

**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 – PPGE3M**

**DECAPAGEM DE AÇOS LAMINADOS:**  
**CARACTERIZAÇÃO DE CAREPAS E MECANISMOS DE SUA DISSOLUÇÃO**

**PEDRO CARLOS HERNANDEZ JÚNIOR**

Tese para a obtenção do título de  
Doutor em Engenharia

Porto Alegre

2013

**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 – PPGE3M**

**DECAPAGEM DE AÇOS LAMINADOS:**  
**CARACTERIZAÇÃO DE CAREPAS E MECANISMOS DE SUA DISSOLUÇÃO**

**PEDRO CARLOS HERNANDEZ JÚNIOR**  
**Licenciado em Mecânica Industrial**

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Porto Alegre

2013

Esta Tese de Doutorado foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia – Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

**Orientador: Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick**

**BANCA EXAMINADORA:**

**Profa. Dra. Iduvirges Lourdes Muller – PPG3EM – UFRGS**

**Profa. Dra. Denise Schermann Azambuja – Instituto de Química – UFRGS**

**Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti – Instituto de Química - UNESP**

**Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker**

**Coordenador do PPGE3M**

*À minha esposa Juliana e aos meus queridos filhos  
Mauri, André e à Beatriz que está chegando!  
Amores da minha vida!*

*À memória de meu Pai Pedro, à minha Mãe Sônia e  
à minha irmã Ritele!  
Meus exemplos de vida e de perseverança!*

## **AGRADECIMENTOS**

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

Ao Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick pelo estímulo, dedicação, aprendizado e esforço pessoal proporcionado.

Ao Dr. Hab. Vincent Vignal pelo aprendizado e pelas valiosas contribuições.

Aos colegas do Laboratório Eletrocorr pelas sugestões e observações valiosas.

Ao Instituto Federal Sul-rio-grandense pelo financiamento e pela oportunidade para o meu aperfeiçoamento técnico.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul pelo aprendizado e por todas as oportunidades que tive após minha chegada aqui.

À CAPES pelo financiamento para o estudo no exterior e para o desenvolvimento de minha pesquisa.

À Universidade da Borgonha e ao Instituto Carnot da Universidade da Borgonha, França pela acolhida e aprendizado proporcionado.

À Gerdau Açominas –Charqueadas pelo apoio e oportunidade proporcionados.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>19</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>22</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>23</b>
<b>3.1</b>	<b>Oxidação a Altas Temperaturas.....</b>	<b>23</b>
<b>3.1.1</b>	<b>Oxidação de Metais e Ligas .....</b>	<b>23</b>
<b>3.1.1.1</b>	<b>Termodinâmica da Oxidação .....</b>	<b>24</b>
<b>3.1.1.2</b>	<b>Cinética da Oxidação .....</b>	<b>24</b>
<b>3.1.2</b>	<b>Defeitos Pontuais em Óxidos .....</b>	<b>25</b>
<b>3.1.3</b>	<b>Oxidação de Aços.....</b>	<b>26</b>
<b>3.2</b>	<b>Mecanismos de Oxidação durante a Laminação.....</b>	<b>30</b>
<b>3.3</b>	<b>Decapagem de Aços .....</b>	<b>32</b>
<b>3.3.1</b>	<b>Mecanismos de Dissolução de Fe em Cloretos.....</b>	<b>33</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Mecanismos de Dissolução de Óxidos de Fe .....</b>	<b>34</b>
<b>3.4</b>	<b>Técnicas Eletroquímicas para Investigação Microscópica .....</b>	<b>41</b>
<b>3.4.1</b>	<b>Microscopia Eletroquímica de Varredura (SECM) .....</b>	<b>42</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Técnica de Varredura com Eletrodo Vibratório (SVET).....</b>	<b>43</b>
<b>3.4.3</b>	<b>Microcélula Eletroquímica .....</b>	<b>45</b>
<b>3.5</b>	<b>Técnicas de Microcaracterização Estrutural .....</b>	<b>48</b>
<b>3.5.1</b>	<b>XPS (Espectroscopia Fotoeletrônica de raios-X).....</b>	<b>48</b>
<b>3.5.2</b>	<b>Difração de raios-X em ângulos rasantes .....</b>	<b>49</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>50</b>
<b>4.1</b>	<b>Materiais.....</b>	<b>50</b>
<b>4.1.1</b>	<b>Amostras .....</b>	<b>50</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Soluções de Ensaio.....</b>	<b>52</b>
<b>4.2</b>	<b>Metodologia .....</b>	<b>53</b>

4.2.1	MEV-FEG/EDS - Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão de Energia de raios-X com Análise Quantitativa.....	53
4.2.2	XPS (Espectroscopia Fotoeletrônica de raios-X).....	54
4.2.3	Difração de raios-X em ângulos rasantes .....	54
4.2.4	Ensaio de Decapagem por Perda de Massa.....	55
4.2.5	Decapagem Interrompida.....	55
4.2.6	Medidas Eletroquímicas – Potenciais em Circuito Aberto (OCP) e Varreduras Potenciodinâmicas.....	56
4.2.7	Microcélula Eletroquímica .....	56
4.2.7.1	Preparação das amostras para o ensaio com a Microcélula Eletroquímica.....	57
4.2.7.2	Preparação de Microcapilares .....	57
4.2.7.3	Montagem experimental da Microcélula Eletroquímica.....	58
4.2.8	SVET (Técnica de Varredura com Eletrodo Vibratório).....	59
4.2.9	SECM (Microscopia Eletroquímica de Varredura) .....	62
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	64
5.1	Caracterização microestrutural dos óxidos sobre os aços.....	64
5.1.1	MEV-FEG/EDS - Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão de Energia de raios-X com Análise Quantitativa com Análise Quantitativa.....	64
5.1.2	Difração de raios-X em ângulos rasantes & XPS.....	77
5.2	Ensaio de Decapagem .....	81
5.2.1	Ensaio de Decapagem por Perda de Massa.....	82
5.2.2	Ensaio de Decapagem Interrompida.....	84
5.3	Medidas Eletroquímicas .....	87
5.3.1	Voltametria Cíclica.....	87
5.3.2	Microcélula Eletroquímica .....	101
5.3.2.1	Microcélula Eletroquímica - Potenciais em Circuito Aberto .....	101
5.3.2.2	Microcélula Eletroquímica – Voltametrias Cíclicas.....	106

<b>5.3.3</b>	<b>Comparação entre Voltametria Convencional e Microcélula Eletroquímica.....</b>	<b>121</b>
<b>5.3.4</b>	<b>SVET (Técnica de Varredura com Eletrodo Vibratório).....</b>	<b>126</b>
<b>5.3.5</b>	<b>SECM (Microscopia Eletroquímica de Varredura) .....</b>	<b>131</b>
<b>5.4</b>	<b>Provável mecanismo de dissolução de óxidos sobre aços durante a decapagem.....</b>	<b>134</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>136</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>137</b>
	<b>Apêndice A - Congresso - Resumo de Trabalho - Apresentação Oral - ECS Meeting – The Electrochemical Society em Viena, Áustria em 10/2009 .....</b>	<b>145</b>
	<b>Apêndice B - Congresso - Resumo de Trabalho – Apresentação Pôster – ISE Meeting – International Society of electrochemistry em Nice, França 10/2010 .....</b>	<b>146</b>
	<b>Apêndice C - Congresso - Resumo de Trabalho – Apresentação Pôster - Passivity10 – Patrocinado pela ISE em Florianópolis, Brasil 04/2011 .....</b>	<b>147</b>
	<b>Apêndice D - Congresso - Resumo de Trabalho - Apresentação Oral - XVIII SIBEE – Sociedade Brasileira de Eletroquímica e Eletroanalítica em Bento Gonçalves, 08/2011 .....</b>	<b>148</b>
	<b>Apêndice E - Congresso - Resumo de Trabalho – Apresentação Pôster – EMCR2012 – Patrocinado pela ISE em Maragogi, Brasil 11/2012 .....</b>	<b>151</b>
	<b>Apêndice F - Artigo Publicação na ECS Transactions, v. 25, n.40, p.47-54, 2010. ....</b>	<b>154</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Fig 1:</b>	Modelo para a formação de óxidos sobre metais em atmosfera com oxigênio a altas temperaturas (44) .....	24
<b>Fig 2:</b>	Leis cinéticas de oxidação (45).....	25
<b>Fig 3:</b>	Representação esquemática dos óxidos formados sobre aços (46) .....	28
<b>Fig 4:</b>	Diagrama de Fases Fe-O (temperatura vs. percentual de O) em peso (47).....	29
<b>Fig 5:</b>	Elétrons movimentando-se a partir de áreas anódicas uniformemente através de um filme fino de óxido (31) .....	38
<b>Fig 6:</b>	Elétrons movimentando-se a partir de áreas anódicas preferencialmente através de regiões mais finas em um filme espesso de óxido (31).....	38
<b>Fig 7:</b>	Montagem da célula para as medidas com SECM (34).....	42
<b>Fig 8:</b>	Linhas equipotenciais e linhas de corrente que se estabelecem em solução (corte em um plano perpendicular à superfície) (55) .....	44
<b>Fig 9:</b>	Corte da superfície equipotencial da célula nas medidas com SVET (39) .....	45
<b>Fig 10:</b>	Representação esquemática da técnica de Microcélula Eletroquímica (42).....	46
<b>Fig 11:</b>	Preparação de amostra industrial para os ensaios de caracterização.....	51
<b>Fig 12:</b>	Imagem de elétrons retroespalhados de amostra de aço AISI 52100 industrial .....	55
<b>Fig 13:</b>	Microcélula montada com eletrodo de referência, contra-eletrodo e microcapilar .....	59
<b>Fig 14:</b>	Microeletrodo Pt-Ir antes da platinização.....	60
<b>Fig 15:</b>	Microeletrodo Pt-Ir antes da platinização (detalhe).....	60
<b>Fig 16:</b>	Microeletrodo Platina-Irídio platinizado .....	61
<b>Fig 17:</b>	Representação esquemática de preparação em ângulo de seções transversais de amostras planas .....	61
<b>Fig 18:</b>	Representação esquemática da montagem para as medidas de SVET .....	62
<b>Fig 19:</b>	Representação esquemática da montagem para as medidas de Microscopia Eletroquímica de Varredura.....	63
<b>Fig 20:</b>	Aço AISI 1095 oxidado por 5 min a 900°C em forno laboratorial.....	64
<b>Fig 21:</b>	Aço AISI 52100 oxidado por 5 min a 900°C em forno laboratorial.....	65
<b>Fig 22:</b>	Amostra de aço industrial AISI 1095 bobinado a 870°C .....	65
<b>Fig 23:</b>	Amostra de aço industrial AISI 52100 bobinado a 940°C .....	66

<b>Fig 24:</b> Seção transversal de aço AISI 1095 oxidado a 900°C por 5 min em forno laboratorial.....	68
<b>Fig 25:</b> Seção transversal de aço AISI 52100 oxidado a 900°C por 5 min em forno laboratorial.....	68
<b>Fig 26:</b> Seção transversal de aço industrial AISI 52100 bobinado a 1000°C.....	70
<b>Fig 27:</b> Seção transversal de aço industrial AISI 1095 bobinado a 840°C.....	70
<b>Fig 28:</b> Imagem de elétrons retroespalhados sobre aço AISI 1095 (óx. parc. removido).....	71
<b>Fig 29:</b> Imagem de elétrons retroespalhados sobre aço AISI 52100 (óx. parc. removido).....	71
<b>Fig 30:</b> Aço industrial AISI 1095 bobinado a 840°C. Perfil de concentração de Fe,O,Cr,Si e Mn obtido com MEV/EDS .....	73
<b>Fig 31:</b> Aço industrial AISI 52100 bobinado a 830°C. Perfil de concentração de Fe,O,Cr,Si e Mn obtido com MEV/EDS .....	73
<b>Fig 32:</b> Aço AISI 1095 bobinado a 870°C. Perfil de concentração de Fe,O,Cr,Si e Mn obtido com MEV/EDS .....	74
<b>Fig 33:</b> Aço AISI 52100 bobinado a 920°C. Perfil de concentração de Fe,O,Cr,Si e Mn obtido com MEV/EDS .....	74
<b>Fig 34:</b> Aço AISI 1095 oxidado em forno laboratorial a 900°C. Perfil de concentração de Fe,O,Cr,Si e Mn obtido com MEV/EDS com padrões.....	75
<b>Fig 35:</b> Aço AISI 52100 oxidado em forno laboratorial a 900°C. Perfil de concentração de Fe,O,Cr,Si e Mn obtido com MEV/EDS com padrões.....	75
<b>Fig 36:</b> Espectros de Raman obtidos nos óxidos sobre o aço AISI 52100 industrial .....	77
<b>Fig 37:</b> Difratoograma aço AISI 1095 bobinado a 1000°C com retirada parcial dos óxidos da superfície .....	79
<b>Fig 38:</b> Difratoograma aço AISI 52100 bobinado a 1000°C com retirada parcial dos óxidos da superfície.....	79
<b>Fig 39:</b> <b>a)</b> Imagem de elétrons retroespalhados sobre aço AISI 1095 (óxido parcialmente removido). <b>b)</b> Espectro de XPS obtido sobre óxido $\text{FeSiO}_3$ para o Fe, <b>c)</b> Espectro de XPS obtido sobre óxido $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ para o Fe .....	80
<b>Fig 40:</b> <b>a)</b> Imagem de elétrons retroespalhados sobre aço AISI 52100 (óxido parcialmente removido). <b>b)</b> Espectro de XPS obtido sobre óxido $\text{Fe}_2(\text{Cr,Si})\text{O}_4$ para o Fe, <b>c)</b> Espectro de XPS obtido sobre óxido $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ para o Fe.....	81
<b>Fig 41:</b> Ensaio de Perda de Massa em tempo real realizado em 6MHCl.....	82
<b>Fig 42:</b> Seção transversal da carepa do aço AISI 52100 bobinado a 920 °C antes da decapagem. ....	86

<b>Fig 43:</b> Seção transversal da carepa do aço AISI 52100 bobinado a 920 °C após 2 min de decação em solução 6 M HCl. ....	86
<b>Fig 44:</b> Seção transversal do aço AISI 52100 bobinado a 920 °C após 15 min de decação em solução 6 M HCl.min .....	86
<b>Fig 45:</b> Voltamogramas de aço AISI 1095 em 0,01 molL <sup>-1</sup> HCl, $\partial E/\partial t = 10$ mVs <sup>-1</sup> . ....	90
<b>Fig 46:</b> Voltamogramas de aço AISI 1095 em 0,01 molL <sup>-1</sup> NaCl, $\partial E/\partial t = 10$ mVs <sup>-1</sup> . ....	95
<b>Fig 47:</b> Voltamogramas de aço AISI 52100 em 0,01 molL <sup>-1</sup> HCl, $\partial E/\partial t = 10$ mVs <sup>-1</sup> . ....	96
<b>Fig 48:</b> Voltamogramas de aço AISI 52100 em 0,01 molL <sup>-1</sup> NaCl, $\partial E/\partial t = 10$ mVs <sup>-1</sup> . ....	97
<b>Fig 49:</b> Voltamogramas aço AISI 1095 (840°C) 6 molL <sup>-1</sup> HCl, $\partial E/\partial t = 10$ mVs <sup>-1</sup> .....	98
<b>Fig 50:</b> Voltamograma aço AISI 1095 industrial (840°C) em 6 molL <sup>-1</sup> HCl, $\partial E/\partial t = 10$ mVs <sup>-1</sup> (1°ciclo).....	98
<b>Fig 51:</b> Voltamogramas de aço AISI 52100 industrial bobinado a 830°C em 6 molL <sup>-1</sup> HCl, $\partial E/\partial t = 10$ mVs <sup>-1</sup> .....	99
<b>Fig 52:</b> Voltamograma aço AISI 1095 polido em 6 molL <sup>-1</sup> HCl, $\partial E/\partial t = 10$ mVs <sup>-1</sup> . ....	100
<b>Fig 53:</b> E <sub>OCP</sub> medido sobre as diferentes fases em aço AISI 1095 com 0,1 molL <sup>-1</sup> NaCl.....	102
<b>Fig 54:</b> E <sub>OCP</sub> medido sobre as diferentes fases em aço AISI 52100 com 0,1 molL <sup>-1</sup> NaCl.....	103
<b>Fig 55:</b> E <sub>OCP</sub> medido em diferentes fases em aço AISI 1095 em 0,1 molL <sup>-1</sup> HCl.....	104
<b>Fig 56:</b> E <sub>OCP</sub> medido sobre as diferentes fases em aço AISI 52100 em 0,1 molL <sup>-1</sup> HCl.....	105
<b>Fig 57:</b> Voltamogramas obtidos em $\mu$ -célula sobre aço AISI 1095 polido em 0,1 molL <sup>-1</sup> HCl, $\partial E/\partial t = 10$ & 50 mVs <sup>-1</sup> (1°Ciclo).....	107
<b>Fig 58:</b> Detalhe dos voltamogramas obtidos em $\mu$ -célula sobre aço AISI 1095 em 0,1 molL <sup>-1</sup> HCl, $\partial E/\partial t = 10$ & 50 mVs <sup>-1</sup> (1°Ciclo).....	108
<b>Fig 59:</b> Imagem de MO da região de ensaio em $\mu$ -célula em aço 1095 após varredura em 0,1 molL <sup>-1</sup> HCl, $\partial E/\partial t = 10$ mVs <sup>-1</sup> .....	108
<b>Fig 60:</b> Imagem de MO da região de ensaio em $\mu$ -célula em aço 1095 após varredura em 0,1 molL <sup>-1</sup> HCl, $\partial E/\partial t = 50$ mVs <sup>-1</sup> .....	108
<b>Fig 61:</b> Voltamogramas obtidos em $\mu$ -célula sobre aço AISI 52100 em 0,1 molL <sup>-1</sup> HCl, $\partial E/\partial t = 10$ & 50 mVs <sup>-1</sup> (1°Ciclo).....	109
<b>Fig 62:</b> Detalhe dos voltamogramas obtidos em $\mu$ -célula sobre aço AISI 52100 em 0,1 molL <sup>-1</sup> HCl, $\partial E/\partial t = 10$ & 50 mVs <sup>-1</sup> (1°Ciclo).....	110

<b>Fig 63:</b> Imagem de MO da região de ensaio em $\mu$ -célula em aço 52100 após varredura em $0,1 \text{ molL}^{-1} \text{ HCl}$ , $\partial E/\partial t = 10 \text{ mVs}^{-1}$ .....	110
<b>Fig 64:</b> Imagem de MO da região de ensaio em $\mu$ -célula em aço 52100 após varredura em $0,1 \text{ molL}^{-1} \text{ HCl}$ , $\partial E/\partial t = 50 \text{ mVs}^{-1}$ .....	110
<b>Fig 65:</b> Voltamogramas obtidos em $\mu$ -célula sobre $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ AISI 1095 em $0,1 \text{ molL}^{-1} \text{ HCl}$ , $\partial E/\partial t = 10 \text{ \& } 50 \text{ mVs}^{-1}$ ( $1^\circ\text{Ciclo}$ ).....	111
<b>Fig 66:</b> Detalhe dos voltamogramas obtidos em $\mu$ -célula sobre $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ AISI 1095 em $0,1 \text{ molL}^{-1} \text{ HCl}$ , $\partial E/\partial t = 10 \text{ \& } 50 \text{ mVs}^{-1}$ ( $1^\circ\text{Ciclo}$ ).....	112
<b>Fig 67:</b> Imagem de MO da região de ensaio em $\mu$ -célula sobre $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ no aço 1095 após varredura em $0,1 \text{ molL}^{-1} \text{ HCl}$ , $\partial E/\partial t = 10 \text{ mVs}^{-1}$ .....	113
<b>Fig 68:</b> Imagem de MO da região de ensaio em $\mu$ -célula sobre $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ no aço 1095 após varredura em $0,1 \text{ molL}^{-1} \text{ HCl}$ , $\partial E/\partial t = 50 \text{ mVs}^{-1}$ .....	113
<b>Fig 69:</b> Voltamogramas obtidos em $\mu$ -célula sobre $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ AISI 52100 em $0,1 \text{ molL}^{-1} \text{ HCl}$ , $\partial E/\partial t = 10 \text{ \& } 50 \text{ mVs}^{-1}$ ( $1^\circ\text{Ciclo}$ ).....	114
<b>Fig 70:</b> Detalhe dos voltamogramas obtidos em $\mu$ -célula sobre $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ AISI 52100 em $0,1 \text{ molL}^{-1} \text{ HCl}$ , $\partial E/\partial t = 10 \text{ \& } 50 \text{ mVs}^{-1}$ ( $1^\circ\text{Ciclo}$ ).....	115
<b>Fig 71:</b> Imagem de MO da região de ensaio em $\mu$ -célula sobre $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ no aço 52100 após varredura em $0,1 \text{ molL}^{-1} \text{ HCl}$ , $\partial E/\partial t = 10 \text{ mVs}^{-1}$ .....	115
<b>Fig 72:</b> Imagem de MO da região de ensaio em $\mu$ -célula sobre $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ no aço 52100 após varredura em $0,1 \text{ molL}^{-1} \text{ HCl}$ , $\partial E/\partial t = 50 \text{ mVs}^{-1}$ .....	115
<b>Fig 73:</b> Voltamogramas obtidos em $\mu$ -célula sobre $\text{Fe}_3\text{O}_4$ no aço AISI 52100 em $0,1 \text{ molL}^{-1} \text{ HCl}$ , $\partial E/\partial t = 10 \text{ \& } 50 \text{ mVs}^{-1}$ ( $1^\circ\text{Ciclo}$ ).....	116
<b>Fig 74:</b> Voltamogramas obtidos em $\mu$ -célula sobre $\text{Fe}_3\text{O}_4$ no aço AISI 52100 em $0,1 \text{ molL}^{-1} \text{ HCl}$ , $\partial E/\partial t = 10 \text{ \& } 50 \text{ mVs}^{-1}$ ( $1^\circ\text{Ciclo}$ ) – Detalhe .....	117
<b>Fig 75:</b> Imagem de MO da região de ensaio em $\mu$ -célula sobre $\text{Fe}_3\text{O}_4$ no aço 52100 após varredura em $0,1 \text{ molL}^{-1} \text{ HCl}$ , $\partial E/\partial t = 10 \text{ mVs}^{-1}$ .....	118
<b>Fig 76:</b> Imagem de MO da região de ensaio em $\mu$ -célula sobre $\text{Fe}_3\text{O}_4$ no aço 52100 após varredura em $0,1 \text{ molL}^{-1} \text{ HCl}$ , $\partial E/\partial t = 50 \text{ mVs}^{-1}$ .....	118
<b>Fig 77:</b> Voltamogramas obtidos em $\mu$ -célula sobre $(\text{Ca,Fe})\text{SiO}_3$ no aço AISI 1095 em $0,1 \text{ molL}^{-1} \text{ HCl}$ , $\partial E/\partial t = 10 \text{ \& } 50 \text{ mVs}^{-1}$ ( $1^\circ\text{Ciclo}$ ).....	119
<b>Fig 78:</b> Imagem de MO da região de ensaio em $\mu$ -célula sobre $(\text{Ca,Fe})\text{SiO}_3$ no aço 1095 após varredura em $0,1 \text{ molL}^{-1} \text{ HCl}$ , $\partial E/\partial t = 10 \text{ mVs}^{-1}$ .....	119
<b>Fig 79:</b> Imagem de MO da região de ensaio em $\mu$ -célula sobre $(\text{Ca,Fe})\text{SiO}_3$ no aço 1095 após varredura em $0,1 \text{ molL}^{-1} \text{ HCl}$ , $\partial E/\partial t = 50 \text{ mVs}^{-1}$ .....	119
<b>Fig 80:</b> Voltamograma obtido em $\mu$ -célula sobre $(\text{Fe-Cr-Si})\text{O}_x$ no aço AISI 1095 em $0,1 \text{ molL}^{-1} \text{ HCl}$ , $\partial E/\partial t = 10 \text{ mVs}^{-1}$ ( $1^\circ\text{Ciclo}$ ) .....	120
<b>Fig 81:</b> Microscopia Ótica da região de ensaio em $\mu$ -célula sobre $(\text{Fe-Cr-Si})\text{O}_x$ no aço 52100 após varredura em $0,1 \text{ molL}^{-1} \text{ HCl}$ , $\partial E/\partial t = 10 \text{ mVs}^{-1}$ .....	120
<b>Fig 82:</b> Representação esquemática de dissolução de $\text{Fe}^{2+}$ em célula eletroquímica convencional .....	124
<b>Fig 83:</b> Representação esquemática de dissolução de $\text{Fe}^{2+}$ em $\mu$ -célula .....	124

<b>Fig 84:</b> Representação do deslocamento de $E_i = 0$ .....	124
<b>Fig 85:</b> Representação esquemática do deslocamento de $E_i = 0$ devido ao aumento de $[Fe^{2+}]$ e consumo de $H^+$ em $\mu$ -célula na dissolução do aço AISI 1095 em 0,1 M HCl a $\partial E/\partial t = 10 \text{ mVs}^{-1}$ .....	125
<b>Fig 86:</b> <b>a)</b> Imagem de MO de aço AISI 52100 oxidado em $0,01 \text{ molL}^{-1}$ HCl após 1 hora de imersão com mapa sobreposto, <b>b)</b> 2D i-mapa obtido por SVET. ....	127
<b>Fig 87:</b> <b>a)</b> Imagem de MEV de amostra de aço AISI 52100 oxidado em laboratório após a imersão de 1 hora em $0,01 \text{ molL}^{-1}$ HCl, <b>b)</b> Perfil de corrente obtido com 20 minutos de imersão a partir da linha tracejada na <b>Fig. 86b)</b> .....	128
<b>Fig 88:</b> <b>a)</b> MO de aço AISI 52100 industrial, <b>b)</b> Imagem de MEV após a imersão de 1 hora em $0,01 \text{ molL}^{-1}$ HCl de amostra <b>c)</b> mapa de $i$ obtido por SVET .....	129
<b>Fig 89:</b> Imagem de MO de aço AISI 1095 medido em $0,01 \text{ molL}^{-1}$ HCl após 1 hora de imersão. a) Imagem de MO antes do ensaio; b) 2D i-mapa obtido por SVET; c) Imagem de MO após o ensaio.....	130
<b>Fig 90:</b> <b>a)</b> Microscopia Ótica de aço AISI 52100 industrial antes de ensaio em $0,01 \text{ molL}^{-1}$ HCl para a detecção de íons $Fe^{2+}$ , <b>b)</b> Curvas amperométricas com dependência do tempo para $Fe^{2+}$ para o potencial da ponta do eletrodo polarizado a $+0,9 \text{ V}$ (EPH) em $0,01 \text{ molL}^{-1}$ HCl .....	132
<b>Fig 91:</b> Aço AISI 52100 medido em $0,1 \text{ molL}^{-1}$ HCl em SECM após 1 hora de imersão. a) Imagem de MO antes do ensaio; b) Mapa da $i_{Fe^{2+}}$ obtido por SECM – detecção $Fe^{2+}$ ( $E_{\text{eletrodo}} = +0,9 \text{ V}$ EPH; c) Imagem de MEV após o ensaio.....	133
<b>Fig 92:</b> 1ª etapa: Entrada de ácido através de trincas e dissolução química do $Fe_{(1-x)}O$ .....	134
<b>Fig 93:</b> 2ª etapa: Delaminação de óxidos superiores $Fe_3O_4/Fe_2O_3$ simultaneamente com a dissolução química e eletroquímica do $Fe_{(1-x)}O$ .....	134
<b>Fig 94:</b> 3ª etapa: Dissolução química e eletroquímica do $Fe_{(1-x)}O$ remanescente em contato com o aço .....	135

## LISTA DE TABELAS

<b>Tab 1:</b> Composição Química dos Aços (%p) .....	50
<b>Tab 2:</b> Razão ( <b>R</b> ) entre a soma das espessuras de ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e ( $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ ).....	67

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

**HCl** – Ácido clorídrico

**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** – Ácido sulfúrico

**SVET** – Técnica de Varredura com Eletrodo Vibratório (*Scanning Vibrating Electrode Technique*)

**SECM** – Microscopia Eletroquímica de Varredura (*Scanning Electrochemical Microscopy*)

**EDS** – Espectroscopia por Dispersão de Energia de raios-X

**MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura

**FEG** – Canhão por Emissão de Campo (*Field Emission Gun*)

**T<sub>bob</sub>** – Temperatura de bobinamento na laminação

**XPS** – Espectroscopia Fotoeletrônica de raios-X

**i** – Densidade de corrente

**i<sub>p</sub>** – Densidade de corrente de pico

**i<sub>cat</sub>** – Densidade de corrente catódica

**E<sub>OCP</sub>** – Potencial em circuito aberto

**MO** – Microscopia ótica

**ΔG** – Energia livre de formação de Gibbs

**HER** – Reação de redução de hidrogênio (*Hydrogen Evolution Reaction*)

**ORR** – Reação de redução de oxigênio (*Oxygen Reduction Reaction*)

**EPH** – Eletrodo padrão de hidrogênio

**K** - constante de equilíbrio

**R** - constante universal dos gases

**T** - temperatura

## RESUMO

Este trabalho teve por objetivo identificar os mecanismos de dissolução de carepas durante o processo de decapagem industrial de aços alto C, contendo adicionalmente 1,5 % de Cr ou não. Foram determinadas as composições de óxidos formados industrialmente e laboratorialmente, assim como suas morfologias e suas velocidades de dissolução em soluções ácidas e soluções neutras, contendo cloretos (sistema NaCl-HCl). Para a caracterização composicional e morfológica dos óxidos foram empregadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS) com análise quantitativa, espectroscopia Raman, difração de raios-X em ângulos rasantes e espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS). Para o estudo do comportamento eletroquímico durante a decapagem foram empregadas tanto técnicas macroscópicas como microscópicas, isto é, com resolução lateral inferior a 1 mm. As técnicas macroscópicas abrangeram a perda de massa em solução em tempo real, decapagem interrompida e voltametria cíclica em meios de diferentes agressividades contendo Cl<sup>-</sup>. As técnicas localizadas empregadas foram microcélula eletroquímica, varredura com eletrodo vibratório (SVET) e microscopia eletroquímica de varredura (SECM) com resolução lateral micrométrica. Identificou-se o papel principal de Fe<sub>(1-x)</sub>O durante o processo de decapagem química em soluções de ácido clorídrico e os seus mecanismos de dissolução química e eletroquímica, levando à delaminação da carepa. Foi verificado que, durante a decapagem, é formado um par galvânico entre o Fe e Fe<sub>(1-x)</sub>O e assim, altas densidades de correntes anódicas ocorrem sobre a superfície do aço próxima à interface com Fe<sub>(1-x)</sub>O, enquanto correntes catódicas são mais homogeneamente distribuídas sobre toda a superfície do Fe<sub>(1-x)</sub>O. Esta intensa dissolução de Fe contribui para o processo de decapagem que ocorre pela dissolução química da camada interna de Fe<sub>(1-x)</sub>O, próxima à superfície do metal no qual o conteúdo de Fe é maior, associada à dissolução eletroquímica do Fe do aço.

**Palavras-chave:** Decapagem, SVET, SECM, Microcélula eletroquímica, Óxidos de Ferro

## ABSTRACT

The aim of this work was to elucidate the mechanisms of the descaling of carbon steels of high carbon content, with and without addition of 1.5%Cr. The composition and morphology of industrial and laboratorially produced scales were determined, as well as their dissolution velocities in acid and neutral solutions containing chloride (NaCl-HCl system). For the morphological and compositional characterization were used Scanning Electron Microscopy and quantitative Energy Dispersive X-Ray-Spectroscopy (SEM/EDS), Raman spectroscopy, X-ray diffraction and XPS. The chemical descaling process was simulated by controlled dissolution tests with real time weight loss dissolution measurements. Electrochemical aspects of the descaling processes were studied by techniques with macroscopic resolution, as well as with microscopic resolution, i.e. with lateral resolution under 1  $\mu\text{m}$ . The macroscopic techniques involved real time determinations of mass loss transients during descaling in solution, interrupted (incomplete) descaling and cyclic voltammetry in media of different aggressivity containing  $\text{Cl}^-$ . The used localized electrochemical techniques were the capillary microcell, the Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET) and the Scanning Electrochemical Microscopy (SECM) with micrometric resolution. The main role of  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$  during the descaling process in chloridric acid was identified as well as its chemical and electrochemical dissolution mechanism. The occurrence during descaling of a galvanic coupling between Fe and  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$  was verified and thus, high anodic current densities occur on the steel surface close to the interface with  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ , while the cathodic currents are more homogeneously distributed on the  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$  surface. This intense Fe dissolution adds to the descaling process by chemical dissolution of the internal  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$  phase close to the metal surface, where the Fe content is higher, associated to the electrochemical Fe dissolution of the steel.

**Key-Words:** *Descaling, SVET, SECM, Electrochemical microcell, Scales*

## 1 INTRODUÇÃO

A oxidação de metais ferrosos a altas temperaturas tem sido estudada mais intensamente com o objetivo de retardar a oxidação de aços por meio da formação de filmes protetores e aderentes que evitam a sequência de oxidação (1,2).

Nos últimos anos, a formação e a caracterização de óxidos formados a altas temperaturas ao ar ou em atmosferas protetoras nos processos intermediários de obtenção de ligas (laminação e/ou tratamento térmico) passou a ser estudada com maior ênfase (3-11) assim como a eliminação destes óxidos através de decapagem (química ou mecânica) (12-24).

A presença dos três óxidos de ferro sobre os aços:  $Fe_{(1-x)}O$  (o percentual de Fe varia entre 0,85 e 0,95%),  $Fe_3O_4$ ,  $Fe_2O_3$  é bastante conhecida em temperaturas acima de 570°C (20,25-28). A formação destes óxidos é influenciada pelo teor de elementos de liga e impurezas nos aços, atmosfera, temperatura de oxidação, bem como pelas taxas de aquecimento e resfriamento, às quais o aço é submetido. A temperatura de oxidação e as taxas de aquecimento e resfriamento do aço também têm influência significativa na formação ou não de intrusões sobre a superfície do aço e na consequente alteração de suas propriedades de decapagem.

Pode-se verificar a influência das impurezas e dos elementos de liga presentes nos aços, na sua oxidação a altas temperaturas das seguintes formas:

- pela formação de óxidos enriquecidos destes elementos na interface metal/carepa;
- pela variação da espessura total de óxidos formados;
- pela alteração das propriedades de adesão da carepa formada em relação ao substrato.

Estas características influenciam diretamente na velocidade de remoção (decapagem) dos óxidos formados sobre o aço e sobre os custos

desta decapagem. Estes se tornam menores com velocidades de remoção maiores associadas a períodos mais curtos de remoção de óxidos.

Da mesma forma que a oxidação e a remoção dos óxidos formados durante os processos de fabricação dos aços, os mecanismos de dissolução destes óxidos também não foram totalmente esclarecidos durante a decapagem (15,29-33). Nesses estudos foi bastante discutida a dissolução de óxidos de Fe com a presença de íons férricos sobre o Fe e também foram estudados os mecanismos de dissolução de óxidos de Fe sobre o Fe com a presença de  $Fe_{(1-x)}O$  na carepa.

As técnicas eletroquímicas têm sido utilizadas para a elucidação destes fenômenos, porém muitas questões permanecem em aberto. O emprego destas técnicas utilizando varreduras com micro e ultra microeletrodos em pequenas áreas tornou possível a identificação de processos eletroquímicos localizados (34-43). Estes experimentos podem ser realizados em condições de circuito aberto ou sob controle de corrente ou potencial.

É possível identificar o processo eletroquímico local pela diminuição do tamanho da área exposta. Isto pode ser realizado usando técnicas com máscaras de resinas fotorresistentes, célula de gota ou pequenos capilares posicionados sobre pequenas áreas da superfície da amostra. Estas técnicas, diferentemente dos métodos de varredura, permitem fazer polarizações microscópicas em diferentes áreas da superfície. Desta forma, é possível desenvolver todas as técnicas eletroquímicas comuns, tais como: medidas potencioestáticas, medidas potenciodinâmicas e medidas galvanostáticas que são avaliadas diretamente para a região de interesse.

Neste trabalho foram utilizadas as técnicas de *SVET* (Técnica de Varredura com Eletrodo Vibratório), *SECM* (Microscopia Eletroquímica de Varredura) e Microcélula Eletroquímica, complementarmente à utilização de técnicas para medidas eletroquímicas convencionais para a identificação dos processos eletroquímicos localizados.

Foram utilizadas as técnicas de micro-Raman, MEV-EDS (Microscopia Eletrônica de Varredura – Espectroscopia por Energia Dispersiva) quantitativo

com o uso de padrões, XPS (Espectroscopia Fotoeletrônica de raios-X) e raios-X de ângulos rasantes com o objetivo de fazer a identificação microestrutural de elementos e compostos presentes nos aços e nos óxidos.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi caracterizar as regiões de dissolução química e/ou eletroquímica dos óxidos sobre os aços alto carbono, identificando as regiões anódicas e catódicas para descrever de forma mais precisa o processo de decapagem em soluções de ácido clorídrico.

Os objetivos específicos foram:

- Caracterizar os óxidos formados (carepa) sobre aços alto carbono;
- Identificar os mecanismos de dissolução destes óxidos durante o processo de decapagem industrial.

## 6 CONCLUSÕES

5.1. Um par galvânico é formado entre Fe e o  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$  durante a decapagem química em HCl e assim, comparativamente, maiores densidades de correntes anódicas ocorrem sobre a superfície do aço próxima à interface do  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ , enquanto correntes catódicas são mais homogeneamente distribuídas sobre toda a superfície do  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ .

5.2 O processo de decapagem ocorre pela dissolução química da camada interna de  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ , próxima à superfície do aço, onde o teor de Fe é maior, simultaneamente com a dissolução eletroquímica (corrosão eletrolítica) do Fe do aço.

5.3 Durante a decapagem em 6M HCl, ocorre a delaminação de óxidos de maior número de oxidação de Fe,  $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{Fe}_2\text{O}_3$ , juntamente com parte do  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$  não dissolvido, da superfície do aço e sem a dissolução dessa camada na solução.

5.4 O Mn se distribui nos óxidos de Fe no aço AISI 1095, que não contém Cr, e se acumula na interface entre os óxidos  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}|\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

5.5 Foi demonstrado que é possível medir as correntes de dissolução na interface Fe|óxidos de Fe utilizando as relações apropriadas de áreas anódicas/catódicas e seções de baixo ângulo em amostras utilizando a técnica de SECM.

5.6 Em soluções diluídas de NaCl, as reações anódicas e catódicas são muito lentas, não sendo este um meio adequado para simular a decapagem de carepas.

## 7 REFERÊNCIAS

- 1 CAUDRON, E.; BUSCAIL, H., Structural Characterization of Yttrium-Implanted Pure Iron and Steels Oxidized at High Temperature. Oxidation of Metals, v. 55, n. 3/4 p. 261-277, 2001.
- 2 FELTEN, E.J., High-Temperature Oxidation of Fe-Cr Base Alloys with Particular Reference to Fe-Cr-Y Alloys. Journal of The Electrochemical Society, v. 108, n.6, p. 490-495, 1961.
- 3 REGAD, B.; VIENNOT, M.; DAVID, D.; LECOURT, S. Influence des éléments 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, p.1805-1814, 1994.
- 4 GENÈVE, D.; CONFENTE, M. ; ROUXEL, D.; PIGEAT, P.; WEBER, B. Distribution Around the Oxide-Substrate Interface of Alloying Elements in Low-Carbon Steel. Oxidation of Metals, v. 51, n. 5/6, p. 527-537, 1999.
- 5 CHEN, R.Y.; YUEN, W.Y.D. Oxide-Scale Structures Formed on Commercial Hot-Rolled Steel Strip and Their Formation Mechanisms. Oxidation of Metals , v. 56, n. 1/2, p. 89-118, 2001.
- 6 TANIGUCHI, S.; YAMAMOTO, K.; MEGUMI, D.; SHIBATA, T. Characteristics of Scale/Substrate Interface Area of Si-Containing Low Carbon Steels at High Temperatures. Materials Science Engineering A, v. A308, p. 250-257, 2001.
- 7 HERNANDEZ JR., P.C.; DICK, L.F.P., Óxidos Internos nas Carepas de Aços de Baixa Liga, 58° Congresso Anual da ABM, 21 a 24 de julho de 2003, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, CD de resumos, Rio de Janeiro, 2003.
- 8 CHEN, R.Y.; YUEN, W.Y.D. Review of the High-Temperature Oxidation of Iron and Carbon Steels in Air or Oxygen. Oxidation of Metals , v. 59, n. 5/6, p. 433-468, 2003.

- 9 GENÈVE, D.; ROUXEL, D.; WEBER, B.; CONFENTE, M., Segregation Across Metal/Oxide Interface Occuring During Oxidation at High Temperatures of Diluted Iron Based Alloys. Materials Science and Engineering A, v. 435-436, p. 1-11, 2006.
- 10 ZHANG, M.; SHAO, G., Characterization and Properties of oxide Scales on Hot-rolled Strips. Materials Science and engineering A v. 452-453, p. 189-193, 2007.
- 11 CHATTOPADHYAY, A.; CHANDA, T., Role of Silicon on Oxide morphology and Pickling Behaviour of Automotive Steels. Scripta Materialia, v. 58, p. 882-885, 2008.
- 12 SIDHU, P.S.; GILKES, R.J.; CORNELL, R.M.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P., Dissolution of Iron Oxides and Oxyhydroxides in Hydrochloric and Perchloric Acids, Clays and Clay Minerals v. 29, n. 4, p. 269-276, 1981.
- 13 TOMINAGA, J.; WAKIMOTO, K.; MORI, T.; MURAKAMI, M.; YOSHIMURA, T., Manufacture of Wire Rods with Good Descaling Property. Transactions ISIJ, 22, p. 646-656, 1982.
- 14 FRENIER, W. W.; GROWCOCK, F. B., Mechanism of Iron Oxide Dissolution – A Review of Recent Literature Corrosion - NACE, 40, n. 12, p.663-668, 1984.
- 15 QUANTIN, D. Le Mécanisme du Décapage. Mémoires et Etudes Scientifiques Revue de Métallurgie, p. 537-558, 1985.
- 16 GOODE, B. J.; JONES, R. D.; HOWELLS, J. N. H., Kinetics of Pickling of Low Carbon Steel, Ironmaking and Steelmaking, v.23, n. 2, p. 164-170, 1996.
- 17 EL-MELIGI, A. A.; TURGOOSE, S.; ISMAIL, A. A.; SANAD, S. H. Effect of Corrosion Inhibitors on Scale Removal During Pickling of Mild Steel, British Corrosion Journal, v. 35, n. 1, p. 75-77, 2000.

18 GINES, M.J.L.; BENITEZ, G.J.; PEREZ, T.; MERLI, E.; FIRPO, M.A.; EGLI, W. Study of the Pickability of 1.8 mm Hot-Rolled Steel Strip in Hydrochloric Acid. Latin American Applied Research, v. 32, p. 281-288, 2002.

19 CHENG, S.-Y.; JUAN, C.-T.; KUAN, S.-L.; TSAI, W.T. Effect of Annealing on Scale Formation and Pickling Performance of 410 SS. Oxidation of Metals v. 60, n. 5/6, p. 409-425, 2003.

20 HERNANDEZ JR., P.C., Estudo da Oxidação e da Decapagem Química no Processo de Fabricação do Aço AISI 52100 Dissertação de Mestrado, PPGE3M, UFRGS, Porto Alegre, 2003.

21 LI, L.; DAERDEN, M.; CAENEN, P.; CELIS, J. Electrochemical Behavior of Hot-Rolled 304 Stainless Steel During Chemical Pickling in HCl-Based Electrolytes. Journal of The Electrochemical Society, v. 153, n. 5, p. B145-150, 2006.

22 GENÈVE, D.; ROUXEL, D.; PIGEAT, P.; CONFENTE, M. Descaling Ability of Low-Alloy Steel Wires Depending on Composition. Corrosion Science, v. 52, p. 1155-1166, 2010.

23 JATUPHAKSAMPHAN, Y.; PHINICHKA, N.; PRAPAKORN, K.; SUPRADIST, M., Pickling Kinetics of Tertiary Oxide Scale Formed on Hot-Rolled Steel Strip, Journal of Metals, Materials and Minerals, v. 20, n.1, p. 33-39, 2010.

24 HERNANDEZ JR., P.C., DICK, L. F. P., Mecanismos de Decapagem de Aços de Baixa Liga em Soluções de Ácidos Clorídrico, XVIII SIBEE – XVIII Seminário Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, CD de resumos, Bento Gonçalves, Brasil, 2011.

25 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.

26 KOFSTAD, P., High Temperature Corrosion. Amsterdam: Elsevier Applied , 1988.

27 CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U., The Iron Oxides, 2<sup>a</sup> ed.; Wiley-VCH, Weinheim 2003.

28 KRZYZANOVSKI, M.; BEYNON, J.H.; FARRUGIA, D.C.J., Oxide Scale Behavior in High Temperature Processing. Weinheim: WILEY-VCH, 2010.

29 EVANS, U.R. The Passivity of Metals. Part IV. The Influence of Acids in Passivity and Corrosion. Journal of Chemical Society , p. 478-492, 1930.

30 PRYOR, M.J.; EVANS, U.R. The Passivity of Metals. Part X. The Mechanism of Direct Dissolution of Ferric Oxide. Journal of Chemical Society , v. 71, p. 3330-3336, 1949.

31 PRYOR, M.J.; EVANS, U.R. The Reductive Dissolution of Ferric Oxide in Acid. Part I. The Reductive Dissolution of Oxide Films Present on Iron. Journal of Chemical Society , p. 1259-1266, 1950.

32 PRYOR, M.J. The Reductive Dissolution of Ferric Oxide in Acid. Part III. The Mechanism of Reductive Dissolution. Journal of Chemical Society , p. 1274-1276, 1950.

33 AZUMA, K.; KAMETANI, H. Kinetics of Dissolution of Ferric Oxide. Transactions of the Metallurgical Society of AIME v. 230, p. 853-862, 1964.

34 BARD, A.J.; FAN, F.F.; KWAK, J.; LEV, O. Scanning Electrochemical Microscopy. Introduction and Principles. Analytical Chemistry, v. 61, n. 2, p. 132-138, 1989.

35 CASTRO, P.A.; VAGO, E. R.; CALVO, E.J. Surface Electrochemical Transformations on Spinel Iron Oxide Electrodes in Aqueous Solutions. Journal of Chemical Society Faraday Transactions, v.92, n. 18, p. 3371-3379, 1996.

- 36 SUTER, T.; BÖHNI, H., A New Microelectrochemical Method to Study Pit Initiation on Stainless Steels. Electrochimica Acta, 42, p.3275-3280, 1997.
- 37 VÖLKER, E.; INCHAUSPE, C. G.; CALVO, E.J. Scanning Electrochemical Microscopy Measurement of Ferrous Ion Fluxes During Localized Corrosion of Steel. Electrochemistry Communications, v. 8, p.179-183, 2006.
- 38 SIMÕES, A.M.; BASTOS, A.; FERREIRA, M. G. S.; GONZÁLEZ-GARCÍA, Y.; GONZÁLEZ, S.; SOUTO, R. M., Use of SVET and SECM to Study the Galvanic Corrosion of an Iron-Zinc Cell, Corrosion Science v. 49,p. 726-739, 2007.
- 39 ROSSI, S. ; FEDEL, M. ; DEFLORIAN, F. ; VADILLO, M. C., Localized Electrochemical Techniques : Theory and Practical Examples in Corrosion Studies. Comptes Rendues Chimie v. 11, p. 984-994, 2008.
- 40 BASTOS, A.C. ; KARAVAI, O.V. ; LAMAKA, S.V. ; ZHELUDKEVICH, M.L. ; FERREIRA, M.G.S. Micro-Sensores Potenciométricos e Amperométricos para o Estudo da Corrosão. Corrosão e Protecção de Materiais, v. 28 , n. 2, 2009.
- 41 SUTER, T.; BÖHNI, H., Microelectrodes for Studies of Localized Corrosion Processes. Electrochimica Acta, 43, p.2843-2849, 1998.
- 42 SUTER, T.; BÖHNI, H. Microelectrodes for Corrosion Studies in Microsystems. Electrochimica Acta, 47, p.191-199, 2001.
- 43 AKITA, A. H.; BARRAGAN, J.T.C.; FUGIVARA, C.S.; BENEDETTI, A.V., Desenvolvimento de Microcélula eletroquímica para Estudos de Microrregiões. Química Nova, v. 35, n. 1, p. 218-222, 2012.
- 44 PEREZ,N. Electrochemistry and Corrosion Science, Boston: Kluwer Academic Publisher, 2004.
- 45 GENTIL, V. Corrosão, Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científico S.A., 1996.

- 46 MOREAU, J.W., CAGNET, M., Étude du Calaminage de Billettes, Revue de Métallurgie v. 54, n.5, p. 383-404, 1957.
- 47 LÚCIO, A. Físico Química Metalúrgica Belo Horizonte: Edições Engenharia, 1981.
- 48 SHACKELFORD, J.F., Ciência dos Materiais, 6<sup>a</sup> ed.; São Paulo: Pearson PrenticeHall, 2008.
- 49 UHLIG, H. H., The Corrosion Handbook, 6<sup>a</sup> ed.; New York: John Wiley Sons, 1958.
- 50 KUO, H.C. ; LANDOLT, D. Rotating Disc Electrode Study of Anodic Dissolution of Iron in Concentrated Chloride Media, Electrochimica Acta, v. 20, p. 393-399, 1975.
- 51 CÁCERES, L.; VARGAS, T.; HERRERA, L., Influence of Pitting and Iron Oxide Formation During Corrosion of Carbon Steel in Unbuffered NaCl Solutions. Corrosion Science, v. 51, p. 971-978, 2009.
- 52 ATENAS, G. M.; MIELCZARSKI, E.; MIELCZARSKI, J. A., Composition and Structure of Iron Oxidation Surface Layers Produced in Weak Acidic Solutions. Journal of Colloid and Interface Science, v. 289, p. 157-170, 2005.
- 53 VIRTANEN, S. ; SCHMUKI, P. ; DAVENPORT, A. J. ; VIRTUS, C. M. Dissolution of thin Iron Oxide Films Used as Models for Iron Passive Films Studied by In Situ X-Ray Absorption Near-Edge Spectroscopy Journal of the Electrochemical Society, v. 144, n. 1, p.198-204, 1997.
- 54 DONG, C.F.; XUE, H.B.; LI, X.G.; QI, H.B.; CHENG, Y.F., Electrochemical Corrosion Behavior of Hot-rolled Steel Under Oxide Scale in Chloride Solution. Electrochimica Acta, v. 54, p. 4223-4228, 2009.
- 55 MANUAL Manual de Utilização do SVET GECEA-IST, v 1.0/AACB03062002

56 BRUNDLE, C. R., EVANS JR., C. A., WILSON, S., Encyclopedia of Materials Characterization, Manning, Greenwich 1992.

57 VICKERMAN, J. C.; GILMORE, I. S., The Surface Analysis – The Principal Techniques, John Wiley Sons, Singapore: 2009.

58 VOORT, G. F. V. Metallography – Principles and Practice ASM International, Ohio: Materials Park, 2010.

59 ZHELUDKEVICH, M.L.; YASAKAU, K.A. ; BASTOS, A.C. ; KARAVAI, O.V. ; FERREIRA, M.G.S. On the Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy to Study the Self-healing Properties of Protective Coatings. Electrochemistry Communications, v. 9, p. 2622-2628, 2007.

60 SINGH RAMAN, R.K.; GLEESON, B.; YOUNG, D.J. Materials Science and Technology, v. 14, p. 373, 1998.

61 TAKEDA, M.; KUSHIDA, H.; ONISHI, T.; TOYAMA, M.; KOIZUMI, F.; FUJIMOTO, S. Influence of Oxidation Temperature and Cr Content on the Adhesion and Microstructure of Scale on Low Cr Steels. Oxidation of Metals, v. 73, p. 1-13, 2010.

62 YAMASHITA, T.; HAYES, P. Analysis of XPS Spectra of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> Ions in Oxide Materials, Applied Surface Science, v. 254, p. 2441-2449, 2008.

63 SÜZER, S., XPS Investigation of X-Ray-Induced Reduction of Metal Ions, Applied Spectroscopy, v. 54, n. 11, p. 1716-1718, 2000.

64 REVIE, R.W. Uhlig's Corrosion Handbook, 2<sup>a</sup> ed.; New York: John Wiley Sons, 2000.

65 MISAWA, T. The Thermodynamic Consideration for Fe-H<sub>2</sub>O System at 25°C, Corrosion Science, v. 13, p. 659-676, 1973.

66 HERNANDEZ JR., P.C., DICK, L. F. P. , SVET Study of the Descaling of Thermal Scales Formed on AISI 1095 and AISI 52100 Steels ECS Transactions, v. 25, n.40, p.47-54, 2010.

67 HERNANDEZ JR., P.C., DICK, L. F. P., Chemical Descaling of High Temperature Oxides Formed on Low Alloy Steels EMCR2012 - 10<sup>th</sup> Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research, CD de resumos, Maragogi, Brasil, 2012.

68 HERNANDEZ JR., P.C., DICK, L. F. P., Study of the Chemical Descaling of Low-Alloyed Carbon Steels of Microelectrode Techniques (SVET,SECM) Passivity10 - 10th International Symposium on the Passivation of Metals and Semiconductors and the Properties of Thin Oxide Layers, CD de resumos, Florianópolis, Brasil, 2011.

## APÊNDICE

### Apêndice A - Congresso - Resumo de Trabalho - Apresentação Oral - ECS Meeting – The Electrochemical Society em Viena, Áustria em 10/2009

#### SVET study of the Corrosion of Thermal Scales Formed on AISI 1095 and AISI 52100 Steels.

P. C. Hernandez Jr. and L. F. P. Dick  
Dept. of Metallurgy, Federal University of Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500/75, 91501-970, Porto Alegre, Brazil [fdick@ufrgs.br](mailto:fdick@ufrgs.br)

#### Introduction

Aiming to elucidate the chemical descaling of thermally produced oxides during the hot-rolling of steels, laboratory and industrially produced scales were analyzed by different electrochemical techniques, as Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET) and voltammetry under controlled illumination, as well as micro-characterization techniques as low energy EDS elemental analysis with the use of mineral standards and  $\mu$ -Raman spectroscopy.

#### Experimental

Specimens of AISI 52100 and AISI 1095 steels industrially hot-rolled or thermally oxidized in a laboratorial oven (5 min at 900°C) were used for the electrochemical characterization. SVET (Applicable Electronics) measurements and voltammetry were carried out in 0.01 molL<sup>-1</sup> NaCl and 0.01 molL<sup>-1</sup> HCl solutions at 25 °C. The reference electrode was a Ag/AgCl-electrode in 3.5 KCl. Potentiodynamic experiments were performed at 10 mVs<sup>-1</sup>.

#### Results and Discussion

Fig. 1 shows voltammetric scans on the polished and thermally oxidized AISI 1095 in aqueous 0.01 molL<sup>-1</sup> HCl with a scan rate of 10 mVs<sup>-1</sup>. The curve obtained for the polished steel shows a small peak at ca. -250 mV leading to the uniform dissolution potential region, while the oxidized steel shows two anodic peaks (-400, -260 V) leading a passive plateau, meaning that the thermal oxides, FeO and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> may be further oxidized to Fe III species.

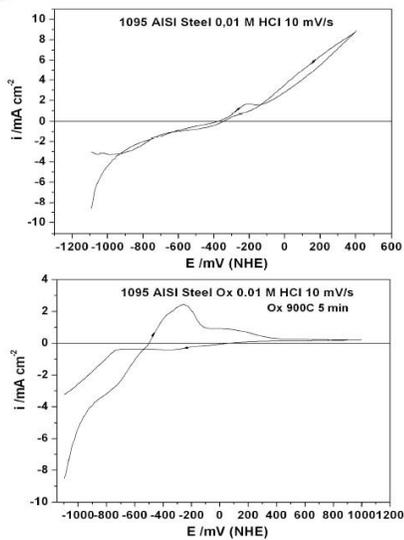


Fig. 1 *i* vs. *E* curves of oxidized (5 min at 900 °C) and polished AISI 1095 steel in 0.01 molL<sup>-1</sup> HCl.

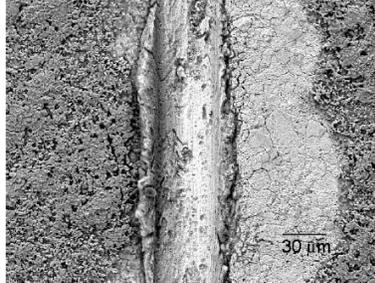


Fig. 2 Detail of Scratch on the oxide layer where SVET was measured, after 1h exposure in 0.01 molL<sup>-1</sup> HCl.

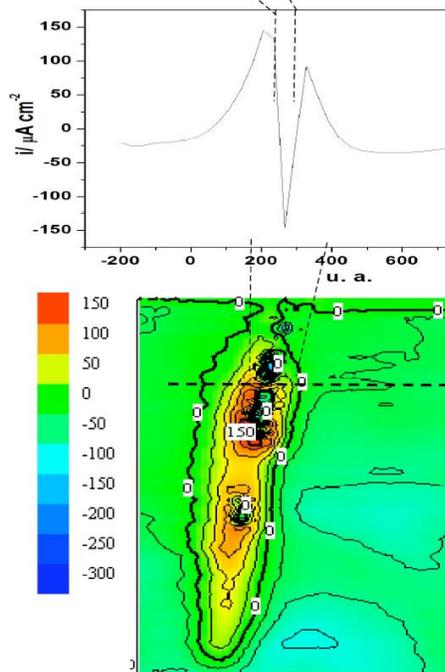


Fig. 3 SVET measurements of sample in Fig. 2 after 20 min exposure in 0.01 molL<sup>-1</sup> HCl.

Fig 2 shows that after 1h exposure in the HCl solution the region previously covered with oxide was more intensively attacked than the bare scratched metal surface with the removal of the scales and grain boundary attack. This is confirmed by the current line scan of Fig 3 showing cathodic currents inside the scratch. Apparently the anodic dissolution region is located at the oxide walls inside the scratch, leading to the delamination of oxide. Much larger cathodic areas are observed at the surface of oxide.

## Micro-Electrochemical Characterization of Low Alloy Hot-Rolled Steels Scales

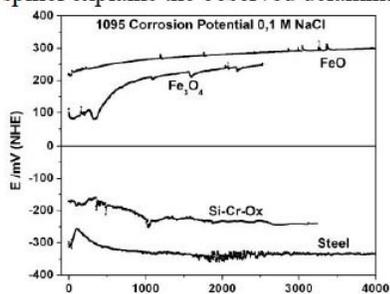
P. C. Hernandez Jr.<sup>1</sup>, V. Vignal<sup>2</sup>, L.F.P. Dick<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Metallurgy, Federal University of Rio Grande do Sul, Av. Bento  
 Gonçalves, 9500/75, 91501-970, Porto Alegre, Brazil, lfdick@ufrgs.br

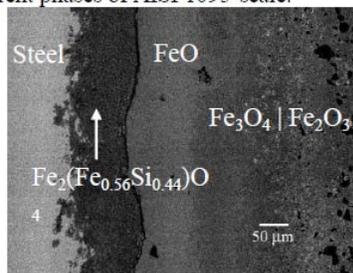
<sup>2</sup>Université de Bourgogne, Dijon CEDEX 21000, France, vvignal@u-bourgogne.fr

The aim of the present work is to elucidate the dissolution mechanisms of scales formed on carbon steel during acid pickling. For this, scales formed industrially by hot-rolling at circa 1000 °C were studied comparatively for a 1.5 %wt. Cr-steel (AISI 52100) and a Cr-free steel (AISI 1095) of same C (1.0%wt.) and Si (0.2%wt.) content. Corrosion potentials ( $E_{cor}$ ) and voltammograms of the different oxide phases present on the scales were measured separately in 0.1M NaCl or 0.1M HCl solutions by exposing low angle cross sections in a capillary microcell.

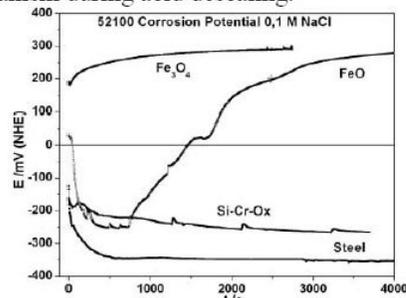
Fig. 1 shows  $E_{cor}$  for the phases on AISI 1095, steel substrate, FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and a Si-rich spinel oxide on the steel/scale interface with the composition close to that of Fayalite (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), more precisely Fe<sub>2.56</sub>Si<sub>0.44</sub>O<sub>4</sub>. Fig. 2 shows  $E_{cor}$  for the phases on AISI 52100. A similar spinel oxide was found for the Cr-steel AISI 52100 that besides Si, also contains Cr (Figs. 3,4). On both steels this spinel shows a  $E_{cor}$  close to that of the steel substrate and is very active. In the other hand, the open circuit potential of FeO and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> increases with exposure time to values around +300mV, probably due to the oxidation and increasing consumption of Fe<sup>2+</sup> of the oxide. The activity of the Si-spinel explains the observed delamination mechanism during acid descaling.



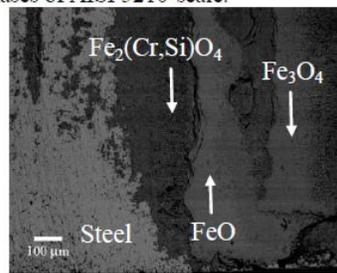
**Fig 1**  $E_{cor}$  measured by microcell on different phases of AISI 1095-scale.



**Fig. 3.** Sem-view of low angle cross-section of AISI 1095 steel and scale.



**Fig 2**  $E_{cor}$  measured by microcell on different phases of AISI 5210-scale.



**Fig. 4.** Sem-view of low angle cross-section of AISI 52100 steel and scale

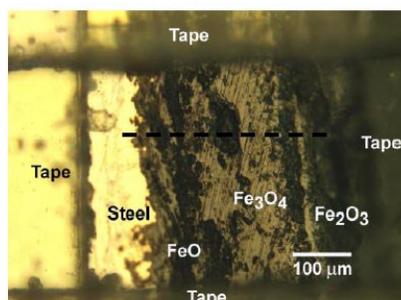
**Study of the chemical descaling of low-alloyed carbon steels by  
microelectrode techniques (SVET, SECM)**

P. C. Hernandez Jr. and L. F. P. Dick

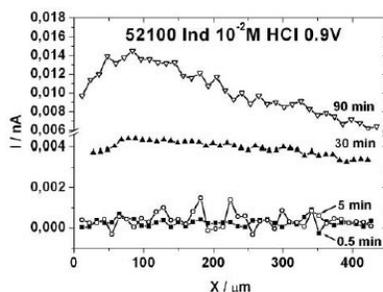
<sup>a</sup> *Departamento de Metalurgia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS,  
Av. Bento Gonçalves, 9500, Bl. 4, Pd. 75, 2º Andar, Porto Alegre, RS, 91501-970, Brazil*

Although chemical descaling of steels is a traditional industrial process, the mechanisms controlling the related phenomena are not fully understood and there are only a few works on this field. In the present study, the electrochemical aspects of the so-called *chemical descaling* of carbon steels were studied by microelectrode techniques. For this, *i*-maps were acquired using the Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET) and compositional maps of dissolved  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{O}_2$ , as well as pH, using Scanning Electrochemical Microscopy. The measurements were performed in  $10^{-1}$  M and  $10^{-2}$  M NaCl e  $10^{-1}$  M and  $10^{-2}$  M HCl at 25 °C on carefully prepared low angle cross sections of laboratory oxidized samples and industrially hot-rolled rods of AISI 1095 and 52100 steels. A prior micro-characterization of the oxides of the scale was carried on by SEM-EDS and  $\mu$ -Raman.

Fig. 1 and 2 show MO image and SCEM measurements respectively. In the Fig. 2 observe the higher velocity of FeO dissolution. This oxide is electrochemically very active, indicating that descaling occurs by dissolution of this oxide and delamination of the scale.. Also observe the time dependence of this technique to detect the concentration of  $\text{Fe}^{2+}$ . In the initial times, the quantity of dissolved species are to low compared to long times.



**Fig. 1** MO image of industrially hot-rolled AISI 52100 steel before amperometric test for  $\text{Fe}^{2+}$  detection in 0.01molL HCl



**Fig. 2** Time dependent amperometric curves for  $\text{Fe}^{2+}$  when the tip potential was set at +0.9 V (NHE) in 0.01molL HCl.

**Apêndice D - Congresso - Resumo de Trabalho - Apresentação Oral - XVIII SIBEE – Sociedade Brasileira de Eletroquímica e Eletroanalítica em Bento Gonçalves, 08/2011**

**MECANISMOS DE DECAPAGEM DE AÇOS DE BAIXA LIGA EM SOLUÇÕES DE ÁCIDO CLORÍDRICO**

Pedro Carlos Hernandez Jr.<sup>1,2</sup> e Luís Frederico Pinheiro Dick<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Curso de Engenharia Mecânica, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-rio-grandense, Sapucaia do Sul, RS - e-mail: [pedro@sapucaia.ifsul.edu.br](mailto:pedro@sapucaia.ifsul.edu.br)

<sup>2</sup> Eletrocorr, Departamento de Metalurgia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS - e-mail: [lfedick@ufrgs.br](mailto:lfedick@ufrgs.br)

*RESUMO: Neste trabalho estudaram-se os mecanismos de decapagem com soluções de ácido clorídrico em aços de baixa liga (AISI 52100 e AISI 1095). Foi utilizada a concentração de 6M HCl a temperatura ambiente. Adicionalmente, foram utilizadas soluções diluídas com 0,01 e 0,1M HCl e para comparação, soluções com 0,01 e 0,1 M NaCl. Foram utilizadas as técnicas eletroquímicas de voltametria, medidas de potenciais de corrosão e decapagem interrompida. Para a caracterização microestrutural foram utilizadas as técnicas de MEV/EDS com padrões,  $\mu$ -Raman, Espectroscopia Mössbauer, Difração de raios-X com ângulos rasantes e XPS. No ensaio de decapagem interrompida, observou-se que a magnetita e a hematita foram rapidamente removidas da superfície do aço por delaminação, muito provavelmente pela dissolução na interface FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Após esta etapa, ocorreu a dissolução do FeO e verificou-se que a camada de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> não se dissolve na solução de decapagem após a delaminação.*

**Palavras-Chaves:** Aços Baixa Liga, Decapagem, MEV-EDS,  $\mu$ -Raman, Voltametria

**INTRODUÇÃO**

O processo de decapagem de aços após a laminação e/ou tratamento térmico tem sido estudado ao longo de mais de 50 anos [1,2], porém muitas dúvidas existem sobre o mecanismo de dissolução dos óxidos presentes na carepa formada sobre o aço durante a decapagem química. Em suas pesquisas, Evans & Pryor [2] sugeriram que, em soluções de ácido sulfúrico, a rápida destruição de filmes quando em contato elétrico com o aço foi devida a formação de células locais: Fe (ânodo) | ácido | Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cátodo). Os óxidos férricos sofreram redução catódica e ions ferrosos passaram para a solução.

**PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

Neste trabalho é apresentado o estudo da decapagem de aços com composição semelhante de C (1% em peso) e com variação do percentual de Cr (0,2 e 1,5%) que foram laminados a temperatura de 1000 °C ( $\pm$  20°C) e bobinados a 830 e 920 °C (aço AISI 52100) e 840 e 940 °C (aço AISI 1095). Foram utilizadas as técnicas eletroquímicas de voltmetrias, medidas de potenciais de corrosão e decapagem interrompida para estudar este fenômeno em soluções de ácido clorídrico. A solução de decapagem utilizada foi a de HCl 50% (6 M) e as concentrações das soluções diluídas para as medidas eletroquímicas foram as de 0,01 e 0,1 M NaCl e de 0,01 e 0,1 M HCl. A microcaracterização morfológica e composicional foi realizada com MEV/EDS com padrões,  $\mu$ -Raman, Espectroscopia Mössbauer, Difração de raios-X com ângulos rasantes e XPS. Os processos eletroquímicos responsáveis pela dissolução dos óxidos componentes da carepa sobre os aços foram medidos por ensaios de decapagem interrompida, voltametria cíclica e potenciais de corrosão.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Nos ensaios de decapagem interrompida, em solução 6 M HCl a temperatura ambiente, observaram-se regiões de dissolução em forma de meia-lua. Após 2 (dois) minutos de imersão da amostra de aço 52100 bobinado a 920 °C (**Fig.1**), foi observada a dissolução de parte dos óxidos que estavam sobre o aço. Foi verificada a remoção por delaminação dos óxidos mais oxidados Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> com dissolução simultânea de FeO (regiões A e B) (**Fig.2**) e também a dissolução de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, que foi parcialmente consumido conforme observado na região C (**Fig.2**). O fenômeno de delaminação foi constatado pelas placas de óxido que se desprendiam da superfície do aço e que ficavam sobrenadando na solução de decapagem.

A característica de não-dissolução dos óxidos superiores quando não em contato com o aço foi observada com a carepa delaminada que sobrenadava na solução e continuava sem se dissolver após 3 horas de ensaio. Isto está de acordo com o observado por Evans & Pryor [2] que não observavam a dissolução dos óxidos de ferro se os mesmos não estivessem em contato elétrico com o aço.

Após a delaminação dos óxidos superiores não-dissolvidos, verificou-se a dissolução do FeO, pois após 15 (quinze) minutos de decapagem (Fig. 3) não se observava mais este óxido sobre a superfície do aço. O óxido remanescente era um espinélio composto de Fe, Cr e Si que se mantinha sobre a superfície do aço após a dissolução dos óxidos de Fe. Isto se observava no aço AISI 52100 com percentual de 1,5% de Cr e não se verificou no aço AISI 1095, em cuja composição não havia Cr.

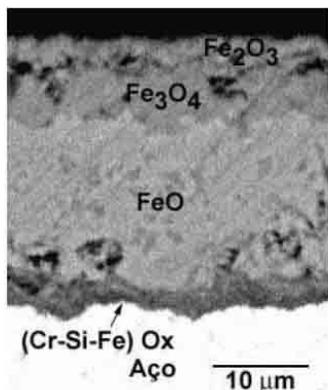


Fig. 1 Imagem de MEV- Elétrons retroespalhados de aço 52100 bobinado a 920 °C.

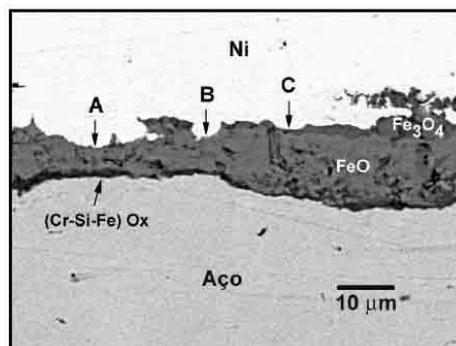


Fig. 2 Imagem de MEV- Elétrons retroespalhados de aço 52100 bobinado a 920 °C com decapagem interrompida em solução 6 M HCl após 15 min .

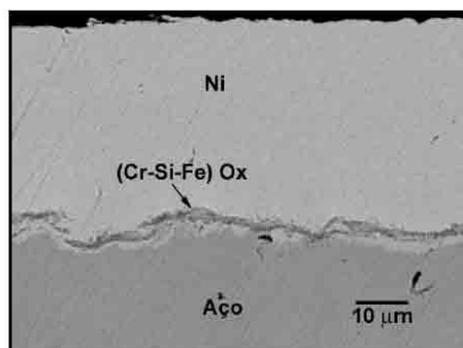


Fig. 3 Imagem de MEV- Elétrons retroespalhados de aço AISI 52100 bobinado a 920 °C com decapagem interrompida em solução 6 M HCl após 15 min .

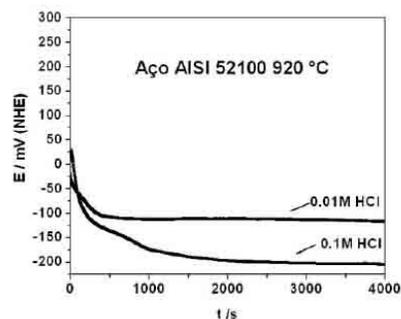


Fig. 4 Potenciais de corrosão medidos sobre o aço AISI 52100 bobinado a 920 °C em soluções de ácido clorídrico.

Nas medidas voltamétricas, assim como verificado em trabalhos anteriores (Hernandez & Dick) [3], constatou-se que as reações anódicas e catódicas em soluções diluídas de NaCl são muito lentas para serem usadas como modelo de sistema para o estudo da decapagem.

As medidas de potencial de corrosão realizadas sobre o aço AISI 52100 bobinado a 920 °C indicou que o mesmo é mais ativo ( $E_{\text{corr}} = -200$  mV) em solução 0,1 M HCl do que em solução 0,01 M HCl ( $E_{\text{corr}} = -100$  mV) (Fig. 4).

As Fig. 5, 6, 7 e 8 apresentam os dados obtidos com as medidas de MEV/EDS com padrões que apresentam uma boa acuracidade. Observa-se na Fig. 7 que ocorre a presença de Mn no FeO e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sobre o aço AISI 1095, concentrando-se nas interfaces Fe|FeO e FeO|Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, assim como há uma enriquecimento de Mn na interface Mn|Óxidos. Observou-se ainda uma maior concentração de Mn no FeO em relação ao Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. No aço AISI 52100 (Fig. 8) não se verificou a presença de Mn nos óxidos de Fe. Isto pode ser explicado pela presença de um óxido barreira composto por altas concentrações de Cr e Si na interface Fe|Óxidos no aço AISI 52100. Diferentemente

daquilo que ocorre no aço AISI 1095 que não possui esta barreira provavelmente pelos baixos percentuais de Cr presentes neste aço. Verifica-se ainda que o Si acumula-se na interface Metal|Ox e difundiu-se homogeneamente para o interior de todas as camadas de óxidos nos dois aços estudados.

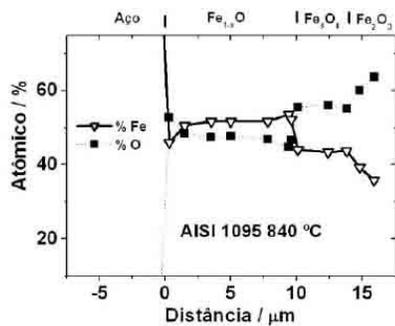


Fig. 5 Aço AISI 1095 bobinado a 840 °C. Perfil de concentração de Fe e O, obtido com MEV/EDS

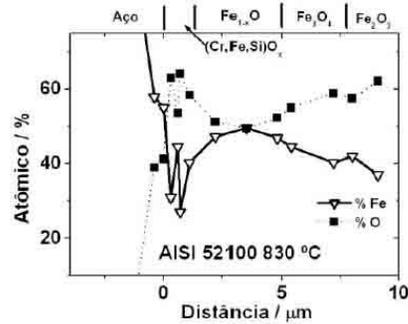


Fig. 6 Aço AISI 52100 bobinado a 830 °C. Perfil de concentração de Fe e O, obtido com MEV/EDS.

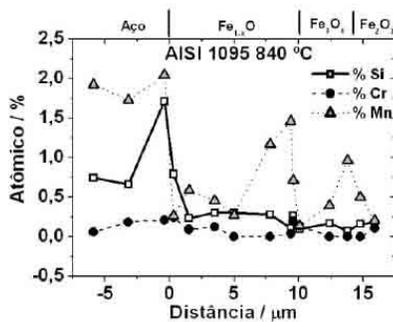


Fig. 7 Aço AISI 1095 bobinado a 840 °C. Perfil de concentração de Si, Cr e Mn, obtido com MEV/EDS.

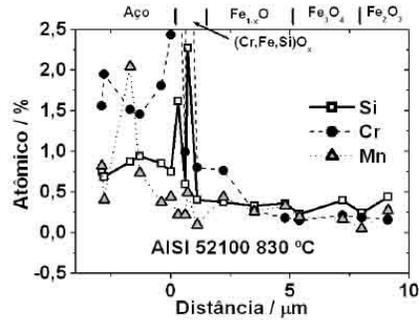


Fig. 8 Aço AISI 52100 bobinado a 830 °C. Perfil de concentração de Si, Cr e Mn, obtido com MEV/EDS.

## CONCLUSÕES

No processo de decapagem ocorre a delaminação de óxidos superiores de Fe ( $Fe_3O_4|Fe_2O_3$ ), que são delaminados da superfície do aço e não se dissolvem na solução. O mesmo não ocorre com o FeO, que é dissolvido sobre a superfície do aço.

O Mn distribui-se nos óxidos de Fe. Acumula-se na interface entre os óxidos e pode estar associado às diferentes velocidades de dissolução do FeO.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa de Cooperação Internacional CAPES-COFECUB e ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS.

## REFERÊNCIAS

- [1] FRENIER, W.W., GROWCOCK, F.B. "Mechanism of Iron Oxide Dissolution – A Review of Recent Literature" *Corrosion-NACE*, v.40, n.12, pp. 663-668, 1984.
- [2] PRYOR, M.J., EVANS, U.R. "The Reductive Dissolution of Ferric Oxide in Acid. Part I. The Reductive Dissolution of Oxide Films Present on Iron", *Journal of the Chemical Society*, pp. 1259-1266, 1950.
- [3] HERNANDEZ JR., P.C., DICK, L.F.P., "SVET Study of the Descaling of Thermal Scales Formed on AISI 1095 and AISI 52100 Steels", *ECS Transactions*, v. 40, n 25, pp. 47-54, 2010.

## **Chemical Descaling of High Temperature Oxides Formed on Low Alloy Steels**

**Pedro C. Hernandez Jr.<sup>1,3</sup>, Vincent Vignal<sup>2</sup> and Luis F. P. Dick<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia Sul-Riograndense, Av. Copacabana, 100  
Sapucaia do Sul, RS,30216-120, Brazil*

<sup>2</sup>*Université de Bourgogne, Dijon CEDEX 21000, France*

<sup>3</sup>*Depto. de Metalurgia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto  
Alegre RS, 91501-970, Brazil, [lfDick@ufrgs.br](mailto:lfDick@ufrgs.br)*

### **Introduction**

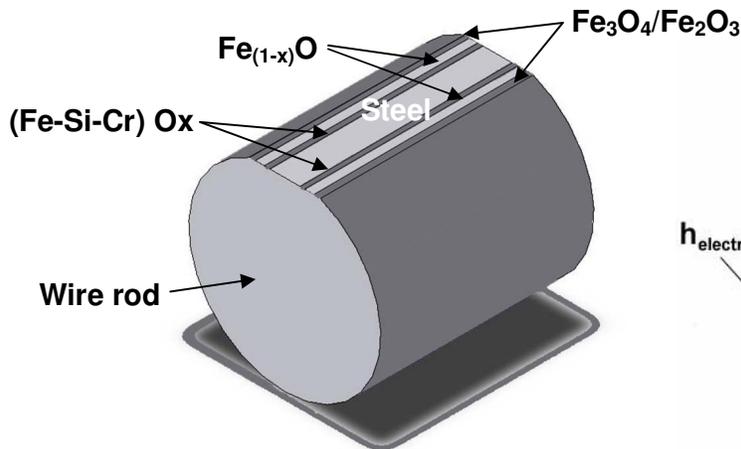
The dissolution processes of “low temperature” thermal oxide layers ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) on iron and steels have been studied in acid solutions for over 80 years<sup>1, 2</sup>. Even though, many questions about the pickling mechanism of high temperature  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ -containing scales remain open. It was early proposed<sup>2,3</sup> that the cathodic reactions involved in the dissolution of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in HCl solutions are most probably: 1) the reductive dissolution of ferric oxide, 2) oxygen reduction reaction (ORR) and 3) the hydrogen evolution reaction (HER). In the case of the acid pickling of the same oxides in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution, it was suggested<sup>4</sup> that the rapid dissolution of the oxide films, when in contact with the metal substrate would be due to the formation of the cell “metallacid/ferric oxide”. In this cell, the cathode would be the ferric oxide and could be quickly reduced to ferrous oxide, which would dissolve.

It was early identified by Pryor and Evans<sup>2</sup> that during the dissolution of Fe-oxides in HCl solutions, thicker  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  films result in a higher ohmic resistance and thus electron transport parallel to the Fe/oxide interfaces is more probable to occur.

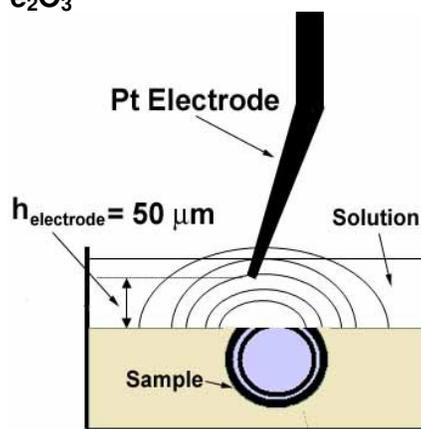
It was further proposed that the reductive dissolution takes place near on oxide defects or on places where the film is abnormally thin. This could explain the slow and irregular form of self-reduction observed for thick films. Finally, it is proposed that the reductive dissolution occurs in three parallel steps: (1) Electron transport across the oxide, (2) reduction of the oxide layers to the ferrous valence, and (3) rapid dissolution of the direct reduction product. In this work we use the Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET) to identify the mechanism of the chemical descaling. In a previous work<sup>5</sup> results on thermal oxides formed on carbon steels under laboratorial conditions were reported. In this work microelectrode techniques were used to describe the mechanisms of the chemical descaling of hot-rolling industrially formed scales.

### **Experimental**

In this work the industrial process of chemical descaling of two low alloy steels was studied in 6M HCl at room temperature. For this, wire rods of the steels AISI 1095 (1 %C) and AISI 52100 (1 %C, 1.5 %Cr) were hot-rolled in a steel plant under controlled conditions of rolling temperature and cooling rate after coiling. For the microcharacterization of the high temperature scales the techniques XPS, grazing angle DRX and quantitative SEM–EDS with standards were used. The descaling performance of the steels was evaluated by mass loss measured continuously during descaling and voltammetry in the 6 M HCl solution, while *i*-maps were measured in more dilute solutions by the Scanning Vibrating Technique (SVET). Cross section preparation from hot-rolled wire rods is schematically shown in **Fig. 1** and the Electrochemical cell assembly for SVET measurements, respectively, in **Fig. 2**.



**Fig 1** Schema of the preparation of cross section samples for SVET.

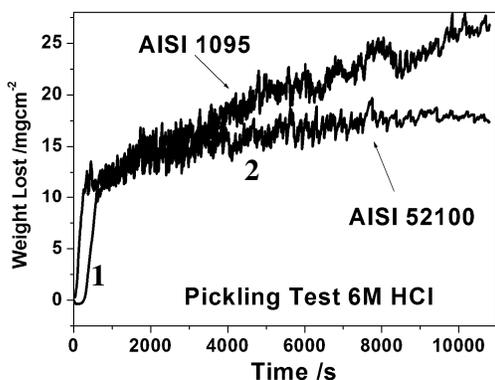


**Fig 2** Electrochemical cell assembly for SVET measurements

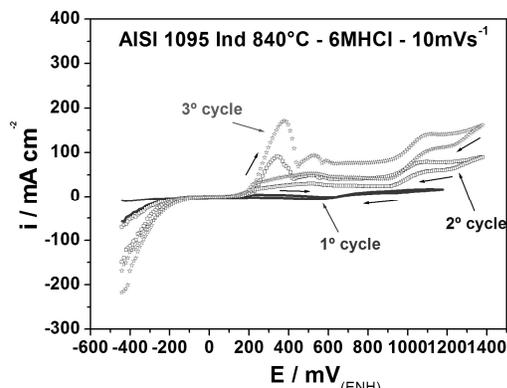
### Results and Discussion

**Fig. 3** shows the mass loss during descaling of the two steels in 6 M HCl. A fast descaling rate is measured initially during the first 500 to 600 seconds (region 1) probably associated to the chemical dissolution of the scale, followed by a lower rate (2) characterized by strong H<sub>2</sub> evolution and low frequency weight oscillations. It was observed that these oscillations result from sample floating due to formation and detachment of H<sub>2</sub> bubbles, and are related to a strong attack of the metallic substrate. The optical observation during descaling revealed that the trend from region (1) to (2) is associated to the delamination and detachment from the surface of scale lamella that do not dissolve completely in the solution. The 1.5% Cr steel, even after 3h exposure, still shows scale residue on the surface, while the AISI 1095 is completely free of visible oxides after 20 min.

**Fig. 4** shows an example of cyclic voltammetry measured on the oxidized AISI 1095 steel coe wed with a thick scale. In the first cycle, a low intensity *i*-plateau starting at potentials ca. 150 mV below E<sup>0</sup>(Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>) is observed, which can be attributed to the oxidation of wustite. In the following cycles this plateau is shifted to potentials above E<sup>0</sup>(Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>) and an *i*-peak of Fe oxidation is increasingly observed. XPS measurements showed that wustite contains small amounts of reduced Fe, which is probably formed by the eutectoid decomposition of wustite (4 FeO => Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+Fe).



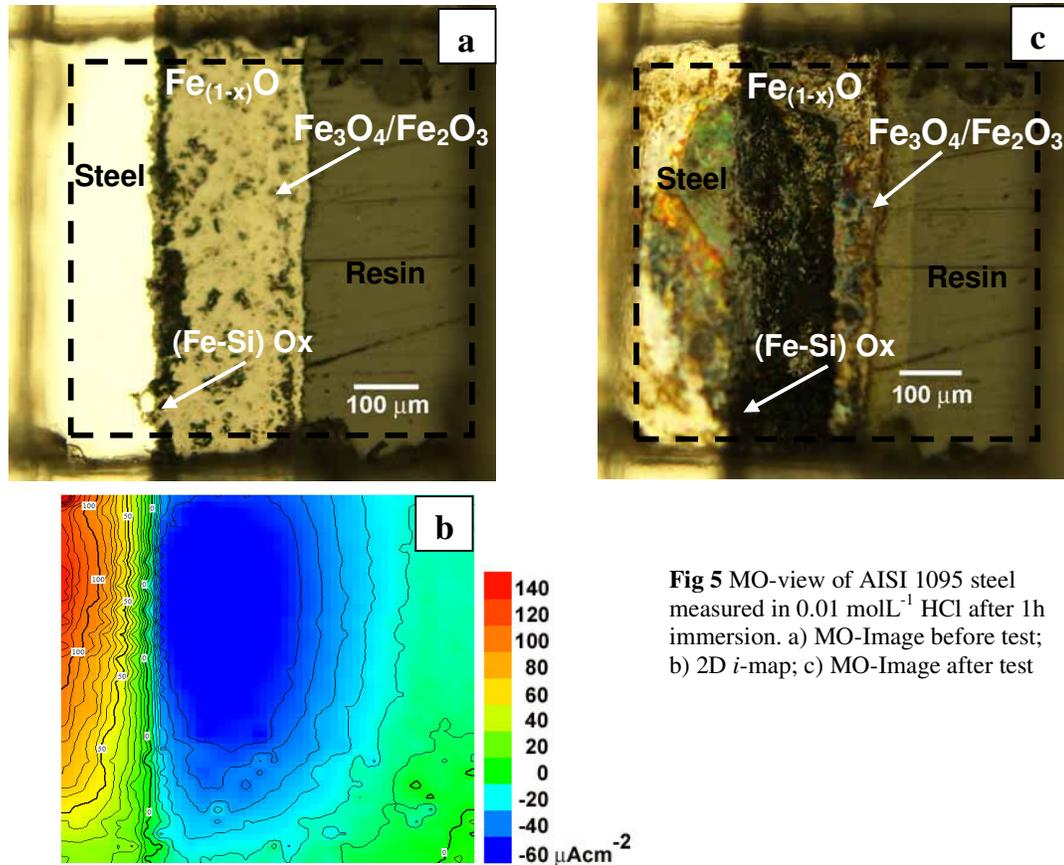
**Fig. 3** Weight Loss Test for AISI 1095 & 52100 at 6M HCl solution



**Fig. 4** Voltammetric measures for AISI 1095 at 6M HCl solution

**Fig. 5 a** and **c** show the cross section surface of the AISI 1095 steel, before and after exposure to a dilute descaling solution of 0.01 molL<sup>-1</sup> HCl, while in **Fig. 5b**, the corresponding *i*-map acquired after 1 hour is shown. The obtained *i*-values vary between 140 on the steel and -60 μA•cm<sup>-2</sup> on the wustite surface. After the exposure during SVET measurement it was observed

that a deep attack of the wustite occurs close to thtal interfacee me, while the magnetite/hematite surface is not attacked. This means that at least in dilute HCl solution descaling occurs by chemical dissolution of wustite under a strong hydrogen evolution and delamination of the upper magnetite/hematite layer.



**Fig 5** MO-view of AISI 1095 steel measured in 0.01 molL<sup>-1</sup> HCl after 1h immersion. a) MO-Image before test; b) 2D  $i$ -map; c) MO-Image after test

## Conclusions

The descaling process occurs by the chemical dissolution of the inner  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$  layer, close to the metal surface, where the Fe content is higher. The outer  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  layer and attached undissolved Fe-poor  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$  can then delaminate. A galvanic couple is formed between Fe and  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$  and thus, very high anodic current densities occur on the steel surface close to the wustite interface, while the cathodic currents are more homogeneously distributed on the whole  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$  surface. This intense Fe dissolution probably contributes to the descaling process.

## Acknowledgements

The authors acknowledge the CAPES-COFECUB International Cooperation Program and the Microscopy Center of UFRGS.

## References

1. W.W. FRENIER and F. B. GROWCOCK, *Corrosion-NACE*, **40**, 12 (1984).
2. M.J. PRYOR and U.R. EVANS, *Journal of the Chemical Society*, p.1274-1276, (1950).
3. M.J. PRYOR and U.R. EVANS, *Journal of the Chemical Society*, p.1259-1266, (1950).
4. U.R. EVANS, *Journal of the Chemical Society* (1930).
5. P.C. HERNANDEZ JR. and L.F.P. DICK, *ECS Transactions*, **40**, 25 (2010).

ECS Transactions, 25 (40) 47-54 (2010)  
10.1149/1.3422582 ©The Electrochemical Society

### SVET Study of the Descaling of Thermal Scales Formed on AISI 1095 and AISI 52100 Steels

P. C. Hernandez Jr.<sup>a</sup>, L. F. P. Dick<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Metalurgia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS,  
Porto Alegre, 91501-970, Brazil, lfdick@ufrgs.br

Aiming to elucidate the chemical descaling of thermally produced oxides during the hot rolling of steels, laboratory and industrially produced scales were analyzed by Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET) and voltammetry in chloride containing electrolytes. The scales were characterized by SEM and low energy EDS with the use of mineral standards and  $\mu$ -Raman spectroscopy. The FeO layer was observed to be electrochemically very active and related to the delamination mechanism of scales at the Steel/FeO interface.

#### Introduction

The properties of iron oxide layers formed at high temperatures on low alloy steels during industrial processes, as hot rolling and heat treatments in air or protective atmospheres, has not been much studied in the past. The same applies to the following chemical removal (descaling) of these scales, which is actually a corrosion process. For the Chemical descaling process of carbon steels hot sulfuric or hydrochloric acid solutions are industrially used. HCl-based solutions have the advantages of lower costs and higher solubility of Fe-chlorides, which is important for the following rinsing step (1).

The mill scale adhesion to the steel substrate before pickling is determined by its composition, thickness, and uniformity. Moreover, steel composition, and atmosphere, temperature and time in reheating furnaces, as well as, coiling rate and temperature during the hot rolling process is known to strongly affect the process of pickling (2). The formation of three iron oxides occur during the hot rolling of carbon steels in temperatures well above 570°C:  $Fe_{(1-x)}O$ ,  $Fe_3O_4$  and  $Fe_2O_3$  (3,4).  $Fe_{(1-x)}O$  shows the fastest chemical dissolution compared to  $Fe_3O_4$  and  $Fe_2O_3$  (5). In low alloy carbon steels, the presence of other elements changes the composition and structure of oxide layers. We recently observed that Si and Cr form during hot rolling a barrier to oxygen diffusion, producing a more oxidized scale (6).

The uniform corrosion of carbon steel in NaCl solutions under open circuit conditions has the following kinetic controls: The anodic Fe dissolution is controlled by charge transfer, while the cathodic reduction of oxygen has a mixed control of mass transport and charge transfer (7). For steels covered with scales, the dissolution process during chemical descaling is for sure not a case of uniform corrosion. We may suppose that the penetration of the acid solution in scale cracks and pores will lead to the local anodic attack at this sites under cathodic reactions of hydrogen reduction at surrounding conductive scales. Scanning electrochemical techniques with high space resolution, such as Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET) should allow the determination of the current density distribution on the corroding surface, as long as the electrolyte has a

conductivity low enough as to allow the measurement of local ohmic drops between the positions of a vibrating micro electrode. The aim of this work was to characterize the regions of electrochemical dissolution of high temperature scales formed on steels, identifying anodic and cathodic regions to understand more accurately the chemical descaling process.

## Experimental

The scales formed on AISI 52100 and AISI 1095 wire rod steels were obtained in two ways: thermal oxidation during hot-rolling and coiling under industrial conditions and in a laboratory oven. Cross-sections of these samples were prepared by grinding with emery paper up to #4000 and then polishing with 1  $\mu\text{m}$  diamond paste and rinsing with ethanol and isopropanol. The same procedure was used to prepare the samples for the oxidation in laboratory oven. The industrial scales were produced by hot rolling at 1000°C and coiling, respectively at 1000 °C for AISI 5210 and at 940 °C for AISI 1095 steel. The laboratory scales were obtained by air oxidation of the polished samples in a tubular oven for 5 min at 900°C. The chemical compositions of the two steels are presented in Table 1.

Table 1: Chemical composition of the steels (%wt).

Steel	C	Si	Mn	Cr
1095	0.99	0.21	0.41	0.09
52100	1.00	0.21	0.31	1.40

All electrochemical tests were carried out at 25 °C in  $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl solution (pH = 2.1) to simulate descaling and, for comparison, also in  $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaCl (pH = 5.8). The reference was an Ag/AgCl-electrode in  $3.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KCl. The voltammograms were recorded at  $10 \text{ mVs}^{-1}$ . Current density maps were recorded using a SVET system manufactured by *Applicable Electronics Inc.* For the potential probe a platinized Pt micro wire was used. Its tip had a diameter of circa 20 to 25  $\mu\text{m}$  (Fig. 1), which was assumed as the lateral resolution of the *i*-maps. The distance between the potential probe and the sample surface was kept at 50  $\mu\text{m}$ , based on the idea that distances smaller than 2 times the probe diameter would affect the measured potentials and calculated local current densities. The schematic arrangement of the cell for the SVET measurements is shown in Fig. 2.

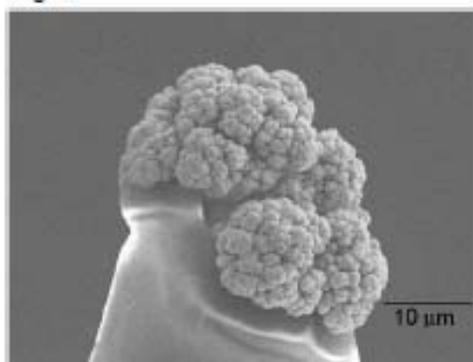


Figure 1. SEM-view of electrode tip.

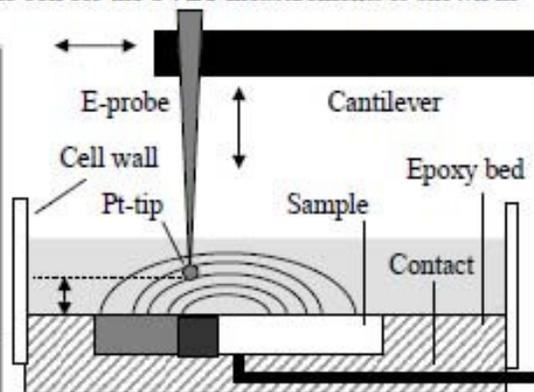


Figure 2. Schematic SVET-cell.

As the oxide layer thicknesses are in the order of the estimated SVET resolution, cross sections at very low angles were necessary for obtaining reasonable  $i$ -maps. For this, cross sections of  $\approx 1.5^\circ$  were prepared by embedding the sample in epoxy and covering one side of the top face of oxide layer with a scotch tape. This side was then polished, as shown schematically in Fig. 3 and later used as the bottom of the SVET cell, as shown in Fig. 2.

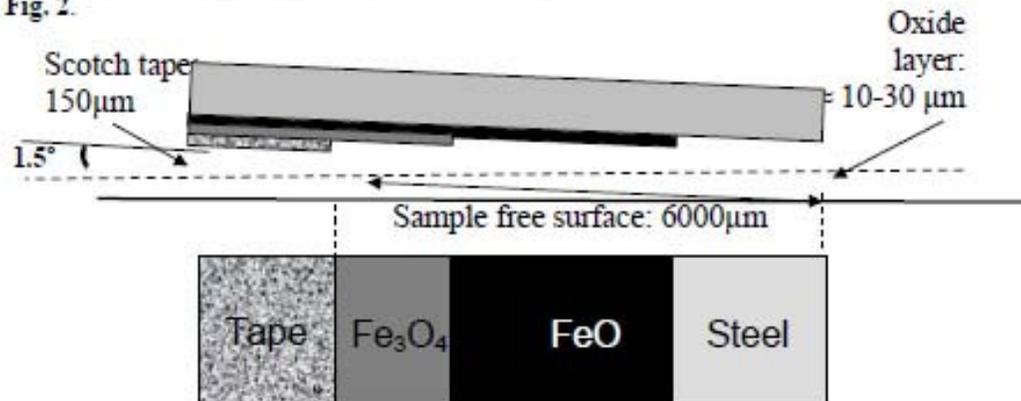


Figure 3. Schema of the preparation of cross section samples for SVET analysis.

Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray diffraction were used for the structural and compositional analyses of the oxide layers formed on the samples. The Energy Dispersive X-Ray Spectra (EDS) for the elemental analysis of the oxides were measured at an energy of 13 kV for a better lateral resolution. Mineral standards ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  for Fe,  $(\text{Fe,Mg})(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$  for Cr,  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$  for Si and  $(\text{MnSiO}_3)$  for Mn) and measurements of the electron beam current with a Faraday-cup were used to increase the precision of the chemical analysis. Accuracy better than  $\pm 2\%$  was obtained for the elemental analysis.

### Results and Discussion

Figs. 4 and 5 show respectively for the AISI 1095 and AISI 52100 steels the top surfaces of oxide layers after the oxidation in laboratory oven for 5 min at  $900^\circ\text{C}$ . Micro Raman spectroscopy was previously used to identify the phases (not shown). The AISI 52100 steels shows open porosities with diameters ranging from 1 to  $2\ \mu\text{m}$  on the surface of the outer oxide layer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), while for AISI 1095 this porosities are filled with oxides formations, probably  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . It was observed that, generally, the oxide layer on the AISI 52100 is more oxidized and has a higher  $[\text{Fe}_2\text{O}_3]/[\text{Fe-oxides}]$  ratio than the layer on AISI 1095. This is probably due to the internal Cr-rich oxide of AISI52100 acting as a Fe-diffusion barrier and resulting in a lower  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  content of this steel.

Fig. 6 shows the voltammograms of AISI 1095 steel in aqueous  $0.01\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl in the two conditions: polished (blank) and thermally oxidized in laboratory oven. The blank polished surface of AISI 1095 shows an anodic  $i$ -peak of circa  $1.6\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  at  $-250\ \text{mV}$ , leading immediately to a steep  $i$ -rise. The position of this  $i$ -peak correlates well with the standard redox potential  $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -440\ \text{mV/NHE}$  and it can be attributed to the Fe dissolution as  $\text{Fe}^{2+}$ . After reversal of the polarization direction, there is a light delay in

the decay of  $i$ , characteristic of the formation of occluded cells. The steel surface does not show a typical passive behavior in HCl, but the strong attack and roughness increase explain this behavior.

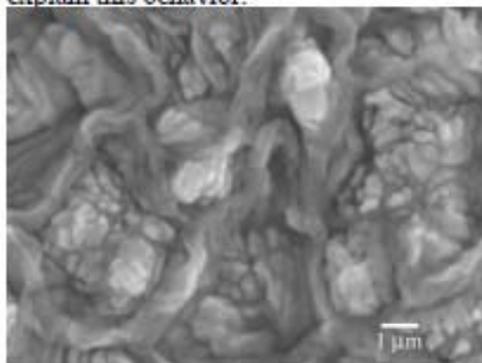


Figure 4. Top view of AISI 1095 steel oxidized for 5 Min at 900 °C (SEM).

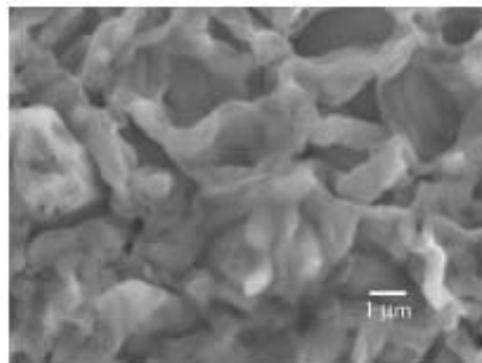


Figure 5. Top view of AISI 52100 steel oxidized for 5 Min at 900 °C (SEM).

The oxidized sample shows an additional anodic  $i$ -shoulder at  $-400$  mV, followed by two  $i$ -peaks, at  $-260$  and  $+110$  mV, respectively decaying to a  $i$ -plateau, with values around  $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . The first anodic peak, with circa  $2.2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  correlates well with the peak on the blank surface and can be attributed to the dissolution of Fe, either from the steel matrix or Fe present in the oxide layer, formed as result of the eutectoid decomposition of FeO at temperatures below circa  $600$  °C ( $4 \text{ FeO} \Rightarrow \text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Besides the oxidation of metallic Fe, other possible reactions are the oxidation of  $\text{Fe}^{2+}$  of the wustite (FeO) or magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) phases. As FeO is unstable at room temperature, it is more probable that the second anodic  $i$ -peak at  $E = +110$  mV, in a potential well below the standard redox potential  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +770$  mV/NHE, is related to the oxidation of  $\text{Fe}^{2+}$  from wustite and its dissolution. The value of the  $i$ -plateau following the second  $i$ -peak remains constant after reversing the potential direction, indicating that the corresponding anodic reaction is under diffusion control. In the case of a migration control across an oxide layer, a decay of  $i$  would be expected immediately after the reversal of the polarization direction. For the FeO dissolution the anodic reaction would be:  $\text{FeO} + \text{H}^+ \Rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{e}^-$ . Thus, the diffusion control related to the  $i$ -plateau can be due to  $\text{H}^+$  transport to the FeO surface or to the removal of aqueous  $\text{Fe}^{3+}$  ions from this surface.

In the NaCl solution (Fig. 7), blank AISI 1095 is passive up to  $E = 0$  mV. At this potential a steep  $i$ -rise is observed with the characteristic loop of localized corrosion, indicating that surface passivation and pitting occurs in NaCl. In both scan directions in NaCl, the cathodic currents measured on the oxidized surface are at least one order of magnitude higher than on the blank surface. The anodic peaks observed in HCl and corresponding to iron and oxide dissolution are not shown by the oxidized AISI 1095 in NaCl, due to the lower solubility of oxides in this solution. The oxide dissolution is shifted to more positive potentials, for  $E > 150$  mV. The  $i$  vs.  $E$  relationship in this case is nearly linear in both scan directions, as expected for ohmic control across the oxide layer.

A steep  $i$ -rise is observed for the polished AISI 52100 steel in HCl, starting at  $-150$  mV (Fig. 8) with characteristic  $i$ -loop of localized corrosion. Oxidized AISI 52100 shows

a much lower and almost linear slope of the  $i$ - $E$  curve, starting at this same  $E$ -value in both scan directions, indicating ohmic control across the oxide layer. A similar behavior is observed in NaCl for this steel (Fig. 9), but the currents are even lower for the oxidized steel. This means that the oxide formed on the Cr-containing AISI 52100 has a much lower conductivity than the one formed on the carbon steel. The absence of three oxidative  $i$ -peaks before a passive plateau, as observed for oxidized AISI 1095 also indicates that the scale formed on AISI 52100 is more inert than the one formed on AISI 1095. This is explained by the internal Cr-rich oxide in the scale of AISI 52100, which acts electrochemically as a barrier layer, and behaves like a passive layer.

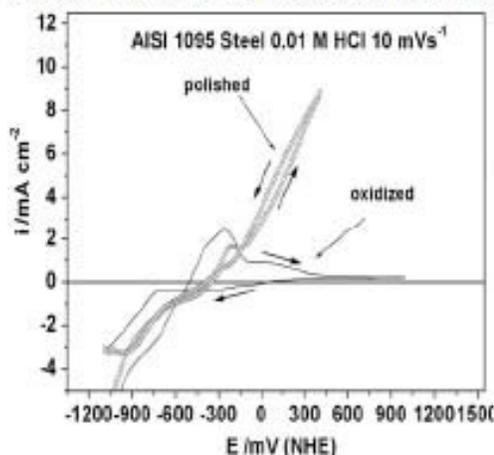


Figure 6. Voltammogram of AISI 1095 in  $0.01 \text{ molL}^{-1} \text{ HCl}$ ,  $\partial E/\partial t = 10 \text{ mV/s}$ .

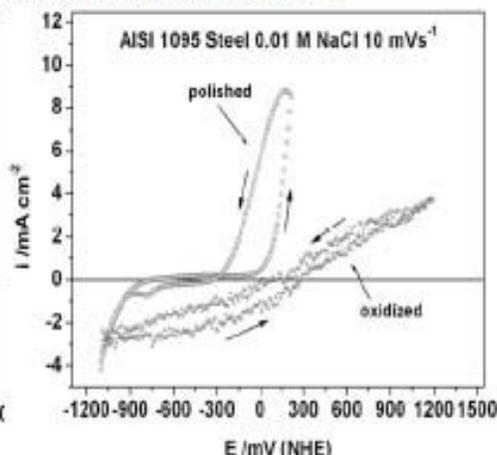


Fig. 7. Voltammogram of AISI 1095 in  $0.01 \text{ molL}^{-1} \text{ NaCl}$ ,  $\partial E/\partial t = 10 \text{ mV/s}$ .

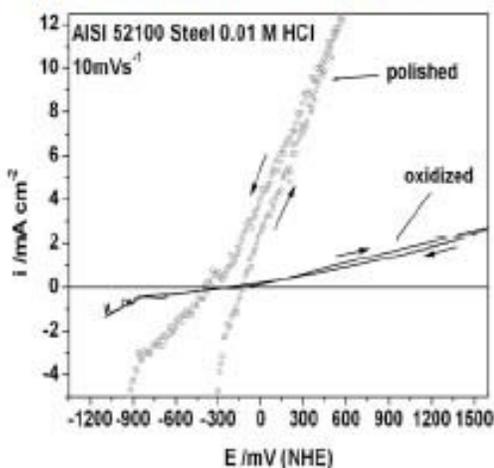


Figure 8. Voltammogram of AISI 52100 in  $0.01 \text{ molL}^{-1} \text{ HCl}$ ,  $\partial E/\partial t = 10 \text{ mV/s}$ .

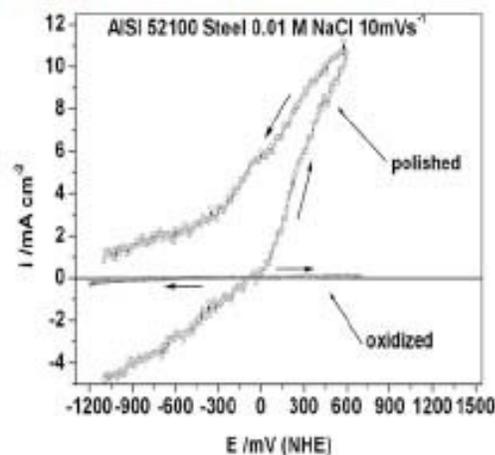


Figure 9. Voltammogram of AISI 52100 in  $0.01 \text{ molL}^{-1} \text{ NaCl}$ ,  $\partial E/\partial t = 10 \text{ mV/s}$ .

SVET measurements are only reasonable, when the current heterogeneities are distributed over surfaces larger than the estimated lateral resolution for SVET, which was in our experiments estimated as circa  $20\text{-}25 \mu\text{m}$ . According to this,  $i$ -maps were recorded for two kinds of samples: Samples provided with a  $30 \mu\text{m}$  wide scratch on their top surface down to the metal matrix as Fig. 10 shows, or low angle cross sections, whose preparation is shown in the schema of Fig. 3. Fig. 10a shows the SEM view in

backscattering electrons mode (BE) of scratched surface of AISI 52100 steel oxidized 5 min in laboratory oven at 900 °C. The scratch is around 40 μm wide and exposes the underlying steel surface. The current density map of this scratched area, measured after 20 min exposure in 0.01 mol·L<sup>-1</sup> HCl is shown in Fig. 10b. A current density line map of the dashed line shown in Fig.10b is shown in Fig. 10c. It is seen that the *i*-values across the scratch are more anodic on the borders between metal and scale on both sides of the scratch, while cathodic currents are verified on the surrounding scale surface and also in the middle of the scratch on the exposed steel surface. This means that dissolution is taking place mainly on the scale|steel interface. After descaling the sample surface shows a clean surface on the descaled region (right side of the scratch) and the flat ferrite grains become evidenced, indicating that descaling takes place by a delamination process at the ferrite|wustite interface with cathodic currents on the free metal or on the remaining scales surface.

Fig. 11a presents the SEM view in the BE-mode of the cross section of a industrially hot rolled wire rod of AISI 52100. The sample was exposed without polarization to 0.01 mol·L<sup>-1</sup> NaCl during 5 min and then, three consecutive linescans of 10 sec each were recorded at the places indicated by the dashed lines. The exposed area is uniform with the free steel surface lying at right side. Even though only low *i*-values are measured in NaCl, compared to the dissolution in HCl. Apparently the behavior of the system in dilute HCl is quite different than in NaCl, where cathodic and anodic reactions are very slow.

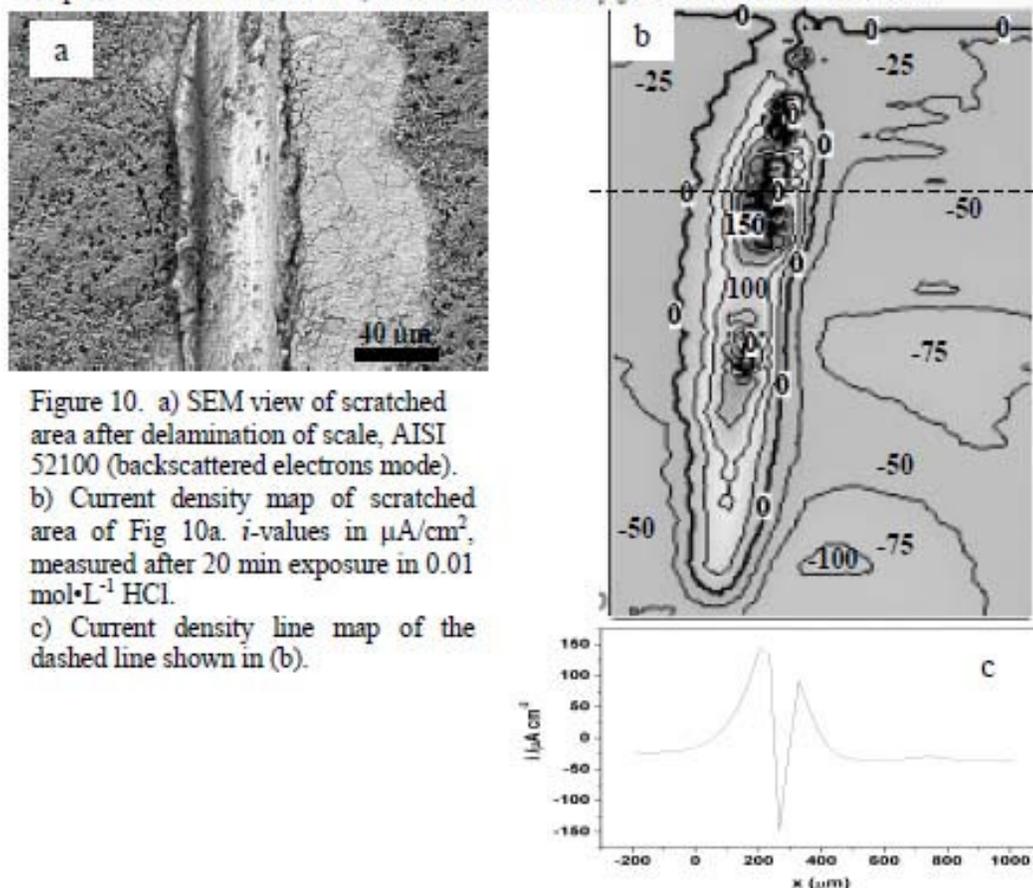


Figure 10. a) SEM view of scratched area after delamination of scale, AISI 52100 (backscattered electrons mode). b) Current density map of scratched area of Fig 10a. *i*-values in μA/cm<sup>2</sup>, measured after 20 min exposure in 0.01 mol·L<sup>-1</sup> HCl. c) Current density line map of the dashed line shown in (b).

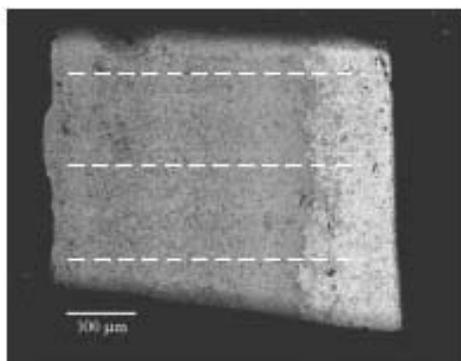


Figure 11. a) SEM top view (BE-mode) of scale on industrially hot rolled AISI 52100 steel, where three SVET line scans measurements were carried out.

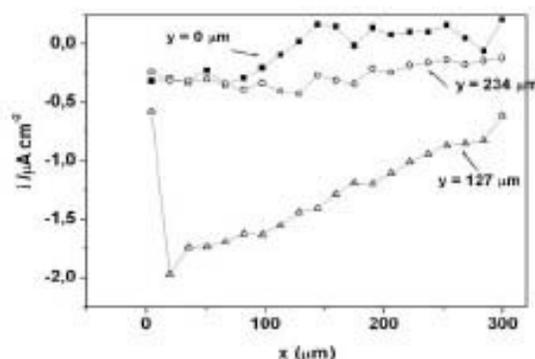


Figure 11. b) Linescan measurements of sample in Fig. 11a after 5 min exposure in 0.01 molL<sup>-1</sup> NaCl.

### Conclusions

- The scales of 1% Cr containing low alloy steel are electrochemically less active and less conductive than the ones of carbon steels. The thermal oxidation of AISI 52100 further improves the passivity of this steel, due to a barrier layer formed by a Cr-rich spinel on the steel/oxide interface.
- While thermal oxidized AISI 52100 shows a passive behavior in 10<sup>-2</sup>M HCL, anodic peaks corresponding to iron and oxide dissolution can be measured on thermal oxidized AISI 1095
- Descaling in dilute HCl occurs by delamination at the FeO/steel interface, where the anodic dissolution of steel and/or the oxidative dissolution of wustite takes place.
- Exposed steel surfaces and surrounding scale surfaces act both as cathodic sites for H reduction.
- In dilute NaCl cathodic and anodic reactions are too slow to be used as model system to study descaling.

### Acknowledgments

The authors greatly acknowledge the SEM Laboratory of the Microscopy Center of the Universidade Federal do Rio Grande do Sul for the use of their facilities and Karina Marckmann and Leandro Baum for operating the SEM.

### References

1. R.M. Hudson, R.J. Jonlec & S.R. Shatynski, *Metals Handbook*, **5**, Metals Park, Ohio: ASME, (1982).
2. B.J. Goode, R.D. Jones & J.N.H. Howells, *Ironmaking and Steelmaking*, **23**, n. **2**, p.164-170, (1996).
3. J. Paidassi, *Revue de Metallurgie*, **54**, n.8, (1957).
4. P. Kofstad, *High Temperature Corrosion*. Elsevier Applied, Amsterdam, (1988).
5. J. Tominaga, K. Wakimoto, T. Mori, M. Murakami & T. Yoshimura, *Transactions ISIJ*, **22**, p. 646-656, (1982).
6. P.C. Hernandez Jr. & L. F. P. Dick, *Oxidation of Metals*, submitted.
7. L. Cáceres, T. Vargas & L. Herrera, *Corrosion Science*, **51**, p. 971-978, (2009).