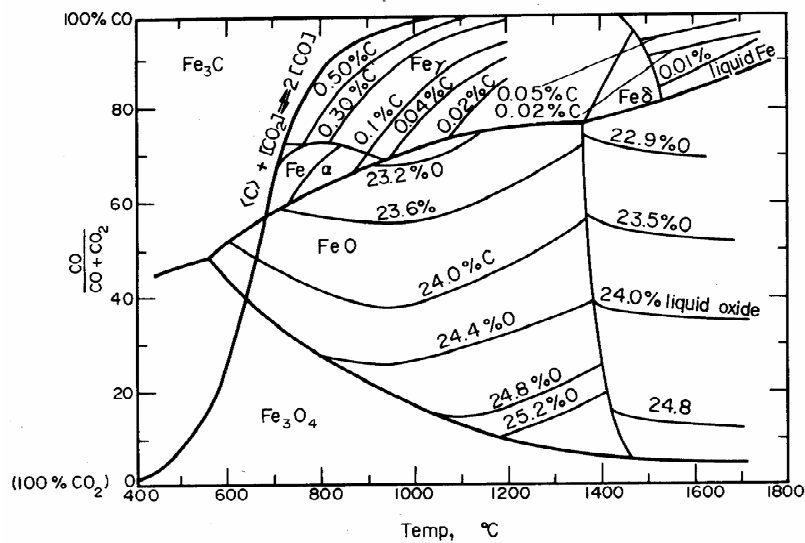
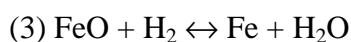
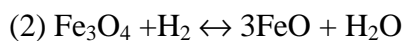
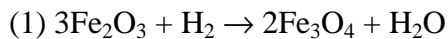


Figura 2.6 Curvas de equilíbrio C-O-Fe. (Coudurier et al., 1978)

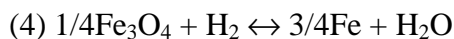
### 2.3.5 Sistema Fe – O – H

A redução de óxidos de ferro por hidrogênio também segue uma seqüência de reações com transformações termodinâmicas. Em temperatura acima de 570°C ocorrem reações de redução em série:



A primeira reação é irreversível, procedendo somente na direção de redução do óxido.

Em temperaturas abaixo de 570°C, toma lugar das reações (2) e (3),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita) reduz-se diretamente para ferro:

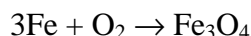
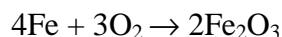
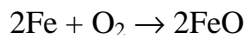


O oxigênio liberado pela dissociação do vapor d'água não pode exceder o potencial do oxigênio de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , que é um pré-requisito para a formação posterior. Nestas condições, o estado de equilíbrio é atingido pela redução do óxido (Fillipov, 1975).

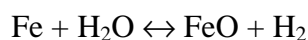


### 2.3.6 Reações do Gás d'Água

As reações listadas abaixo, onde o aço ou o ferro são oxidados em elevadas temperaturas são irreversíveis e não podem ser controladas:

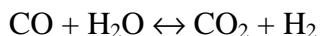


Outras reações de oxidação gás-metal são reversíveis e podem ser controladas, além de poderem ser empregadas vantajosamente. São elas:



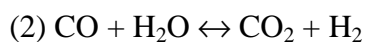
Vapor d'água e dióxido de carbono são gases oxidantes, e hidrogênio e monóxido de carbono são gases redutores. As quantidades de gases redutores ou gases oxidantes podem ser grandes o suficiente para que uma anule o efeito da outra. Através de um controle apropriado destas reações, pode ser produzido um efeito neutro, oxidante ou redutor.

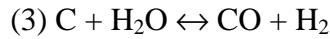
Estas reações podem ser controladas através da reação do gás d'água:



Os gases presentes na reação do gás d'água reagem com a superfície do aço para causar oxidação ou redução, dependendo da condição de equilíbrio correspondente, temperatura e composição do sistema.

A 830°C, o potencial oxidante do dióxido de carbono e do vapor d'água são iguais, e o potencial redutor do monóxido de carbono e do hidrogênio também são iguais. Nesta temperatura a constante de equilíbrio da reação do gás de água tem um valor unitário. Acima de 830°C o dióxido de carbono é um agente oxidante mais forte que o vapor d'água, e o hidrogênio é um agente redutor mais forte que o monóxido de carbono. Abaixo de 830°C o inverso é verdadeiro (ASM, 1981). Abaixo seguem as reações:





Suas constantes de equilíbrio são respectivamente:

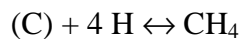
$$K_1 = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]^2}$$

$$K_2 = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}$$

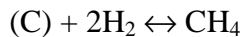
$$K_3 = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2]}$$

### 2.3.7 Hidrogênio

O hidrogênio reduz o óxido de ferro para ferro. Sob certas condições, hidrogênio pode agir como agente descarbonetante do aço. O efeito descarbonetante do hidrogênio no aço depende da temperatura do forno e quantidade de carbono do aço. O efeito descarbonetante do hidrogênio em 705°C ou abaixo é desprezível, mas aumenta significativamente acima desta temperatura. Vapor d'água aumenta o efeito descarbonetante, porque esta se dissocia e passa a ser uma fonte de hidrogênio e oxigênio. O hidrogênio reage com o carbono do aço para formar o metano:

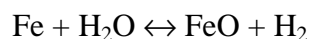


Mesmo uma atmosfera de hidrogênio com ponto de orvalho baixo possui algum efeito descarbonetante, particularmente em aços alto carbono devido à habilidade do gás em reagir com o carbono:

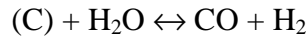


Obviamente, o potencial descarbonetante do hidrogênio em ambas as condições é marcadamente influenciada pela quantidade de carbono do aço e é esperado que aumente diretamente com o aumento da quantidade de carbono.

Vapor d'água é oxidante para o ferro:



E combina com o carbono do aço para formar monóxido de carbono e hidrogênio:



É reativo com a superfície do aço em temperaturas baixas e com pressões parciais baixas. É a principal causa do azulamento durante o ciclo de resfriamento (ASM, 1981).

### 2.3.8 Sistema Fe-C

A **Fig. 2.5** mostra o diagrama da liga binária Fe-C, indicando as atividades de carbono para diversas condições e teores iniciais.

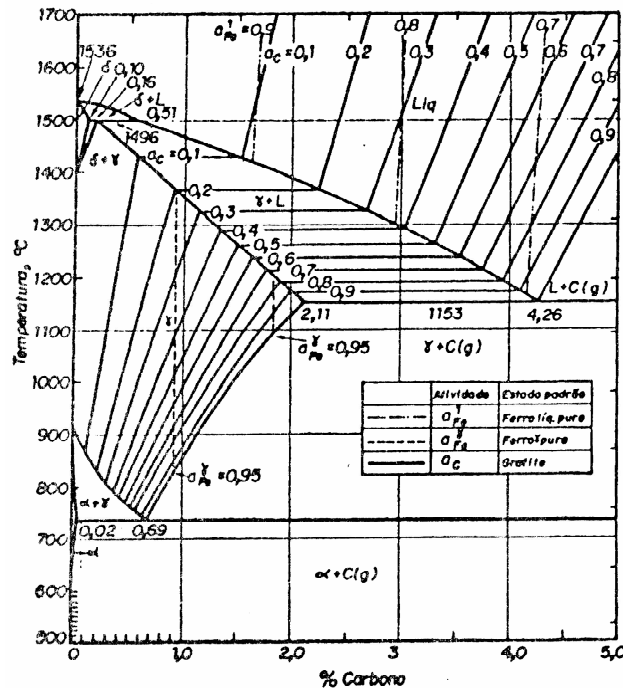


Figura 2.7 Diagrama de Equilíbrio Fe-C. (Lúcio, 1981)

### 2.4 Atmosfera em forno de tratamentos térmicos

O controle da atmosfera dos fornos é de extrema importância para se conseguir um tratamento térmico bem sucedido com uma boa precisão na obtenção das especificações metalúrgicas requeridas. A prevenção da oxidação da superfície quando os metais são expostos a temperaturas elevadas é uma das atribuições da atmosfera do forno (ASM, 1981).

#### 2.4.1 Ar

Ar é um gás importante na atmosfera dos fornos porque está presente em fornos que não utilizam atmosferas protetoras e porque é constituinte majoritário em muitas atmosferas preparadas. O ar é constituído quimicamente de 79% de nitrogênio e 21% de oxigênio, com traços de dióxido de carbono. Entretanto, sabe-se que o ar se comporta como uma atmosfera de oxigênio, pois este é o constituinte mais reativo do ar (ASM, 1981).

#### 2.4.2 Nitrogênio

Nitrogênio molecular é passivo para a ferrita e inteiramente satisfatório para o uso como atmosfera no recozimento de aços baixo carbono; entretanto, deve estar completamente seco para ser utilizado como atmosfera protetiva para aços alto carbono, porque mesmo pequenas quantidades de vapor d'água no nitrogênio podem provocar descarbonetação.

As atmosferas de fornos industriais em base de nitrogênio comercial são tecnicamente aceitas para a maioria dos processamentos metálicos. A troca de muitas operações de tratamento térmico para atmosferas em base de nitrogênio comercial acelerou no fim da década de 70 devido às mudanças ocorridas nos valores dos combustíveis hidrocarbonetos.

Os sistemas de atmosferas de nitrogênio comercial empregados na indústria de tratamento térmico utilizam gases e equipamentos que são comuns entre a maioria das aplicações. Em muitas ocasiões o componente majoritário da atmosfera é o nitrogênio gasoso industrial, que é fornecido para o forno através de um sistema que consiste de um tanque de armazenamento, de um vaporizador e de uma estação de controle de pressão e vazão. O nitrogênio serve como um gás puro, seco e inerte que promove uma purga eficiente no interior do forno de tratamento térmico. O fluxo de nitrogênio pode ser enriquecido com um componente reativo, sendo que a composição resultante e a vazão são determinadas pelo design do forno, temperatura e material que sofrerá o tratamento térmico. A classificação dos sistemas de atmosferas de nitrogênio

comercial é feita de acordo com as três maiores categorias de função da atmosfera – proteção, reatividade e controle de carbono (ASM, 1981).

#### 2.4.3 Hidrocarbonetos

Os gases hidrocarbonetos mais encontrados em atmosferas de fornos são metano ( $\text{CH}_4$ ), etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) e butano ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ). Estes gases conferem uma tendência cementante para a atmosfera do forno. A atividade química em reagir com a superfície quente do aço depende da decomposição térmica de cada um e da tendência de formar carbono na superfície do aço, além da temperatura do forno e da carga utilizada. A decomposição térmica resulta na formação de fuligem em quantidades proporcionais ao número de átomos de carbono nos hidrocarbonetos; portanto, propano e butano são mais suscetíveis a formação de fuligem na câmara dos fornos do que etano e metano (ASM, 1981).

#### 2.4.4 Atmosferas Protetoras

Os sistemas de atmosferas requeridos para proteção da superfície do aço devem prevenir a oxidação ou descarbonetação da superfície metálica durante o tratamento térmico. Essas reações ocorrem se houver a presença de oxigênio residual ou vapor d'água dentro do forno como resultado de uma infiltração de ar ou purga inadequada (ASM, 1981).

#### 2.4.5 Atmosferas Reativas

Estes sistemas de atmosferas requerem uma concentração de gases reativos maior que 5% para reduzir óxidos metálicos ou para transferir pequenas quantidades de carbono para materiais ferrosos. Os componentes reativos são geralmente hidrogênio e monóxido de carbono. As concentrações dependem da quantidade de óxido a ser removida e do nível de produtos de reação, vapor d'água e dióxido de

carbono que são formados na atmosfera do forno. Aplicações típicas são em sinterização e redução de pós-metálicos (ASM, 1981).

#### 2.4.6 Atmosferas com Carbono Controlado

A principal função deste sistema de atmosfera é de reagir com o aço de uma maneira controlada para que quantidades significantes de carbono possam ser adicionadas ou removidas da superfície do aço. Estas atmosferas são caracterizadas pelas altas concentrações de gases reativos no nitrogênio e pelo requerimento que a taxa e a quantidade de carbono transferida deve ser controlada pela composição da atmosfera. Podem ser citados componentes típicos da atmosfera como 10 a 50% H<sub>2</sub>, 5 a 20% CO e traços de CO<sub>2</sub> e vapor d'água. As aplicações mais comuns de atmosferas de carbono controlado incluem cementação, têmpera neutra, sinterização de pós-metálicos e recuperação de carbono em materiais trabalhados à quente ou forjados (ASM, 1981).

#### 2.4.7 Reações Gasosas nas Atmosferas de Fornos

Gases combustíveis presentes em fornos de queima direta são os gases criados na combustão de hidrocarbonetos. A composição destes gases dentro do forno é uma mistura de alguns ou todos os elementos: dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e vapor d'água.

Quando os queimadores são ajustados para operar com um excesso de ar, os produtos de combustão incompleta como monóxido de carbono e hidrogênio são minimizados, mas existem quantidades residuais de oxigênio. Inversamente, em queimadores operando com uma deficiência de ar de combustão, consomem todo o oxigênio disponível antes da combustão completa do combustível. Nesse caso, oxigênio residual é minimizado e produz-se monóxido de carbono e hidrogênio em maior quantidade. Sob todas as condições, quantidades substanciais de vapor d'água são produzidas pela combustão.

Outros fatores que podem afetar os gases constituintes da atmosfera do forno são a eficiência do queimador, a selagem do forno e o tamanho da porta de abertura.

As aberturas influenciam em uma possível infiltração de ar aumentando o teor de oxigênio dentro do forno. Fornos equipados com múltiplos queimadores podem operar com taxas ar-combustível variadas, produzindo uma atmosfera de composição imprevisível.

Quando se tem oxigênio em excesso, na atmosfera do forno, além de vapor d'água e dióxido de carbono, o potencial de oxidação promove uma formação de carepa no aço. Operação de queimadores com deficiência de ar de combustão produz muito menos oxigênio e grandes quantidades de monóxido de carbono e hidrogênio, que são redutores e podem causar a descarbonetação da superfície do aço. O óxido formado pelo dióxido de carbono e pelo vapor d'água é aderente e não é removido com facilidade. A quantidade de carepa formada é função da temperatura do forno e do tempo que o material é mantido em temperatura (ASM, 1981).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento experimental foi realizado na célula de Tratamentos Térmicos, setor de Transformação Mecânica da Gerdau Aços Especiais Brasil, unidade de Charqueadas – RS.

#### 3.1 Materiais

No desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas bobinas de fios-máquina oriundas do processo de laminação a quente. Estas bobinas foram submetidas ao tratamento térmico de esferoidização em forno industrial de campânula. Três diferentes tipos de aços foram utilizados no estudo para avaliação da formação de CO (principal produto da descarbonetação) durante o ciclo de tratamento. A **Tab. 3.1** apresenta os aços e suas composições químicas:

*Tabela 3.1: Composição química dos aços estudados.*

<b>Aço</b>	<b>%C</b>	<b>%Si</b>	<b>%Mn</b>	<b>%P</b>	<b>%S</b>	<b>%Cr</b>	<b>%B</b>
<b>SAE 52100</b>	1,01	0,2	0,29	0,014	0,01	1,39	-
<b>SAE 10B22</b>	0,18	0,13	0,77	0,014	0,007	0,15	0,003
<b>SAE 10B30</b>	0,31	0,28	0,85	0,021	0,007	0,37	0,0027

#### 3.2 Equipamentos

##### 3.2.1 Fornos de Esferoidização

Para os tratamentos de recozimento e esferoidização de fio-máquina são utilizados quatro bases de fornos do tipo campânula de alta convecção com atmosfera inerte de N<sub>2</sub>. Sistema de aquecimento por resistência elétrica e transferência de calor por convecção. Na **Fig. 3.1** pode-se observar a disposição dos fornos.





Figura 3.1 Fornos Industriais do tipo Campânula utilizados para os tratamentos de recozimento e esferoidização na Gerdau AEB - Charqueadas.

O conjunto de fornos campânula é constituído por uma base e três campânulas (proteção da carga, forno e resfriamento rápido) sendo que as duas últimas são alternadas em diferentes passos do ciclo de tratamento térmico.

A carga é posicionada em estocadores e colocada sobre a base do forno. Na **Fig. 3.2**, pode-se observar um desenho esquemático da distribuição da carga no interior do forno e o sistema de aquecimento por convecção. O gás é aquecido pelas resistências e conduzido até a carga pelo sistema de convecção.

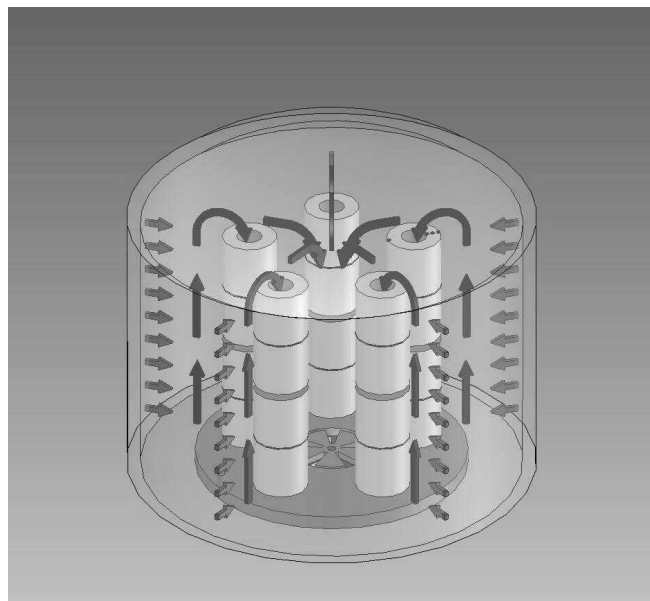


Figura 3.2 Distribuição da carga e sistema de aquecimento por convecção

Os ciclos térmicos são controlados por um sistema CLP, capaz de controlar e monitorar todos os passos do processo; temperatura da carga, temperatura dos gases, atmosfera, regime de purga de nitrogênio, pressão interna, velocidade do recirculador, etc.

Para o controle da atmosfera existem dois sistemas de monitoramento (ponto de orvalho e variação do oxigênio), capazes de detectar a presença de vapor d'água (umidade) e oxigênio livre na atmosfera.

### 3.2.1.1 Medidor de Ponto de Orvalho (MPO)

Instrumento de medição de ponto de orvalho para uso industrial ou laboratorial que pode monitorar a umidade durante longos períodos de tempo e em elevadas pressões e temperaturas. A medição é baseada no princípio “*chilled mirror*”, i.e. na medida da temperatura de condensação de H<sub>2</sub>O sobre um espelho metálico por meio de dispositivo óptico com laser incidindo sobre esta superfície.

Nos fornos de esferoidização existem quatro aparelhos MPO um para cada forno de tratamento térmico como mostra a **Fig. 3.3**.



Figura 3.3 Medidor de Ponto de Orvalho (MPO) utilizado nos fornos tipo campânula.

### 3.2.1.2 Medidor de Oxigênio

O equipamento é capaz de medir a quantidade de oxigênio livre em misturas gasosas, com precisão nos resultados de 0 a 25%, em seis faixas e com erro de aproximadamente 3 ppm.

Nos fornos de esferoidização existem quatro destes medidores, sendo um aparelho para cada forno de tratamento. Os medidores de oxigênio são mostrados na **Fig. 3.4**.



Figura 3.4 Medidores de Oxigênio utilizado nos fornos tipo campânula.

### 3.2.2 Medidor de CO

Aparelho portátil capaz de medir a quantidade de CO existente em atmosferas gasosas com teor máximo de 10%. Além disso, mede temperatura, % oxigênio e % CO<sub>2</sub> calculado para uma escala de combustíveis padronizados: gás natural, óleo leve, óleo pesado, propano, carvão ou coque. O medidor de CO é mostrado na **Fig. 3.5**.



Figura 3.5 Medidor de CO utilizado nos fornos tipo campânula.

### 3.3 Análises de Atmosfera

No desenvolvimento deste trabalho foram acompanhados diversos ciclos de tratamentos térmicos de esferoidização para os três tipos de aços mencionados na **Tab. 3.1**. Mediu-se a formação de CO a partir da temperatura de 650°C na rampa de aquecimento até a mesma temperatura no resfriamento. As medições foram feitas de 15 em 15 minutos para após traçar um gráfico e assim, poder comparar a formação de CO (%) com a temperatura de tratamento (°C) e o regime de purgas de N<sub>2</sub> (m<sup>3</sup>/h).

### 3.4 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para o aço SAE 52100 foram analisadas as regiões com descarbonetação e as transformações na carepa decorrente da intensa formação de CO registrada. Para este procedimento, amostras antes e após tratamento térmico foram submetidas a eletrodeposição de níquel com banho de Watts. Isto foi feito com o objetivo de proteger a carepa durante a preparação metalográfica. Para a niquelação eletroquímica foi utilizada densidade de corrente de 40mA/cm<sup>2</sup> com a solução mantida em temperatura de 55°C por aproximadamente 20 minutos.

Após a niquelação, as amostras foram embutidas com resina acrílica de cura a frio para a análise por MEV. Após, foram cortadas seções das amostras para preparação metalográfica em lixas #320, #600, #1000 e #2000. Após concluir-se a etapa de lixamento, as amostras foram polidas com pasta diamantada de 3 e 1 µm.

Foram preparadas duas amostras para cada condição (antes e após tratamento térmico): uma sem qualquer ataque químico, para análise da carepa do material; e a outra atacada quimicamente com uma solução de Nital (2% de ácido nítrico em álcool etílico) para identificação das fases presentes.

Após a preparação metalográfica das amostras, as mesmas foram metalizadas com uma fina camada de ouro para análise no MEV. A análise era realizada de forma a serem obtidas imagens que melhor caracterizassem a camada de óxidos presentes junto ao substrato e a presença de carbonetos ou de regiões descarbonetadas no substrato. As imagens do sistema aço/carepa foram obtidas com elétrons retroespalhados. Portanto, tons mais escuros evidenciam regiões de menor densidade do material.

A preparação de amostras e análises por MEV foram realizadas pelo Lab. Eletrocorr/UFRGS em microscópio JEOL-JSM 5800 do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS.

### 3.5 Simulações em Termodinâmica Computacional

Para comprovação das reações pesquisadas na revisão bibliográfica utilizou-se o software *FactSage*. Aplicativo versão 5.6 com bancos de dados de substâncias puras, orgânicas, gases e soluções sólidas e líquidas (metálicas e aquosas) dos grupos FACT (Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics) e SGTE (Scientific Group Thermodata Europe). Seu extenso banco de dados serve como base para a realização de cálculos termodinâmicos, os resultados podem ser utilizados em diversos campos de pesquisa onde se aplicam os conceitos da termodinâmica.

*FactSage* é utilizado em universidades, laboratórios e centros de pesquisas industriais como uma ferramenta de pesquisa e auxílio educativo. Para acesso ao programa, é necessário um entendimento sobre a termodinâmica (Bale, 2009).

Este trabalho foi realizado no Núcleo de Termodinâmica Computacional para a Metalurgia – NTCm/UFRGS.

Na **Fig. 3.6**, segue imagem demonstrativa do software.

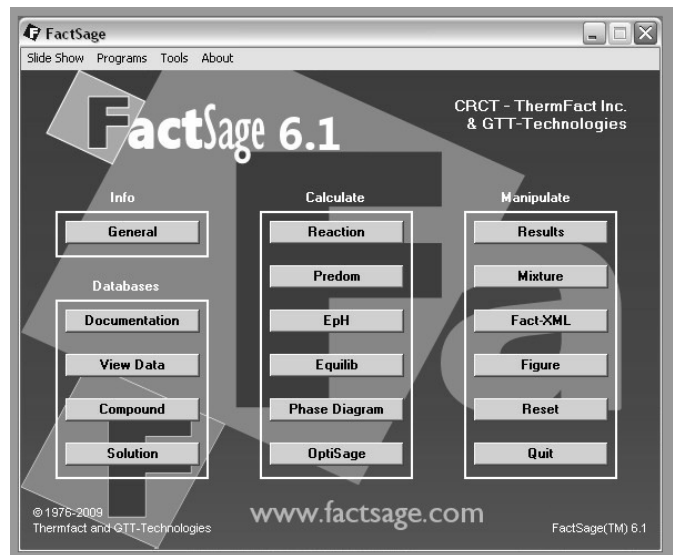


Figura 3.6 Imagem ilustrativa da interface gráfica do software *FactSage* (disponível em <http://www.factsage.com>).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análises de Atmosfera

#### 4.1.1 Medições de [CO]

Inicialmente, foram propostos diversos testes de variação de parâmetros e monitoramento de atmosfera nos fornos campânula, utilizando o medidor de atmosfera (**Fig. 3.5**). Foram registrados valores de [CO], sendo este o principal produto proveniente da reação de descarbonetação. Os parâmetros variados foram:

- Regime de purga;
- Área do material exposta à atmosfera do forno;
- Tipo de aço.

Por razões de sigilo industrial optou-se por não apresentar os valores referentes à escala de temperatura e vazão de nitrogênio das **Figs 4.1 a 4.10, 4.13 e 4.14**, foi informado somente que o valor total do eixo é de 900°C ou 900m<sup>3</sup>/h.

Os resultados obtidos foram os seguintes:

##### 4.1.1.1 Análises da Formação de CO para o Aço SAE 52100

Foi realizado um ensaio de esferoidização para o aço SAE 52100 com área superficial de 132,5 m<sup>2</sup>, purgas de N<sub>2</sub> e temperatura variando conforme mostrado na **Fig. 4.1**.

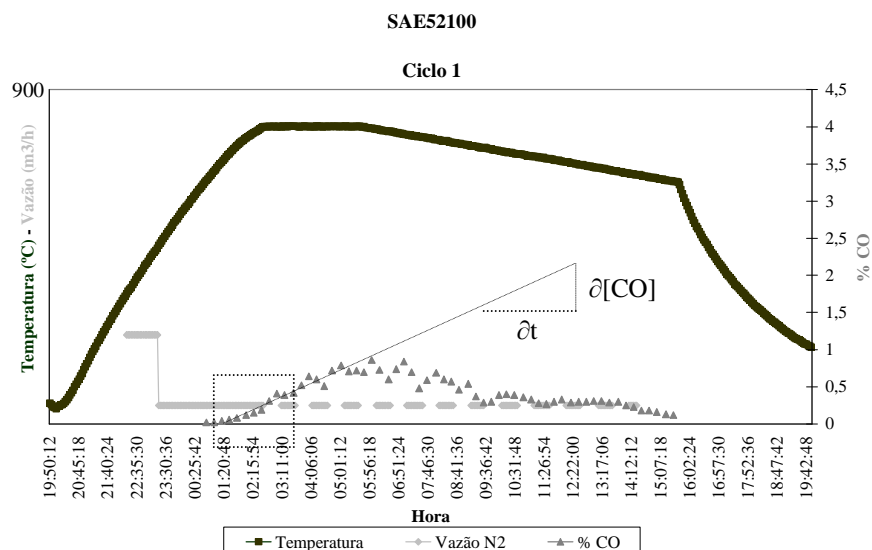


Figura 4.1 Análise gráfica do ciclo 1, tratamento do aço SAE 52100 para as quantidades de 3 toneladas bitola 20,64mm e 17 toneladas bitola 19,05mm.

Na análise da **Fig. 4.1** observa-se que, devido ao aumento da porcentagem de CO, a concentração de oxidante não é nula durante o tratamento térmico, pois  $\partial[\text{CO}]/\partial t > 0$ , conseqüentemente a vazão baixa de nitrogênio não está sendo capaz de arrastar todo o oxidante contido no interior do forno.

Pode-se calcular a taxa de variação de [CO] em função do tempo  $\partial[\text{CO}]/\partial t = \nu_{\text{CO}}$ , como indicado no gráfico e calculado, obtém-se  $\nu_{\text{CO}} = 1,74 \cdot 10^{-3}$  (%CO/min). Dividindo-se este valor pela área da carga exposta à atmosfera ( $132,5\text{m}^2$ ), encontra-se  $13,1 \cdot 10^{-6}$  (%CO/min\*  $\text{m}^2$ ).

A taxa de variação de [CO] em função do tempo,  $\nu_{\text{CO}}$ , foi medida para todos os testes. Adicionalmente, esta taxa foi normalizada em relação à área superficial do aço tratado. Estes resultados estão consolidados na **Tab. 4.1**.

Ensaio realizado para o aço SAE 52100 com área superficial de  $272,26\text{m}^2$ , purgas de  $\text{N}_2$  e temperatura variando conforme mostrado na **Fig. 4.2**.



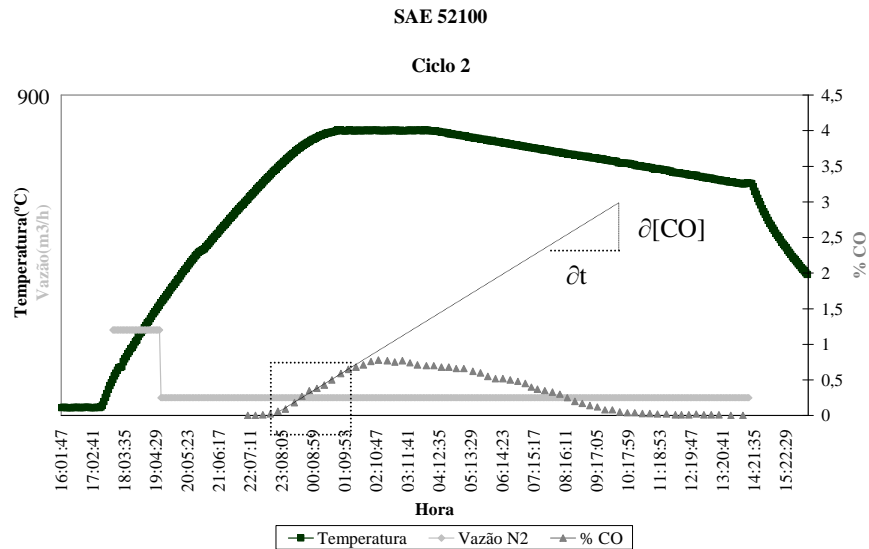


Figura 4.2 Análise gráfica do ciclo 2, tratamento do aço SAE 52100 para as quantidades de 14 toneladas bitola 7,94mm e 8 toneladas bitola 22,23mm.

Na análise da **Fig. 4.2** é observado que há uma evolução constante de CO até a metade do patamar, que decresce gradativamente com a diminuição da temperatura.

Ensaio realizado para o aço SAE 52100 com área superficial de 323 m<sup>2</sup>, purgas de N<sub>2</sub> e temperatura variando conforme mostrado na **Fig. 4.3**.

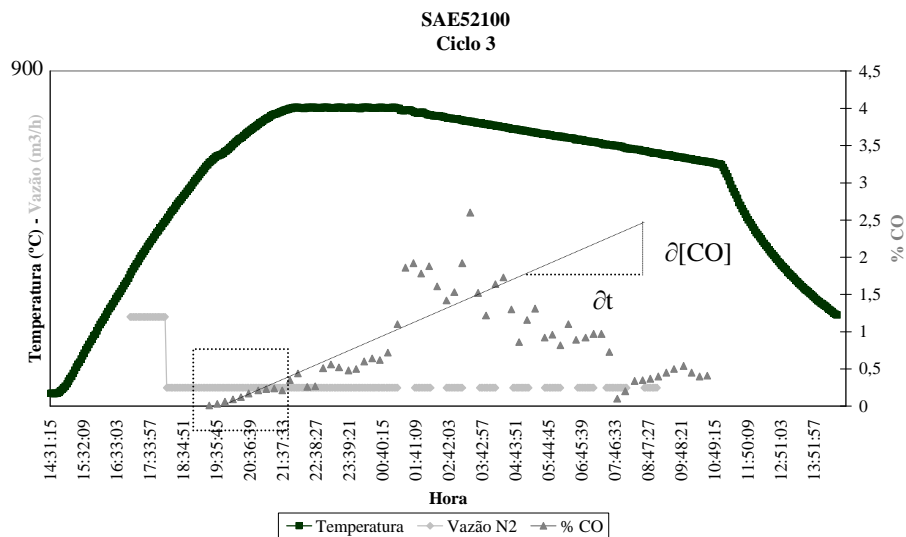


Figura 4.3 Análise gráfica do ciclo 3, tratamento do aço SAE 52100 para a quantidade de 20 toneladas bitola 7,94mm.

Na análise da **Fig. 4.3** observa-se que há oscilações significativas da porcentagem de CO durante a intermitência de purgas.

Ensaio realizado para o aço SAE 52100 com área superficial de 255,55 m<sup>2</sup>, purgas de N<sub>2</sub> e temperatura variando conforme mostrado na **Fig. 4.4**.

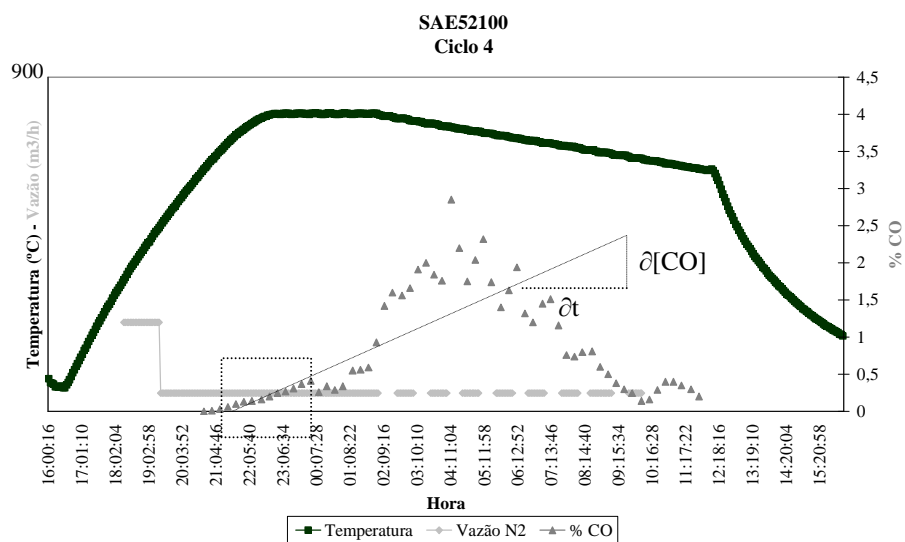


Figura 4.4 Análise gráfica do ciclo 4, tratamento do aço SAE 52100 para a quantidade de 19 toneladas bitola 9,53mm.

Ensaio realizado para o aço SAE 52100 com área superficial de 427,4 m<sup>2</sup>, purgas de N<sub>2</sub> e temperatura variando conforme mostrado na **Fig. 4.5**.

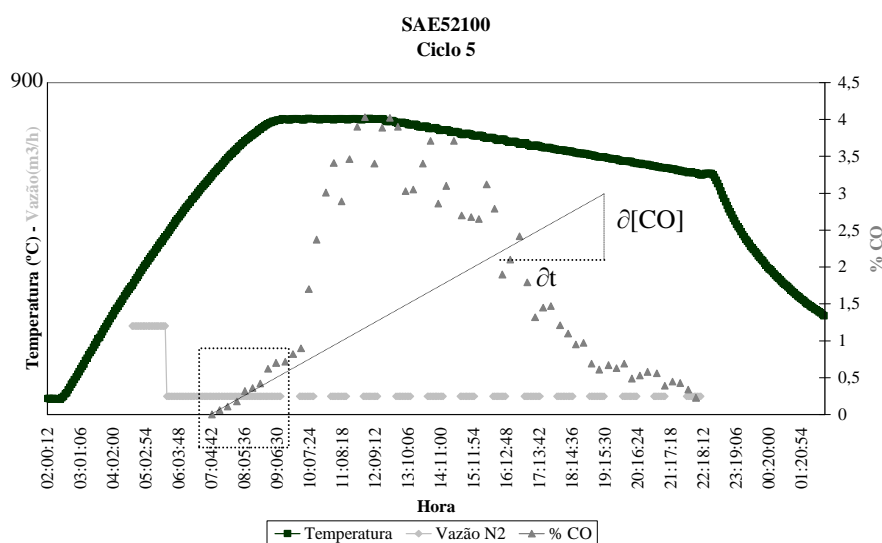


Figura 4.5 Análise gráfica do ciclo 5, tratamento do aço SAE 52100 para a quantidade de 20 toneladas bitola 6,00mm.

Na análise da **Fig. 4.5** observa-se maior evolução de [CO] em relação aos ensaios anteriores, isto ocorre devido ao aumento da área exposta à atmosfera do forno.

Ensaio realizado para o aço SAE 52100 com área superficial de 323 m<sup>2</sup>, purgas de N<sub>2</sub> e temperatura variando conforme mostrado na **Fig. 4.6**.

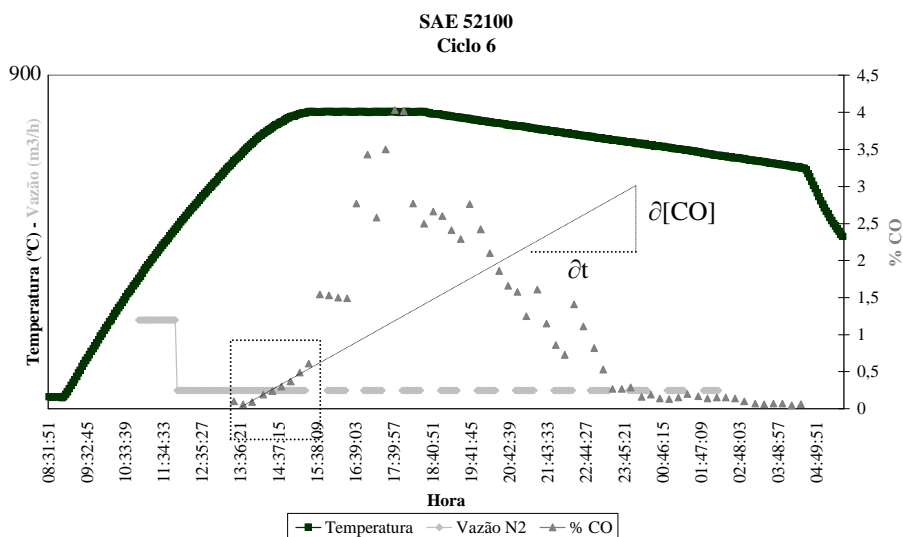


Figura 4.6 Análise gráfica do ciclo 6, tratamento do aço SAE 52100 para a quantidade de 20 toneladas bitola 7,94mm.

#### 4.1.1.2 Análises da Formação de CO para o Aço SAE 10B22

Foi realizado um ensaio de esferoidização para o aço SAE 10B22 com área superficial de 138,7 m<sup>2</sup>, purgas de N<sub>2</sub> e temperatura variando conforme mostrado na **Fig. 4.7**.

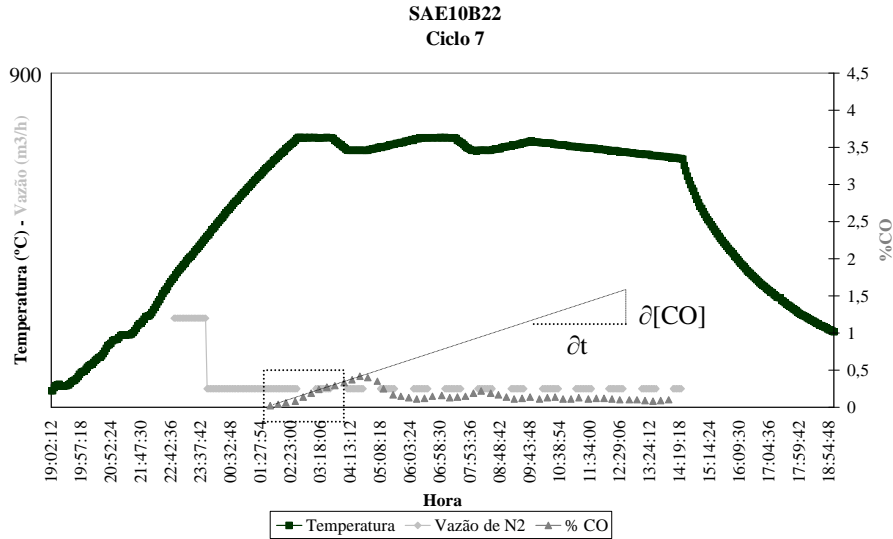


Figura 4.7 Análise gráfica do ciclo 7, tratamento do aço SAE 10B22 para a quantidade de 23 toneladas bitola 20,64mm.

É notável que o aço SAE 10B22, devido à baixa porcentagem de carbono, tenha evolução da concentração de CO menor que as verificadas nos testes do aço SAE 52100.

Ensaio realizado para o aço SAE 10B22 com área superficial de 126,63 m<sup>2</sup>, purgas de N<sub>2</sub> e temperatura variando conforme mostrado na **Fig. 4.8**.

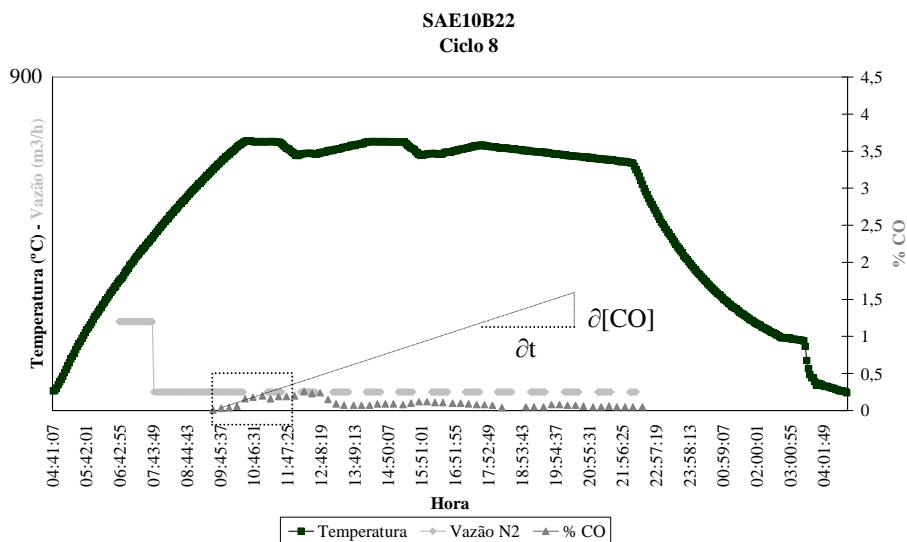


Figura 4.8 Análise gráfica do ciclo 8, tratamento do aço SAE 10B22 para a quantidade de 21 toneladas bitola 20,64mm.

Foi realizado um ensaio de recozimento para o aço SAE 10B22 com área superficial de 276,96 m<sup>2</sup>, purgas de N<sub>2</sub> e temperatura variando conforme mostrado na **Fig. 4.9**.

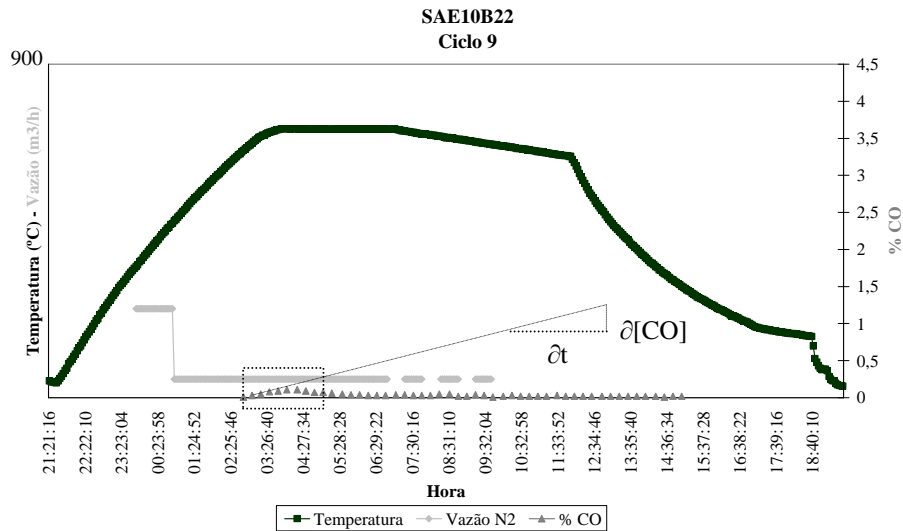


Figura 4.9 Análise gráfica do ciclo 9, tratamento do aço SAE 10B22 para a quantidade de 24 toneladas bitola 11,11mm.

#### 4.1.1.3 Análises da Formação de CO para o Aço SAE 10B30

Foi realizado um ensaio de recozimento para o aço SAE 10B30 com área superficial de 324,83 m<sup>2</sup>, purgas de N<sub>2</sub> e temperatura variando conforme mostrado na **Fig. 4.10**.

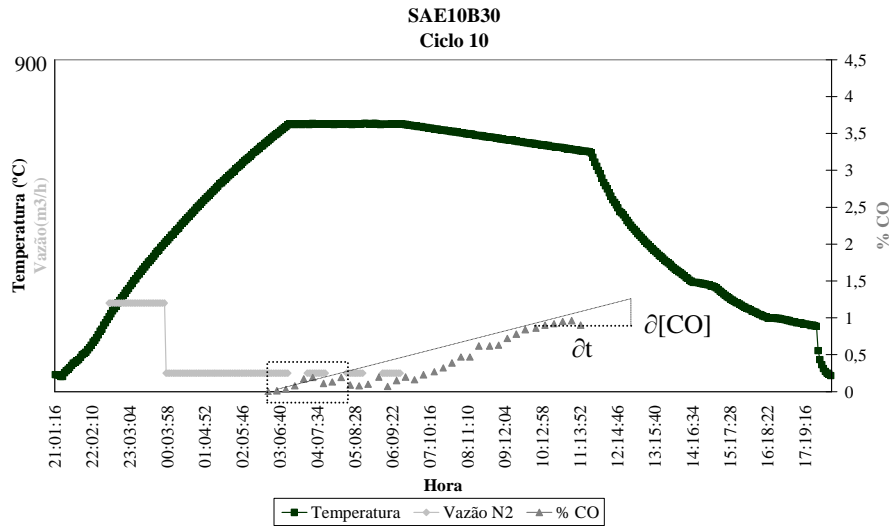


Figura 4.10 Análise gráfica do ciclo 10, tratamento do aço SAE 10B30 para a quantidade de 14 toneladas bitola 10mm e 9 toneladas bitola 7,94mm.

#### 4.1.2 Discussão dos Resultados

Nos ensaios realizados verificou-se que o início da formação de CO ocorre entre as temperaturas de 670 e 700°C.

Na **Tab. 4.1**, são observados os resultados obtidos nos testes.

Tabela 4.1: Variáveis obtidas nas análises de CO.

Aço	Ciclo	Área m <sup>2</sup>	$v_{CO}$ %CO/min	$v_{CO}/A$ %CO/min* m <sup>2</sup>	Média e Desv. Pad. $v_{CO}/A$ , %CO/min* m <sup>2</sup>
SAE 52100	1	132,5	$1,74 \cdot 10^{-3}$	$13,1 \cdot 10^{-6}$	Média = $11,59 \cdot 10^{-6}$ Desv. Pad. = $2,27 \cdot 10^{-6}$
	2	272,26	$3,75 \cdot 10^{-3}$	$13,7 \cdot 10^{-6}$	
	3	323	$2,76 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-6}$	
	4	255,55	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-6}$	
	5	427	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$13,2 \cdot 10^{-6}$	
	6	323	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$12 \cdot 10^{-6}$	
SAE 10B22	7	138,7	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-6}$	Média = $7,19 \cdot 10^{-6}$ Desv. Pad. = $1,98 \cdot 10^{-6}$
	8	126,63	$1,03 \cdot 10^{-3}$	$8,16 \cdot 10^{-6}$	
	9	276,96	$1,36 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$	
SAE 10B30	10	324,83	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$9,5 \cdot 10^{-6}$	-

Na **Fig. 4.11** são apresentados os resultados relativos à taxa de variação de [CO], ( $v_{CO}$ ), em função da área exposta à atmosfera de tratamento.

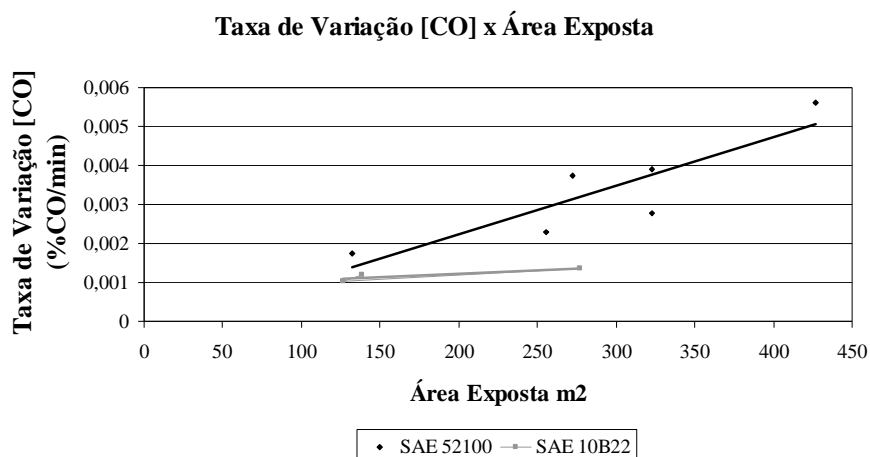


Figura 4.11 Análise gráfica da taxa de variação de [CO],  $v_{CO}$ , versus a área de material exposta à atmosfera de tratamento.

Na **Fig. 4.11**, observa-se que a  $v_{CO}$  apresenta um comportamento proporcional à área exposta do material tratado e a quantidade de carbono presente no aço, o maior percentual de carbono com a maior área superficial apresentaram as maiores taxas de variação de [CO].

Na **Fig. 4.12** são apresentados os resultados relativos às médias da  $v_{CO}/A$  em função do carbono equivalente do aço.

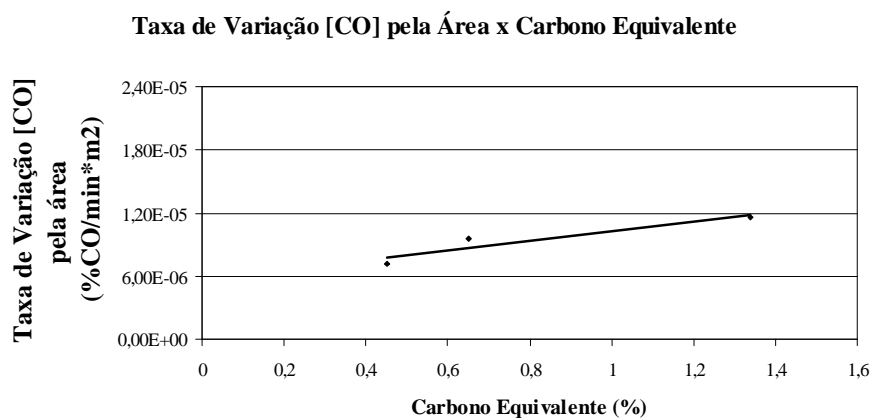


Figura 4.12 Análise gráfica da taxa e variação de CO no forno,  $v_{CO}$ , normalizada em relação à área da carga vs. o carbono equivalente do aço em %.

Segundo a **Fig. 4.12**, observa-se a existência de uma relação linear entre a velocidade de incremento de CO no forno e o teor de Carbono, ou Carbono Equivalente (CE) do aço:  $v_{CO} = cte \cdot (CE \cdot A)$

Esta equação pode ser utilizada como parâmetro para reduzir a descarbonetação nos fornos de campânula, sabendo-se que a  $v_{CO}$  é diretamente proporcional ao CE e área superficial do material exposto à atmosfera de tratamento, cargas poderão ser dimensionadas de forma a reduzir a formação de CO, buscando a redução da área exposta e, com estudos mais aprofundados, utilizar o mesmo ciclo térmico para outros tipos de aço com menor carbono equivalente.

Em qualquer ponto da curva [CO] vs T(°C), ver **Figs. 4.1 a 4.10**, a taxa de variação de [CO] no tempo,  $v_{CO}$ , é dada pela tangente da curva  $v_{CO} = \partial[CO]/\partial t$ .

$v_{CO}$  pode ser expressa como a diferença entre a taxa de produção do CO ( $v_p$ ) pela reação química de descarbonetação do aço ( $C + 1/2O_2 = CO$ ) e a taxa de remoção pela purga com  $N_2$  ( $v_r$ ). Para  $v_p$  temos:

$$v_p = k \cdot CE \cdot (pO_2)^{1/2} \cdot A \quad (1)$$

Sendo:

$v_p$  = taxa de produção de CO (%CO/h);

$k$  = constante de velocidade da reação de produção de CO (1/(h•atm• m<sup>2</sup>));

$CE$  = carbono equivalente do aço (%)

$(pO_2)^{1/2}$  = pressão parcial de oxigênio (atm);

$A$  = Área superficial de material exposto à atmosfera de tratamento (m<sup>2</sup>).

Para  $v_r$ , admitindo-se que todo o  $N_2$  introduzido é removido do forno (pressão permanece constante), temos:

$$v_r = J_{N_2} \cdot pCO \quad (2a)$$

Sendo:

$v_r$  = taxa de remoção de CO (%CO/h);

$J_{N_2}$  = fluxo de purga de nitrogênio (m<sup>3</sup>/h).

Assim temos:

$$v_{CO} = v_p - v_r = k \cdot CE \cdot (pO_2)^{1/2} \cdot A - J_{N_2} \cdot pCO \quad (2b)$$



Observou-se que a taxa inicial medida a partir da temperatura de 670°C até a temperatura de patamar é aproximadamente constante (Figs 4.1-4.10). Logo, existe uma relação constante entre  $v_p$  e  $v_r$ , nesta fase inicial do processo, isto é:

$$v_p = cte \cdot v_r \quad (3)$$

Assim nesta fase de  $v_{CO}$  constante:

$$v_{CO} = v_p - v_r = v_p - v_p / cte = v_p \cdot (1 - 1/cte) \quad (3b)$$

$$v_{CO} = v_p \cdot cte' \quad (4)$$

, sendo  $(1 - 1/cte) = cte'$ . Inserindo a equação (1) na (4) temos que:

$$v_{CO} = cte' \cdot k \cdot C.E. \cdot (pO_2)^{1/2} \cdot A \quad (4b)$$

A equação (4b) diz que os valores iniciais de  $v_{CO}$  de aços com diferentes teores de carbono, normalizados em relação à área da carga ( $v_{CO}/A$ ) deveriam fornecer uma reta quando plotados versus o carbono equivalente do aço. Isto está expresso nos dados experimentais das **Figs. 4.11 e 4.12**.

Por outro lado, inserindo as equações (1) e (2b) na (3) temos que:

$$k \cdot CE \cdot (pO_2)^{1/2} \cdot A = cte' \cdot J_{N_2} \cdot pCO \quad (3b)$$

e rearranjando a equação (3b) teremos:

$$k / (cte' \cdot J_{N_2}) = pCO / (pO_2)^{1/2} \cdot CE \cdot A \quad (3c)$$

Como o termo esquerdo da equação (3c) é constante, o direito também o é. Sendo K a constante de equilíbrio da reação de descarbonetação, temos:

$$K = pCO / (pO_2)^{1/2} \cdot CE \cdot A \quad (5)$$

Comparando-se as equações (3c) e (5), conclui-se que na fase inicial do tratamento, em que a taxa de incremento da concentração de CO,  $v_{CO}$ , é constante, existe um equilíbrio aparente, com relação constante entre as concentrações envolvidas  $pCO$ ,  $pO_2^{1/2}$  e  $CE \cdot A$ .

Entre os fatores que podem influenciar na variação da  $v_{CO}$  pela área de material exposto, resultando no desvio padrão; vistos na **Tab. 4.1**, podem-se citar:

- variação da vazão de  $N_2$ , instabilidade da pressão na rede de distribuição;
- variáveis de laminação, implicando na variação da espessura de carepa total e mesmo do óxido presente na interface metal/carepa;
- perda superficial de carbono provocada pelo processo de laminação;

- presença de intrusões na superfície do aço, alterando área superficial;
- variação das condições entre as bases dos Fornos Campânula.

Após análise dos testes, verificou-se que ciclo de purgas mais eficiente para evitar a descarbonetação deve ser realizado de forma constante durante todo o ciclo, interrompendo somente na etapa do resfriamento controlado e em temperatura aproximada de 650°C. Isto pode ser explicado por uma reação genérica de oxidação.



Partindo da afirmação de que realmente exista alguma fonte de oxidante no interior do forno e que a reação apresentada tenha a tendência de atingir o equilíbrio com a formação dos produtos, as purgas agem de forma a retirar a quantidade de zCO formada afastando a reação do equilíbrio, fazendo que a reação tenha seu sentido sempre apontado para a direita, isto é, no sentido da oxidação. Em momentos onde se está purgando nitrogênio para o interior do forno, tanto o oxidante como o zCO formado estarão sendo eliminados, porém em momentos de purga nula o oxidante, constantemente infiltrado/formado, terá um potencial de oxidação muito elevado devido a baixa concentração de zCO. O ideal é que tanto oxidante como zCO sejam eliminados da atmosfera do forno, ambos provocam reações indesejáveis no produto final.

#### 4.1.3 Análises das Medições de Ponto de Orvalho e Oxigênio

Os resultados das medições de ponto de orvalho foram praticamente iguais para todos os testes. A **Fig. 4.13** mostra a curva característica da MPO registrada durante os trabalhos.

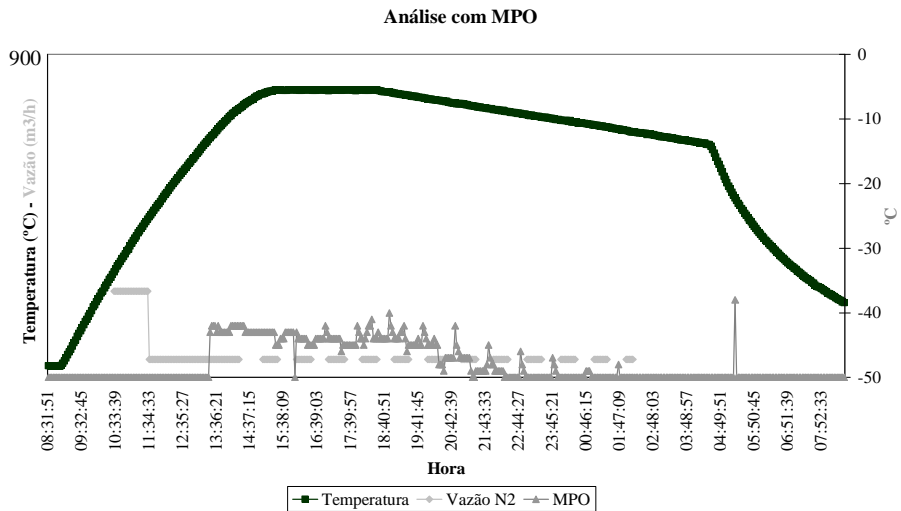


Figura 4.13 Análise gráfica do ciclo de tratamento na medição de ponto de orvalho, onde se verificou comportamento semelhante em todos os testes.

Os resultados de MPO foram bastante satisfatórios, apresentando valores de vapor d'água aceitáveis para os tratamentos térmicos de aço ao carbono.

Assim como a MPO, os resultados da medição de oxigênio (ver Fig. 4.14) também apresentaram, praticamente, o mesmo comportamento para todas as análises.

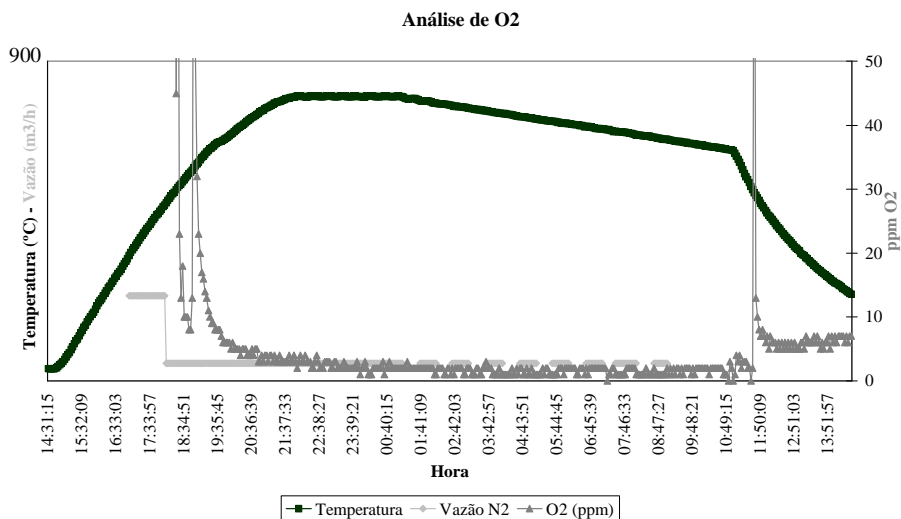


Figura 4.14 Análise gráfica da medição de oxigênio, onde se verificou comportamento semelhante em todos os testes.

Os resultados das medições de oxigênio também foram satisfatórios, apresentando resultados em média de 8 ppm de O<sub>2</sub> durante os ciclos, porém existe uma hipótese de ruído nestas medições:

- A célula de medição está instalada em um local onde a amostra da atmosfera do forno chega em temperatura ambiente, as moléculas de oxigênio podem estar chegando da forma combinada para a leitura, impossibilitando sua detecção.

#### 4.2 Análises de Microestrutura em MEV

Para o aço SAE 52100 foram analisadas as regiões com descarbonetação e as transformações na carepa decorrente da intensa formação de CO.

Foram preparadas duas amostras para cada condição (antes e após tratamento térmico): uma sem qualquer ataque químico, para podermos analisar a carepa do material; e a outra era atacada quimicamente com uma solução de Nital (2% de ácido nítrico em álcool etílico) para assim identificarmos a microestrutura presente.

##### 4.2.1 Análise Microestrutural do Material no Estado Laminado

Com o intuito de analisar a descarbonetação e a microestrutura proveniente do processo anterior ao tratamento térmico, foram registradas as microestruturas no centro e próxima a superfície do fio-máquina de modo a comparar possíveis diferenças de quantidade de carbono. Seguem nas **Figs. 4.15, 4.16 e 4.17**.

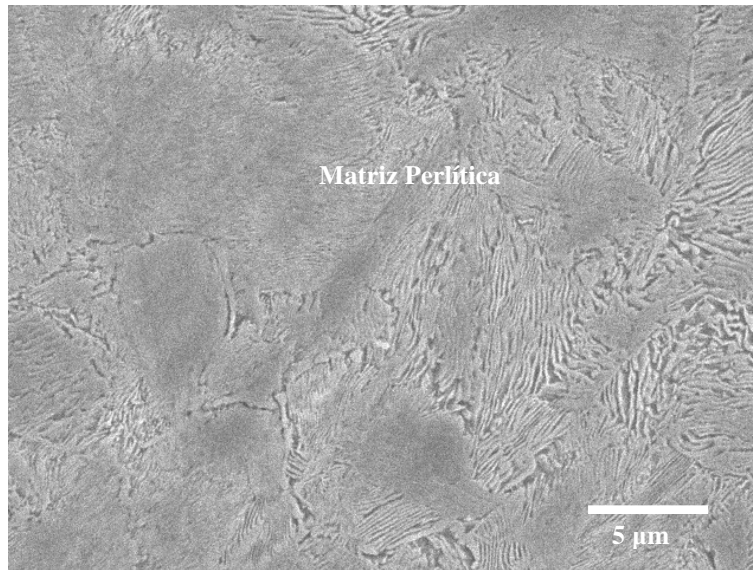


Figura 4.15 Aço SAE 52100. Microestrutura proveniente do processo de laminação a quente, centro do fio-máquina. Ataque Nital 2%.

Na **Fig. 4.15**, é possível visualizar a microestrutura típica de um aço hipereutetóide, com matriz perlítica e cementita secundária precipitada no contorno de grão. Na **Fig. 4.16**, pode-se ver esta mesma região com maior aumento.

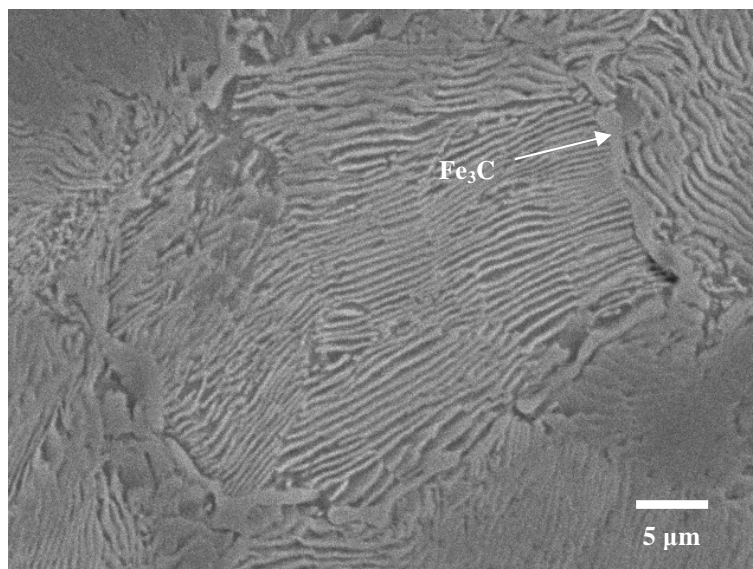


Figura 4.16 Aço SAE 52100. Microestrutura proveniente do processo de laminação a quente, centro do fio-máquina. Ataque Nital 2%.

A mesma formação foi encontrada na superfície do material, indicando que se houver decarbonetação proveniente do processo de laminação a quente, esta se dá de forma pontual. Não detectada pelas análises realizadas. Ver **Fig. 4.17**.

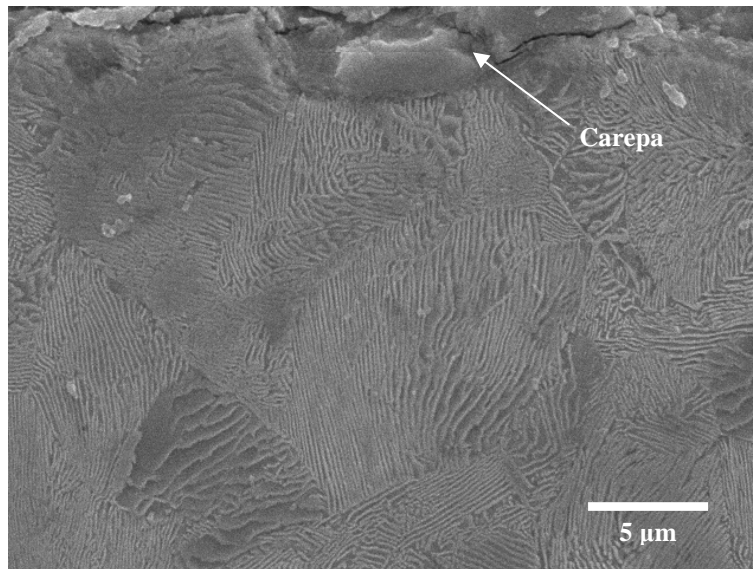


Figura 4.17 Aço SAE 52100. Microestrutura proveniente do processo de laminação a quente, superfície do fio-máquina. Ataque Nital 2%.

Na **Fig. 4.18**, visualiza-se a composição da carepa antes do tratamento térmico.

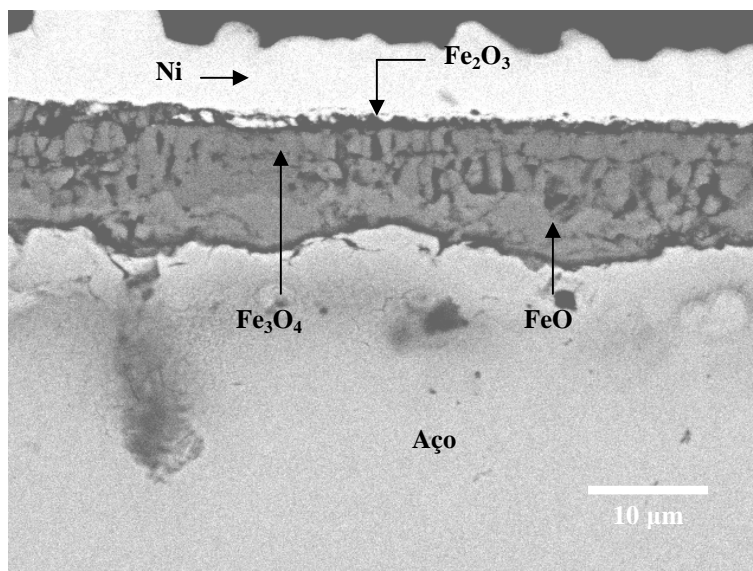


Figura 4.18 Aço SAE 52100. Carepa proveniente do processo de laminação a quente. Sem ataque.

Analisando a **Fig. 4.18**, vê-se claramente a formação dos óxidos apresentadas no **Cap. 2.1.1**, obtendo a mesma ordem de formação. Porém não foi encontrada a proporção de 94% de wustita e 5 % de magnetita pesquisada por Paidassi (1957).

#### 4.2.2 Análise Microestrutural do Material Tratado Termicamente

A **Fig. 4.19** mostra a imagem da microestrutura final do material após o ciclo de tratamento térmico.

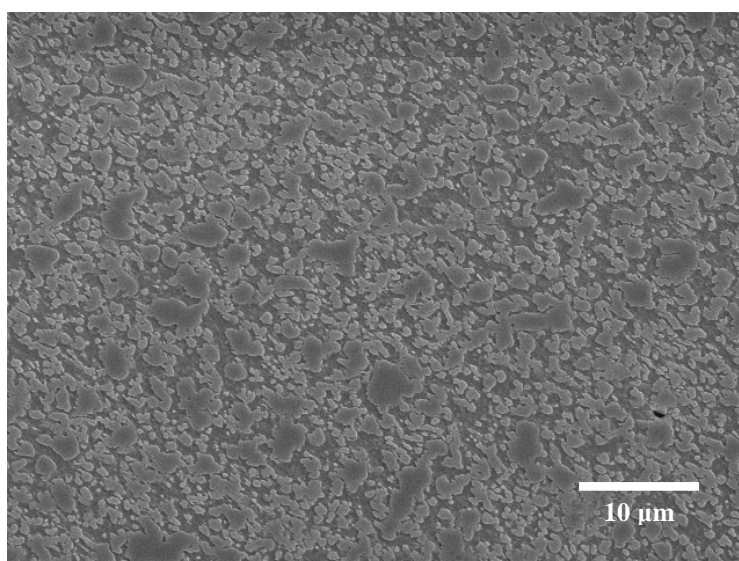


Figura 4.19 Aço SAE 52100. Microestrutura após transformações decorrentes do tratamento térmico de esferoidização, centro do fio-máquina. Ataque Nital 2%.

A **Fig. 4.19** apresenta a microestrutura típica de um aço hipereutetóide esferoidizado. Mostrando os carbonetos ajustados na forma esferoidal, o mecanismo da esferoidização está relatado no **Cap. 2.2.5**.

Na **Fig. 4.20**, pode-se visualizar uma região da superfície do fio-máquina onde ocorreu o fenômeno da descarbonetação.

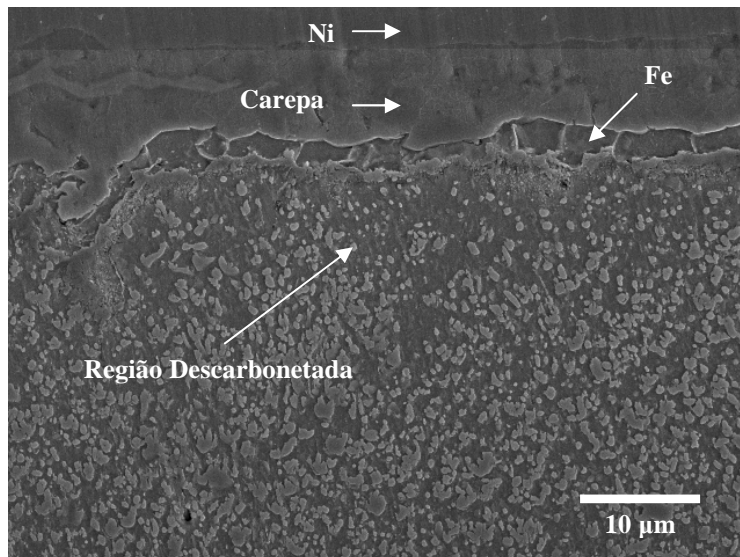


Figura 4.20 Aço SAE 52100. Microestrutura após transformações decorrentes do tratamento térmico de esferoidização apresentando decarbonetação, superfície do fio-máquina. Ataque Nital 2%.

Comparando as imagens das **Figs. 19 e 20** observa-se claramente a redução no diâmetro das esferoiditas e algumas regiões com perda quase total de carbono, liberado na forma de CO detectado nas medições realizadas.

Na **Fig. 4.21** pode-se visualizar a carepa após o processo de tratamento térmico, as amostras foram extraídas após o ciclo mostrado na **Fig. 4.3**.

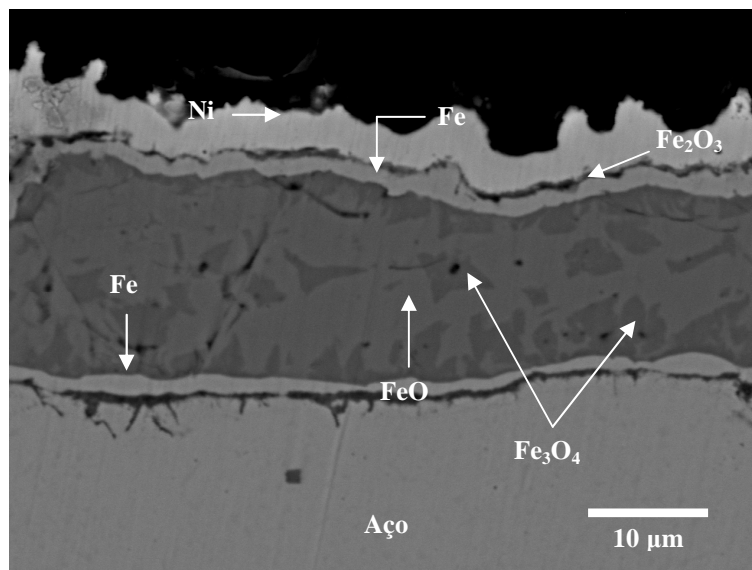


Figura 4.21 Aço SAE 52100. Carepa após transformações decorrentes do tratamento térmico. Sem ataque.



Comparando a imagem da **Fig. 4.21** com a **Fig. 4.18**, nota-se claramente a ocorrência de diversas transformações na carepa do material decorrentes do tratamento térmico. A intensa descarbonetação ocorrida próxima a interface metal/carepa, ocasionando a formação de CO detectada pelas análises de atmosfera, são capazes de provocar diversas reações próximas a superfície do fio-máquina.

### 4.3 Estudo Termodinâmico

#### 4.3.1 Validação do Software FactSage

Para comprovarmos de fato quais as reações envolvidas no processo verificados no **Cap. 4.2**, utilizou-se o software FactSage apresentado no **Cap. 3.5**.

Para testarmos a validade dos resultados do software, primeiramente foi realizada uma simulação com um sistema formado somente por Fe-O com temperatura variando entre 400 a 1000°C, para posterior comparação com a literatura. O resultado está apresentado na **Fig. 4.22**.

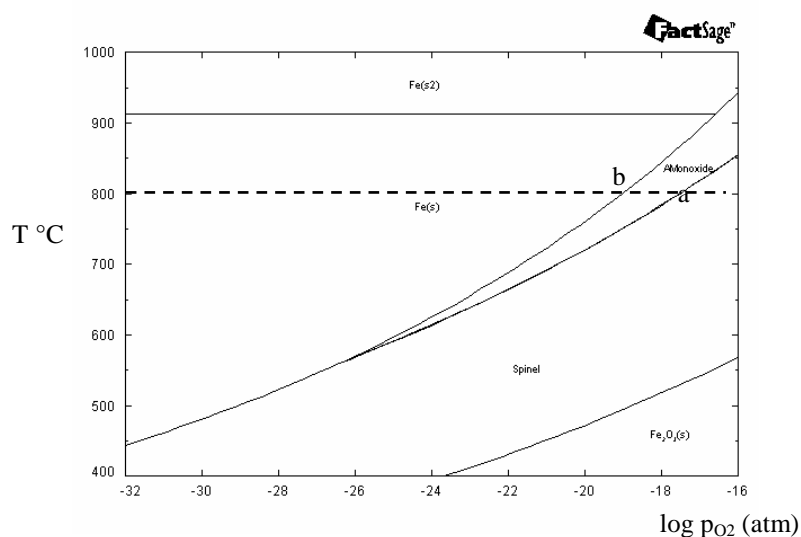


Figura 4.22 Diagrama gerado pelo software FactSage de um sistema composto por Fe-O com temperatura variando entre 400 – 1000°C.

Para melhor entendermos a **Fig. 4.22** foi selecionada a temperatura de 800°C para descrevermos o comportamento da interação Fe-O, análise feita no sentido da redução do  $\log p_{O_2}$ . Antes do *ponto a* coexistem em equilíbrio uma fase sólida de magnetita e uma fase gás com  $P_{O_2} = 10^{-16}$  atm. No *ponto a* aparecerá a wustita e as

duas fases coexistirão em equilíbrio com o gás. Entre  $10^{-17}$  e  $10^{-19}$  atm (pontos a e b), a wustita entrará em equilíbrio com a fase gás, a composição da wustita muda, ficando cada vez mais pobre em oxigênio, após o *ponto b* a wustita desaparecerá completamente, fazendo com que a fase Fe- $\alpha$  entre em equilíbrio com a fase gás.

Após esta análise, verificou-se que os dados apresentados pelo software correspondem com a **Fig. 2.3**, estudada por Rao. Logo, identifica-se a validade do software para a utilização das simulações dos processos estudados neste trabalho.

#### 4.3.2 Simulações do Sistema C-O-Fe

Para entender os fenômenos registrados nas **Figs. 4.20 e 4.21**, foram realizadas simulações em um sistema composto por carbono, oxigênio e ferro à temperatura de 800°C e pressão de 1 atm.

O primeiro caso é o que contempla a presença de Fe<sub>3</sub>C – para simular o estado de equilíbrio junto à cementita. Os resultados podem ser vistos na **Fig. 4.23**.

```

T = 800.00 C
P = 1.00000E+00 atm
V = 4.99483E-03 dm3

STREAM CONSTITUENTS      AMOUNT/gram
Fe3C                      1.0000E+00
O                          1.0000E-03

PHASE: gas_ideal
CO_FACT53                 5.0939E-05
CO2_FACT53                5.7819E-06
O2_FACT53                 2.6498E-25
TOTAL:                    5.6720E-05
PHASE: FCC_A1:Me(C,N)
Fe1C1                     5.9337E-04
Fe                         1.0480E-02
TOTAL:                    1.1073E-02
PHASE: BCC_A2
FeC3                      0.0000E+00
Fe                         0.0000E+00
TOTAL:                    0.0000E+00
Fe3C_cementite(s)_FSste1  9.8825E-01
*****

EQUIL AMOUNT      MOLE FRACTION      FUGACITY
mol               atm
CO                8.9806E-01      8.9806E-01
CO2               1.0194E-01      1.0194E-01
O2               4.6717E-21      4.6717E-21
TOTAL:           1.0000E+00      1.0000E+00
PHASE: FCC_A1:Me(C,N)
Fe1C1            5.3587E-02      1.2823E-03
Fe               9.4641E-01      9.4814E-01
TOTAL:           1.0000E+00      1.0000E+00
PHASE: BCC_A2
FeC3            1.0882E-03      3.4329E-20
Fe              9.9891E-01      9.6390E-01
TOTAL:           1.0000E+00      9.6583E-01
Fe3C_cementite(s)_FSste1  9.8825E-01      1.0000E+00
*****

```

Figura 4.23 Simulação para determinar o estado de equilíbrio do sistema C–O–Fe, à temperatura de 800°C e pressão de 1atm, na presença de cementita.

Quando o equilíbrio se estabelece, pode-se verificar que a atmosfera é composta por percentuais de CO de 89,8% e CO<sub>2</sub> de 10,2%. Para que as reações deste sistema dêem início, verifica-se que percentuais de oxigênio extremamente pequenos são suficientes, visto pelo percentual de equilíbrio de O<sub>2</sub> ser da ordem de  $10^{-21}$ . Logo, os 8 ppm de O<sub>2</sub> medidos na atmosfera ‘global’, ou do forno, ou até mesmo o O<sub>2</sub>

residual do nitrogênio comercial seriam suficientes para iniciar o processo de descarbonetação. O que pode ser comprovado com o cálculo da quantidade de oxigênio necessária para descarbonetar o aço:

Assumindo a reação  $C + 0,5O_2 \leftrightarrow CO$  no equilíbrio,  $\Delta G = 0$  (zero);

Energia livre padrão da reação = - 50 Kcal. (ver **Fig. 2.2**)

Atividade do carbono igual a 1 (um) (ver **Fig. 2.6**);

Utilizando a porcentagem de CO, escolhida aleatoriamente nas medições realizadas no **Cap. 4.1.1**, igual a 1,5% e convertendo para a pressão absoluta do sistema de aproximadamente 1,06 atm (pressão atmosférica somada a pressão interna do forno), obtemos como pressão parcial de CO o valor de  $16 \cdot 10^{-3}$  atm.

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{[CO]}{a_C \cdot [O_2]^{0,5}}\right)$$

$$-50000 = -R \cdot T \cdot \ln(16 \cdot 10^{-3}) + R \cdot T \cdot \ln(1) + 0,5 \cdot (R \cdot T \cdot \ln[O_2])$$

$$-50000 = -2146 \cdot \ln(16 \cdot 10^{-3}) + 1073 \ln p_{O_2}$$

$$O_2 = 1,48 \cdot 10^{-24} \text{ atm}$$

Isto comprova que pressões parciais de oxigênio muito pequenas na atmosfera de tratamento serão suficientes para descarbonetar o aço.

Na próxima simulação, um sistema contendo FeO (carepa) e CO (produto da descarbonetação do aço) foi submetido às mesmas condições de temperatura e pressão anteriores. Os resultados podem ser vistos na **Fig. 4.24**.

```

T = 800.00 C
P = 1.00000E+00 atm
V = 7.32854E-01 dm3

STREAM CONSTITUENTS      AMOUNT/gram
FeO                       1.0000E+00
C                         1.0000E-01

PHASE: gas_ideal
CO                        5.4532E-03
CO2                       2.8690E-03
O2                        8.3528E-22
TOTAL:                   8.3222E-03
PHASE: FCC_A1:Me(C, N)
Fe1C1                    0.0000E+00
Fe                        0.0000E+00
TOTAL:                   0.0000E+00
PHASE: BCC_A2
FeC3                     1.0807E-04
Fe                        6.2493E-01
TOTAL:                   6.2504E-01
FeO_wustite(s)           1.9595E-01

EQUIL AMOUNT             MOLE FRACTION             FUGACITY
mol                                                                atm
CO                        5.4532E-03              6.5526E-01              6.5526E-01
CO2                       2.8690E-03              3.4474E-01              3.4474E-01
O2                        8.3528E-22              1.0037E-19              1.0037E-19
TOTAL:                   8.3222E-03              1.0000E+00              1.0000E+00
PHASE: FCC_A1:Me(C, N)
gram                      MASS FRACTION             ACTIVITY
Fe1C1                    0.0000E+00              1.1563E-02              2.0934E-04
Fe                        0.0000E+00              9.8844E-01              9.8334E-01
TOTAL:                   0.0000E+00              1.0000E+00              9.9316E-01
PHASE: BCC_A2
gram                      MASS FRACTION             ACTIVITY
FeC3                     1.0807E-04              1.7291E-04              1.3887E-22
Fe                        6.2493E-01              9.9983E-01              9.9968E-01
TOTAL:                   6.2504E-01              1.0000E+00              1.0000E+00
gram                      ACTIVITY
FeO_wustite(s)           1.9595E-01              1.0000E+00

```

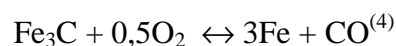
Figura 4.24 Simulação para determinar o estado de equilíbrio do sistema C–O–Fe, à temperatura de 800°C e pressão de 1atm, na presença de wustita.

Neste caso, verifica-se que o equilíbrio se estabelece com uma formação de gás com 66% de CO e 34% de CO<sub>2</sub>.

Analisando as duas simulações, vê-se que, devido à existência de dois equilíbrios no forno, há uma “competição” entre a cementita e a wustita para estabelecer os teores de CO e CO<sub>2</sub> da atmosfera.

Desta forma teremos o entendimento das transformações verificadas nas **Figs. 4.20 e 4.21**. Nessa “competição”, o CO proveniente da descarbonetação do aço reduz a carepa, gerando sobre ela uma película de Fe mais CO<sub>2</sub>, que por sua vez, fecha o círculo, descarbonetando ainda mais o aço.

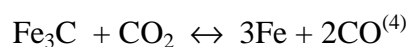
Desta forma o sistema inicia com a seguinte reação:



Após, o CO formado irá se combinar com o óxido da carepa:



O CO<sub>2</sub>, por sua vez, dará novamente condições oxidantes ao sistema, reagindo com o aço na forma da reação de Boudouard (com a cementita):



Esta situação será agravada quando existir maior área superficial exposta. Nesse caso, como visto na **Tab. 4.1**, maiores serão as concentrações de redutor e oxidante formados, gerando maior descarbonetação e maior volume de carepa reduzida.

Confrontadas com as simulações, pode-se dizer que as medições da atmosfera realizadas do interior dos fornos são, portanto, resultados ‘globais’, e não é possível tirar conclusões concretas somente a partir daquilo que é mensurado.

Para compararmos o que foi simulado pelo software com a prática, um novo teste foi proposto nos fornos de campânula. Um ciclo de tratamento térmico com carga vazia foi iniciado, na base do forno foram colocados dois eletrodos de grafite. Desta forma foi eliminada a existência de óxidos no interior do forno e disponibilizado carbono para a atmosfera. As purgas de N<sub>2</sub> foram variadas e acompanhadas a formação de CO, ponto de orvalho e concentração de oxigênio. Os resultados estão representados nas **Figs. 4.25, 4.26 e 4.27**.

Formação de CO para o Ciclo sem Carga

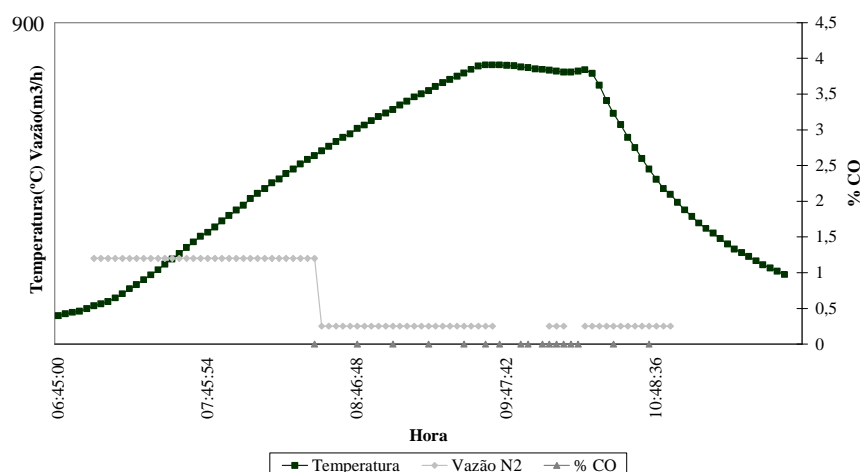


Figura 4.25 Análise gráfica da formação de CO para o ciclo com eletrodos de grafite, sem carga.

Na análise da **Fig. 4.25**, vê-se que durante todo o ciclo não houve nenhuma variação de [CO], mesmo durante a interrupção do ciclo de purgas de nitrogênio, isto se explica pela estabilidade do eletrodo de grafite ou pela baixa formação do gás não detectado pelo medidor.

Ponto de Orvalho para o Ciclo sem Carga

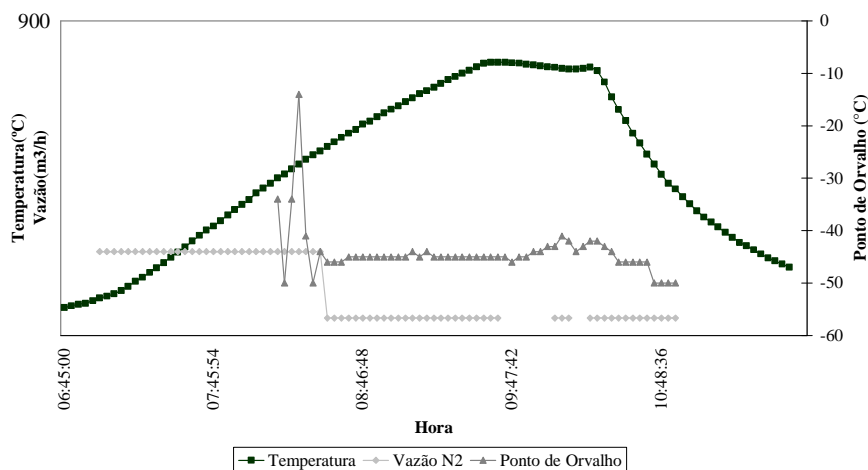


Figura 4.26 Análise gráfica do ponto de orvalho para o ciclo com eletrodos de grafite, sem carga.

Na análise da **Fig. 4.26**, vê-se que os resultados do ponto de orvalho foram satisfatórios durante todo o ciclo, uma pequena variação foi observada durante a interrupção da purga de N<sub>2</sub>, porém esta variação não é considerada significativa.

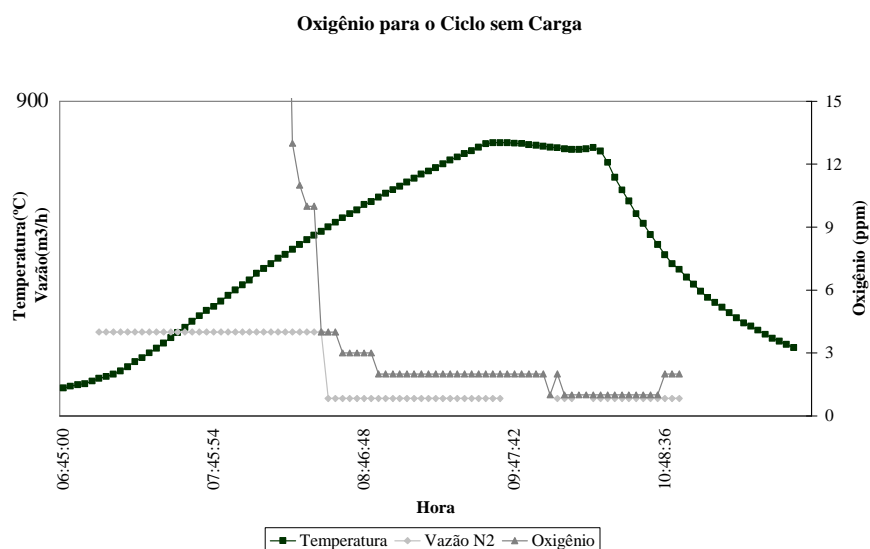


Figura 4.27 Análise gráfica da quantidade de oxigênio para o ciclo com eletrodos de grafite, sem carga.

Na análise da **Fig. 4.27**, vê-se que os resultados da concentração de oxigênio foram baixos durante todo o ciclo, mantendo-se em 2 ppm durante a maior parte do teste, sem mostrar qualquer alteração durante a interrupção da purga de nitrogênio.

Os resultados deste teste foram muito satisfatórios, pois desta forma ficou comprovado na prática que o oxigênio responsável pela oxidação do carbono do aço e pela formação do gás CO é proveniente da carepa do aço, conforme visto nas simulações com o software FactSage. Outro resultado indicado por este teste é que não existem infiltrações da atmosfera externa para o interior do forno, i.e., o forno campânula da Gerdau – AEB – Unidade de Charqueadas é estanque.

#### 4.3.3 Influência dos elementos de liga na descarbonetação

Para entender se a composição química do aço tratado influencia na descarbonetação e conseqüentemente na formação dos gases indesejáveis ao processo, foram realizadas duas simulações: a primeira na **Fig. 4.28**, supondo um aço com 1% de C e 99% de Fe em 725°C (temperatura de esferoidização para aços com esta composição), e outra na **Fig. 4.29** com a composição química do aço SAE 5200, em

800°C (temperatura sugerida para a esferoidização deste tipo de aço), volume e pressão mantidos os mesmos para ambos os casos.

```

T = 725.00 C
P = 1.00000E+00 atm
V = 0.00000E+00 dm3

STREAM CONSTITUENTS      AMOUNT/gram
C                          1.0000E+00
Si                         0.0000E+00
Mn                         0.0000E+00
Cr                         0.0000E+00
Fe                         9.9000E+01
C80                        0.0000E+00
SiO2                       0.0000E+00
Al2O3                      0.0000E+00
H2O                        0.0000E+00
MgO                         0.0000E+00

PHASE: CEMENTITE          EQUIL AMOUNT  MASS FRACTION  ACTIVITY
Fe3C                      gram          1.0000E+00    1.0000E+00
TOTAL:                    gram          1.4710E+01    1.0000E+00
PHASE: DIAMOND_A4        EQUIL AMOUNT  MASS FRACTION  ACTIVITY
C                          gram          0.0000E+00    6.0359E-01
TOTAL:                    gram          0.0000E+00    6.0359E-01
PHASE: M23C6             EQUIL AMOUNT  MASS FRACTION  ACTIVITY
Fe20Fe3C6                 gram          0.0000E+00    2.7163E-02
TOTAL:                    gram          0.0000E+00    2.7163E-02
PHASE: M7C3              EQUIL AMOUNT  MASS FRACTION  ACTIVITY
Fe7C3                     gram          0.0000E+00    3.6601E-02
TOTAL:                    gram          0.0000E+00    3.6601E-02
PHASE: FCC_A1:Me(C,N)    EQUIL AMOUNT  MASS FRACTION  ACTIVITY
Fe1C1                     gram          0.0000E+00    4.2860E-02
Fe                         gram          0.0000E+00    9.5714E-01
TOTAL:                    gram          0.0000E+00    9.9813E-01
PHASE: BCC_A2            EQUIL AMOUNT  MASS FRACTION  ACTIVITY
FeC3                      gram          4.0745E-02    4.7772E-04
Fe                         gram          8.5249E+01    9.9952E-01
TOTAL:                    gram          8.5290E+01    1.0000E+00
PHASE: A15Fe4            EQUIL AMOUNT  MASS FRACTION  ACTIVITY
Fe                         gram          0.0000E+00    4.9442E-01
TOTAL:                    gram          0.0000E+00    4.9442E-01
PHASE: LAVES_PHASE      EQUIL AMOUNT  MASS FRACTION  ACTIVITY
Fe2Fe                     gram          0.0000E+00    1.2126E-01
TOTAL:                    gram          0.0000E+00    1.2126E-01

```

Figura 4.28 Simulação para determinar a atividade do carbono para um aço com 1% de carbono e 99% de Fe, à temperatura de 725°C e pressão de 1atm.

Conforme **Fig. 4.28**, encontrou-se que a atividade do carbono neste sistema será de 0,6.

```

T = 800.00 C
P = 1.00000E+00 atm
V = 0.00000E+00 dm3

STREAM CONSTITUENTS      AMOUNT/gram
C                          1.0000E+00
Si                         2.0000E-01
Mn                         2.9000E-01
Cr                         1.3900E+00
Fe                         9.7120E+01
C80                        0.0000E+00
SiO2                       0.0000E+00
Al2O3                      0.0000E+00
H2O                        0.0000E+00
MgO                         0.0000E+00

PHASE: CEMENTITE          EQUIL AMOUNT  MASS FRACTION  ACTIVITY
Cr3C                      gram          5.1355E-01    3.5774E-03
Fe3C                      gram          3.7396E+00    8.7362E-01
Mn3C                      gram          2.7428E-02    6.4075E-03
TOTAL:                    gram          4.2805E+00    1.0000E+00
PHASE: DIAMOND_A4        EQUIL AMOUNT  MASS FRACTION  ACTIVITY
C                          gram          0.0000E+00    3.7449E-01
Si                         gram          0.0000E+00    6.5494E-12
TOTAL:                    gram          0.0000E+00    3.7449E-01
PHASE: FE5SI3            EQUIL AMOUNT  MASS FRACTION  ACTIVITY
Fe5S13                    gram          0.0000E+00    9.9903E-01
Mn5S13                    gram          0.0000E+00    9.6729E-04
TOTAL:                    gram          0.0000E+00    1.2486E-11
PHASE: M23C6             EQUIL AMOUNT  MASS FRACTION  ACTIVITY
Cr20Cr3C6                 gram          0.0000E+00    2.1771E-02
Fe20Cr3C6                 gram          0.0000E+00    1.1662E-01
Mn20Cr3C6                 gram          0.0000E+00    7.6007E-04
Cr20Fe3C6                 gram          0.0000E+00    1.3412E-01
Fe20Fe3C6                 gram          0.0000E+00    7.1804E-01
Mn20Fe3C6                 gram          0.0000E+00    4.6805E-03
Cr20Mn3C6                 gram          0.0000E+00    6.2860E-04
Fe20Mn3C6                 gram          0.0000E+00    3.3658E-03
Mn20Mn3C6                 gram          0.0000E+00    2.1939E-05
TOTAL:                    gram          0.0000E+00    3.3496E-01
PHASE: M7C3              EQUIL AMOUNT  MASS FRACTION  ACTIVITY
Cr7C3                     gram          0.0000E+00    3.4762E-01

```

Figura 4.29 Simulação para determinar a atividade do carbono para o aço SAE 52100, à temperatura de 800°C e pressão de 1atm.

Conforme **Fig. 4.29**, encontrou-se que a atividade do carbono neste sistema será de 0,37.

Esta simulação mostra que a composição química do aço SAE 52100 influencia na redução da descarbonetação, visto pela atividade do carbono ser mais baixa que o aço sem elementos de liga, apesar da diferença de temperatura necessária para esferoidizá-los. É provável que esta redução da atividade do carbono seja influenciada pelo teor de Cr deste aço, ver **Tab. 3.1**.



## 5. CONCLUSÕES

As purgas de vazões baixas de  $N_2$  não foram suficientes para retirar todo o oxidante contido no interior do forno; Purgas intermitentes são prejudiciais ao processo, devido ao arraste de CO resultando na diminuição da energia livre do sistema;

A taxa inicial de incremento de [CO],  $v_{CO}$ , é proporcional à área do material exposto à atmosfera de tratamento térmico e também à porcentagem de carbono do aço;

A relação entre a taxa de incremento de [CO] pela área,  $v_{CO}/A$ , versus o carbono equivalente do aço é linear;

Desvios da taxa de variação de [CO] ocorrem provavelmente devido à formação de carepa, alterações de parâmetros de processo de laminação e nos fornos de tratamento térmico;

O ciclo de purgas de nitrogênio mais eficiente, para minimizar a descarbonetação, deve ser realizado de forma contínua durante todo o ciclo;

As transformações de fase da carepa são provenientes da intensa formação de CO (descarbonetação) durante o tratamento térmico, com conseqüente redução/oxidação dos óxidos da carepa;

Pequenas quantidades de oxigênio são suficientes para provocar a oxidação do carbono do aço SAE 52100;

O  $CO_2$  liberado na formação do filme metálico está descarbonetando o aço SAE 52100;

O oxidante responsável pela formação do gás CO (descarbonetação) é proveniente da carepa;

A atividade do carbono e a descarbonetação variam com os percentuais de elementos de liga contidos no aço.

## 6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Realizar testes com maiores vazões e de forma constante de nitrogênio, para assim verificar a possibilidade de evitar a descarbonetação utilizando apenas atmosfera de N<sub>2</sub>;

Repetir os experimentos em outros tipos de aços para acrescentar dados aos já obtidos e avaliar a influência de elementos de liga na formação de CO;

Realizar ensaios de laboratório em forno de atmosfera controlada para otimizar as purgas de nitrogênio e analisar o processo de esferoidização com interrupção nas diferentes fases do tratamento térmico;

Evoluir nos estudos das reações de transformação de fase da carepa;

Utilizar a metodologia da termodinâmica computacional para buscar alternativas de adição de gases hidrocarbonetos no interior dos fornos para reduzir a descarbonetação;

Realizar um ciclo de tratamento térmico com uma carga decapada para comprovar de fato a influência da carepa na descarbonetação.

## REFERÊNCIAS

ASM (American Society for Metals). Heat Treating. Metals Handbook. Vol. 4, 9ª edição, 1981.

BALE, C, W; Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics. Disponível em <<http://www.crct.polymtl.ca/fact/index.php>> Acesso em: 29 jun. 2009.

BAUD, J; CONRAT, J; FERRIER, A; Étude de l'influence des conditions du refroidissement Stelmor sur l'aptitude au décalaminage mécanique et au décapage chimique des fils doux. Revue de Métallurgie, 1979.

CHIAVERINI, V; Aços e Ferros Fundidos. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais - ABM. 7ª Edição. São Paulo SP, 2002.

COUDURIER, L.; HOPKINS, D, W; WILKOMIRSKY, I; Fundamentals of Metallurgical Processes. International Series on Materials Science and Technology, Volume 27, 1978.

CUNHA, A, L, M.; DOS SANTOS, R, J, M.; SANTOS, D, B; Influência da Microestrutura Prévia na Cinética de Esferoidização de Aço Baixa Liga e Médio Teor de Carbono. Seminário Técnico – ABM, 1994.

DE BONI, A, B, L; Oxigênio – Elemento 8. Disponível em <[http://www.deboni.he.com.br/dic/quim1\\_008.htm](http://www.deboni.he.com.br/dic/quim1_008.htm)> Acesso em: 20 jun. 2009.

FILIPPOV, S; The Theory of Metallurgical Processes. Moscow 1975. Translated from the Russian by G. Kittel.

GASKELL, R, D; Introduction to metallurgical thermodynamics. International Student Edition. Tokyo, 1973. Mcgraw-Hill Series in Materials Science and Engineering.

GENÈVE, D.; ROUXEL, D.; WEBER, B.; CONFENTE, M.; Materials Science & Engineering A, 435-436 (2006) 1.

HERNANDEZ JR., P, C; Estudo da Oxidação e da Decapagem Química no Processo de Fabricação do Aço AISI 52100. Porto Alegre, 2003. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia – PPGEMM.

LIMA, A. B.; DE CASTRO, L. F. A.; DE OLIVEIRA, C. A.; TAVARES, R. P. Descarbonetação de arame durante o tratamento de esferoidização. Metalurgia & Materiais – ABM, Vol. 49, N° 422, Outubro 1993.

LÚCIO, A; Físico Química Metalúrgica – Segunda Parte. UFMG, Belo Horizonte, 1981.

NG, H, C, V; Termodinámica de Materiales – Utilidad del Diagrama de Richardson-Ellingham. Disponível em <<http://prof.usb.ve/honng/MT2112/A6.doc>> Acesso em: 29 jun. 2009.

PAIDASSI, J; Contribution à l'étude de l'oxidation du fer dans l'air l'intervalle 700 – 1250°C. Revue de Metallurgie, v. 54, n. 8, 1957.

PEIXOTO, A, M, E; Oxigênio – Elemento Químico. Instituto de Química USP-SP, 1998. Disponível em <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc07/elemento.pdf>> Acesso em: 20 jun. 2009.

PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E.; Phase Transformations in Metals and Alloys. ed. Chapman & Hall, 1991, UK.

RAO, Y, K; Stoichiometry and thermodynamics of metallurgical processes. Cambridge: Cambridge University Press, 1985.

REGAD, B; VIENNOT, M; DAVID, D; LECOURT, S; Influence des elements d'addition sur les premiers stades de l'oxidation d'un acier faiblement allié, entre 600 et 800°C. La Revue de Métallurgie, CIT / Science et Génie des Matériaux, 1994.

ROSSI, E. H; COUTINHO, C. A. B. Influência das Variáveis de Processamento na Esferoidização do Aço ABNT 52100. Metalurgia – ABM, Vol. 39, Nº 310, Setembro 1983.

SILVA, A, L, C; MEI, P, R; Aços e Ligas Especiais. 2ed. Sumaré: Eletrometal S.A. Metais especiais, 1988.

TOMINAGA, J; WAKIMOTO, K; MORI, T; MURAKAMI, M; YOSHIMURA, T; Manufacture of Wire Rods with Good Descaling Property. Transactions ISIJ, v. 22, 1982.