

# DESENVOLVIMENTO DO AÇO DIN 34CRMO4 PARA CILINDROS DE ALTA PRESSÃO <sup>(01)</sup>

**Edson Hugo Rossi** <sup>(02)</sup>  
**Geovane Martins Castro** <sup>(03)</sup>  
**Antônio Aluizio Costa Mendes** <sup>(04)</sup>  
**Adão Adélcio Campos** <sup>(05)</sup>  
**José Geraldo Ank** <sup>(06)</sup>  
**Fabrício Salazar** <sup>(07)</sup>  
**Nildomar Soares** <sup>(08)</sup>

## RESUMO

Dentro da busca de produtos de aços Carbono com alto valor agregado, foi desenvolvido o aço ACE P734R para produção de cilindros de elevada pressão, para armazenamento de GNV (Gás Natural Veicular), cujo aço base é o DIN 34CrMo4. Para suportar pressões acima de 200 bar, com garantia de indeformabilidade e elevada tenacidade, o aço deve cumprir os requisitos de elevada resistência mecânica (resistência a tração de 990 a 1099 N/mm<sup>2</sup> e limite de escoamento mínimo de 90 N/mm<sup>2</sup>) e alta absorção de energia de Impacto (a - 50°C mínimo de 50 Joules/cm<sup>2</sup>). Além destas propriedades, os cilindros devem resistir ao teste de estanqueidade, conforme normas internacionais, a pressão mínima de 300bar. Para atender as propriedades mecânicas e os testes de aprovação, os cilindros são fabricados com aços de elevada pureza interna. O aço é então processado, com baixíssimos teores de fósforo e enxofre, inclui o processo de tratamento com Cálcio – Silício, para eliminação de inclusões alongadas de sulfeto e refino a vácuo opcional.

**Palavras-chave:** CILINDROS, alta pressão

---

<sup>(01)</sup> Trabalho a ser apresentado no 41º Seminário de Laminação - Processos e Produtos Laminados e Revestidos – Joinville – SC – 26 a 28 de outubro de 2004

<sup>(02)</sup> Eng.º Metalúrgico, MSc. em Metalurgia Física; Pesquisador do Centro de Pesquisas da ACESITA

<sup>(03)</sup> Eng.º Mecânico - Metalurgia da Laminação a Quente da ACESITA

<sup>(04)</sup> Eng.º Metalúrgico – Analista de Negócios Aços Carbono da ACESITA

<sup>(05)</sup> Técnico Metalúrgico - Centro de Pesquisas da ACESITA

<sup>(06)</sup> Eng.º Metalúrgico – Metalurgia da Aciaria da ACESITA

<sup>(07)</sup> Eng.º Químico – Metalurgia da Aciaria da ACESITA

<sup>(08)</sup> Técnico Metalúrgico – Controle de Processo da Aciaria da ACESITA

## 1 INTRODUÇÃO

O crescimento da demanda de cilindros para armazenamento de gás para veículos automotivos, chamado gás natural veicular, combustível não poluente e de baixo custo, levou ao desenvolvimento do projeto “Cilindros de Alta Pressão”. Com base no número de veículos convertidos para uso do gás natural é possível projetar o crescimento do consumo de chapas para produção de cilindros de diâmetros maiores que 356mm, faixa não coberta por tubos sem costura, isto só para o mercado nacional. Na fig.01 tem-se a projeção de consumo de cilindros de diâmetro superior a 356mm e de diâmetro inferior a 356mm, e na fig.02 a projeção do consumo de chapas para atender só a demanda de cilindros de maior diâmetro. Existem, entretanto vantagens na produção de cilindros pelo processo de conformação de chapas, a ser comentado adiante.

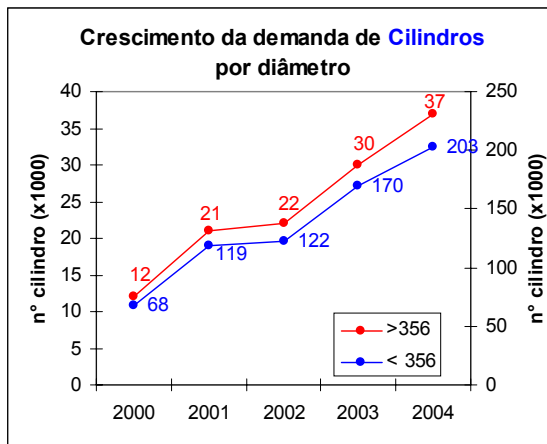


Fig.01: Projeção de consumo de cilindros via tubos ( $\phi < 356$ mm) e via chapas ( $\phi \ge 356$ mm)

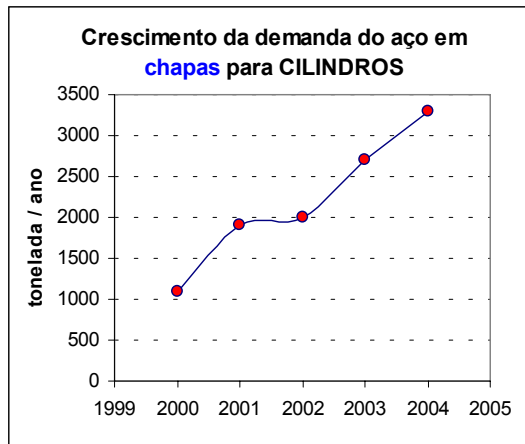


Fig.02: Projeção de consumo de chapas para produção de cilindros de diâmetro  $\ge 356$ mm

## 2 Procedimento experimental:

### 2.1 Característica do produto – Cilindros para armazenamento de GNV

O gás natural veicular - GNV é armazenado sob pressão de 200bar e para suportar tão elevada pressão os cilindros devem atender requisitos de estanqueidade, indeformabilidade, elevado limite de escoamento, baixa anisotropia de propriedades e principalmente elevada resistência ao impacto, mesmo em baixas temperaturas. Com relação a esta última propriedade requerida, é fundamental que o aço tenha elevada pureza, principalmente baixíssimos teores de fósforo. O fósforo se concentra nos contornos de grão da austenita e favorece o aparecimento de trincas intergranulares o que leva a uma redução drástica a resistência ao impacto, como será visto mais adiante. Outros aspectos são relacionados a segurança do produto, regido por normas específicas para testes de cilindros<sup>(1) (4)</sup>, que entre outras aspectos, requer que individualmente todo cilindro seja submetido ao teste de estanqueidade e de resistência a pressão de 300bar.

### 2.2 Método de fabricação – Cilindros

São três as formas para produção de cilindros para armazenamento de gás sob alta pressão. A produção partindo-se de tarugos que são estrudados a quente, em segundo a produção através de tubos que são transformados em “garrafa” por fechamento do fundo e do bico por forjamento a quente, porém estes processos

estão limitados a diâmetros de 390mm. O terceiro processo é que traz maiores benefícios em termos de segurança, rendimento e volume de armazenamento de gás, parte de chapas que são cortadas em forma circular e estampadas a frio, são especialmente utilizadas para os cilindros de diâmetros maiores, cujas dimensões não são supridas por tubos sem costura, como comentado. A produção via chapas é feita de três a cinco etapas de estampagem a frio, intercaladas com recozimento.

## **2.3 Considerações sobre qualidade interna**

### **2.3.1 Impurezas e Inclusões:**

As impurezas deterioram as propriedades mecânicas do aço, se concentradas nos contornos de grão ou em forma de inclusões não metálicas, estas últimas criam um campo de concentração de tensões ao seu redor. Em qualquer caso, podendo resultar em falha do produto em operação. As principais impurezas nos aços são o oxigênio, nitrogênio, hidrogênio, fósforo e enxofre. O carbono e os elementos de liga reduzem ainda mais a solubilidade destas impurezas no ferro puro. Como consequência, estes elementos serão encontrados na sua quase totalidade na forma de óxidos ou sulfetos, formando as respectivas inclusões.

Para a aplicação específica de Cilindros de Pressão para GNV, em função da pressão e criticidade de uso, inclusões são sempre indesejáveis. Foi desenvolvido padrão especial de fabricação e controle, para a redução das impurezas e para que as inclusões resultantes tenham o menor efeito prejudicial sobre as propriedades.

### **2.3.2 Processo com desgaseificação a vácuo como forma de melhorar a qualidade interna:**

Para garantir baixíssimo nível de inclusões, conforme especificado pelos fabricantes de cilindros, a norma DIN 50602 método K ( $K_3 \leq 20$ ) deve ser atendida.

O produto, em função da segurança em operação, requer residual de fósforo mais enxofre preferencialmente menor ou igual a 0,020%. Procedem-se então a uma desfosforação do gusa junto com a dessulfuração. Ao final do processo de sopro no convertedor, a fim de garantir um baixo teor de enxofre, faz-se uma raspagem de escória na panela após o vazamento. Isto é feito para proceder a uma nova dessulfuração com escória sintética e permitir uma maior remoção de inclusões. A corrida é então enviada ao Forno Panela, onde é feito o acerto dos demais elementos químicos e em seguida a corrida é enviada ao equipamento VOD que vai realizar a etapa de desgaseificação do aço. A desgaseificação é alcançada quando os gases dissolvidos no aço (hidrogênio e nitrogênio) formam moléculas gasosas e pelo efeito do vácuo profundo, não sendo solúveis no aço, são então volatilizadas.

### **2.3.3 Processo de tratamento da morfologia das inclusões de Sulfeto de Manganês:**

A aplicação do aço ACE P734R para cilindros de pressão necessita menor anisotropia de propriedades e alta resistência ao impacto, isso requer que no processo de fabricação seja feito o controle da morfologia das inclusões de sulfetos.

Durante o processo de laminação, as inclusões de Silicato e de Sulfeto de Manganês tendem a se alongar no sentido da deformação plástica. A solução encontrada é a globulização das inclusões através da adição de Ca-Si no Forno Panela, a qual deve ser precedida de uma redução do teor de enxofre. A eficácia da globulização das inclusões de sulfeto é tão maior, quanto menor o teor de enxofre do

aço, e para isso é necessário que se obtenha teores de enxofre menores que 60 ppm, para se alcançar uma taxa de globulização das inclusões acima de 80%.

Após o processo de refino do aço no convertedor MRPL, faz-se ainda uma segunda dessulfuração do aço no Forno Panela, com a elaboração de uma nova escória contendo cal e fluorita. A operação final de globulização das inclusões é concluída com a adição de Ca-Si.

O tempo de espera para lingotamento do aço deve ser o mínimo para assegurar que não vá ocorrer o coalescimento das inclusões globulizadas de sulfeto, ou seja, deve-se evitar a formação de inclusões grossas.

### 2.3.4 Processo de laminação a quente do ACE P734R

A aplicação deste aço requer bobinas de espessura final variando de 7,90 mm a 11,20 mm, com boa planicidade e uniformidade na espessura. Foram fixados os seguintes parâmetros de laminação:

- 26 a 28 mm a espessura do esboço (transferência entre os laminadores de desbaste e acabamento);
- 3 passes no laminador de acabamento (Steckel);
- Temperatura de laminação de acabamento abaixo de 1040°C;
- Carga no último passe de laminação de acabamento de 1000 t a 1200 t.

Destaca-se o coroamento (c40) médio das bobinas produzidas de apenas 0,025 mm. Nas figuras 3, 4 e 5 são mostrados um resumo do processo de laminação de acabamento das bobinas de aço P734R:

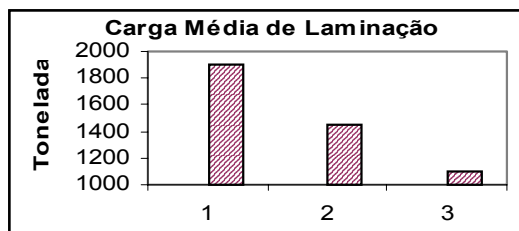


Fig.03: Carga média de laminação de acabamento.

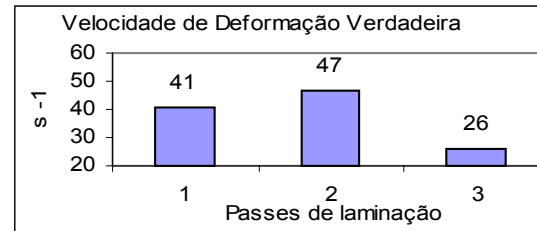


Fig.04: Velocidade de deformação verdadeira média na laminação de acabamento.

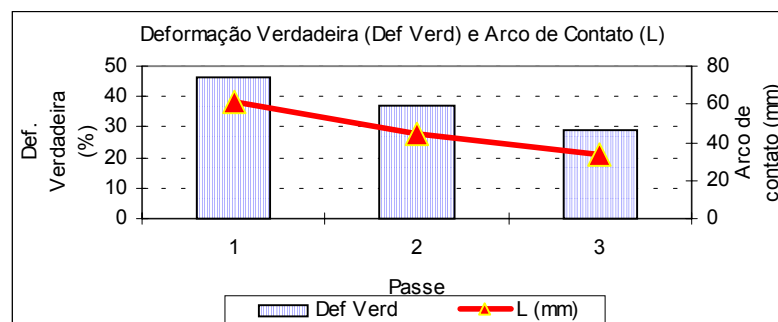


Fig05: Deformação verdadeira média e arco de contato médio na laminação de acabamento

Foi desenvolvido um padrão de resfriamento com temperatura de bobinamento em torno de 650°C (abaixo de Ar<sub>1</sub>) com dureza média das bobinas de 24 HRc. Foi desenvolvido outro padrão com temperatura de bobinamento em torno de 760°C (entre Ar<sub>3</sub> e Ar<sub>1</sub>) com dureza média de 186 HB. O padrão de dureza mais baixa é adequado quando deseja-se evitar o recozimento inicial.

## 2.4 Resultados alcançados com a produção do ACE P734R

A composição química otimizada, em função das propriedades requeridas para o aço está descrita na tabela I.

Tabela I: Especificação do aço para produção de cilindros para armazenamento de GNV

	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Al	Cu	Sn
Mínimo	0,32	0,60	0,15	0	0	0,90	0	0,15	0,015	0	0
Máximo	0,37	0,90	0,35	0,020	0,006	1,10	0,25	0,25	0,040	0,25	0,025

As normas de fabricação dos cilindros especificam ainda:

- Características mecânicas: Após tempera e revenimento, conforme tabela II:

Tabela II: Especificação de propriedades requeridas para a chapa e tratamento térmico.

Aquecimento	Têmpera	Revenimento
890°C ± 20°C mínimo 20 min	Óleo ou Aquaquench	530°C a 600°C por 2h

LR (lim resistência)	LE (limite escoamento)	Alongamento %	ISO “v” (-50°C) transversal
990 a 1099 N/mm <sup>2</sup>	≥ 890 N/mm <sup>2</sup>	≥ 14%	Média ≥ 60 J/cm <sup>2</sup> ; individual ≥ 50 J/cm <sup>2</sup>

- Tamanho de grão austenítico e nível de inclusões: Grão 5 a 8 (ASTM E112 ou UNI 3245-72). O teor de inclusões não deve exceder a ao limite **K3** ≤ 20 (UNI 3244 ou DIN 50602, método K)

Nas primeiras experiências com a composição proposta, os resultados de impacto a -50°C ficaram próximos do limite inferior da especificação. Decidiu-se então fazer os seguintes ajustes na composição química.

⇒ Aumento do Mo (Molibdênio) para 0,20 min (Nova especificação: 0,20% a 0,27%).

⇒ O aumento do teor de Ni foi cogitado pois trata-se de um elemento estabilizador da austenita, que melhora as propriedades de impacto. Porém o óxido formado torna a carepa muito aderente e dificulta a remoção na operação de decapagem após conformação a quente. Sendo assim não foi alterado.

⇒ O ensaio crítico é o de **Impacto** além do ensaio de tração. Neste aspecto o teor de fósforo tem forte influência, como já citado. As normas europeias exigem teor máximo de **P** ≤ 0,015% e de **S** ≤ 0,010% além de **P + S** ≤ 0,020%. Sendo assim a especificação foi alterada conforme abaixo:

P ⇒ De máximo 0,020% para máximo 0,015%;

P + S ⇒ De máximo 0,026% para máximo de 0,020%;

Mo ⇒ De 0,15% a 0,25% para 0,20% a 0,27%;

### 2.4.1 Produção de novos lotes com tratamento de Ca-Si para globulização dos sulfetos

O desenvolvimento foi feito passo a passo com acompanhamento de micropureza segundo a norma DIN 50602, e também pelo cálculo da distribuição, tamanho médio das partículas de inclusões e observação do índice de globulização das inclusões de sulfeto. Para atingir um nível de distribuição de inclusões ótimas, têm influência o teor de Ca em si, e também o tempo de espera para lingotamento das corridas. As inclusões tendem a se aglomerar com o tempo, formando clusters,

e o tamanho médio aumenta, não desejável para este tipo de aplicação. Com relação à influência do teor de Ca no tamanho das inclusões passou-se a objetivar um teor ótimo de Ca final não acima de 20ppm conforme a figura 6. Das análises, foi ainda observado que não há influência do teor de S no tamanho das inclusões globulizadas.

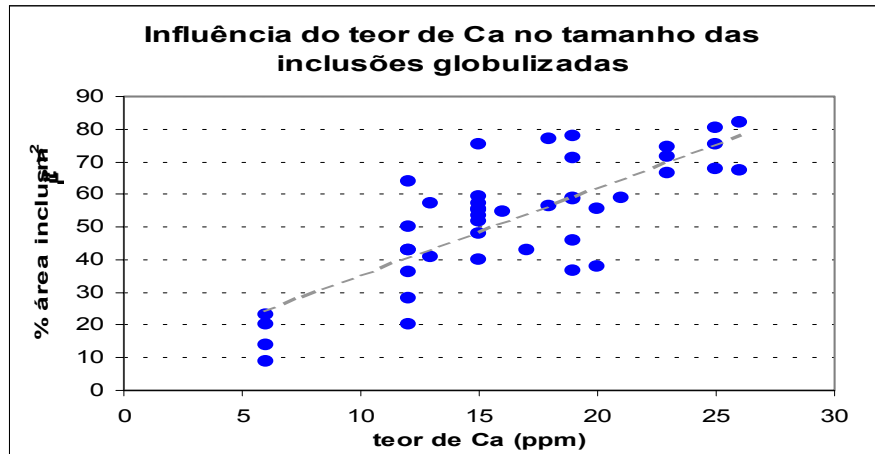


Fig06: distribuição do tamanho grande de inclusões (> 15mm) em função do teor de Ca

## 2.4.2 Influência da temperatura de revenimento no teste de Impacto

A fig.07 mostra tenacidade ao impacto em função da temperatura de revenimento, para um aço médio carbono temperado<sup>(2)</sup>. Há duas faixas de temperatura que produzem melhoria significativa na tenacidade dos aços.

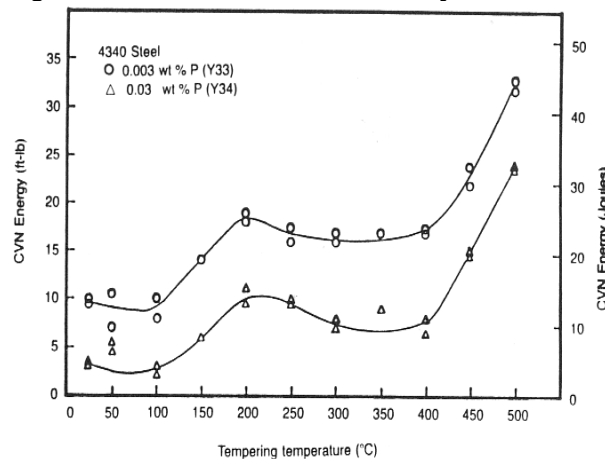


Fig.07: Curva de impacto com variação da temperatura de revenimento para um aço médio carbono, SAE 4340, com baixo fósforo (0,003% P) e com alto fósforo (0,03%P)<sup>(2)</sup>

**Revenimento na faixa de 150 a 200°C** (300 a 400°F) produz um modesto acréscimo na tenacidade, adequado para aplicações que requerem elevada resistência mecânica e resistência a fadiga (aços médio carbono), ou para aços de rolamentos (alto carbono) que devem ter elevada resistência a fadiga.

**Revenimento acima de 425°C** (800°F), melhora significativamente a tenacidade do aço, mas em contrapartida a dureza e resistência caem muito, portanto este tratamento é usado quando a tenacidade é a propriedade mais importante.

**Revenimento na faixa de 260 a 370°C (500 a 700°F)** –Esta faixa deve ser evitada, pois está na região “fragilidade ao revenido”, ou martensita revenida frágil.

A fragilização da Martensita revenida – **TME**, ocorre em aços médio carbono por volta da temperatura de 260° a 370°C e pode estar associado, entre outras causas, a presença de impurezas precipitadas nos contornos de grão austeníticos, sendo o fósforo o principal elemento que afeta a resistência ao impacto. Nos aços com baixo nível de impurezas residuais o efeito da fragilização pode ser minimizado pela adição de elementos de liga como o Molibdênio (Mo) que interage com o fósforo. A fig.07 mostra ainda a baixa tenacidade do aço com alto fósforo. Fenômeno associado a uma substancial quantidade de fratura intergranular. Observa-se ainda que para temperaturas superiores a 500°C há um substancial aumento da energia de impacto necessário ao produto.

### 2.4.3 Resultado de Propriedades mecânicas no P734R temperado e revenido

As normas dos fabricantes de cilindros GNV prevêem ensaios mecânicos em amostras temperadas e revenidas na faixa de temperatura de 500°C a 600°C. As propriedades mecânicas descritas na tabela II devem ser simultaneamente satisfeitas. Determina-se então a faixa de temperatura de revenimento que atende simultaneamente os resultados de Limite de Resistência (LR = 990 a 1099 N/mm<sup>2</sup>) e Limite de escoamento (LE ≥ 890 N/mm<sup>2</sup>). Então os ensaios de impacto a –50°C, nos corpos de prova tirados transversalmente ao sentido de laminação, dentro desta faixa de temperatura, devem ter resultados de energia absorvida no impacto (entalhe em “V”) superior a 50J/cm<sup>2</sup>, os gráficos da fig.08 e fig.09 são a síntese dos resultados das corridas mais recentes, após os ajustes propostos. Note-se que as condições são satisfeitas na faixa de temperatura de 530°C a 570°C.

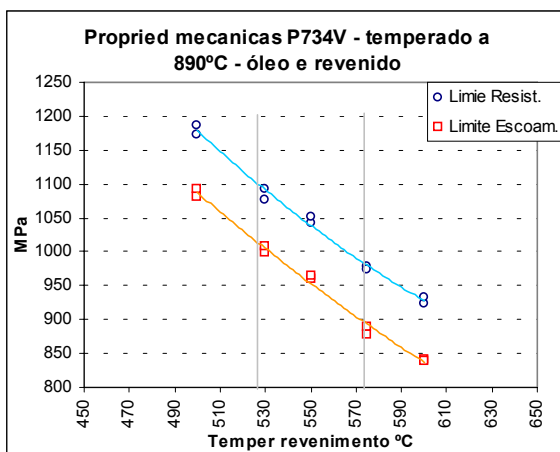


Fig.08: Ensaio de tração em amostra temperada e revenida entre 500°C e 600°C. Especificação: RT = 990 a 1099 N/mm<sup>2</sup> ;LE ≥ 890 N/mm<sup>2</sup>

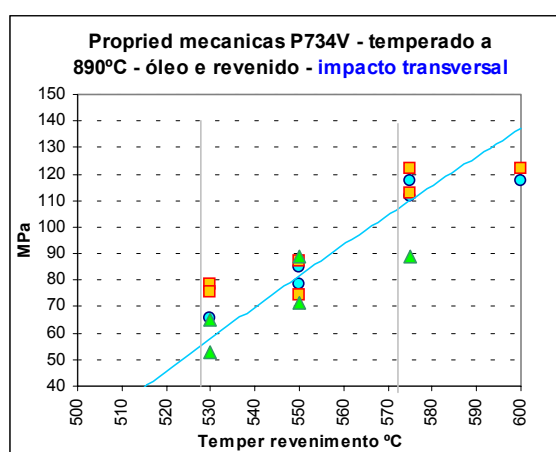


Fig.09:Ensaio de impacto em amostra temperada e revenida entre 500°C e 600°C Especificação: Impacto a - 50°C ≥50 J/cm<sup>2</sup>

Assim, como visto, a especificação química do aço atende as propriedades mecânicas nos ensaios especificados e com os níveis de micropureza também dentro das normas internacionais, ou seja, DIN 50602 K3 ≤ 20, resumo na tabela III.

Tabela III: DIN 50602 - método "K" - dados médios 2003

P734V	K0	K1	K2	K3	K4
BQ 8,3 a 11,2mm	11,4	4,5	1,3	0,2	0

## 2.5 Avaliação da microestrutura e distribuição de inclusões

O aço tratado com Ca-Si apresenta uma taxa de globulização das inclusões em torno de 90% , desde que o teor de enxofre não se situe acima de 40ppm. A ótima combinação do teor de Ca, preferencialmente abaixo dos 20ppm, com baixos teores de enxofre permitem a obtenção de inclusões finas e globulizadas conforme mostrado na fig.10. O padrão de temperatura de bobinamento em torno de 650°C, leva a uma estrutura predominantemente de perlita e ferrita, visto na fig.11.

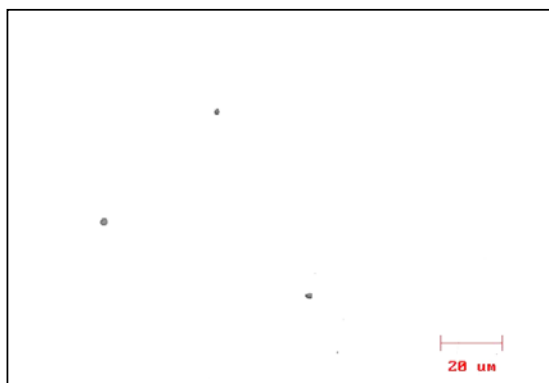


Fig.10: P734V - inclusões globulizadas e finas

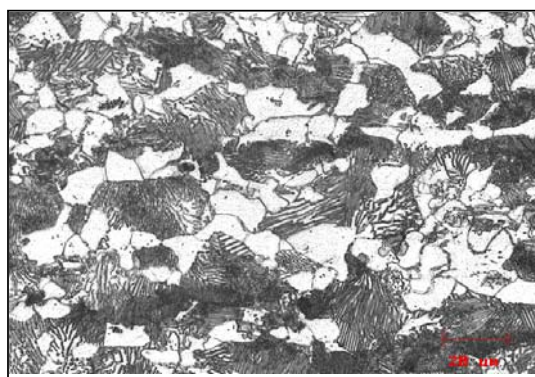


Fig.11: microestrutura perlita e ferrita uniforme grão fino

## 2.6 Redução da complexidade do fluxo de produção na ACIARIA

O processo inicial de produção do P734R foi consolidado via desgaseificação a vácuo. No entanto, com o objetivo de garantia de uma maior competitividade deste aço foi realizado o trabalho para simplificação da rota de produção do aço, eliminando-se a fase de desgaseificação no VOD. O resultado da nova rota de produção é mostrado nas figuras 12 e 13, em termos de micropureza, sem que as demais propriedades sejam afetadas.

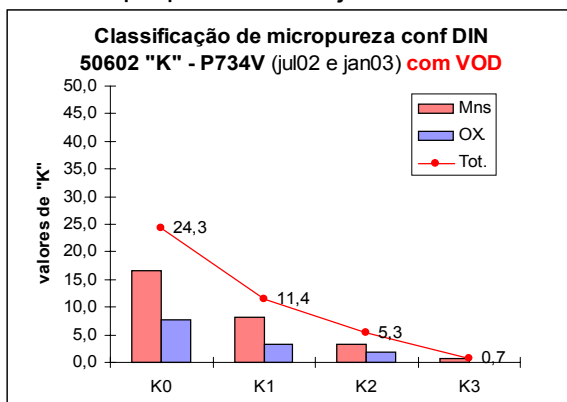


Fig.12: Corridas de P734V com o processo VOD

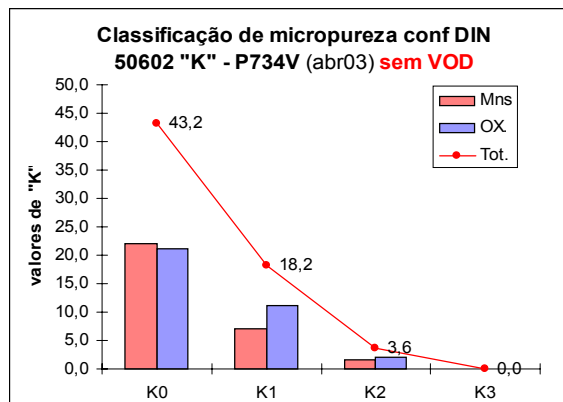


Fig.13: Corridas de P734V sem o processo VOD

A especificação da aplicação conforme já citado é feita de acordo com a norma DIN50602 método K, sendo  $K3 \leq 20$ . Sem o processo de desgaseificação, há um aumento da densidade de inclusões mais finas de óxidos. Porém nos dois fluxos de processo a especificação foi atendida com segurança. O principal benefício da nova rota de produção foi o aumento na produtividade, reduzindo o tempo de



processamento na aciaria (Início de Lingotamento - Início de MRPL) em média em 92 minutos por corrida (tempos eliminados: processo no VOD - 40min. Transporte de panela - 2X - 25min, retorno ao Forno Panela para Injeção de Ca-Si – 25min.). A redução de complexidade se deu, neste caso, pela eliminação do VOD.

### **3 CONCLUSÕES:**

Foi desenvolvido o aço P734R, aço base o DIN 34CrMo4 , com requisitos de elevada resistência mecânica e alta tenacidade a baixas temperaturas.

O aço é produzido com o processo de tratamento com Cálcio – Silício, para eliminação de inclusões alongadas de sulfeto.

O aumento da adição de Mo para 0,20% a 0,27% foi necessário para melhoria da tenacidade do aço.

Foi determinada a faixa ótima de revenimento entre 530<sup>0</sup>C a 570<sup>0</sup>C, que atende simultaneamente as propriedades especificadas de Limite de Resistência (LR = 990 a 1099 N/mm<sup>2</sup>), Limite de escoamento (LE ≥ 890 N/mm<sup>2</sup>) e impacto superior a 50J/cm<sup>2</sup> (a –50<sup>0</sup>C).

O processo de fabricação sem VOD se tornou possível, com a garantia de baixíssimos teores de fósforo e enxofre nas etapas iniciais de refino na aciaria, com resultado positivo na redução no tempo de processamento de aproximadamente 92 minutos.

### **4 BIBLIOGRAFIA**

1. ISO 4705 – International Standard, Refillable seamless steel gas cylinders – 1983
2. GEORGE KRAUSS – Principles of Heat Treatment of Steel; American Society for Metals – Metals Park, Ohio 44073
3. VICENTE CHIAVERINI – Aços e Ferros Fundidos 7<sup>a</sup> edição – 1996; Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais – ABM
4. FABER INDUSTRIE S.P.A. – Purchasing Specification for 34CrMo4 (EN10083) Steel Plates for Seamless Steel Cylinders and Accumulators

# DEVELOPMENT OF THE STEEL DIN 34CRMO4 FOR HIGH PRESSURE CYLINDERS <sup>(01)</sup>

## ABSTRACT

In a search for Carbon steel products with high aggregated value, It has been developed the steel ACE P734V for production of high-pressure cylinders for storage of VNG (Vehicular Natural Gas), whose base steel is the DIN 34CrMo4. To support pressure above 200 bar, with no deformability warranty and high toughness, the steel should fulfill the requirements of high mechanical resistance (ultimate strength of 990 to 1099 N/mm<sup>2</sup> and yield strength minimum of 90 N/mm<sup>2</sup>) and high absorption of Impact energy (at - 50°C minimum of 50 Joules/cm<sup>2</sup>). Besides these properties, the cylinders should resist leakproof test, according to international standards, at pressure of 300bar minimum. To fulfill the mechanical properties and the approval tests, the cylinders are made of high purity steels. The steel is then processed with lowest phosphorus and sulfur contents that include the treatment process with calcium-and-silicon, in order to eliminate the sulfur stringed inclusions, and vacuum refine as option.

**Keywords:** Cylinders, high pressure

**41<sup>st</sup> Rolling Seminar, Process, Rolled and Coated Products – 26 to 28 October 2004 Joinville – SC - Brazil**

---