

# OXIDAÇÃO DE AÇOS RÁPIDOS PARA FABRICAÇÃO DE CILINDROS DE LAMINAÇÃO A QUENTE <sup>(1)</sup>

*Maurício de Jesus Monteiro <sup>(2)</sup>  
Fernando Cosme Rizzo Assunção <sup>(3)</sup>*

## **Resumo**

O desenvolvimento e a utilização de aços rápidos para a produção da casca externa de cilindros destinados à laminação de tiras a quente tiveram início no começo dos anos 90. A introdução deste material melhorou, significativamente, a resistência ao desgaste do cilindro, a qualidade da tira laminada e a duração da campanha de laminação. Representou, desta forma, o maior avanço tecnológico recentemente obtido no campo da laminação a quente. Entretanto, foi observado que o desprendimento da camada de óxido nestes aços possuía características diferentes daquelas obtidas nos cilindros de laminação convencionais. Este fenômeno foi atribuído ao processo de oxidação dos aços rápidos. O presente trabalho estuda as características de oxidação de quatro aços rápidos. Foram realizados ensaios de termogravimetria em atmosfera de ar seco e úmido. As amostras oxidadas foram analisadas por difração de Raios – X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de dispersão de energia. Os resultados permitiram avaliar o efeito da umidade e da composição no comportamento dos aços estudados quanto à oxidação.

**Palavras-chave:** aços rápidos, oxidação, termogravimetria, vapor d'água

(1) 41º Seminário de Laminação Processos e Produtos Laminados e Revestidos - 26 a 28 de outubro de 2004 – Joinville – Sc - Brasil

(2) Pesquisador, DCMM, PUC-Rio

(3) Professor, DCMM, PUC-Rio

## 1. INTRODUÇÃO

As tecnologias mais recentes de laminação a quente proporcionaram progressos marcantes na melhoria da qualidade e na diminuição dos custos dos produtos laminados. O desenvolvimento, na última década, de cilindros de aços rápidos representa o maior avanço tecnológico na laminação a quente. A excelente performance destes cilindros, no que se refere à resistência ao desgaste e à qualidade superficial durante o processo de laminação a quente, está relacionada com as propriedades mecânicas destes materiais [1 –3].

Entretanto, alguns fenômenos, que não ocorriam com os cilindros convencionais, foram observados nos cilindros de aços rápidos. Dentre estes fenômenos, a característica de oxidação se destaca por estar diretamente relacionada com a qualidade final da tira laminada e com a duração da campanha de laminação [4].

Durante a laminação a quente, o contato entre a tira de aço a ser laminada e o cilindro de laminação resulta na formação de uma camada de óxido fina e aderente na superfície do cilindro. Os mecanismos e cinéticas de formação desse filme de óxido são de extrema importância, já que a integridade estrutural da superfície do cilindro e, ainda mais importante, a qualidade superficial das tiras de aço estão condicionadas ao contato entre a tira e o cilindro[5].

Devido aos sistemas de refrigeração do cilindro e da tira laminada serem à água, a atmosfera na qual a oxidação do cilindro de laminação a quente se processa contém vapor d'água [5].

A presença de vapor d'água pode afetar significativamente a característica de oxidação em altas temperaturas de algumas ligas e metais. O mecanismo de oxidação por vapor d'água aparentemente envolve tanto reações de superfície quanto reações controladas por difusão. Geralmente, a oxidação em mistura de  $H_2 / H_2O$  é mais rápida do que em mistura de  $CO / CO_2$ . Estudos datados da década de 60 mostram que a transferência de oxigênio em mistura de  $H_2 / H_2O$  é cerca de cem vezes mais rápida do que em mistura de  $CO / CO_2$ . É constatado que a maioria dos aços sofre uma oxidação mais rápida em atmosferas compostas por ar ou gases combustíveis e vapor d'água do que em atmosferas de gases secos. Porém, ainda não existe um total entendimento deste fenômeno [6-7].

O presente trabalho investiga a influência do vapor d'água e os efeitos da variação dos elementos de liga na oxidação de quatro composições químicas de aços rápidos.

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A composição química (elementos importantes para oxidação) dos aços rápidos utilizados neste estudo é apresentada na tabela 1. Todos os aços rápidos foram fundidos por centrifugação.

Amostras	C	Cr	Mo	W	V
A1	1,9	3,5	2,0	2,0	5,1
A2	1,8	7,5	2,0	2,0	4,8
A3	2,0	4,0	2,0	2,0	5,0
A4	2,0	4,0	2,0	2,0	6,5

**Tabela 1-** Composição química dos aços rápidos (porcentagem em peso).

Amostras com espessura de aproximadamente 1mm foram cortadas a partir de tarugos cilíndricos com diâmetros de aproximadamente 9,2 mm em uma máquina de eletro-erosão. Após o corte, as amostras foram lixadas em papel de SiC até 600 mesh e polidas com pasta de diamante até 3  $\mu\text{m}$ . Para evitar qualquer contaminação, as amostras foram limpas com acetona em um agitador ultra-sônico por 10 minutos antes dos ensaios de oxidação. As amostras possuíam área em torno de 1,6  $\text{cm}^2$ .

As amostras foram oxidadas durante 240 minutos em uma balança termogravimétrica em atmosferas de ar seco e úmido. As amostras A1 e A2 foram oxidadas a 765  $^{\circ}\text{C}$ , enquanto que, as amostras A3 e A4 foram oxidadas a 650  $^{\circ}\text{C}$ . A atmosfera de ar seco utilizada foi uma mistura de 80% de nitrogênio (pureza de 99,999%) e 20% de oxigênio (pureza de 99,97%). Enquanto que a atmosfera de ar úmido utilizada foi uma mistura de 70%  $\text{N}_2$  (pureza de 99,999%), 17,5%  $\text{O}_2$  (pureza de 99,97%) e 12,5% de  $\text{H}_2\text{O}$ . Para a obtenção desta atmosfera, um mecanismo [8] de produção e controle de umidade baseado na técnica do ponto de orvalho foi projetado e construído.

Após os ensaios de oxidação, as superfícies e as seções transversais das amostras foram analisadas por difração de raios - X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de dispersão de energia de raios - X (EDX) para identificação, estudo da composição e caracterização das morfologias das fases óxidas formadas

### 3. RESULTADOS

#### Cinéticas de oxidação

As curvas de ganho de massa para a oxidação das amostras A1 e A2 a 765  $^{\circ}\text{C}$  em atmosferas de ar seco e úmido são apresentadas na figura 1. A amostra A2, que possui maior teor de cromo, apresentou o menor ganho de massa final em ambas as atmosferas estudadas.

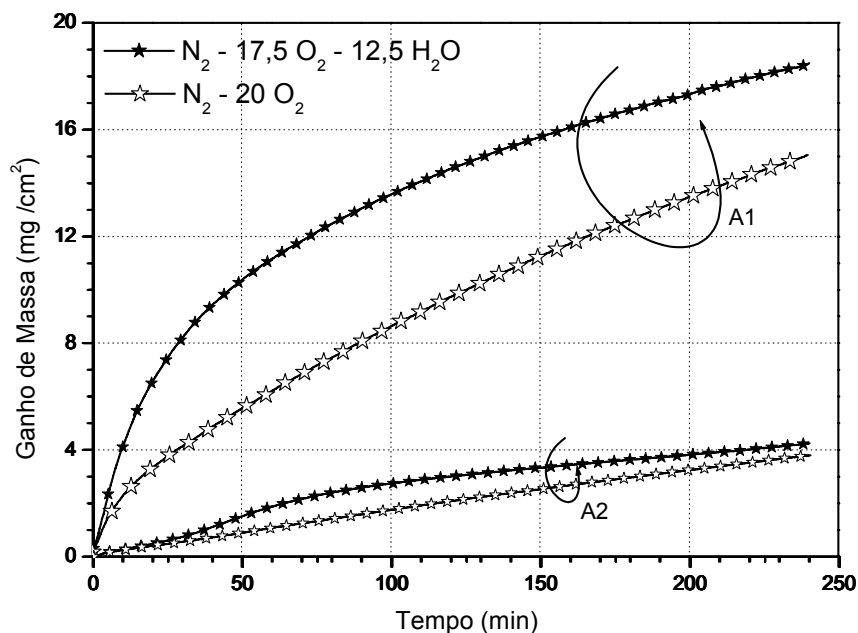
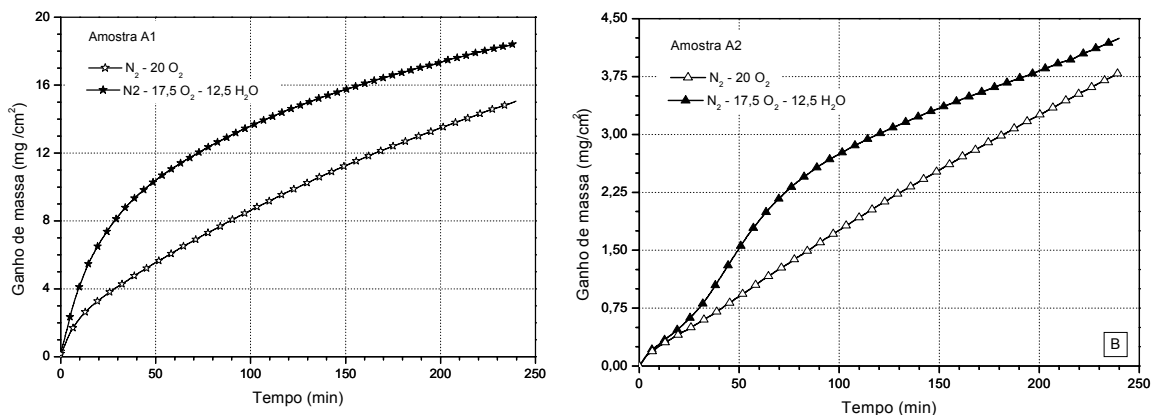


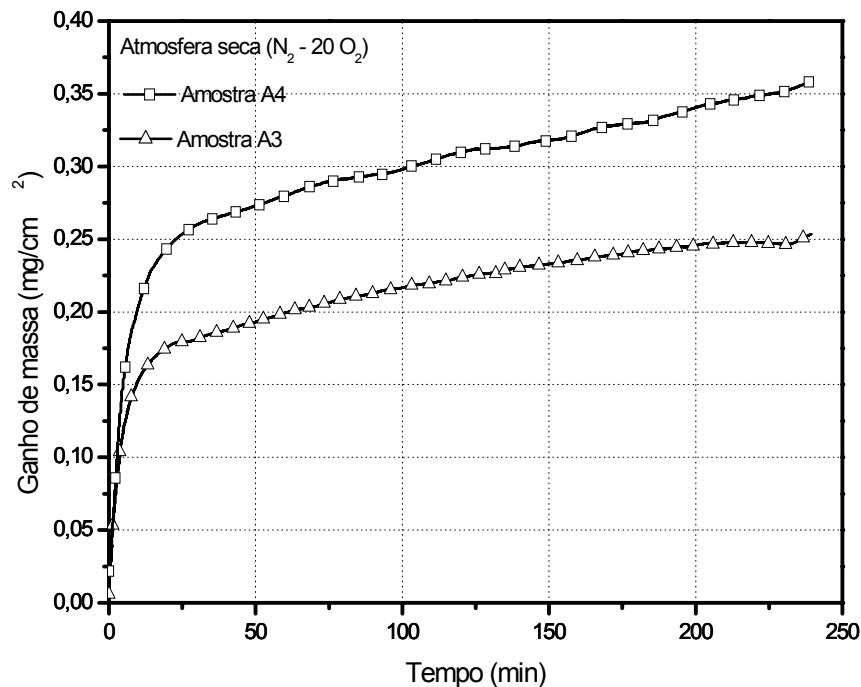
Figura 1- Comparação entre as curvas de ganho de massa das amostras A1 e A2 oxidadas a 765  $^{\circ}\text{C}$  em ambas as atmosferas estudadas.

As amostras oxidadas em atmosfera úmida apresentaram maior ganho de massa final, conforme mostram as figuras 2 A e B.

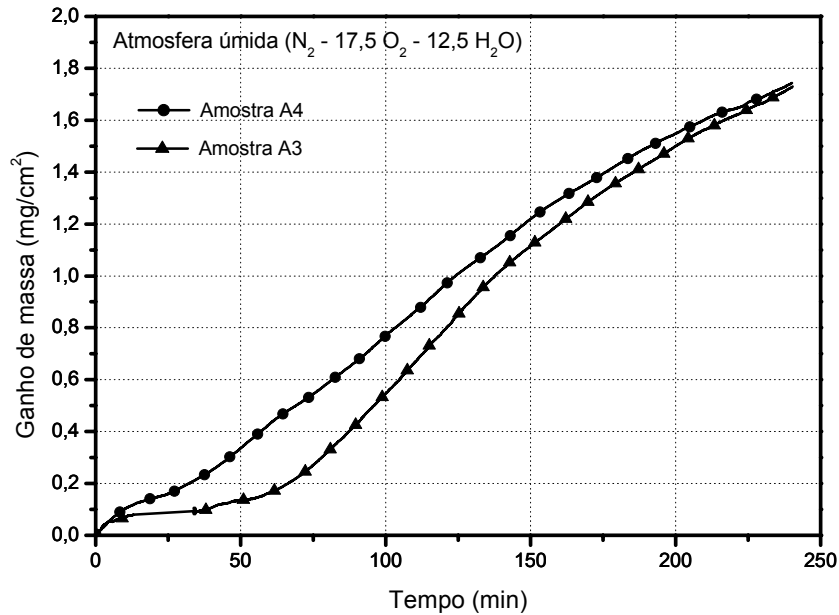


**Figura 2-** Comparação entre as curvas de ganho de massa das amostras oxidada a 765 °C em atmosfera de N<sub>2</sub> – 20O<sub>2</sub> e atmosfera de N<sub>2</sub> – 17,5O<sub>2</sub> – 12,5H<sub>2</sub>O. (A) Amostra 1, (B) Amostra 2.

As curvas de ganho de massa para a oxidação das amostras A3 e A4 a 650 °C em atmosferas de ar seco e úmido são apresentadas na figura 3 e 4. Em ambas as atmosferas de oxidação a amostra A4, com maior teor de vanádio, apresentou maior ganho de massa final.

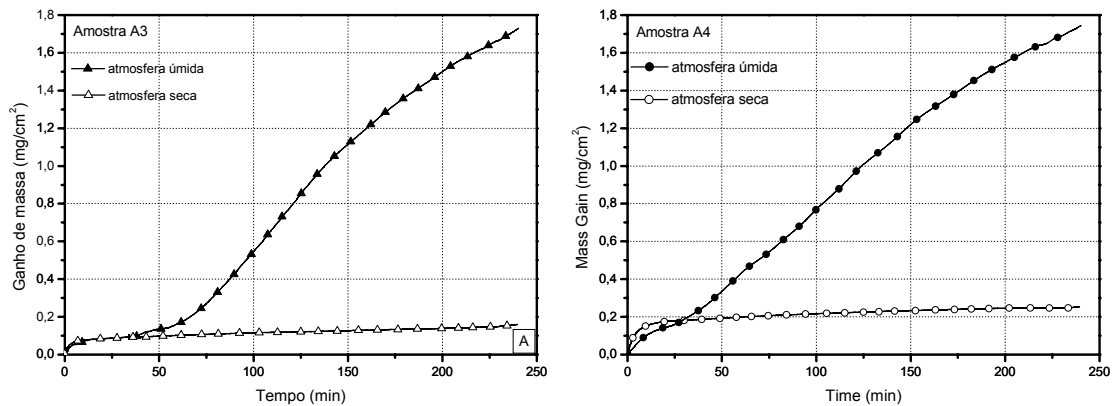


**Figura 3-** Comparação entre as curvas de ganho de massa das amostras A3 e A4 oxidadas a 650 °C em atmosfera de N<sub>2</sub> – 20O<sub>2</sub>.



**Figura 4-** Comparação entre as curvas de ganho de massa das amostras A3 e A4 oxidadas a  $650\text{ }^\circ\text{C}$  em atmosfera de  $N_2 - 17,5O_2 - 12,5H_2O$ .

As amostras apresentaram uma oxidação mais severa em atmosfera úmida do que em atmosfera seca, conforme mostram os gráficos de ganho de massa x tempo apresentados nas figuras 5A e B.



**Figura 5-** Comparação entre as curvas de ganho de massa das amostras oxidadas a  $650\text{ }^\circ\text{C}$  em atmosfera de  $N_2 - 20O_2$  e atmosfera de  $N_2 - 17,5O_2 - 12,5H_2O$ . (A) Amostra 3, (B) Amostra 4.

O ganho de massa das amostras A1, A3 e A4 segue a taxa parabólica de oxidação em ambas as atmosferas estudadas. Logo, um processo de difusão térmica determina a taxa de oxidação. A liga A2 apresentou uma cinética linear quando oxidada em atmosfera seca e uma cinética irregular, com um estágio de

cinética parabólica, quando oxidada em atmosfera úmida. As constantes da taxa parabólica foram calculadas e são apresentadas na tabela 2.

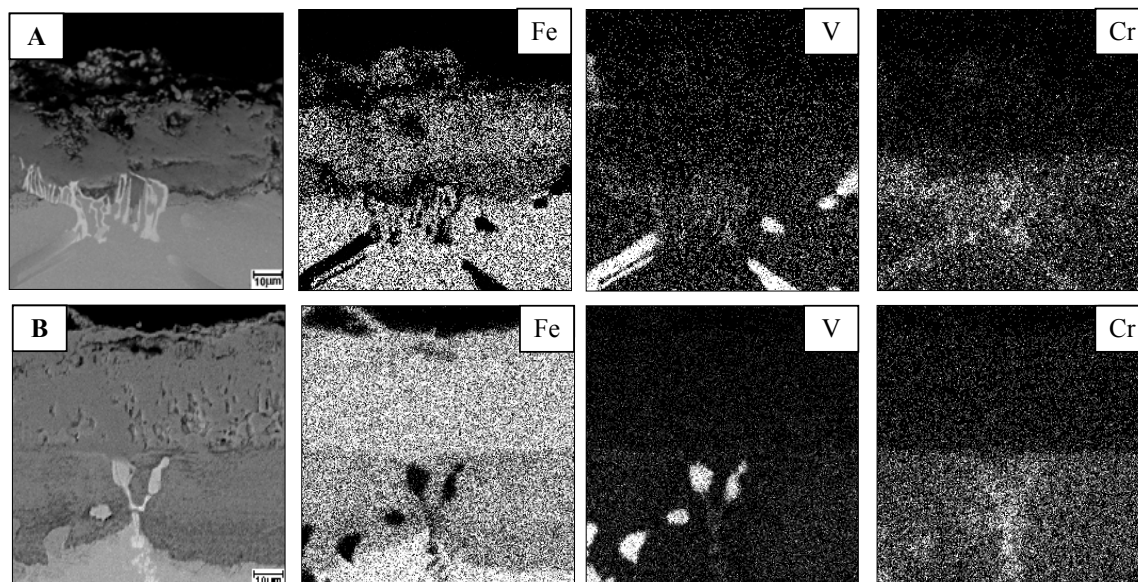
Amostra	T (°C)	Atmosfera	Cinética	$K_p$ (média) (g <sup>2</sup> /cm <sup>4</sup> s)	Ganho de massa final (mg/cm <sup>2</sup> )
A1	765	seca	P	1,4E-8	15,05
		úmida	P	2,6E-8	18,49
A2	765	seca	L	-----	3,78
		úmida	Irregular	1,7E-9	4,25
A3	650	seca	P	6,08E-12	0,16
		úmida	P	2,34E-10	1,72
A4	650	seca	P	4,13E-11	0,25
		úmida	P	2,60E-10	1,75

$K_p$  = Constante da taxa parabólica, P = Cinética Parabólica, L = Cinética Linear

**Tabela 2-** Resumo das principais características de oxidação das amostras A1, A2, A3 e A4 oxidadas em atmosferas de N<sub>2</sub> – 20O<sub>2</sub> e de N<sub>2</sub> – 17,5O<sub>2</sub> 12,5H<sub>2</sub>O.

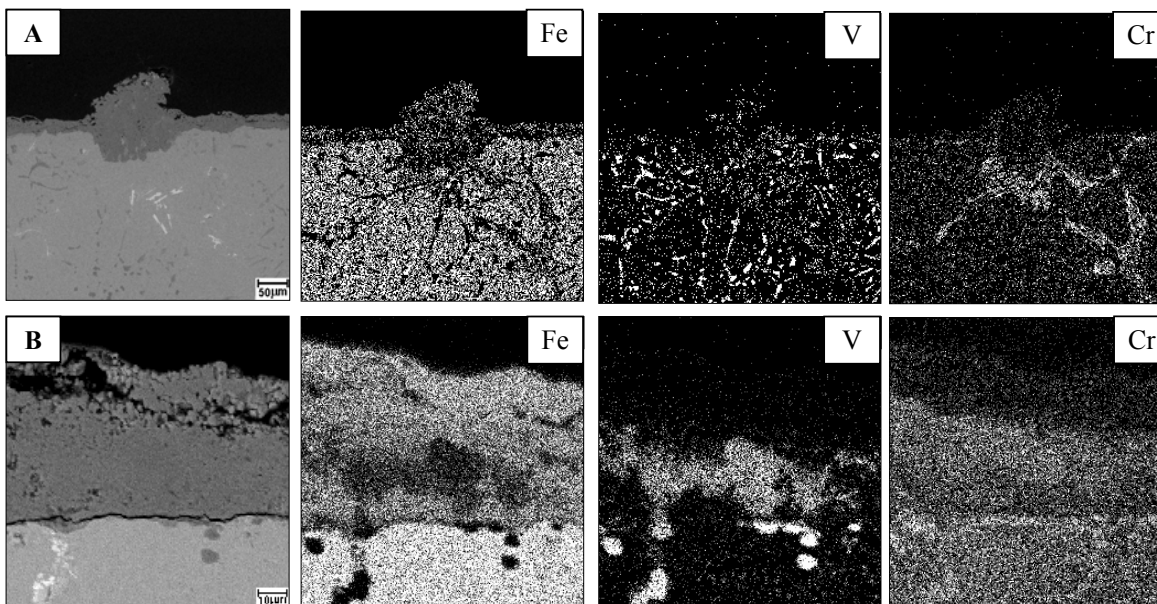
### Caracterização da camada de óxido

A camada de óxido formada na superfície das ligas oxidadas em atmosfera de N<sub>2</sub> – 20O<sub>2</sub> é uma camada simples formada basicamente por óxido de ferro contendo baixos teores de vanádio e cromo. Como mostram o mapeamento de Raios – X da seções transversal das amostras (figuras 6 e 9 respectivamente).

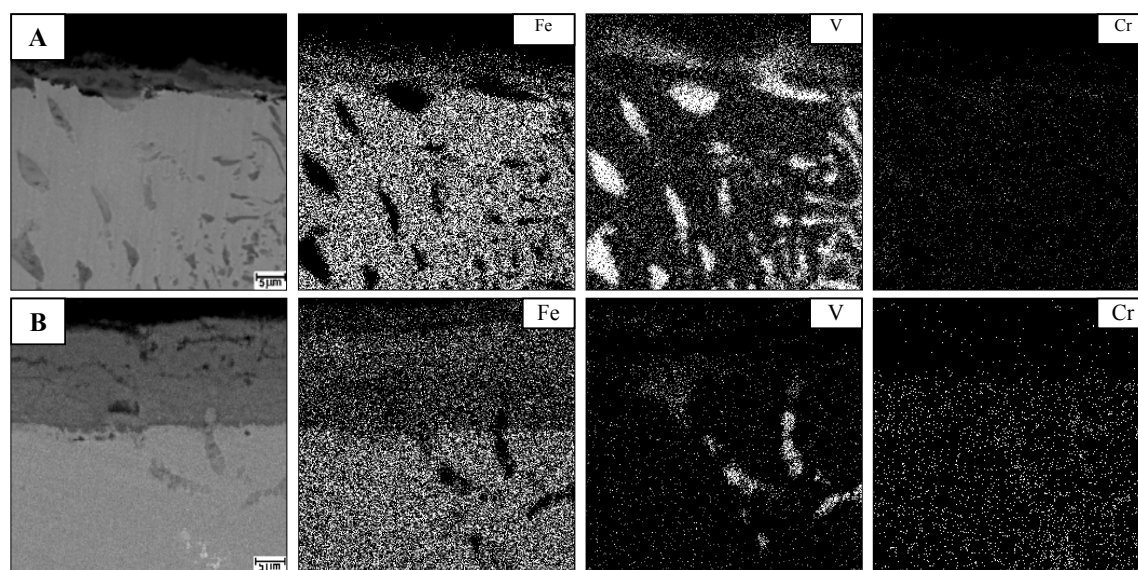


**Figura 6-** Imagem de MEV (BSE) da seção transversal da amostra A1 após tratamento de oxidação. (A) Em atmosfera de N<sub>2</sub> – 20O<sub>2</sub>, (B) em atmosfera N<sub>2</sub> – 17,5O<sub>2</sub> - 12,5H<sub>2</sub>O. Mapeamento de Raios-X dos principais elementos.

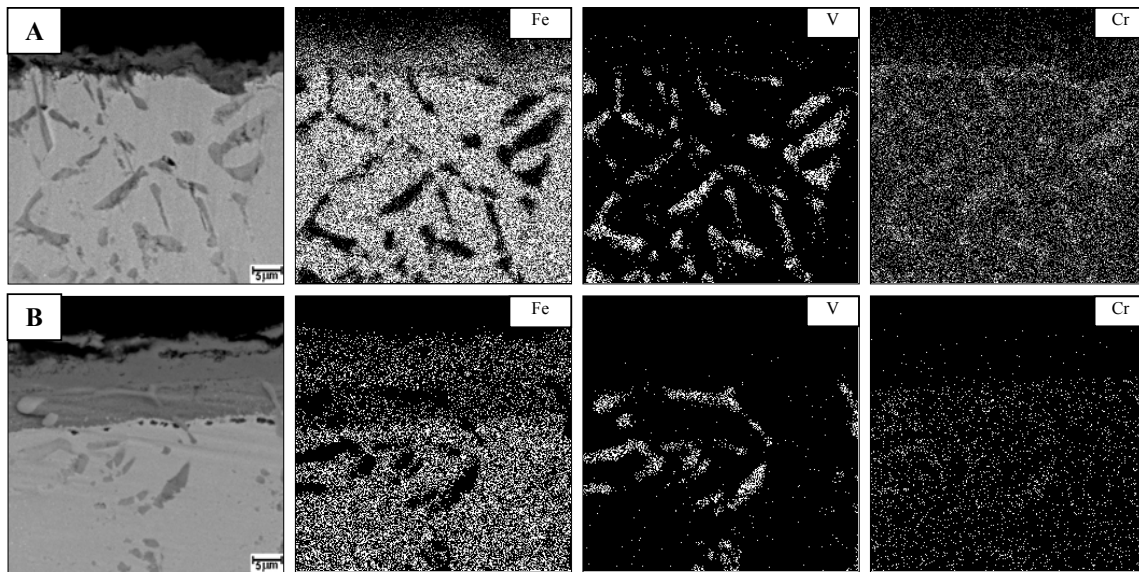
Por outro lado, a camada de óxido formada na superfície das ligas oxidadas em atmosfera de  $N_2 - 17,5O_2 - 12,5H_2O$  é composta por uma região externa, formada principalmente de óxido de ferro, e por uma camada interna complexa composta por óxidos que contêm ferro e vanádio e cromo. Conforme mostram os mapeamentos de Raios - X, dos principais elementos, efetuados nas seções transversais das amostras (figuras 6 e 7).



**Figura 7-** Imagem de MEV (BSE) da seção transversal da amostra A2 após tratamento de oxidação. (A) Em atmosfera de  $N_2 - 20O_2$ , (B) em atmosfera  $N_2 - 17,5O_2 - 12,5H_2O$ .



**Figura 8-** Imagem de MEV (BSE) da seção transversal da amostra A3 após tratamento de oxidação. (A) Em atmosfera de  $N_2 - 20O_2$ , (B) em atmosfera  $N_2 - 17,5O_2 - 12,5H_2O$ .



**Figura 8-** Imagem de MEV (BSE) da seção transversal da amostra A4 após tratamento de oxidação. (A) Em atmosfera de  $N_2 - 20O_2$ , (B) em atmosfera  $N_2 - 17,5O_2 - 12,5H_2O$ .

#### 4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados deste trabalho mostram que a presença de 12,5 % de  $H_2O$  afeta a característica de oxidação das amostras estudadas. A oxidação em atmosfera de  $N_2-17,5O_2-12,5H_2O$  é mais severa do que em atmosfera de  $N_2-20O_2$ . Os mapeamentos de Raios-X das amostras oxidadas em atmosfera seca sugerem a formação de uma camada rica em cromo na interface óxido de ferro / liga. Por outro lado, os mapeamentos das amostras oxidadas em atmosfera úmida sugerem que o cromo foi oxidado na matriz, junto com os outros elementos de liga, formando uma espessa camada de oxidação interna. A exceção é a amostra A2, mais rica em cromo, que consegue desenvolver uma camada rica em cromo abaixo da camada de óxido de ferro.

Alguns pesquisadores [9-11] estudaram a oxidação de ligas Fe-Cr em atmosferas com e sem umidade e encontraram resultados semelhantes. Estes pesquisadores não observaram a presença de uma camada de óxido de cromo em atmosferas com umidade. Os resultados destes estudos mostram que a presença de vapor d'água aumenta de maneira significativa a oxidação de ligas Fe-Cr, e que a razão fundamental para este efeito é a falha da camada de cromo, que possibilita a formação de uma camada porosa e não protetora de óxido de ferro.

Por outro lado, Buscali et al. [12] estudaram a oxidação de uma liga Fe-Cr-Al em atmosferas com e sem umidade e encontraram uma cinética de oxidação mais rápida em atmosfera seca. A causa desta característica seria a formação de uma camada protetora de  $Al_2O_3$  (hexagonal) na oxidação em atmosfera com umidade.

Os resultados de mapeamento de Raios-X obtidos neste trabalho sugerem que um mecanismo semelhante ao observado nos estudos de ligas Fe-Cr ocorreu na oxidação dos aços rápidos estudados.

O aumento do teor de vanádio diminuiu a resistência à corrosão das ligas estudadas. Como o vanádio não forma óxido com característica protetora na temperatura estudada, o aumento do teor de vanádio na matriz da liga não aumentaria a resistência à oxidação.



## 5. CONCLUSÕES

O estudo da oxidação das quatro composições químicas de aços rápidos com em atmosfera de  $N_2-20O_2$  e  $N_2-17,5O_2-12,5H_2O$  a 650 °C e 765 °C durante 240 minutos permite concluir que:

A presença de 12,5% de  $H_2O$  influencia significativamente as características de oxidação. Houve uma aceleração na taxa de oxidação devida, provavelmente, a não formação de uma camada contínua rica em cromo abaixo da camada de óxido de ferro.

O teor de cromo possui influência no ganho final de massa. A amostra com maior teor de cromo apresentaram menor ganho de massa.

O aumento do teor de vanádio influencia a característica de oxidação aumentando o ganho final de massa.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Kudo, T., Yatsu, H. e Izumikawa, S., "Performance of high-carbon high speed steel rolls in hot strip mills", AISE annual convention, Cleveland, Ohio, September, 19-21, 1994.
- [2] Kurahashi, R., Nishima, Y., Kouga, T., Ogura, T., Sugimura, Y., Sano, Y., e Fuchigami, N., "Development of minimum diameter work roll with new material and characteristics", CAMP-ISIJ, vol. 2, p. 490, 1989.
- [3] Kurita, T., Hoshi, F., e Takahashi, H., "Application of high-speed- steel works roll to the down-stream stands of a hot strip finishing mill", CAMP-ISIJ, vol. 2, p.491, 1989.
- [4] Kiyota, N., Tamara, S., Iwasa, K., Kudo, T., Shiota, N., e Yatsu, H. "Surface layer of early finishing stand HSS work rolls", CAMP-ISIJ, vol. 6, p. 517, 1993.
- [5] Lanteri, V., Thomas, C., Bocquet, J., Yamamoto, H. e Araya, S-I., "Black oxide film generation on work rolls and its effects on hot-rolling tribological characteristics", Proceedings of the 7<sup>th</sup> international conference on steel rolling (STEEL ROLLING' 98), Chiba, Japan, The iron and steel institute of Japan, 1998.
- [6] Douglass, D.L., Kofstad, P., Rahmel, A. e Wood, G. C. "International workshop on high-temperature corrosion", Oxidation of metals, 45, 5/6, 529, 1996.
- [7] Bredesen, R. and Kofstad, P., "On the oxidation of iron in  $CO_2+CO$  mixtures .2. reaction-mechanisms during initial oxidation", Oxidation of Metals, 35, 107 - 137, 1991.
- [8] Monteiro, M., "Estudo da oxidação de aços rápidos em atmosfera de ar seco e úmido e em condição de ciclagem térmica" Tese de Doutorado, DCMM, PUC-Rio, 2002.
- [9] Kofstad, P. "In high temperature corrosion", Elsevier applied science, Londres, p.382, 1988.
- [10] Kvernes, I., Oliveira, M. and Kofstad, P., "High temperature oxidation of Fe-13Cr-xAl alloys in air /  $H_2O$  vapor mixtures", Corrosion science, 17, p.237 - 252, 1977.
- [11] Jianian, S., Longjiang, Z. e Tiefan, L., "High-temperature oxidation of Fe-Cr alloys in wet oxygen", Oxidation of metals, 48, 3/4, 347 – 356, 1997.
- [12] Buscaill, H., Heinze, S., Dufour, Ph. e Larpin, J. P., "Water-vapor-effect on the oxidation of Fe-21.5 wt.%Cr-5.6wt.%Al at 1000oC", Oxidation of metals, 47, 5/6, 445 – 464, 1997.

## 7. AGRADECIMENTOS

Aços Villares/Sidenor  
Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo

# OXIDATION OF HIGH SPEED FOR MANUFACTURING OF HOT STRIP MILLS <sup>(1)</sup>

*Maurício de Jesus Monteiro* <sup>2</sup>  
*Fernando Cosme Rizzo Assunção* <sup>3</sup>

## **Abstract**

Development and use of high-speed steel for manufacturing the roll outer shell of hot strip mills have started in the early 1990s. The introduction of this material has improved, significantly, the roll wear resistance, the surface quality of rolled products and the length of rolling campaign. It has represented, therefore, the major technological breakthrough recently introduced in the hot rolling field. However, it was observed that the oxide layer spalling of these steels had different behavior in comparison with that of conventional rolls. This phenomenon has been attributed to the high-speed steel oxidation.

The water vapor effect on high-speed steels oxidation of four different chemical compositions of high-speed steels has been studied. Corrosion tests were carried out in a thermobalance under dry and moist environments. The corroded samples were examined by X – Ray diffraction, scanning electron microscopy and energy dispersive micro-analysis. The results allowed the evaluation of the effects of humidity and chemical composition on the oxidation behavior of these high-speed steels.

**Key words:** Oxidation; high-speed steel; thermobalance; dry and moist environments.

*1 41<sup>st</sup> Rolling Seminar Processes, Rolled and Coated Products – October 26 – 28, 2004 – Joinville – SC - Brazil*

*2 Researcher, DCMM, PUC-Rio*

*3 Professor, DCMM, PUC-Rio*