

AVALIAÇÃO DO EFEITO DA ADIÇÃO DO SILÍCIO NO DESOXIDANTE DURANTE LAMINAÇÃO A QUENTE DE TUBOS SEM COSTURA *

Livia Ananias dos Santos Mangualde¹

Vicente Braz Trindade²

Júlio Márcio Silveira e Silva³

Vicente Tadeu Lopes Buono⁴

Resumo

O presente trabalho visa avaliar a influência da adição do silício no desoxidante usado na laminação a quente de um aço C-Mn. Para isso, alguns corpos de prova do tipo impacto-charpy foram mergulhados em banhos com pó desoxidante que possuem fósforo em sua composição, outros foram mergulhados em banhos com pó desoxidante à base de fósforo com adição de silício em sua composição e outros corpos de prova não foram mergulhados em banhos com pó desoxidante. Com isso, foi observado que ao se adicionar silício ao desoxidante, esse forma uma barreira de proteção ao aço composta por faialita, dificultando, assim, a incorporação do fósforo ao aço. Com isso, pós desoxidantes que não possuem silício têm a tendência de formar uma camada no aço rica em fósforo em regiões adjacentes à superfície levando à formação de trincas intergranulares. A espessura da camada de eutético fosforoso (Fe_3P) e fósforo dissolvido nela são maiores.

Palavras-chave: Fósforo; Silício; Faialita; Difusão; Desoxidante.

EVALUATION OF EFFECT OF ADDITION OF SILICON ON THE DEOXIDIZING POWDER DURING HOT ROLLING OF C-MN STEEL

Abstract

The goal of this work is to evaluate the influence of silicon addition on the deoxidizing powder on the incorporation of phosphorus in a C-Mn steel during hot rolling of seamless pipe. For that, some CVN specimens were dipped in deoxidant powder baths that contain phosphorus in their composition, others were dipped in deoxidant baths than contain phosphorus and silicon in their composition and others were not dipped in deoxidant powder baths. It was observed that the deoxidant powder that contain silicon, have a protective barrier in the steel, mainly faialite, that making more difficult the incorporation of phosphorus in the steel. Therefore, deoxidant powders that do not have silicon tend to form fracture that is more intergranular. The thickness of the layer of eutectic phosphorus (Fe_3P) and dissolved phosphorus in this steel substrate is higher, too.

Keywords: Phosphorus; Silicium; Faialite; Diffusion; Deoxidant.

¹ Mestranda em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Graduada em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Engenheira, Departamento de Industrialização, Vallourec Soluções Tubulares do Brasil, Jeceaba, Minas Gerais, Brasil

² PhD/ Engenharia metalúrgica e de materiais /Professor, Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, Brasil.

³ Engenheiro Metalurgista, MSc, DSc, Superintendente Geral de Qualidade e Industrialização da Vallourec Soluções Tubulares do Brasil, Barreiro, Minas Gerais, Brasil.

⁴ Físico, MSc, Dr em Engenharia, Professor Titular do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Dentre os diversos tipos de aço produzidos, alguns elementos podem ser deletérios em sua composição dependendo do processo de produção utilizado e da aplicação final a que se destinam. No caso de aços carbono de baixa liga, o fósforo é uma das principais impurezas e influi diretamente a sua qualidade, alterando as características específicas desejadas para esses produtos. Os principais efeitos do fósforo sobre o aço são: (i) aumento da dureza; (ii) diminuição da ductilidade; (iii) fragilidade a frio; (iv) propicia o surgimento de “ghost lines” em aços com teores mais elevados de carbono; (v) em altas concentrações, o fósforo aumenta a fragilidade a quente; (vi) adição de fósforo aumenta a temperatura de transição dúctil-frágil, (vii) para teores de fósforo acima de 0,04% torna a solda mais frágil e aumenta a tendência a formação de trincas. O efeito endurecedor do fósforo em ferro puro (até 1% em peso) é notavelmente maior do que vários elementos como Si, Mn, Ni, Mo, V, W e Cr. O fósforo se dissolve nos aços quando seu teor é menor que 1% em peso. Para teores de fósforo mais elevados, uma fase frágil começa a se precipitar (Fe_3P) (1, 2). O fósforo (raio atômico 195pm) é um elemento substitucional na matriz de ferro (raio atômico 126pm), causando o endurecimento por solução sólida (3, 4). Trata-se de um elemento eletronegativo que tem a tendência em formar compostos estáveis com o ferro, o que ocasiona uma diminuição do parâmetro atômico do reticulado do ferro proporcional ao teor absorvido (Variação do parâmetro atômico (A°) = $aFe - 0,001 \times (\% \text{ atômica de P})$). (5, 6, 7).

O fósforo é bem conhecido como um elemento que tem um potencial de fragilização intergranular pela sua segregação nos contornos de grão. De acordo com o modelo de equação de segregação proposta por McLean, à medida que se aumenta o teor de fósforo, a quantidade de fratura intergranular aumenta, também, pois ocorre maior fragilização nos contornos de grão. Kim (1) estudou o efeito do fósforo na fratura intergranular. Utilizando-se o método AES (Auger electron spectroscopy), foi verificado que quando a fratura é intergranular, esta é induzida pela segregação no contorno de grão. Porém quando se trata de fratura por clivagem, não se observa segregação no contorno de grão (1, 8).

Além de se difundir para o contorno de grão, o fósforo reduz a energia de coesão do grão. Para resolver esse problema de fragilização pelo fósforo, muitas vezes, adiciona-se boro, pois esse elemento aumenta a energia de coesão do grão, o que reduz a segregação intergranular de fósforo. (2, 8).

Nos aços-liga, o fósforo é especificado com 0,04% no máximo, em alguns casos, e em outros, 0,025% máximo. Para aços API e com aplicação em meio corrosivo contendo ácido sulfídrico, o teor máximo é de 0,020%. Esse elemento não possui tendência a formar carbonetos, mas dissolve-se na ferrita, endurecendo-a e aumentando o tamanho de grão do material, ocasionando a sua “fragilidade a frio”, representada por baixa tenacidade. Essa influência é tanto mais séria, quanto mais alto o teor de carbono do aço (8, 9).

O fósforo se caracteriza por ser um elemento incompatível com o carbono, ou seja, ele tende a expulsar o carbono da austenita, de modo que, quando no resfriamento se ultrapassa a temperatura Ar_1 durante o resfriamento, as áreas originalmente ricas em fósforo ficam praticamente constituídas somente de ferrita, com ausência quase que completa de perlita (10).

Um alto teor de fósforo pode acarretar a presença de um eutético contendo fósforo. O fenômeno que ocorre quando o fósforo se situa em torno de 0,4% é nocivo, pois o eutético contendo fósforo só se funde à temperatura pouco acima de 1000°C, o que

pode ocasionar a ruptura local ou esboroamento do aço, se este for deformado a quente com em temperaturas superiores a este valor (10).

A utilização de pó desoxidantes é muito importante no processo de laminação a quente de tubos sem costura, no sentido de se garantir a qualidade da superfície interna do tubo, através da diminuição da fricção mandril/superfície interna do aço e diminuição da oxidação da superfície interna do tubo durante o processamento a quente. Como o pó desoxidante é adicionado à superfície interna do tubo em altas temperaturas (entre 1000°C e 1150°C), ocorre a reação do desoxidante com a camada de óxido já formada no interior do tubo durante o processo de perfuração do bloco, formando um fluido (“escória”), o qual é o responsável por reduzir o óxido e ao mesmo tempo funcionar como lubrificante do mandril interno na etapa de laminação seguinte. Essa “escória” fica em contato com a superfície interna do tubo em altas temperaturas e pode causar dois fenômenos que degradam o tubo: corrosão causada pela “escória” fundida (também conhecido como corrosão por sal fundido (11, 12)) e incorporação do fósforo presente no desoxidante no aço que difundirá no interior do substrato e poderá, dependendo da concentração, causar a formação do eutético tipo Fe_3P e/ou dissolução do fósforo no aço, como por exemplo, nos contornos de grão. Isto poderá causar a fragilização do aço e poderá ocasionar trincas durante o tratamento térmico de têmpera subsequente para alguns tipos de produtos.

Alguns pós desoxidantes possuem em sua composição química o fósforo na forma de $NaPO_3$. Um estudo realizado por Tamura (13) mostra que a segregação de fósforo na superfície do aço é afetada pela quantidade de $NaPO_3$ que o desoxidante possui. Isto é, quanto maior a porcentagem de $NaPO_3$, maior será a espessura da camada de fósforo incorporada no aço. Além disso, foi verificado que, à medida que se aumenta o tempo de exposição do aço ao desoxidante, maior será a espessura da camada rica em fósforo no aço.

Outro efeito estudado por Tamura (13) foi o da temperatura na camada de fósforo quando se utiliza um desoxidante com 90% de $NaPO_3$ e varia-se a temperatura de 700 a 900°C. Para o tratamento a 700°C por 10 horas, a camada de fósforo é fina e pouca corrosão ocorre no material. Já na temperatura de 800°C, o material começou a apresentar corrosão e a camada de fósforo foi se tornando mais espessa. A 900°C, a camada de fósforo se tornou mais fina, mas a corrosão a quente foi mais significativa.

O fenômeno de corrosão por sal fundido é uma forma de corrosão a altas temperaturas. O sal fundido condensa-se em forma de um filme fino na superfície da liga ocasionando o ataque da superfície (10).

Alguns pós desoxidantes possuem sílica em sua composição química. A presença de sílica no desoxidante parece ser favorável à proteção do aço contra os efeitos do fósforo, devido à formação de uma camada protetora tipo faialita ou sílica (10).

O objetivo do presente trabalho é de avaliar o efeito da adição de sílica na fragilização causada pelo fósforo em aço C-Mn.

2 DESENVOLVIMENTO

Neste estudo, foi empregado um aço médio carbono usado na indústria de óleo e gás com aplicação em OCTG (oil country tubular goods). A tabela 1 mostra a composição química do aço estudado. O aço foi produzido em uma aciaria elétrica com desgaseificação a vácuo e usando controles rígidos de P, S e N. Foram lingotadas barras redondas no lingotamento contínuo. Durante a laminação a

quente, essas barras foram aquecidas em um forno rotativo em temperaturas próximas a 1200 °C. Durante a laminação a quente, após a perfuração do bloco aquecido, um jato interno de pó desoxidante composto principalmente de Na_3PO_4 foi realizado de modo a garantir a lubrificação do interior do tubo de modo a não permitir que se oxide na introdução e retirada do mandril. A laminação dos tubos foi finalizada utilizando várias cadeiras de calibração na temperatura de aproximadamente 850°C, com resfriamento posterior ao ar.

Tabela 1: Faixa de composição química (% em peso) do aço usado.

%	C	Mn	Mo	Ni	Si	P	Cu	Cr	S
Min.			0,40					0,80	
Máx.	0,35	1,00	1,00	0,15	0,40	0,020	0,15	1,50	0,005

Após laminação dos tubos, algumas amostras foram retiradas para serem realizados os experimentos laboratoriais no sentido de se verificar a influência do fósforo no efeito de fragilização do aço. Para isso, foram retirados sete corpos de prova de impacto CVN na direção transversal. A geometria e dimensões dos corpos de prova são conforme a Figura 1.



Dimensões (mm)		
A	B	C
55,00 ±1,00	10,00 ±0,025	10,00 ±0,025

Figura 1: Representação esquemática das dimensões dos corpos de prova para ensaio de impacto Charpy.

Dos 7 corpos de prova confeccionados, 3 foram tratados em laboratório, mergulhando-os em um banho de pó desoxidante composto por 13% de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 70% de fosfato, 3% de estearato ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^-\text{Na}^+$), 1 foi tratado mergulhando-o em um banho de desoxidante com composição nominal de 3% de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 80% de fosfato, 3% de estearato ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^-\text{Na}^+$) e 3% de Si_2O e 3 foram tratados sem o banho de desoxidante. Todos os corpos de prova foram tratados a 1000°C. A Figura 2 mostra o esquema dos tratamentos térmicos em laboratório, sob os quais os corpos de prova de impacto foram submetidos.

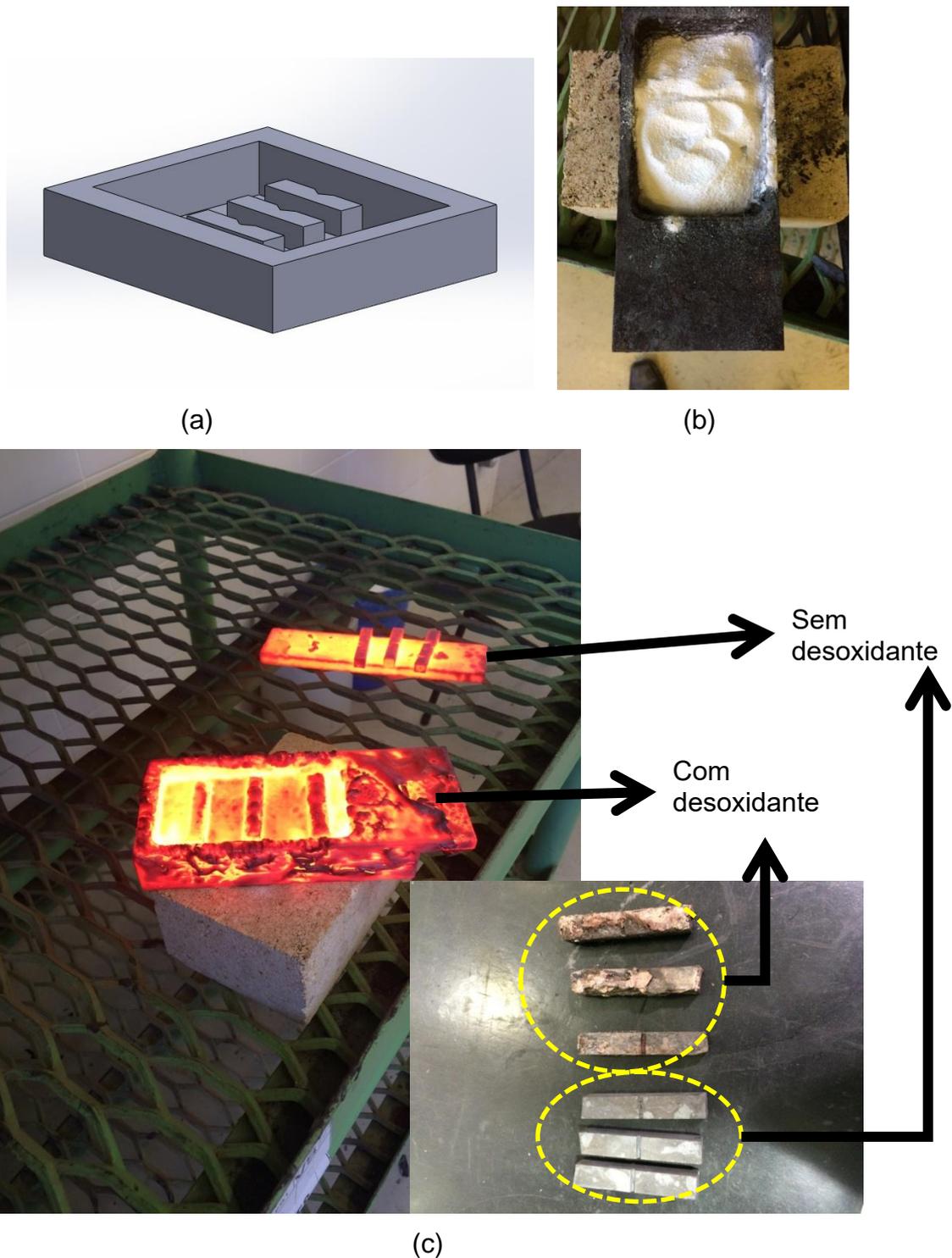


Figura 2: Esquema de tratamento térmico dos corpos de prova do tipo impacto (a) desenho da cuba com os corpos de prova e sem adição de desoxidante (b) foto dos corpos de prova mergulhados no desoxidante (c) foto dos corpos de prova com e sem adição de desoxidante após tratamento térmico.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3-a mostra a caracterização usando análises com MEV na secção transversal do corpo de prova de impacto-Charpy, em uma região distante da região

de fratura, tratado a 1000°C, por uma hora e mergulhado em um banho de desoxidante composto de 13% de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 70% de fosfato, 3% de estearato ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^-\text{Na}^+$). Observa-se a formação de uma região eutética e uma região com fósforo dissolvido. A região do eutético apresenta profundidade de 130,81 μm e a de fósforo dissolvido de 78,69 μm . Na Figura 3-b, a região do eutético é caracterizada por maior concentração de fósforo e a região com fósforo dissolvido é caracterizada com concentração de fósforo intermediária. A Figura 3-c mostra o EDS-mapping de fósforo da região da Figura 3-a e observa-se maior concentração de fósforo nessa região.

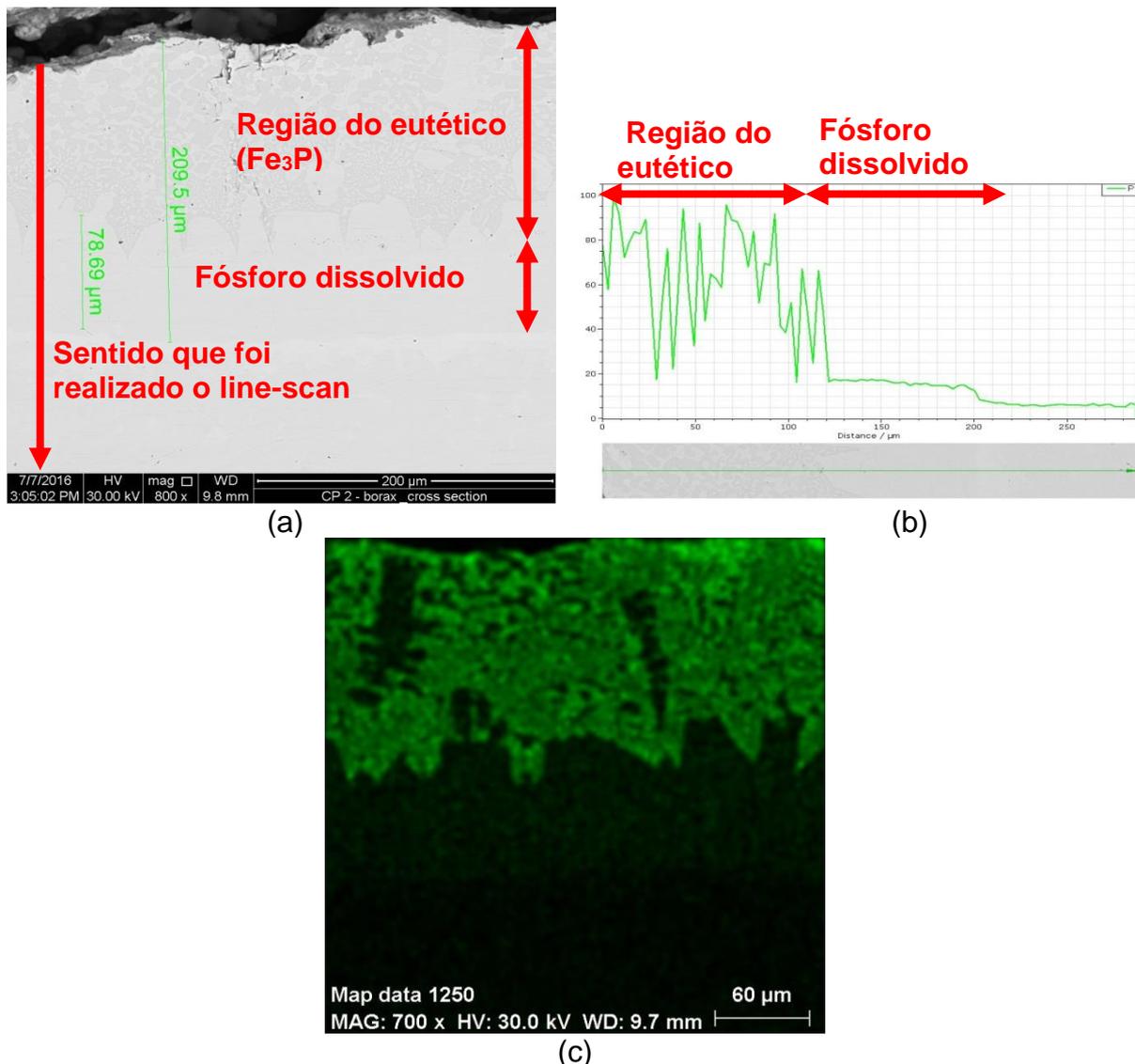


Figura 3: Análise com MEV da secção transversal de um corpo de prova de impacto, em uma região distante da região de fratura (a) secção transversal e polida do corpo de prova (b) perfil de fósforo durante análise em line-scan (c) EDS mapping do fósforo.

Pelo diagrama Fe-P mostrado no estudo de Tamura, a temperatura do eutético é de 1050°C e a concentração de fósforo dissolvido em peso no eutético é de 10,5%. Como esse teste foi realizado a 1000°C, o eutético formado estará na fase sólida como Fe_3P e ferrita.

A Figura 4 mostra uma região de corrosão intergranular severa na região do eutético.

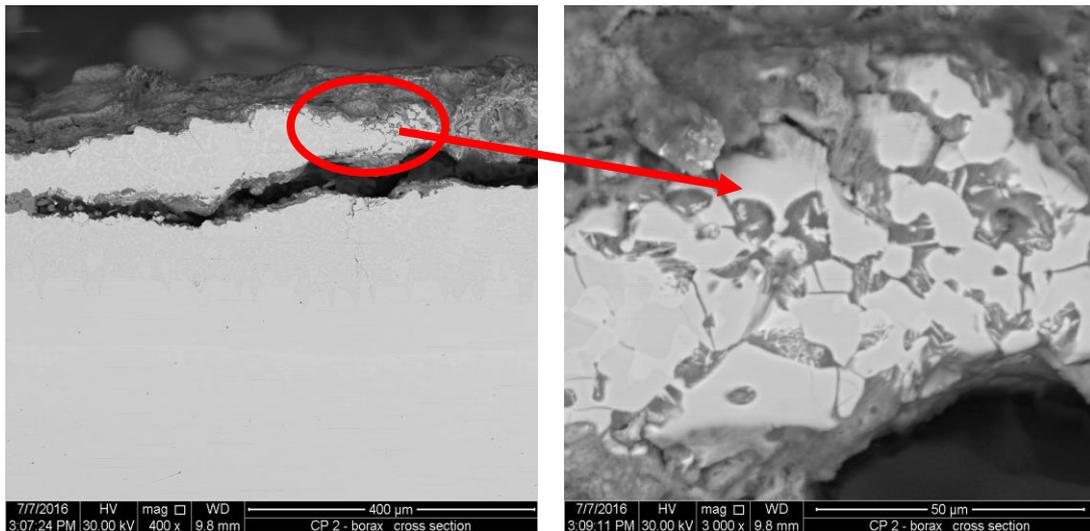


Figura 4: Região com corrosão intergranular em um corpo de prova de impacto charpy, tratado por 1 hora na temperatura de 1000°C e mergulhado no banho de desoxidante.

A Figura 5 mostra a propagação de um defeito em forma de trinca na região do eutético e na região de fósforo dissolvido. Essas regiões são mais frágeis o que provoca maior susceptibilidade a propagação de defeitos em forma de trinca.

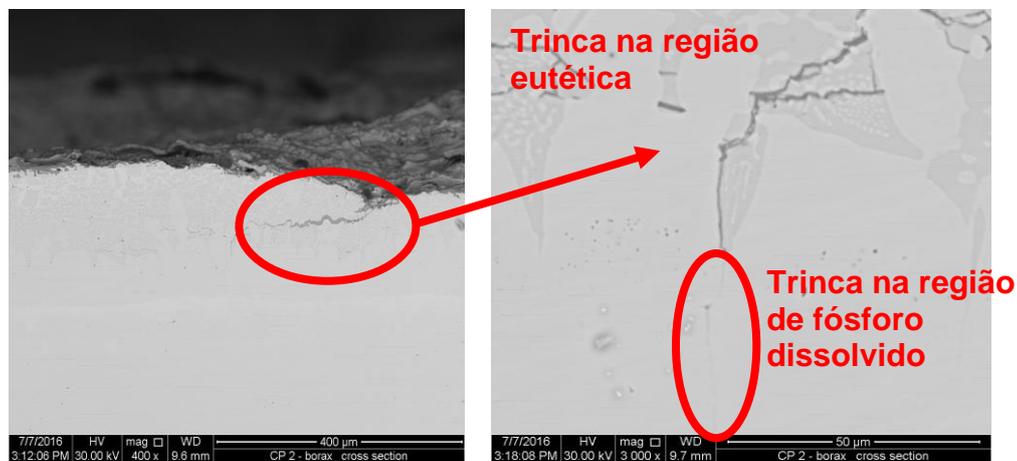


Figura 5: Propagação de defeitos em forma de trinca na região eutética e na região de fósforo dissolvido.

A Figura 6 mostra uma foto da superfície de fratura do corpo de prova de impacto Charpy. Observa-se que a fratura é intergranular e é fragilizada pela região que possui o eutético e o fósforo com teor mais elevado dissolvido, em comparação com a matriz distante da superfície.

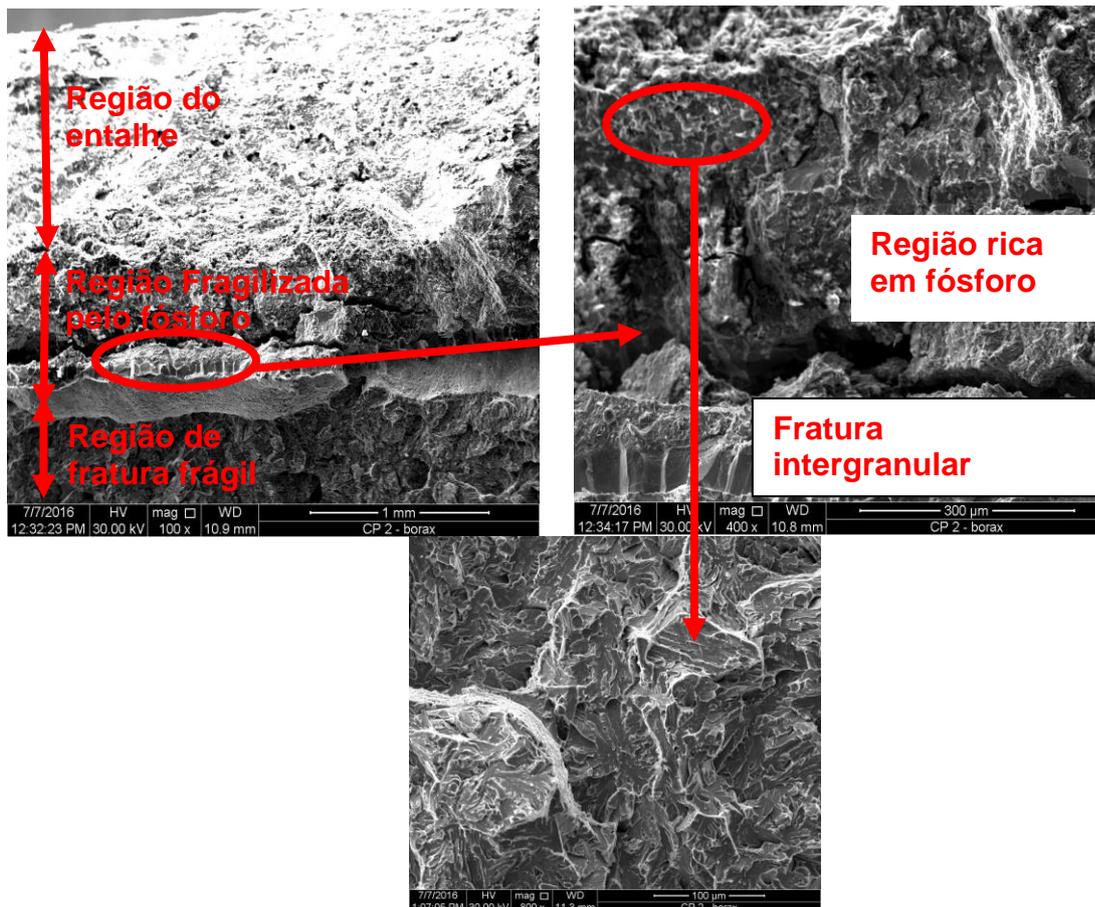


Figura 6: Região de fratura do corpo de prova-Charpy tratado por 1 hora na temperatura de 1000°C e mergulhado no banho de desoxidante.

A Figura 7 mostra a foto da superfície de fratura do corpo de prova de impacto Charpy. Observa-se uma alta concentração de fósforo na região de fratura intergranular e na região eutética, o que caracteriza o fósforo como elemento fragilizante do material em estudo.

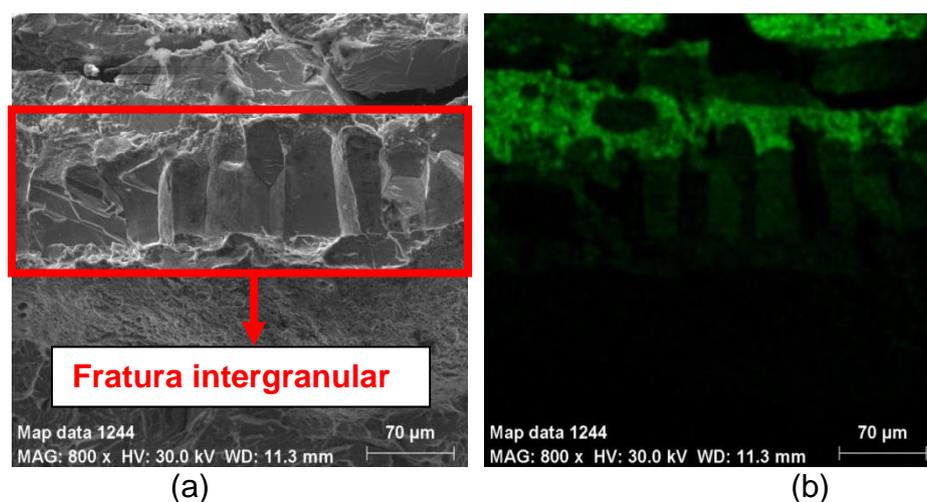


Figura 7: EDS da superfície de fratura do corpo de prova de impacto-Charpy (a) imagem do MEV da superfície de fratura evidencia fratura intergranular (b) EDS mapping do fósforo.

A Figura 8 mostra a caracterização usando MEV da seção transversal do corpo de prova de impacto Charpy, em uma região distante da região de fratura, tratado a 1000°C, por uma hora e mergulhado em um banho de desoxidante com adição de 3% de SiO₂. Observa-se a formação de um defeito em forma de trinca na região fragilizada.

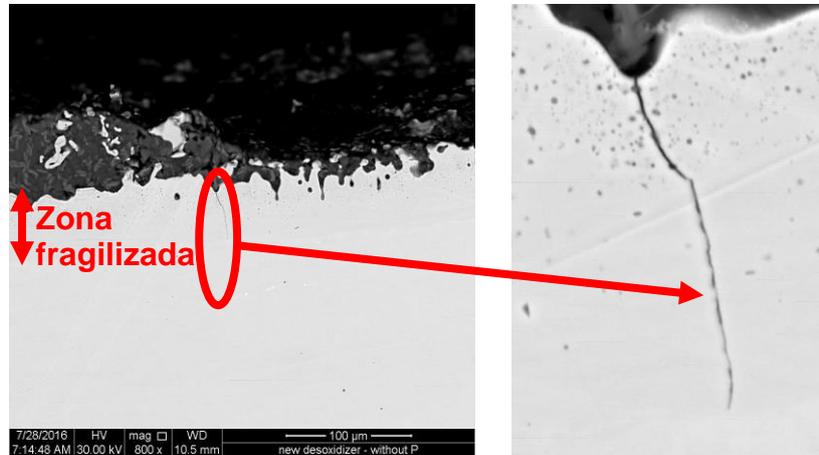


Figura 8: Defeito em forma de trinca na região frágil de um corpo de prova que foi mergulhado em um banho desoxidante com adição de 3% de SiO₂ por 1 hora e na temperatura de 1000°C.

Na Figura 9-a observa-se a presença de eutético e de uma região com fósforo dissolvido. Na Figura 9-b, a região do eutético é caracterizada por maior concentração de fósforo e a região com fósforo dissolvido é caracterizada com concentração de fósforo intermediária, mais alta com material base do aço. Comparando-se essa zona com a da Figura 3, observa-se que o tamanho da zona eutética e de fósforo dissolvido é menor quando se utiliza o desoxidante com adição de SiO₂. O silício atua como uma barreira protetora através da formação de óxido do tipo faialita (Fe₂SiO₄), o qual diminui o efeito da fragilização pelo fósforo.

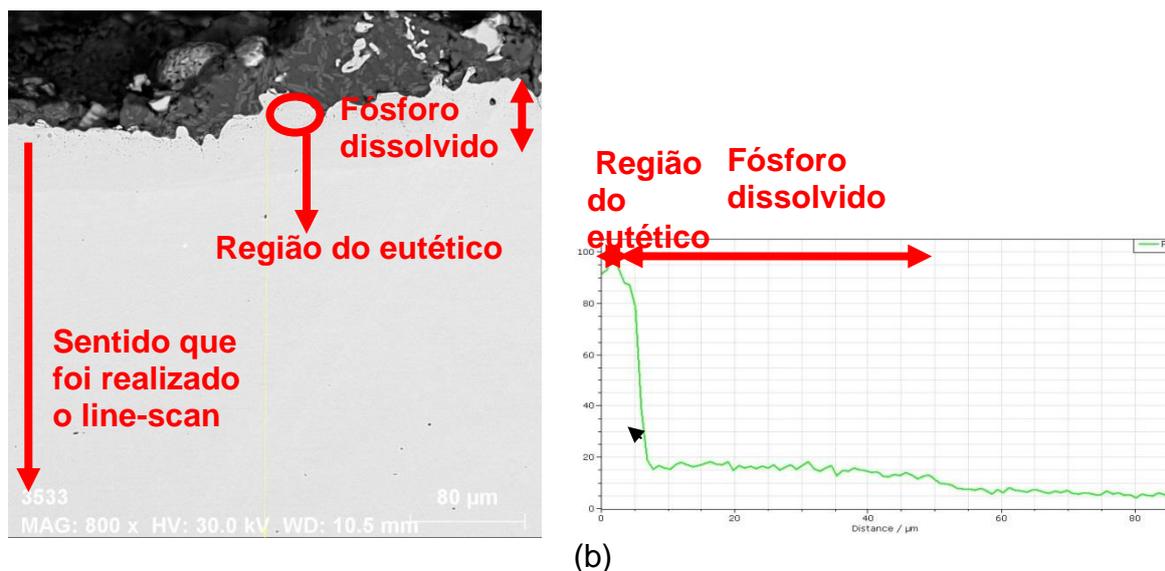


Figura 9: Fotos do corpo de prova Charpy tratado a 1000°C, mergulhado no desoxidante com adição de 3% de SiO₂ e por um tempo de 1 hora (a) seção transversal e polida do corpo de prova (b) perfil de fósforo durante análise em “line-scan”.

A Figura 10 mostra a caracterização no MEV da secção transversal do corpo de prova de impacto Charpy, tratado a 1000°C, por uma hora e que não foi mergulhado em um banho de pó desoxidante. Observa-se que a fratura apresenta características frágeis que são comuns a esse tipo de fratura e não apresenta fratura intergranular.

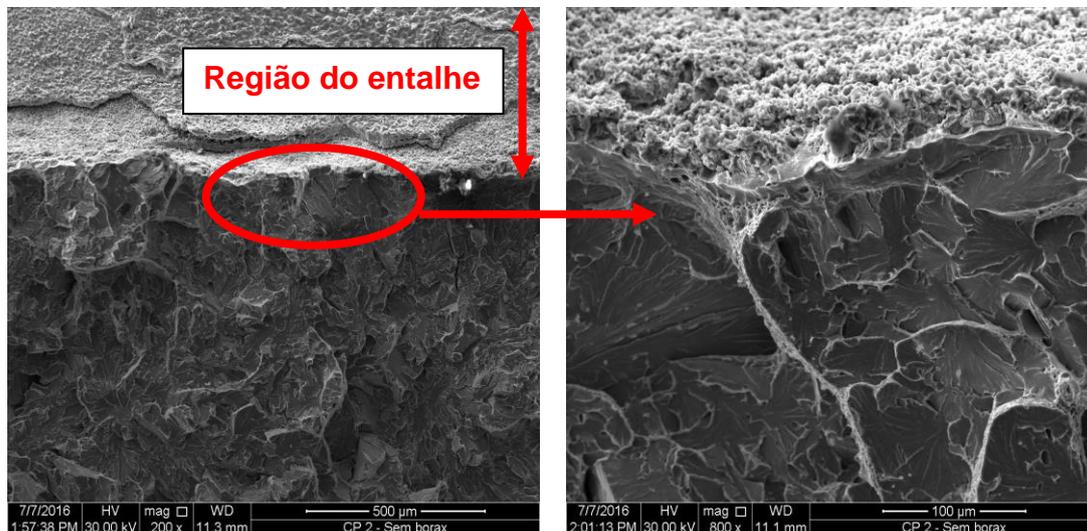


Figura 10: Região de fratura de um corpo de prova de impacto-charpy tratado a 1000°C por 1 hora e que não foi mergulhado em um banho de desoxidante.

Comparando-se o efeito da sílica nos pós desoxidantes, observa-se pela Figura 3-b que quando se utiliza desoxidante sem adição de sílica, o tamanho da região eutética é de aproximadamente 120µm e o da região de fósforo dissolvido de 80µm. Já no corpo de prova que foi tratado com o desoxidante que possui adição de sílica, observa-se pela Figura 9-b que o tamanho da região do eutético é de aproximadamente 9µm e a de fósforo dissolvido de 41µm. Em desoxidantes que possuem silício, esse se difunde para o aço e se liga ao ferro e oxigênio formando-se faialita. O silício forma uma película protetora (4) de faialita (Fe_2SiO_4), que separa o substrato (aço) do fósforo. Com isso, a difusão do fósforo no aço diminui e, nesse caso, a fragilização do aço pelo fósforo é menor. Segundo Trindade V., devido ao baixo valor da constante de oxidação parabólica da camada de óxido de silício, pode-se considerar que esse óxido é também apropriado para proteção de materiais para aplicação em altas temperaturas, pois se faz presente entre a carepa convencional e o aço, uma camada de faialita. Essa fase provavelmente assume o papel de “barreira”, dificultando a absorção do fósforo no aço. A faialita gera ainda uma superfície irregular na interface aço/óxido, que explica sua “ancoragem” no substrato (15), garantindo uma boa aderência. A Figura 11 mostra o esquema do efeito do silício presente no pó desoxidante para o aço estudado. Observa-se que a camada de fósforo dissolvido, camada de eutético, fósforo e eutético no contorno de grão são maiores quando o desoxidante não apresenta silício.

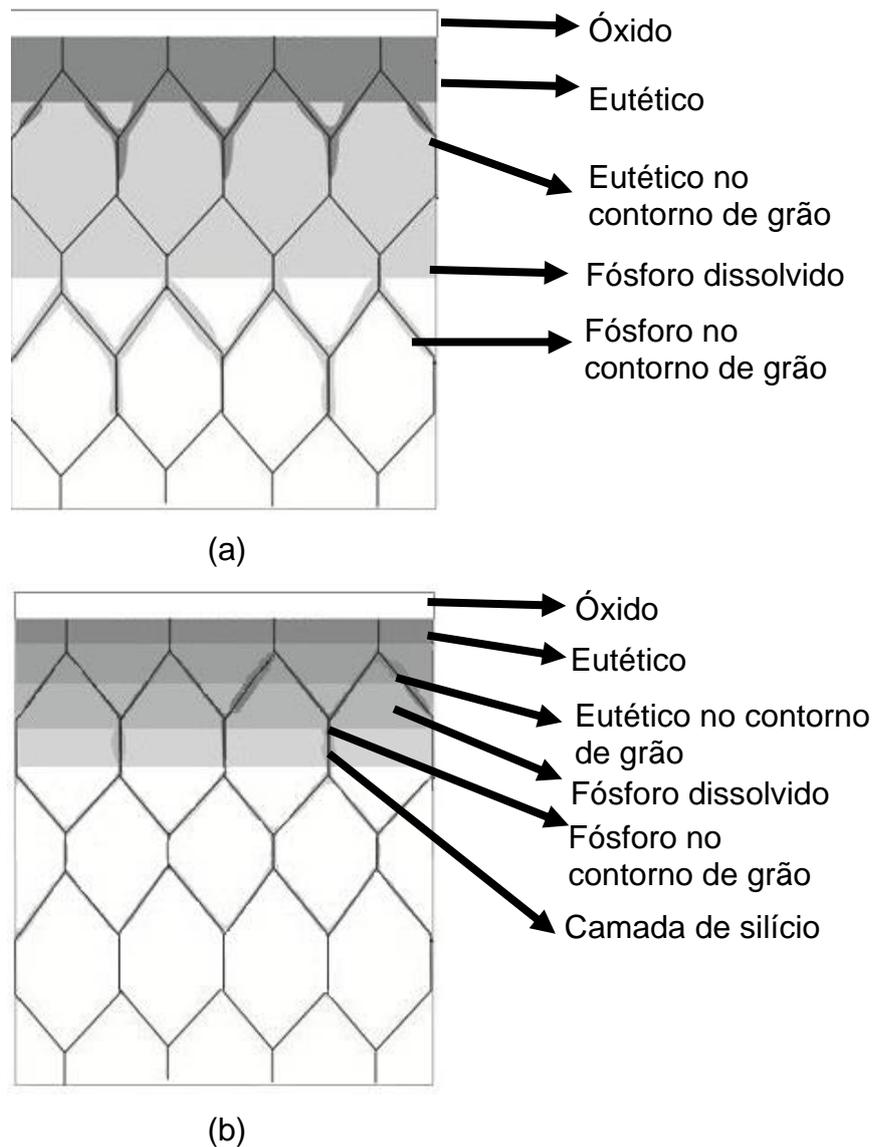


Figura 11: Efeito do silício no tamanho da espessura da camada de fósforo (a) desoxidante sem Si (b) desoxidante com Si

3 CONCLUSÃO

O fósforo é um elemento altamente fragilizante ao aço e proporciona a formação do eutético fosforoso e uma camada de fósforo dissolvido no aço e nos contornos de grão. Assim, esse elemento aumenta a tendência a fragilização intergranular e ocasiona a formação de trincas intergranulares.

Ao se adicionar silício ao desoxidante, há uma formação de uma barreira irregular e aderida de faialita. Essa barreira funciona como proteção do aço estudado e com isso diminui a quantidade de fósforo dissolvido para o aço e, por consequência, reduz a fragilização do material a quente. Assim, pós desoxidantes que possuem silício e fósforo em sua composição química se mostram menos fragilizantes do que os desoxidantes que possuem fósforo e não possuem silício em sua composição.

Para trabalhos futuros, sugere-se fazer triplicatas dos corpos de prova mergulhados em desoxidante com adição de SiO_2 e medir o perfil de silício no MEV por análise de "line-scan", demonstrando a presença da faialita como barreira protetora.

Agradecimentos

Agradecimento à Vallourec Soluções Tubulares do Brasil pela oportunidade que foi depositada para o desenvolvimento do presente trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 Kim B.J.; Kasada R., Kimura A., Tanigawa H. Evaluation of Grain Boundary Embrittlement of Phosphorus Added F82H Steel by SSTT, *Journal Nuclear Materials*, Ann Arbor, v.421, n.1-3, p153s-159s, fev. 2012.
- 2 Hong S., Shin S.Y., Lee Junghoon, Lee Chang-Hoon, Lee- Sunghak. Effect of phosphorous and boron addition on microstructural evolution and charpy impact properties of high phosphorous-containing plain carbon steels, *Materials Science and Engineering: A*, Nova York, v.564, p461s-472s, março 2013.
- 3 M. Braunovic, C.W. Haworth and R.T. Weiner. Grain-boundary Hardening in Iron and Iron Alloys, *Metal Science Journal*, Londres, v.2, p68s-73s, nov. 2013.
- 4 W.A. Spitzig. The Effects of Phosphorus on the Mechanical Properties of Lowcarbon Iron. *Met. Trans. A*, v.3, n.5, p1183s-1188s, maio 1972.
- 5 REED-HILL R. E, ABBASCHIAN L. ABBASCHIAN R. *Physical Metallurgy of Steel*. 4.e.d. Nova York: McGraw-Hill, 1981, 740p.
- 6 ROTHERY, W .H. *Estruturas das Ligas de Ferro-Introdução Elementar*. São Paulo: Edgard Bliticher, 1968, 214p.
- 7 VLACK, W .L .H . *Introdução a Ciências dos Materiais*. 4.e.d. São Paulo: Edgard Blücher, 1970, 448p.
- 8 Rodrigues C.A.D, Bandeira R.M, Duarte B.B, Tremiliosi-Filho G., Jorge Jr. A.M. Effect of Phosphorus Content on the mechanical, microstructural and corrosion properties of supermartensitic stainless steel, *Materials Science and Engineering: A*, Nova York, v.650, p75s-83s, jan. 2016.
- 9 CHIAVERINI V., *Aços e Ferros Fundidos*, 6.ed., São Paulo: Associação Brasileira de Metais., 1988, 599p.
- 10 KRAUSS G. *Steels: Processing, Structure, and Performance*. 1.ed. Novelty: ASM International, 1990, 602p.
- 11 NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION, Tokyo-Japão, Sumio I., Masami I., Takayuki F. Power Lubrificant Composition and Method for Manufacturing Seamless Steel Pipe, C.I.CM10M 125/26, C.I.B21B 17/02, C.I.B21B 45/02. US n.2015/0191670. jan. 2013; 9 julho 2015. *Materials Science and Engineering: A*, Nova York, v.650, p. 75-83, jan. 2016.
- 12 SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD, Tokyo-Japão, Sumio I., IIDA, Nakanishi, Tetsuya. Process for Producing Seamless Steel Pipe, C.I.B21B 17/02, C.I.B21B 17/04, FR. n. 057551261.8. 03 dec. 2008; 16 junho 2005. *Materials Science and Engineering: A*, Nova York, v.650, p. 75-83, jan. 2016.
- 13 Tamura I., Yamaoka Y., Okada Y. On the phosphorizing and phospho-carborizing of steel, *The Iron and Institute of Japan*, Tokyo, v.56, n.9, p54s-62s, jan. 1970.
- 14 TRINDADE V. B., *Corrosão de ligas metálicas em altas temperaturas*. 1.ed. Vila Velha: Above publicações, 2014.190p.
- 15 DICK, L. F. P., VITIELLO, R., MONTILLA, J. Estudo para otimização do processo de decapagem química de aços carbono em H₂SO₄. Relatório Técnico Gerdau São José dos Campos e ELETROCORR, Jan. 2003.