

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais
e de Minas – Mestrado Profissional

Dissertação de Mestrado

“Caracterização da fragilização pelo fósforo e efeito da adição de sílica durante o processo de laminação a quente de um aço C-Mn”

Autora: Lívia Ananias dos Santos Mangualde
Orientador: Vicente Tadeu Lopes Buono
Coorientador: Vicente Braz da Trindade Filho

Maió/2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais
e de Minas – Mestrado Profissional

Lívia Ananias dos Santos Mangualde

Caracterização da fragilização pelo fósforo e efeito da
adição de sílica durante o processo de laminação a quente
de um aço C-Mn

Dissertação de mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica , Materiais e de Minas da Universidade Federal de
Minas Gerais

Área de concentração: Metalurgia Física
Orientador: Vicente Tadeu Lopes Buono
Coorientador: Vicente Braz da Trindade Filho

Belo Horizonte
Universidade Federal de Minas Gerais
Escola de Engenharia da UFMG
2020

Mangualde, Livia Ananias dos Santos.

M277c

Caracterização da fragilização pelo fósforo e efeito da adição de sílica durante o processo de laminação a quente de um aço C-Mn [recurso eletrônico] / Livia Ananias dos Santos Mangualde. - 2020.

1 recurso online (xvii, 124 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Vicente Tadeu Lopes Bueno.

Coorientador: Vicente Braz da Trindade Filho.

Dissertação (mestrado profissional) - Universidade Federal de Minas

Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 117-124.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Metalurgia física - Teses. 3. Contorno de grão - Teses. 4. Fósforo - Teses. 5. Laminação (Metalurgia) - Teses. 6. Silício - Teses. I. Bueno, Vicente Tadeu Lopes. II. Trindade Filho, Vicente Braz da. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 669(043)



FOLHA DE APROVAÇÃO

"Caracterização da fragilização pelo fósforo e do efeito da adição de sílica durante o processo de laminação a quente de aço C-Mn"

LIVIA ANANIAS DOS SANTOS MANGUALDE

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA METALÚRGICA, MATERIAIS E DE MINAS/MP, como requisito para obtenção do grau de Mestre em ENGENHARIA METALÚRGICA, MATERIAIS E DE MINAS, área de concentração METALURGIA FÍSICA.

Aprovada em 23 de junho de 2020, pela banca constituída pelos membros:

Prof(a). Vicente Tadeu Lopes Buono - Orientador
Demet/EE UFMG

Prof(a). Vicente Elias da Trindade Filho
Vallourec & Mannesmann Deutschland, VLR, Alemanha

Prof(a). Leandro de Arruda Santos
Demet/EE UFMG

Belo Horizonte, 23 de junho de 2020.

Aos meus pais, irmãos, Sofia, Camila, Helena, Raul, Marcus Vinicius pelo incentivo e amor incondicional, Vicente Trindade por sempre me apoiar e acreditar, ao Vicente Buono pela oportunidade de estudar.

AGRADECIMENTOS

A autora agradece à VSB do Brasil, pela oportunidade de desenvolvimento do presente trabalho, à todos que direta ou indiretamente possibilitaram a execução e conclusão do presente trabalho, em especial às seguintes pessoas:

1. Dr. Júlio Márcio S. e Silveira e Dr. César Afonso Weis Olea pela oportunidade e confiança;
2. Dr. Vicente Braz Trindade, pelas sugestões, discussões técnicas e confiança;
3. Professor Vicente Tadeu Lopes Buono, pela orientação e contribuição do presente texto;
4. À analista Júnia Ananias, pela dedicação e apoio.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE NOTAÇÕES	xiii
RESUMO	xvi
ABSTRACT	xvii
1 – INTRODUÇÃO	1
2 – OBJETIVOS	4
2.1 Objetivo Geral	4
2.2 Objetivos Específicos	4
3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 Difusão.....	5
3.1.1 Primeira lei de Fick - difusão em estado estacionário.....	6
3.1.2 Segunda lei de Fick- difusão em estado não estacionário	8
3.2 Mecanismos de segregação	9
3.2.1 Segregação em equilíbrio para contornos de grão	9
3.2.2 Co-Segregação para contornos de grão.....	10
3.2.3 Segregação fora do equilíbrio	11
3.3 Corrosão em altas temperaturas	14
3.3.1 Corrosão por sal fundido	15
3.4 Efeitos de alguns elementos de liga no aço na fragilidade à têmpera	17
3.4.1 Fósforo.....	17
3.4.2 Silício	23
3.5 Desoxidante na laminação à quente	27
3.6 Fragilização pelo hidrogênio	30
4 – METODOLOGIA.....	36
4.1 Material	37
4.2 Laminação à quente.....	37
4.3 Desoxidante	38
4.4 Caracterização de defeitos na superfície interna do tubo	39
4.5 Trabalho experimental do processo de fragilização em escala	
laboratorial	42
4.5.1 Corpos de prova do tipo impacto - Charpy	42
4.5.2 Corpos de prova em forma de cuba	45

4.5.3 Ciclo térmico durante tratamento térmico	46
4.6 Microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	47
4.7 Avaliação do efeito do fósforo na curva tensão x deformação (ensaio de tração)	48
4.8 Avaliação do efeito do fósforo na corrosão em meio contendo H ₂ S (Hydrogen Induced Cracking Test-HIC)	50
4.9 Simulação termodinâmica no programa computacional Thermo-calc.....	56
4.10 Simulação da cinética da camada de fósforo no Matlab.....	56
5 – RESULTADOS e DISCUSSÃO	57
5.1 Formação de defeitos internos em condições reais de laminação.....	57
5.2 Simulações em laboratório	69
5.2.1 Corpos de prova do tipo impacto Charpy	69
5.2.1.1. Corpos de prova do tipo impacto Charpy tratados com desoxidante sem adição de SiO ₂	69
5.2.1.2. Corpos de prova do tipo impacto charpy tratados com desoxidante com adição de SiO ₂	79
5.2.1.3. Corpos de prova do tipo impacto charpy que não foi mergulhado em um banho de desoxidante.....	85
5.2.2 Corpos de prova em forma de “cuba”.....	87
5.3 Avaliação do efeito do fósforo na curva tensão x deformação.....	100
5.4 Avaliação do efeito do fósforo na corrosão em meio de H ₂ S (Hydrogen Induced Cracking - HIC).....	101
6 - CONCLUSÕES.....	114
7 - RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS.....	115
8 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	116
9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3-1: Diagrama esquemático do fluxo de átomos entre duas regiões, em contato, de concentrações diferentes (10).7
- Figura 3-2: Perfis de concentração para um processo de difusão em estado não estacionário, tomados em três diferentes instantes de tempo, t_1 , t_2 e t_3 (10).9
- Figura 3-3: Tipos básicos de corrosão em altas temperaturas (4). 14
- Figura 3-4: Representação esquemática de duas formas simples de oxidação de uma liga binária A-B (a) B forma uma camada externa de B_xO_y (com certa quantidade de dopagem com A). A região da liga logo abaixo da camada fica empobrecida em B (b) A concentração de B não é suficiente para formar uma camada externa. Em meio à camada externa formada por A, formará partículas de óxidos de B assim como formação de oxidação interna (=precipitados na liga) (4). 15
- Figura 3-5: Representação esquemática da comparação entre os ataques causados por sal fundido e por oxidação à seco. Os dados de temperatura são representações grosseiras para facilitar o entendimento. Em (1) o sal depositado encontra-se na forma sólida, em (2) o sal encontra-se em forma de vapor (34). 16
- Figura 3-6: Aspecto micrográfico de aço doce forjado mostrando a textura chamada “ghost lines”. Ataque de Nital com aumento original de 100 vezes (6). 19
- Figura 3-7– Aspecto micrográfico de aço meio doce moldado com alto teor de fósforo notado pela presença de um eutético fosforoso, existente quando o teor de fósforo se situa em torno de 0,4%. Ataque de Nital com aumento original de 700 vezes (6). 20
- Figura 3-8: Curva tensão deformação de um aço bifásico com adição de fósforo (44). 21
- Figura 3-9: Secção isotérmica a 950°C do diagrama ternário Fe-P-C (45). 22

Figura 3-10: Espessura média do filme de cementita como função do teor de fósforo para tempos de manutenção a 750°C de 10 (círculos) e 60 (quadrados) minutos (48).....	23
Figura 3-11: Efeito do Si na fração volumétrica de martensita e nas propriedades mecânicas de um aço C-Mn (50).....	24
Figura 3-12: Efeito do silício na fração volumétrica de martensita (51).....	25
Figura 3-13: Esquema da foto apresentada por DICK, VITIELLO e MONTILLA da quarta camada de óxido presente no aço AWS ER70S 6 (52).	26
Figura 3-14: Esquema da foto apresentada por DICK, VITIELLO e MONTILLA do aspecto irregular da interface óxido/aço (52).....	27
Figura 3-15: Efeito do tempo e da quantidade de NaPO ₃ presente no desoxidante na espessura da região de fósforo (5).....	28
Figura 3-16: efeito do tempo e da temperatura (a) na espessura do corpo de prova (b) na espessura da região de fósforo (5).....	29
Figura 3-17: Variação do tempo de falha em ensaio de resistência à corrosão sob tensão em função da quantidade de fósforo presente no aço.....	35
Figura 4-1: Fluxograma para obtenção de amostras de aço C-Mn e metodologia para caracterização.	36
Figura 4-2: Fluxograma detalhado do processo de laminação a quente do aço C-Mn, mostrando a etapa de injeção de desoxidante.....	38
Figura 4-3: Esquema do dispositivo de injeção de desoxidante no interior da lupa: (a) sem corte do sistema de injeção de desoxidante, (b) corte do sistema de injeção de desoxidante.....	39
Figura 4-4: Esquema para retirada de corpos de prova para caracterização da superfície interna.....	41
Figura 4-5: Magnetização longitudinal entre polos pela técnica do Yoke.....	42
Figura 4-6: Representação esquemática das dimensões dos corpos de prova para ensaio de impacto Charpy.....	43
Figura 4-7: 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.....	44
Figura 4-8: Foto da cuba utilizada para simulação de tratamento térmico usando o aço em estudo.....	45
Figura 4-9: Esquema do corte das cubas após tratamento térmico para análises metalográficas.....	46
Figura 4-10: Gráfico esquemático para o tratamento térmico dos copos de prova do tipo impacto.....	46
Figura 4-11: Foto do corpo de prova para tração e suas dimensões.....	48
Figura 4-12: Esquema dos corpos de prova de tração que foram mergulhados no desoxidante: (a) corpo de prova mergulhados no desoxidante e antes do tratamento térmico, (b) figura esquemática do tratamento dos corpos de prova com desoxidante, (c) foto do corpo de prova de tração após tratamento térmico.	49
Figura 4-13: Figura esquemática do tratamento térmico de têmpera e revenimento dos copos de prova do tipo tração.....	50
Figura 4-14: Representação esquemática das dimensões dos corpos de prova de HIC.....	51
Figura 4-15: Esquema dos corpos de prova de HIC que foram mergulhados no desoxidante: (a) corpo de prova de HIC mergulhado no desoxidante e antes do tratamento térmico, (b) figura esquemática do tratamento térmico do corpo de prova HIC de número 1 e que foi mergulhado no desoxidante por uma hora, (c) figura esquemática do tratamento térmico do corpo de prova HIC de número 2 e que foi mergulhado no desoxidante por dez minutos, (d) corpo de prova após tratamento térmico.	52
Figura 4-16: Figura esquemática do tratamento térmico de têmpera e revenimento dos copos de prova do tipo HIC.....	53
Figura 4-17: Esquema da disposição dos corpos de prova no teste HIC: (a) corpos de prova de HIC separados por suporte de vidro, (b) corpos de prova na cuba de teste com solução A e saturados com H ₂ S.	54

Figura 4-18: Faces a serem analisadas do corpo de prova de HIC no microscópio ótico.	54
Figura 4-19: Padrão de medição das trincas.	55
Figura 4-20: Exemplo de fissuras no corpo de prova.	55
Figura 5-1: Gráficos de ultrassom de aço C-Mn laminado com diâmetro de 273,1mm e espessura de parede de 15,11mm: (a) sem ruído característico de defeito interno, (b) com ruído causado por defeito interno.	57
Figura 5-2: Ensaio de partícula magnética: (a) região da amostra de aço C-Mn sem indicação de defeitos superficiais, (b) região da amostra de aço C-Mn com indicação de defeitos superficiais.	58
Figura 5-3: Caracterização da secção transversal de amostras de aço C-Mn por microscopia óptica: (a) aumento original de 50x, (b) aumento original de 100x.	59
Figura 5-4: Microestrutura do material no estado laminado: (a) foto da microestrutura bainítica usando microscópio óptico, (b) foto da microestrutura bainítica usando MEV.	60
Figura 5-5: Superfície interna da amostra de aço C-Mn com camada de óxido: (a) aumento original de 48x, (b) aumento original de 100x.	62
Figura 5-6: Superfície das amostras de aço C-Mn sem camada de óxido: (a) aumento original de 45x, (b) aumento original de 100x, (c) EDS mapping do fósforo.	63
Figura 5-7: (a) Defeito na superfície interna da amostra de aço C-Mn analisado por microscopia óptica, (b) imagem do MEV do defeito na superfície interna, (c) EDS mapping do fósforo.	64
Figura 5-8: (a) Defeitos sub-superficiais, (b) EDS line scan dos elementos em defeitos sub-superficiais.	65
Figura 5-9: EDS da secção transversal da amostra de aço C-Mn: (a) imagem do MEV da superfície da amostra analisada, (b) EDS mapping do fósforo.	66

Figura 5-10: Foto da secção transversal do tubo: (a) defeito em forma de trinca, (b) região com morfologia de corrosão generalizada.	67
Figura 5-11: (a) Foto do MEV da região de corrosão na secção transversal, após polimento, (b) EDS mapping do fósforo, (c) EDS mapping do sódio, (d) EDS mapping da ponta da região de corrosão.	68
Figura 5-12: Fragilização pelo fósforo nos contornos de grãos.	69
Figura 5-13: 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.	71
Figura 5-14: Diagrama Fe-P (Tamura, (5)).	71
Figura 5-15: Região com corrosão intergranular em um corpo de prova de impacto charpy, tratado por 1 hora à temperatura de 1000°C e mergulhado no banho de desoxidante.	72
Figura 5-16: Propagação de defeitos em forma de trinca na região eutética e na região de fósforo dissolvido.	73
Figura 5-17: EDS da secção transversal do corpo de prova de impacto-charpy: (a) imagem do MEV da superfície da secção transversal polida, (b) EDS mapping do fósforo.	74
Figura 5-18: Processo de corrosão por sal fundido.	75
Figura 5-19: Região de fratura do corpo de prova-charpy tratado por 1 hora à temperatura de 1000°C e mergulhado no banho de desoxidante.	76
Figura 5-20: EDS da superfície de fratura do corpo de prova de impacto-charpy: (a) imagem do MEV da superfície de fratura na região rica em fósforo, (b) EDS mapping do fósforo.	77
Figura 5-21: EDS da superfície de fratura do corpo de prova de impacto-charpy: (a) imagem do MEV da superfície de fratura evidência fratura intergranular, (b) EDS mapping do fósforo.	78
Figura 5-22: Defeito em forma de trinca na região frágil de um corpo de prova que foi mergulhado em banho desoxidante com adição de 3% de SiO ₂ por 1 hora e à temperatura de 1000°C.	79

- Figura 5-23: Formação do eutético em um corpo de prova mergulhado em banho desoxidante com adição de 3% de SiO_2 por 1 hora e à temperatura de 1000°C80
- Figura 5-24: Fotos do corpo de prova do tipo charpy-impacto tratado a 1000°C , mergulhado no desoxidante com adição de 3% de SiO_2 , por um tempo de 1 hora: (a) secção transversal e polida do corpo de prova, (b) perfil de fósforo durante análise em line-scan.81
- Figura 5-25: EDS da secção transversal do corpo de prova de impacto charpy tratado a 1000°C , por 1 hora e mergulhado no desoxidante a base de SiO_2 : (a) imagem do MEV da superfície da secção transversal polida, (b) EDS mapping do fósforo, (c) EDS mapping do silício.82
- Figura 5-26: Profundidade da região eutética e região de fósforo dissolvido em aço, que foi tratado mergulhando-o em banho de desoxidante, com adição de SiO_2 , versus aço que foi tratado mergulhado em banho de desoxidante que não possui adição de SiO_283
- Figura 5-27: Diagrama ternário do Fe, Fe_2O_3 , SiO_2 a 1100°C . Sendo FA-faialita (Fe_2SiO_4), W- wustita (FeO), M- magnetita (Fe_3O_4), H- hematita (Fe_2O_3), Fe-ferro e S- óxido de silício (SiO_2).84
- Figura 5-28: Efeito do silício na profundidade da camada de fósforo: (a) desoxidante sem Si (b) desoxidante com Si85
- Figura 5-29: Região de fratura de um corpo de prova de impacto-charpy tratado a 1000°C por 1 hora, não sendo mergulhado no banho de desoxidante.86
- Figura 5-30: EDS da superfície de fratura do corpo de prova de impacto charpy que não foi mergulhado no desoxidante: (a) imagem do MEV da superfície de fratura, (b) EDS mapping do fósforo.87
- Figura 5-31: Ataques de corrosão por sal fundido em corpos de prova em forma de cuba: (a) tempo de exposição com o desoxidante em 1 minuto, (b) tempo de exposição com o desoxidante durante 10 minutos, (c) tempo de exposição com o desoxidante durante 20 minutos.89

- Figura 5-32: Ataque de corrosão por sal fundido em corpos de prova em forma de cuba: (a) tempo de exposição com o desoxidante de 1 minuto, (b) EDS mapping do fósforo da Figura 5-32-a, (c) tempo de exposição com o desoxidante de 10 minutos, (d) EDS mapping do fósforo da Figura 5-32-c, (e) tempo de exposição com o desoxidante de 20 minutos (f) EDS mapping do fósforo da Figura 5-32-e.90
- Figura 5-33: Ataque de corrosão por sal fundido em corpos de prova em forma de cuba: (a) temperatura de tratamento à 950°C, (b) temperatura de tratamento à 1150°C.91
- Figura 5-34: Ataque de corrosão por sal fundido em corpos de prova em forma de cuba: (a) temperatura de tratamento de 950°C, (b) EDS mapping do fósforo Figura 5-34-a, (c) temperatura de tratamento de 1150°C, (d) EDS mapping do fósforo da Figura 5-34-c.92
- Figura 5-35: Ataque de corrosão por sal fundido em corpos de prova em forma de cuba: (a) tratados com uma quantidade 70g/m² de desoxidante, (b) tratados com uma quantidade 120g/m² de desoxidante.....93
- Figura 5-36: Ataque de corrosão por sal fundido em corpos de prova em forma de cuba: (a) tratados com uma quantidade 70g/m² de desoxidante, (b) EDS mapping do fósforo da Figura 5-36-a, (c) tratados com uma quantidade 120g/m² de desoxidante, (d) EDS mapping do fósforo da Figura 5-36-c.....94
- Figura 5-37: Fotos do corpo de prova em forma de cuba tratado à 1150°C, com 165g/m² de desoxidante e por tempo de 10 minutos: (a) secção transversal e polida do corpo de prova, (b) perfil de fósforo durante análise em line-scan.....95
- Figura 5-38: Propagação de defeitos em forma de trinca na região eutética e na região de fósforo dissolvido do corpo de prova em forma de cuba tratado à 1150°C, quantidade de desoxidante de 165g/m² e por um tempo de 10 minutos.....96
- Figura 5-39: Atividade do oxigênio versus atividade do fósforo na superfície do aço.....97

Figura 5-40: Efeito da % fósforo no aço na fase líquida: (a) % de fase líquida (b) % de fósforo na fase líquida.....	98
Figura 5-41: Efeito da % fósforo no aço na fase eutética: (a) % de fase eutética (b) % de fósforo na fase eutética	99
Figura 5-42: Curva de tração de corpos de prova cilíndricos tratados com desoxidante e sem desoxidante.....	100
Figura 5-43: Corpo de prova de HIC que não foi mergulhado no desoxidante: (a) aumento original de 200x (b) EDS mapping do fósforo.....	103
Figura 5-44: Corpo de prova de HIC, tratado a 1150°C, por dez minutos e mergulhado em um banho de desoxidante: (a) aumento original de 400x, (b) EDS mapping do fósforo.	104
Figura 5-45: MEV da secção transversal de um corpo de prova de HIC, tratado à 1150°C, por dez minutos e mergulhado em um banho de desoxidante: (a) secção transversal e polida do corpo de prova, (b) perfil de fósforo durante análise em line-scan.	105
Figura 5-46: Corpo de prova de HIC, tratado à 1150°C, por uma hora e mergulhado em um banho de desoxidante (sem adição de SiO ₂): (a) aumento original de 200x, (b) EDS mapping do fósforo da região mostrada na Figura 5-46-a, (c) aumento original de 400x	107
Figura 5-47: MEV da secção transversal de um corpo de prova de HIC, tratado a 1150°C, por uma hora e mergulhado em um banho de desoxidante (sem adição de SiO ₂): (a) secção transversal e polida do corpo de prova, (b) perfil de fósforo durante análise em line-scan.	109
Figura 5-48: MEV da secção transversal de um corpo de prova de HIC, tratado à 1150°C, por uma hora e mergulhado em banho de desoxidante (sem adição de SiO ₂): (a) secção transversal e polida do corpo de prova, (b) perfil de cromo durante análise em line-scan.	111
Figura 5-49: Curva concentração em massa de P x distância em µm para aço mergulhado no desoxidante sem SiO ₂ por tempo de 1 hora na temperatura de 1000°C.....	112

Figura 5-50: Curva concentração em massa de P x distância em μm para aço mergulhado no desoxidante sem SiO_2 à temperatura de 1150°C por um tempo de: (a) 10 minutos (b) 1 hora.113

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1: Tipo de dano, mecanismo, características e ocorrências predominantes dos tipos de danos causados por hidrogênio.	33
Tabela 4-1- Composição química especificada do aço utilizado.	37
Tabela 4-2: Propriedades físicas e químicas dos desoxidantes.	39
Tabela 4-3: Condições de tratamento térmico dos corpos de prova do tipo cuba.	47
Tabela 5-1: Resultado do teste HIC do corpo de prova que não foi mergulhado no desoxidante.	101
Tabela 5-2: Resultado do teste HIC do corpo de prova que foi mergulhado por 10 minutos no desoxidante.	101
Tabela 5-3: Resultado do teste HIC do corpo de prova que foi mergulhado por 1 hora no desoxidante.	102

LISTA DE NOTAÇÕES

a: constante típica do sistema

a_{Fe}: atividade do ferro

A°: variação do parâmetro atômico

A_{c1}: temperaturas de início de transformação austenítica

A_{c3}: temperaturas de fim de transformação austenítica

A_r: linha de transformação durante o resfriamento

C₁₇H₃₅COO⁻Na⁺: estearato

C₁: concentração de átomos de soluto na região 1 (átomos/cm³)

C₂: concentração de átomos de soluto na região 2 (átomos/cm³)

CH₃COOH: ácido acético

CLR: crack Length Ratio

Cr: cromo

CSR: crack Sensivity Ratio

CST: corrosão sob tensão

CTP: cone Type Piercer

CTR: crack Thickness Ratio

D: coeficiente de difusão

D₀: constante de difusão

E: energia de distorção de um átomo de soluto presente em uma das N posições inicialmente não distorcidas e para os n sítios inicialmente distorcidos

E_A: energia de ativação

E₁: é a energia livre de absorção em contornos de grão

EDS: Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

f: frequência de saltos atômicos

Fe: ferro

FeO: óxido de ferro

Fe₂SiO₄: faialita

Fe₃(PO₄)₂: fosfato de ferro

FH: fragilização por hidrogênio

FHE: fragilização por Hidrogênio Externa

FHI: fragilização por Hidrogênio Interna

G: energia livre relativa a átomos de soluto

H⁰: hidrogênio atômico

H₂: gás hidrogênio

HIC: hydrogen Induced Cracking

H₂S: ácido sulfídrico

I: impurezas

J: fluxo de átomos

k: constante de Boltzmann

K: graus Kelvin

M: solutos metálicos

Mn: manganês

MEV: microscópio eletrônico de varredura

MET: microscópio eletrônico de transmissão

NaCl: cloreto de sódio

NaCN: cianeto de sódio

NaPO₃: metafosfato de sódio

Na₂SO₄: sulfato de sódio

O: oxigênio

ppm: partes por milhão

PQF: premium quality finishing

Q: energia de ativação

R: constante molar dos gases (8,314 J/mol.K ou 1,987 cal/mol.K)

Si: silício

SiO₂: óxido de silício

W: tungstênio

$\partial C / \partial x$: gradiente de concentração.

ΔG_i : energias livres de segregação

Δt : um intervalo de tempo

Δx : espessura das regiões 1 e 2

α : ferrita

γ : austenita

RESUMO

Os diversos tipos de aços produzidos apresentam uma grande variedade de elementos deletérios em sua composição, sendo que, o fósforo pode ser uma das principais impurezas que influencia fortemente na qualidade. Neste trabalho, foi caracterizada a fragilização causada pelo fósforo durante o processo de laminação a quente de tubos de aço C-Mn. O material foi produzido em uma aciaria elétrica, em seguida laminado a quente, utilizando dois tipos de desoxidante que possuem fósforo em sua composição química: um deles contendo 70% de fosfato e o outro 80% de fosfato e 3% de sílica (SiO_2). Após a laminação a quente, as peças de aço C-Mn foram inspecionadas no equipamento de ultrassom com o intuito de detectar descontinuidades, ruídos característicos no interno causados pela fragilização pelo fósforo. Esses tubos foram amostrados para caracterização da superfície interna e seção transversal no microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura. Foram encontradas nessas amostras regiões fragilizadas pelo fósforo, onde estavam presentes fragilização no contorno de grão e regiões com presença de corrosão por sal fundido, causados pelo fósforo. Foram realizadas simulações do processo de fragilização pelo fósforo em escala laboratorial. Os resultados encontrados mostram que à medida que aumenta a quantidade de desoxidante e tempo de exposição do aço ao desoxidante, aumenta-se a espessura da camada de fósforo, e à medida que aumenta a temperatura, a corrosão por sal fundido torna-se mais significativa. Além disso, o presente trabalho confirmou que o fósforo possui tendência na formação de fratura intergranular pela sua segregação em contornos de grãos. Outro resultado importante encontrado no presente trabalho foi desoxidantes que possuem sílica em sua composição química apresentarem menor quantidade de fósforo difundido no aço. O silício forma uma película protetora de faialita (Fe_2SiO_4), que separa o substrato (aço) do fósforo. Com isso, a penetração do fósforo no aço diminui e neste caso a fragilização do aço pelo fósforo é menor. No programa Thermo-Calc e Matlab, foi demonstrado que o coeficiente de difusão efetivo do fósforo aumenta com o aumento da temperatura e do tempo de exposição ao desoxidante. Além disso, foi demonstrado que aumentando o teor de fósforo, a fase líquida se forma em temperaturas cada vez mais baixas e a porcentagem da fase eutética e quantidade de fósforo na fase líquida e eutética aumenta.

ABSTRACT

The various types of steel that was produced have a high variety of deleterious elements in their composition, the phosphorus can be one of the main impurities that strongly influence the quality. In this work the embrittlement caused by phosphorus during hot rolling of C-Mn steel pipes was characterized. The steel was produced in an electric steelmaking and hot-rolled using two types of deoxidizers that contain phosphorus in their composition: one containing 70% phosphate and the other 80% phosphate and 3% of silica (SiO_2). After hot rolling, the C-Mn steel pipes were inspected in ultrasound equipment to detect, internal noise caused by phosphorus embrittlement. In these pipes were taken samples for characterization of the inner surface and cross section using optical microscope and scanning electron microscope. In these strips were found in some regions that were embrittlement by phosphorus, where embrittlement was present in the grain boundary and regions with presence of molten salt corrosion caused by phosphorus. Simulations of the embrittlement of phosphorus in the process were performed on a laboratory scale. The results shown that when increases the amount of deoxidizer and the expose time of steel with deoxidizer, increases the thickness of the phosphorus layer and when increase the temperature the molten salt corrosion becomes more significant. In addition, the present work confirmed that phosphorus has a tendency to segregate at grain boundaries, leading to intergranular fracture. Another important result that was found in the present work was that deoxidizers containing silica in their chemical composition present less amount of phosphorus diffused in steel. The silicon forms a protective layer of faialite (Fe_2SiO_4) that separates the substrate (steel) from phosphorus. Thus, the penetration of phosphorus in steel decreases and in this case the embrittlement of steel by phosphorus is lower. In the Thermo-Calc and Matlab program, it was demonstrated that the effective coefficient of diffusion of phosphorus increases with increasing temperature and the time of exposure with the deoxidizer. In addition, it has been shown that the increases the phosphorus content induce the liquid phase formed at lower temperatures and the percentage of phosphorus in the eutectic phase and liquid phase increase.

1 – INTRODUÇÃO

A utilização de desoxidantes é muito importante no processo de laminação a quente de tubos sem costura, garantindo a qualidade na superfície interna do tubo através da diminuição da fricção mandril/lupa (lupa = bloco perfurado após laminador perfurador) e diminuição da oxidação da superfície interna da lupa (1, 2 e 3).

Como no processo de laminação o desoxidante é adicionado à superfície interna da lupa à altas temperaturas (entre 1000°C e 1150°C), acontece reação do desoxidante com a camada de óxidos já formada na lupa durante o processo de perfuração do bloco, formando um fluido (“escória”), que é o responsável por reduzir o óxido de ferro e ao mesmo tempo funciona como lubrificante do mandril interno na laminação seguinte. Esta “escória” fica em contato com a superfície interna da lupa à altas temperaturas e pode causar dois fenômenos que degradam o tubo: corrosão causada pela “escória” fundida (também conhecido como corrosão por sal fundido (1, 2 e 4)) e incorporação do fósforo no aço que difundirá e dependendo da concentração, poderá causar precipitação (eutético tipo Fe_3P) e/ou dissolução do fósforo no aço, como por exemplo, nos contornos de grãos. Este último causará fragilização do aço e poderá ocasionar trincas durante o tratamento térmico de têmpera o que inviabilizará a produção de um dos principais produtos.

Alguns desoxidantes possuem em sua composição química o fósforo na forma de $NaPO_3$. Um estudo, realizado por Tamura (5), mostra que a incorporação de fósforo à 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 ao aço (fósforo dissolvido e eutético). Além disso, foi verificado, à medida que aumenta o tempo de exposição do aço ao desoxidante, maior será a espessura da camada de fósforo.

Outro efeito, estudado por Tamura (5), 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 no material. Já à temperatura de 800°C, o material começou a apresentar corrosão e a camada de fósforo torna-se mais espessa. À 900°C, a camada de fósforo torna-se mais fina, mas a corrosão é

mais significativa. Ou seja a medida que aumenta a temperatura de exposição, maior é a corrosão por sal fundido no aço.

O fenômeno de corrosão por sal fundido é uma forma de corrosão em altas temperaturas. O sal fundido condensa-se em forma de um filme fino na superfície da liga ocasionando ataque na superfície (6).

O fósforo é bem conhecido como um elemento que causa potencial fragilização intergranular pela segregação nos contornos de grão. À medida que aumenta o teor de fósforo, a quantidade de fratura intergranular aumenta, pois ocorre maior fragilização nos contornos de grão e com isso a dureza no contorno de grão fica maior quando comparada a matriz diminuindo a resistência à corrosão do material e a ductilidade.

Um alto teor de fósforo pode acarretar a presença de eutético fosforoso. Um aço com 0,4% de fósforo e à temperatura pouco acima de 1000°C ocasiona a fusão do eutético fosforoso podendo ocasionar a ruptura ou esboroamento do aço se este for deformado a quente (6).

O fósforo se caracteriza por ser um tanto incompatível com o carbono, ou seja, ele tende a expulsar o carbono da austenita, de modo que, quando o resfriamento ultrapassa a linha Ar (linha de transformação durante o resfriamento) as áreas originalmente ricas em fósforo ficam praticamente constituídas somente de ferrita, com ausência quase que completa de perlita (6).

A interação fósforo/cementita nos contornos de grão é um dos passos essenciais para a ocorrência da fragilidade à têmpera. O fósforo segrega para os contornos de grão durante as etapas de austenitização e têmpera do tratamento térmico (7, 8, 9). A concentração intergranular de fósforo é função da composição química e do processo, ela diminui com o aumento da temperatura de austenitização e diminuição do teor de liga (8).

Alguns desoxidantes possuem sílica (SiO_2) em sua composição química. A presença de sílica no desoxidante parece favorável à proteção do aço contra os efeitos do fósforo devido à formação de uma camada protetora tipo faialita ou sílica (4). A faialita é um óxido de ferro rico em Si que se forma e adere ao aço, formando uma “barreira”, dificultando a difusão do fósforo para o aço reduzindo, a cinética de crescimento da região de fósforo. Daí a menor espessura da região de fósforo em aço tratados com desoxidantes que possuem SiO_2 em sua

composição. A faiáita produz, ainda, uma superfície irregular na interface aço/óxido, que explica sua “ancoragem” (aderência no aço).

O produto da corrosão, difusão do fósforo no aço e de formação de eutético, pode ser observado a partir de análise da superfície e seção transversal da liga corróida. Isto é, comumente, realizado usando microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Através do uso de espectroscopia dispersiva de raio-X (por exemplo EDX), pode-se medir o perfil/mapas de composição de todos os elementos envolvidos no processo de corrosão (4).

Outra maneira de se estimar a solubilidade de um determinado elemento é por meio de cálculos termodinâmicos. Com o uso de softwares, como o Thermo-Calc, é possível estimar-se a solubilização de elementos numa faixa de temperatura. Porém, esses softwares consideram o equilíbrio, ou seja, não fornecem informações sobre a cinética (4).

Com esse trabalho, foi possível caracterizar os defeitos internos no aço C-Mn provocados pela fragilização pelo fósforo (formação do eutético, dissolução do fósforo no aço e corrosão por sal fundido). Além disso, avaliar a influência da temperatura, do tempo de exposição, taxa de deposição do desoxidante e o efeito da adição de silício na severidade de fragilização causada pelo fósforo.

2 – OBJETIVOS

Objetivos da dissertação.

2.1 Objetivo Geral

Caracterização da fragilização pelo fósforo durante à laminação a quente de aço C-Mn.

2.2 Objetivos Específicos

- a) Caracterizar defeitos internos (trincas, corrosão por sal fundido, dissolução do fósforo no aço e no contorno de grão) em aço C-Mn, provocados pela fragilização causada pelo fósforo.
- b) Avaliar em aço C-Mn a influência da temperatura, do tempo de exposição, do efeito da adição de sílica e da taxa de deposição do desoxidante na severidade de fragilização causada pelo fósforo.
- c) Avaliar o efeito da fragilidade do fósforo na corrosão em meio de H_2S (Hydrogen Induced Cracking- HIC) e na curva tensão x deformação (ensaio de tração) no aço C-Mn.
- d) Simulação computacional de aspectos termodinâmicos e cinéticos da interação desoxidante/aço.

3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Difusão

Vias de alta difusividade são regiões onde a movimentação dos átomos é mais fácil. Como exemplo de vias de alta difusividade podem citar os contornos de grãos e a própria superfície do material. Os átomos difundem mais rapidamente ao longo do contorno de grão que no seu interior, por estarem submetidos à restrições menores nos contornos. Os contornos são regiões "ricas" em vazios e isto facilita o deslocamento dos átomos que se difundem. Do ponto de vista energético, a energia de ativação necessária para a difusão no contorno de grão é menor que aquela necessária para a difusão no grão. Devido aos movimentos rápidos dos átomos nas superfícies livres, a difusão superficial desempenha um papel importante em processos metalúrgicos. A difusão no contorno de grão é de grande interesse porque, num metal policristalino, a soma das áreas dos contornos de grãos é, muitas vezes, maior do que a área dos grãos. Além disso, os contornos de grãos formam uma rede por toda a amostra. Quando medimos a difusão num metal policristalino, o resultado representa o efeito conjunto de difusão volumétrica, pelo contorno de grão e pela superfície, com isto, obtemos um coeficiente de difusão efetivo. Em geral, quanto menor o tamanho de grão, maior é a área dos contornos e maior a importância dos mesmos no processo de difusão (10). No presente trabalho, o coeficiente de difusão efetivo do fósforo no aço foi calculado nas condições de exposição com o desoxidante sem SiO_2 em sua composição que ficou exposto por 1 hora em 1000°C e 1150°C e por 10 minutos em 1150°C .

Os átomos, apenas, estão em repouso absoluto quando a temperatura é igual a zero absoluto (-273°C). Acima desta temperatura os átomos começam a vibrar e saem de suas posições originais. À medida que a temperatura aumenta, esse movimento atômico torna-se mais intenso e a energia de cada átomo aumenta assim, alguns átomos podem saltar de posições, pois possuem energia maior que a energia de ativação (11).

É possível determinar, por análise estatística, a parcela de átomos com energia suficiente para apresentar movimento atômico. Boltzmann estudou o efeito da temperatura na energia das moléculas de um gás. Usando os fundamentos

estatísticos empregados por Boltzmann, pode-se calcular o número de átomos com energia maior que a energia de ativação através da Equação 3-1:

$$n = nN \exp\left(\frac{E_A}{kT}\right) \quad (\text{Equação 3-1})$$

onde $k=1,38 \times 10^{-23}$ [Joule/átomo.K], n é o número de átomos com energia maior que a de ativação, N é o número total de átomos do sólido, a é uma constante típica do sistema, E_A é a energia de ativação e T é a temperatura absoluta (12).

A análise estatística de Boltzmann aplicada ao movimento atômico permite estabelecer a intensidade de difusão atômica em materiais. A difusão de um material A (soluto) dentro de outro material B (solvente) é representada pelo coeficiente de difusão (D), definido pela Equação 3-2:

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (\text{Equação 3-2})$$

Onde D é o coeficiente de difusão, D_0 é a constante de difusão, Q é a energia de ativação e R é a constante molar dos gases (8,314 J/mol.K ou 1,987 cal/mol.K).

Existem dois mecanismos básicos de difusão de átomos em um sólido cristalino, a saber: mecanismo substitucional ou de vazios e mecanismos intersticiais.

3.1.1 Primeira lei de Fick - difusão em estado estacionário

O movimento de átomos por difusão atômica ocorre devido à vibração térmica do átomo. Tal vibração faz com que cada átomo permaneça "saltando" de uma posição para outra. A Figura 3-1 mostra o movimento atômico entre duas regiões de contato. O equacionamento do fluxo atômico em regime permanente, é dado pela 1ª lei de Fick e implementado pelas seguintes variáveis:

Δx - espessura das regiões 1 e 2;

A' - Área de contato entre as regiões 1 e 2;

f - frequência de saltos atômicos (saltos/s), igual em todas as direções;

C_1 - concentração de átomos de soluto na região 1 (átomos/cm³);

C_2 - concentração de átomos de soluto na região 2 (átomos/cm³);

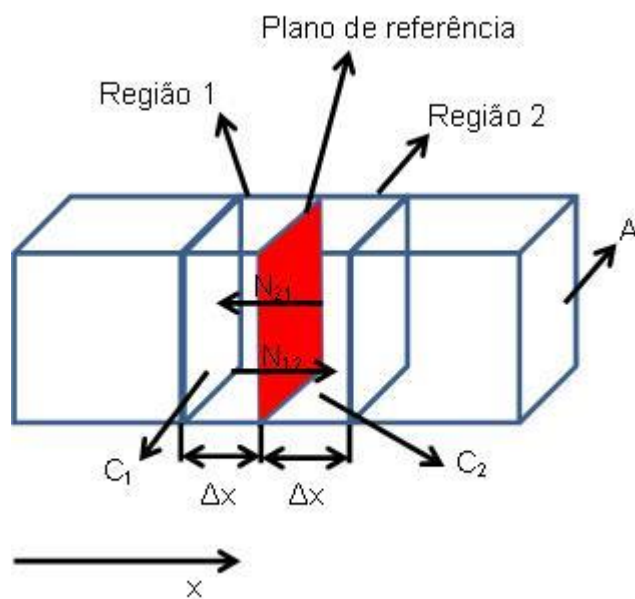


Figura 3-1: Diagrama esquemático do fluxo de átomos entre duas regiões, em contato, de concentrações diferentes (10).

Um átomo tem a possibilidade de saltar em seis diferentes regiões. Assim, entre a região 1 e 2, a frequência de saltos pode ser dada como $f/6$ e conseqüentemente, em um intervalo de tempo Δt , o número de átomos saltando da região 1 para a região 2 (Equação 3-3) é proporcional aos valores de C_1 , de Δt , de f , e do volume da região 1, que pode ser expressa por uma espessura Δx , pois a área de contato é igual entre as duas regiões:

$$N_{12} = KC_1 \frac{f}{6} \Delta t \Delta x \quad (\text{Equação 3-3})$$

onde K é uma constante.

O fluxo de átomos entre as regiões 1 e 2 é dado pela diferença entre os átomos que saltam da região 1 para a 2 e aqueles que fazem o caminho inverso (Equação 3-4 ou Equação 3-5). Assim,

$$J\Delta t = N_{12} - N_{21} = KC_1 \frac{f}{6} \Delta t \Delta x - KC_2 \frac{f}{6} \Delta t \Delta x \quad (\text{Equação 3-4})$$

ou

$$J = K(C_1 - C_2) \frac{f}{\delta} \Delta x \quad (\text{Equação 3-5})$$

Uma relação entre C_1 e C_2 pode ser obtida se a concentração é contínua ao longo da direção x (paralelo ao fluxo de átomos), através da Equação 3-6:

$$C_2 = C_1 + \Delta x \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_t \quad (\text{Equação 3-6})$$

Substituindo o valor de C_2 , o fluxo de átomos entre as regiões 1 e 2 é dado pela Equação 3-7 ou Equação 3-8 e é conhecida como primeira lei de Fick.

$$J = -K \Delta x^2 \frac{f}{\delta} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_t \quad (\text{Equação 3-7})$$

ou

$$J = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_t \quad (\text{Equação 3-8})$$

Onde J é o fluxo de átomos, D o coeficiente de difusão e $\partial C / \partial x$ é a gradiente de concentração.

3.1.2 Segunda lei de Fick- difusão em estado não estacionário

A maioria das situações práticas envolvendo difusão ocorre em condições de estado não estacionário (condições transientes). Isto é, o fluxo de difusão e o gradiente de concentração em um ponto específico no interior do sólido, variam com o tempo, havendo como resultado um acúmulo ou esgotamento "líquido" do componente que se encontra em difusão (Figura 3-2). Assim o fluxo de átomos variável com o tempo é expresso pela segunda lei de Fick (Equação 3.9). Para casos em que D pode ser considerado indiferente da cinética, a segunda lei de Fick pode ser expressa pela equação 3.10. Essa equação foi utilizada no programa computacional Matlab para calcular o coeficiente de difusão efetivo do fósforo no aço.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (\text{Equação 3-9})$$

ou

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \quad (\text{Equação 3-10})$$

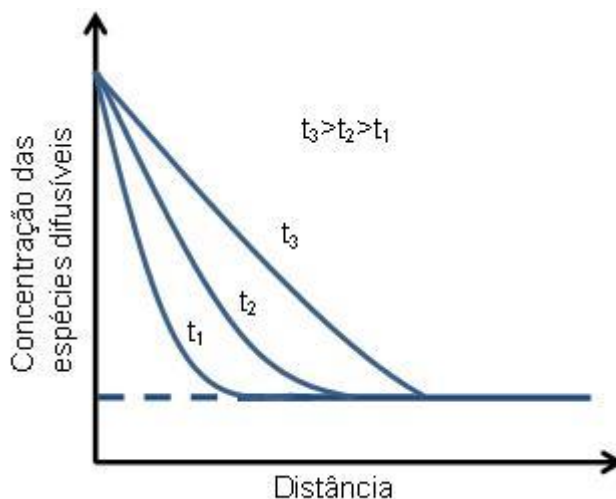


Figura 3-2: Perfis de concentração para um processo de difusão em estado não estacionário, tomados em três diferentes instantes de tempo, t_1 , t_2 e t_3 (10).

3.2 Mecanismos de segregação

Hondros e Seah (13) definem segregação como: uma mudança altamente localizada de concentração alcançada durante redistribuição, termicamente ativada, no estado sólido de elementos entre a matriz e interfaces. Esta redistribuição pode ocorrer em superfícies livres, contornos de grão, falhas de empilhamento e outras interfaces, incluindo interfaces matriz/precipitados. Como vários mecanismos de segregação são relacionados a segregação para uma ou mais das interfaces acima mencionadas, uma série de teorias foram propostas para modelar a fragilização induzida por impurezas. Nas seções subsequentes são apresentados modelos de segregação em equilíbrio e fora do equilíbrio.

3.2.1 Segregação em equilíbrio para contornos de grão

A teoria de segregação em equilíbrio aplicada ao enriquecimento de contornos de grão foi desenvolvida por Mc Lean (14). Este modelo baseia-se na redução da distorção da rede cristalina (energia de distorção) gerada pela diferença no tamanho das posições ocupadas por átomos de solventes e solutos. E esta

energia de distorção pode ser reduzida pela segregação para regiões previamente distorcidas, tais como contornos de grão e discordâncias, há uma grande força motriz favorável a esta segregação. Durante o desenvolvimento desta teoria, as seguintes condições de contorno foram aplicadas: somente um elemento segrega para a interface, a interface apresenta um número fixo de posições idênticas que podem ser ocupadas pelo soluto, e o preenchimento de um sítio em particular não altera a possibilidade do preenchimento de qualquer outro.

O modelo de segregação em equilíbrio para os contornos de grãos desenvolvidos por Mc Lean (14) considera somente variações energéticas devido a entropia por configuração, variações relativas à entropia vibracional não foram consideradas.

Entre os pontos positivos deste modelo desenvolvido por Mc Lean (14) está a capacidade de prever o aumento na segregação com o aumento da concentração de solutos na matriz e/ou diminuição da temperatura. Devido a restrições no número de posições fixas para a absorção, a segregação eventualmente atinge o valor de saturação, que usualmente equivale ao preenchimento de uma camada atômica. Dentre os pontos negativos deste modelo está o fato de que relações de atração e repulsão entre diferentes átomos de soluto não são consideradas, e que todos os constituintes são considerados permanecendo em solução na matriz e contornos de grãos. Efeitos que precipitados sob a forma de carbonetos, nitretos e fosfatos passam a ter na fragilização não são considerados.

3.2.2 Co-Segregação para contornos de grão

Teorias de co-segregação são baseadas no modelo de segregação por equilíbrio desenvolvido por Mc Lean. Guttman et al (15) que desenvolveram seu modelo de segregação de elementos de liga e impurezas baseados na premissa de que existe uma interação atrativa preferencial entre solutos metálicos (M) e impurezas (I). Esta interação pode ocorrer nos contornos de grãos ou na matriz com efeitos competitivos. Quando esta interação ocorre nos contornos de grãos um aumento da segregação de ambos os elementos é observado. Entretanto quando esta interação ocorre na matriz a segregação é prevenida pelo sequestro de I por M. Guttman et al (15) abordaram termodinamicamente suas análises

da seguinte maneira: caso não haja interação preferencial entre os átomos de M e I, as energias livres de segregação (ΔG_i), são iguais a aquelas encontradas nas respectivas ligas binárias Fe-I, que são constantes ou aumentam lentamente com a temperatura.

Quando há uma atração química preferencial entre M e I átomos em relação a matriz de ferro, ΔG_i torna-se função da concentração intergranular de I e M.

Vários estudos (16, 17, 18) confirmam a validade da teoria de co-segregação proposta por Guttman. Por outro lado, diversos estudos rejeitam esta teoria (19, 20, 21) afirmando que outros mecanismos, tais como, segregação por desmistura (21, 22), ou que os elementos de liga modificam o potencial de fragilização de impurezas, mas não segregam concomitantemente por contornos de grão (20).

3.2.3 Segregação fora do equilíbrio

Os mecanismos de segregação fora do equilíbrio envolvem a interação de solutos com: vacâncias, discordâncias ou qualquer outro tipo de defeito que possa atuar como sumidouro de impurezas. Estes mecanismos são associados com a segregação por desmistura, rejeição de soluto durante a nucleação e crescimento de precipitados, interação de vacâncias, impurezas durante a têmpera e revenimento, e o movimento dos contornos de grãos.

A teoria de desmistura, “demixing theory”, proposta por Militzer e Wieting (23, 24), apresenta uma nova interpretação para o fenômeno da fragilidade da martensita. Segundo os autores, considerando o fósforo, a segregação em equilíbrio para os contornos de grãos e a taxa de segregação não podem ser governadas por difusão na matriz, como previamente assumido por Mc Lean e Guttman, devido a razões cinéticas e termodinâmicas. A fragilização dos contornos de grãos é relacionada a formação de um “gap” de miscibilidade, nos contornos de grãos, devido a uma fraca interação repulsiva entre o fósforo e carbono. A formação de fases distintas ricas em fósforo e carbono abaixo de 600°C, desmistura (25), é o fator determinante da fragilização. Como o carbono apresenta uma difusividade muito maior que o fósforo, o crescimento de uma fase rica em fósforo, por difusão nos contornos de grão, é o mecanismo controlador de fragilização.

Um dos pontos positivos dessa teoria é a capacidade de explicar a natureza reversível do fenômeno de fragilização da martensita. Com o reaquecimento a temperaturas acima de 600°C desaparece o “gap” de miscibilidade e, em consequência, a fragilidade não é observada. Esta teoria também permite explicar a natureza anisotrópica da segregação nos contornos de grão.

Um diferente mecanismo de segregação pode ser explicado pela rejeição de solutos durante a nucleação e crescimento de precipitados (22, 26, 27). Este modelo baseia-se na diferença de solubilidade encontrada em uma partícula de segunda fase e na matriz, que tanto pode ser austenita como ferrita. Considerando o caso de um carboneto em que a solubilidade de impurezas é maior na matriz do que no carboneto propriamente dito. Devido a esta diferença de solubilidade quando carbonetos nucleiam e crescem eles rejeitam impurezas para interfaces, que previamente estavam dispersas no volume de material no qual os carbonetos estão, agora, presentes. De acordo com este mecanismo existiria uma maior concentração de impurezas nas interfaces carbonetos-matriz (26). Quando esta precipitação ocorre em contornos de grão, o crescimento dos carbonetos aumenta, ainda mais, a concentração de impurezas, o que pode levar a decoesão e fratura intergranular com aplicação de esforços.

Outro mecanismo de segregação fora do equilíbrio considera a interação vacâncias-impurezas com contornos de grãos (13, 28, 29). Este mecanismo é baseado na formação de complexo vacância - impureza para acomodar as distorções da rede cristalina. Em aços, a alta temperatura utilizada durante a etapa de austenitização favorece a geração de vacâncias na matriz. Com a têmpera, um grande número de vacâncias é retida no material. Buscando acomodar a mudança na concentração de equilíbrio de vacâncias com a temperatura, as vacâncias são submetidas a uma grande força motriz de difusão para os contornos de grão, os quais atuam como sumidouro durante o resfriamento e revenimento (30). A diminuição na concentração dos complexos vacâncias - impureza próximo aos contornos de grão resulta na formação de um gradiente de concentração dos complexos para o centro do grão. Este gradiente de concentração leva os complexos a difundirem para os contornos de grãos a partir de regiões distantes destes. Esta difusão resulta em excesso de impurezas concentrando-se nas proximidades dos contornos de grãos e resulta em segregação fora do equilíbrio.

O movimento dos contornos de grãos também contribui como mecanismo de segregação fora do equilíbrio. Neste modelo a segregação resulta na interação impurezas com contornos de grãos em movimento durante a recristalização e crescimento de grão (31, 32). Os contornos de grão ao moverem através da matriz vão “varrendo” átomos em solução resultando em aumento da concentração destes nos contornos. Este efeito foi estudado por Kasen (31) em ligas de alumínio-cobre. Utilizando a variação na resistência elétrica como medida na concentração de soluto em contornos de grão, Kasen conclui, que a quantidade de soluto segregada para os contornos de grão é uma função da distância percorrida durante o crescimento de grãos. Um mesmo tipo de comportamento foi também observado por Menyhárd e Urau (32) em ligas de tungstênio-ferro. Seus estudos demonstram um aumento da concentração de ferro em contornos quando o material é recozido à 1200 K e 1500 K. Eles determinam que a difusão de Fe na matriz, nesta faixa de temperatura, é desprezível, descartando com isso a possibilidade de segregação em equilíbrio.

A hipótese de que a quantidade total de soluto presente nos contornos de grãos permanece constante com o aumento do grão foi também testada por Menyhárd e Urau (32). Durante o crescimento de grão a diminuição na superfície total de contornos de grão resultaria em um aumento de concentração. Para o exemplo W-Fe, a superfície total de contornos de grãos a 1200 K é, aproximadamente, o dobro da encontrada a 1500 K. Nas amostras recozidas a 1200 K eles (32) observaram que a concentração de ferro na superfície de fratura era menor que 0,2%, enquanto que, a 1500 K, a concentração foi de 1,2%. A concentração observada a 1500 K foi significativamente maior que a prevista pela simples diminuição na superfície dos contornos de grão por um fator de dois. Como isso foi concluído que a interação de átomos de soluto com contornos de grãos em movimento produz um aumento na concentração maior que o disponível considerando-se somente variações na área superficial.

Abe et al (33), também, observaram este efeito dos contornos de grãos ao se moverem através da matriz e vão “varrendo” átomos em solução, resultando em aumento da concentração nos contornos. Eles observaram aumento na concentração intergranular de fósforo e carbono com o movimento dos contornos de grão.

Os fenômenos de fragilização metalúrgica estão longe de serem completamente compreendidos. Cada um dos presentes modelos pode ser aplicado a um fenômeno específico em certas condições. Pesquisas básicas buscando determinar o papel dos elementos de liga, e da interação entre elementos de liga-matriz - impureza nos contornos de grão ainda serão desenvolvidas.

3.3 Corrosão em altas temperaturas

Por corrosão em altas temperaturas entendem-se todas as formas de reações químicas entre o material e a atmosfera, em que o meio eletrolítico aquoso não está presente. Corrosão à altas temperaturas está em outro extremo da corrosão aquosa. A Figura 3-3 mostra um resumo dos tipos de corrosão em altas temperaturas e suas formas de ocorrências (4).

Corrosão em Altas Temperaturas	
Oxidação	Oxidação Externa: formação de camada(s) Oxidação Interna: zona de precipitados
Carbonetação	Formação interna de carbonetos
Nitretação	Formação interna de nitretos Rara formação de camada externa de nitretos
Sulfetação	Formação de camada externa de sulfetos Formação de zona interna de sulfetos

Figura 3-3: Tipos básicos de corrosão em altas temperaturas (4).

A camada externa é o produto da reação do material metálico com a atmosfera formando uma camada que envolve completamente a superfície metálica (Figura 3-4-a). Na maioria dos casos esta camada externa é formada por óxidos (camada oxidada).

Outro tipo comum de corrosão à altas temperaturas é a corrosão interna (Figura 3-4-b). Esta ocorre quando o elemento de liga presente não é suficiente para formar uma camada contínua na superfície do substrato, ou quando a concentração do elemento não metálico não é suficiente para reagir com o substrato e/ou com outro elemento de liga e formar a camada externa. Mas, sendo suficiente para reagir com o elemento de liga de baixa concentração, formando

precipitados no interior da matriz (substrato). Como resultado tem-se uma região próxima da superfície composta de precipitados, cuja profundidade depende tanto de parâmetros externos como temperatura e tempo, como da pressão parcial do não metal e da concentração do elemento de liga reagente (4).

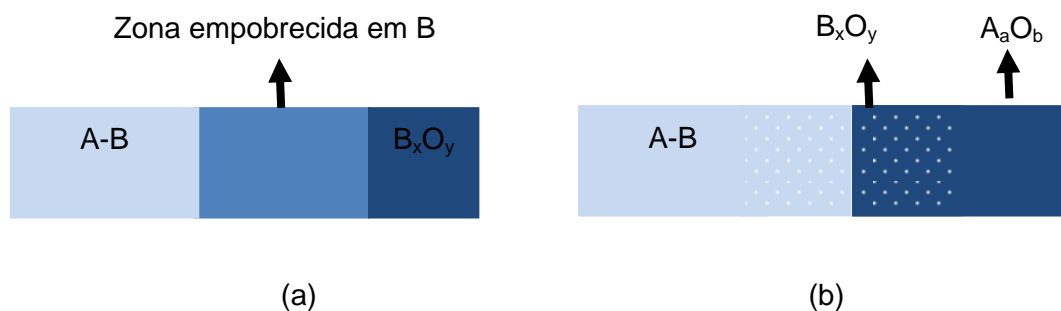


Figura 3-4: Representação esquemática de duas formas simples de oxidação de uma liga binária A-B (a) B forma uma camada externa de B_xO_y (com certa quantidade de dopagem com A). A região da liga logo abaixo da camada fica empobrecida em B (b) A concentração de B não é suficiente para formar uma camada externa. Em meio à camada externa formada por A, formará partículas de óxidos de B assim como formação de oxidação interna (=precipitados na liga) (4).

Durante o processo de oxidação, a mudança de massa (geralmente ganho de massa), em função do tempo, dependendo do material, temperatura e outras condições experimentais, seguem diferentes leis de ocorrências:

- ganho de massa logarítmico,
- ganho de massa parabólico,
- ganho de massa linear,
- perda de massa,
- oxidação através de trincas (“breakaway oxidation”).

3.3.1 Corrosão por sal fundido

O fenômeno de corrosão por sal fundido é uma forma de corrosão à altas temperaturas. O sal fundido condensa-se em forma de um filme fino na superfície da liga (componente/equipamento). Uma característica importante da

corrosão em sal fundido comparado com a oxidação seca (isto é, sem deposição), é o ataque muito agressivo causado pelos sais fundidos. Corrosão em sal fundido é caracterizada pela formação de uma camada externa, composta de uma mistura de óxidos que na maioria é volumosa, porosa e não protetora (4).

Na Figura 3-5 é mostrada, de maneira esquemática, a diferença de comportamento durante oxidação a seco e corrosão em sal fundido após um período à diferentes faixas de temperatura. Devido à influência de vários fatores, esta representação não é válida para todos os casos. Na presença de elevada volatilização, a corrosão em sal fundido é menos agressiva. Ela é mais agressiva nas regiões mais frias do componente. Abaixo do ponto de fusão do sal pode-se formar “cluster” de deposição na superfície do componente, neste caso, a cinética de corrosão é consideravelmente inferior na presença de sal fundido. Podendo ocorrer uma taxa de oxidação baixa devido ao fato de isolamento térmico causado pelo “cluster” de sal não fundido e/ou pela formação de uma barreira de difusão entre a atmosfera e a camada óxida. Tipicamente, a corrosão em sal fundido ocorre na faixa de temperatura de 400°C a 1000°C (4).

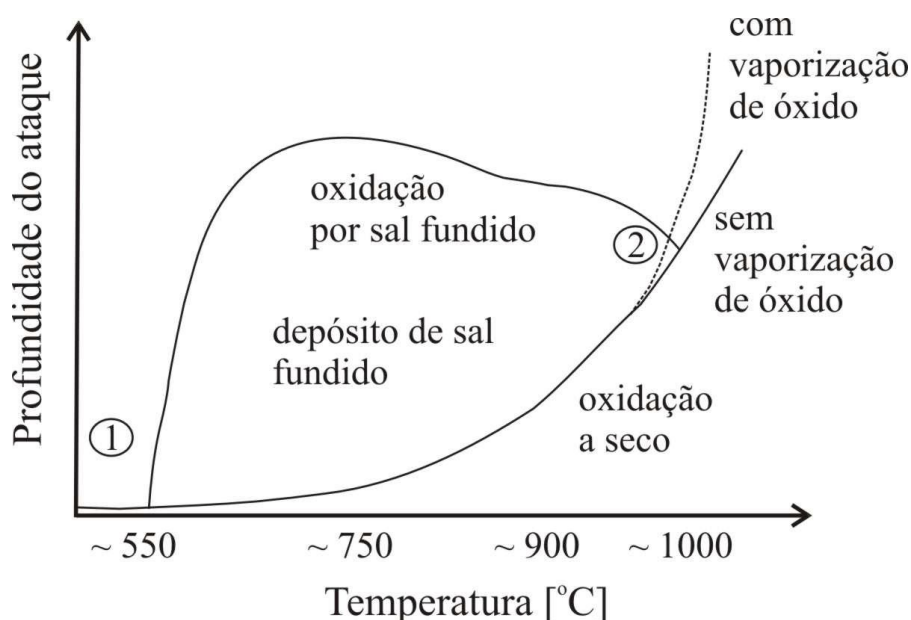


Figura 3-5: Representação esquemática da comparação entre os ataques causados por sal fundido e por oxidação à seco. Os dados de temperatura são representações grosseiras para facilitar o entendimento. Em (1) o sal depositado encontra-se na forma sólida, em (2) o sal encontra-se em forma de vapor (34).

Durante a corrosão em sal fundido, os elementos oxigênio, enxofre, fósforo e sódio exercem papéis importantes. Os principais sais responsáveis pela corrosão são formados durante o processo de queima por uma combinação complexa entre as impurezas do combustível e as substâncias agressivas do ar. Com isto, o tipo do ataque corrosivo depende do combustível e do local (ambiente). Mesmo com a presença de pequenas quantidades de tais substâncias, na ordem de grandeza de ppm, são suficientes para formar quantidades de sais suficientemente agressivas (4).

O caráter mais agressivo da corrosão em sal fundido comparado à corrosão em gás seco, como já mencionado, devido à presença de sais fundidos. O principal sal, encontrado em vários processos de queima é o Na_2SO_4 . Neste caso, usa-se o termo corrosão induzida pelo sódio. O ponto de fusão do Na_2SO_4 é de 884°C e a corrosão em sal fundido ocorre em torno de 450°C - 500°C , isto significa, que, algum eutético com menor ponto de fusão deve se formar (4).

O produto da corrosão deve ser observado a partir de análise da superfície e seção transversal da liga corroída. Isto, é, comumente realizado usando microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Através do uso de espectroscopia dispersiva de raio-X (por exemplo EDX) que é acoplada na câmara de observação do MEV, pode-se medir o perfil/mapas de composição de todos os elementos envolvidos no processo de corrosão (4).

3.4 Efeitos de alguns elementos de liga no aço na fragilidade à têmpera

3.4.1 Fósforo

Os diversos tipos de aços produzidos apresentam uma grande variedade de elementos deletérios em sua composição, sendo que o fósforo é uma das principais impurezas que influencia fortemente na 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. (35, 36). O fósforo (raio atômico $1,10\text{Å}$) é um elemento substitucional na matriz de ferro (raio atômico $1,24\text{Å}$), causa endurecimento por solução sólida

(37, 38), é um elemento eletronegativo que tem a tendência de formar compostos estáveis com o ferro que ocasiona uma diminuição do parâmetro atômico do reticulado do ferro proporcional ao teor absorvido (Variação do parâmetro atômico (A°) = $a_{Fe} - 0,001 \times (\% \text{ atômica de P})$). O coeficiente de difusão do fósforo a 910°C no Fe_α é de $3,6 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{segundo}$ e no Fe_δ é de $2 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{segundo}$ (39, 40, 41).

O fósforo é bem conhecido como elemento que causa potencial fragilização intergranular pela segregação nos contornos de grãos. De acordo com o modelo de equação de segregação proposta por Mc Lean, à medida que aumenta o teor de fósforo, a quantidade de fratura intergranular aumenta, pois ocorre maior fragilização nos contornos de grãos. Kim (35) estudou o efeito do fósforo na fratura intergranular. Foi realizado método AES (Auger electron spectroscopy) e foi verificado que quando a fratura é intergranular, está é induzida pela segregação no contorno de grão. Porém quando é fratura por clivagem, não ocorre segregação no contorno de grão (35, 42).

Além de difundir para os contornos de grãos, o fósforo reduz a energia de coesão do grão. Para resolver esse problema de fragilização pelo fósforo, muitas vezes, adiciona-se boro, pois este elemento aumenta a energia de coesão do grão, o que reduz a segregação intergranular de fósforo (36, 42).

Nos aços-ligados, o fósforo é especificado em alguns casos no máximo 0,04% em massa e em outros no máximo, 0,025% em massa. Esse elemento não possui tendência à formar carbonetos, mas dissolve-se na ferrita, endurecendo-a e aumentando o tamanho de grão do material, ocasionando a “fragilidade a frio”, com baixa tenacidade. Essa influência é tanto mais séria, quanto mais alto o teor de carbono do aço (42, 43).

O fósforo se caracteriza por ser um tanto incompatível com o carbono, ou seja, ele tende a expulsar o carbono da austenita, de modo que, quando no resfriamento se ultrapassa a linha A_r (linha de transformação durante o resfriamento) as áreas originalmente ricas em fósforo ficam praticamente constituídas somente de ferrita, com ausência quase que completa de perlita (6). A Figura 3-6 mostra a estrutura que resulta desse fenômeno – denominado textura “ghost lines” – caracterizada, como se vê, por estrias constituídas quase

que exclusivamente de ferrita, devido à presença de fósforo, agrupando-se a perlita, nas beiradas dessas faixas.

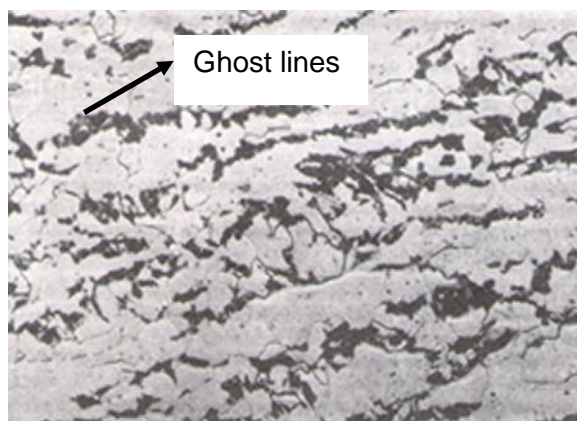


Figura 3-6: Aspecto micrográfico de aço doce forjado mostrando a textura chamada “ghost lines”. Ataque de Nital com aumento original de 100 vezes (6).

Um alto teor de fósforo pode acarretar presença de um eutético fósforo. A Figura 3-7 reproduz o aspecto micrográfico de aço meio doce moldado com fósforo elevado. O fenômeno que ocorre quando o fósforo se situa em torno de 0,4%, o eutético fósforo se funde à temperatura pouco acima de 1000°C, o que pode ocasionar a ruptura ou esboroamento do aço, se este for deformado a quente (6).



Figura 3-7– Aspecto micrográfico de aço meio doce moldado com alto teor de fósforo notado pela presença de um eutético fosforoso, existente quando o teor de fósforo se situa em torno de 0,4%. Ataque de Nital com aumento original de 700 vezes (6).

De maneira geral, a adição de fósforo em aços baixo carbono tem grande efeito no endurecimento por solução sólida na ferrita. Becker et al. (44) estudaram o efeito da adição do fósforo em aços bifásicos. Segundo os autores, o aumento do teor de fósforo pode aumentar o alongamento uniforme do aço devido a alta capacidade de encruamento da ferrita, entretanto, este efeito pode ser eliminado em função da sua segregação para as interfaces ferrita/martensita causando a fragilização do material. A Figura 3-8 apresenta curvas de tensão deformação de um aço bifásico com adição de fósforo, onde (R_{mam}) é o limite de resistência da martensita, ($R_{m\alpha}$) é o limite de resistência da ferrita e ($R_{m\alpha M}$) é o limite de resistência da interface ferrita/martensita. Observa-se, que o limite de resistência da interface ferrita/martensita é determinante para a fratura do material, já que esta interface possui baixa resistência e praticamente nenhuma ductilidade (deformação), em função da fragilização causada pela segregação do fósforo (44).

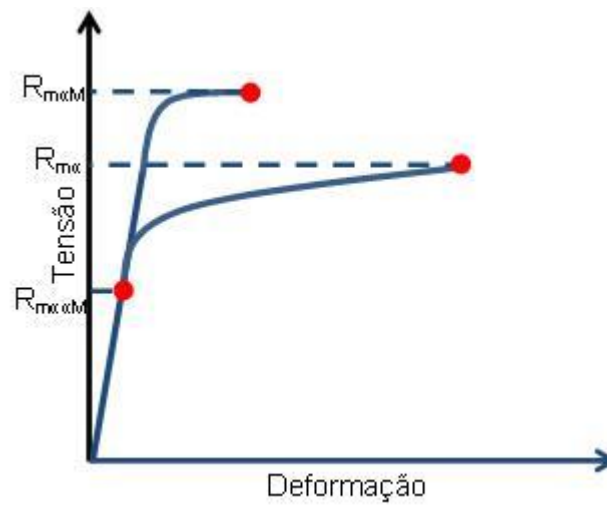


Figura 3-8: Curva tensão deformação de um aço bifásico com adição de fósforo (44).

A interação fósforo/cementita nos contornos de grão é um dos passos essenciais para a ocorrência da fragilidade à têmpera. O fósforo segrega para os contornos de grão durante as etapas de austenitização e têmpera do tratamento térmico (7, 8, 9). A concentração intergranular de fósforo é função da composição química e do processo; ela diminui com o aumento da temperatura de austenitização e diminuição do teor de liga (8).

O efeito da segregação de fósforo é aumentado pela interação com o carbono nos contornos de grãos. A Figura 3-9 apresenta a seção isotérmica à 950°C do diagrama ternário Fe-P-C (45). Como pode ser observado nessa figura, com o aumento na concentração de fósforo, seguindo a linha mais escura da direita para esquerda, a solubilidade do carbono na austenita diminui. Assim sendo, com o aumento na concentração de fósforo na liga e, conseqüentemente, nos contornos de grãos, a formação de cementita é facilitada e a solubilidade do carbono na cementita diminui.

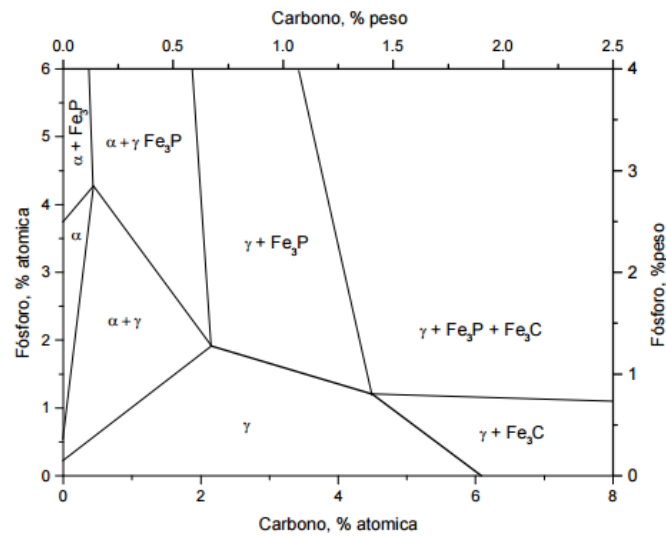


Figura 3-9: Secção isotérmica a 950°C do diagrama ternário Fe-P-C (45).

O efeito do fósforo na precipitação de cementita tem sido observado em vários trabalhos (46, 47, 48). Utilizando AES para analisar uma série de amostras submetidas a diferentes taxas de resfriamento em aços EX-24 (0,85%C), Obermeyer e Krauss (46) concluíram que a segregação de fósforo durante a austenitização promove a formação de um filme muito fino de cementita nos contornos de grão durante a têmpera. A Figura 3-10 apresentada em um trabalho de Shen e Krauss (48) mostra a espessura medida do filme de cementita presente nos contornos de grão em função do teor de fósforo na liga. A curva superior (quadrados) foi obtida para amostras mantidas à 750°C por 60 minutos, enquanto a curva inferior (círculos) foi determinada para amostras mantidas por 10 minutos à 750°C. Estas curvas confirmam os resultados de Ando e Krauss (47), que indicaram um aumento na segregação de fósforo para os contornos de grãos, durante a austenitização, acelera o crescimento isotérmico da cementita em aços AISI 52100.

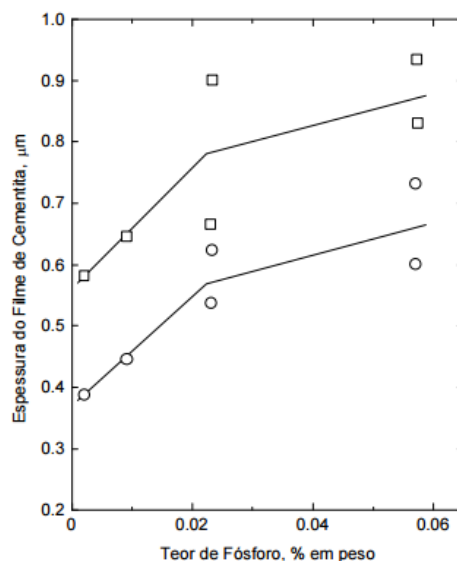


Figura 3-10: Espessura média do filme de cementita como função do teor de fósforo para tempos de manutenção a 750°C de 10 (círculos) e 60 (quadrados) minutos (48).

3.4.2 Silício

O silício possui ponto de fusão 1410° C. Esse elemento aumenta a resistência mecânica dos aços, dureza e resistência à oxidação em altas temperaturas. Prejudica o alongamento, a tenacidade, a condutividade térmica e a usinabilidade. Praticamente é impossível ter um aço isento de silício, já que, além de se achar presente no minério de ferro, encontra-se também nos materiais refratários dos fornos, onde é absorvido durante o processo de fusão. O silício no aço forma inclusões não metálicas (silicatos), que favorecem o aparecimento de microtrincas na estrutura do aço.

O silício inibe a precipitação da cementita, fazendo com que a austenita fique mais enriquecida de carbono, tornando-se mais estável. O silício também atua como elemento endurecedor por solução sólida na ferrita promovendo um incremento de resistência ao aço sem perder em ductilidade, já que o silício diminui o teor de carbono da ferrita (49).

Alguns autores estudaram o efeito da adição de silício nas propriedades dos aços baixo carbono. Hironaka et al. (50) avaliaram a adição de 0,01 a 1,6% de

silício em um aço C-Mn recozido e resfriado lentamente. Conforme pode ser visto na Figura 3-11, quanto maior a adição de silício maior é a fração volumétrica de martensita formada. Este aumento da fração volumétrica de martensita eleva os limites de escoamento e de resistência, sendo que o incremento no limite de resistência é mais pronunciado. É importante observar que, parte deste aumento nas propriedades mecânicas é devido ao endurecimento por solução sólida da ferrita provocado pelo silício.

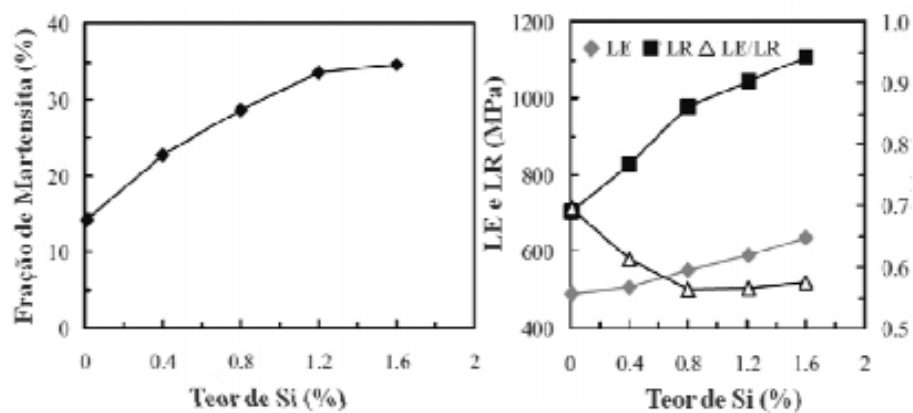


Figura 3-11: Efeito do Si na fração volumétrica de martensita e nas propriedades mecânicas de um aço C-Mn (50).

Nouri et al. (51), observaram um efeito diferente do silício com relação a formação da martensita, avaliando a adição de 0,34 a 2,26% deste elemento em um aço C-Mn. Conforme pode ser visto na Figura 3-12, à medida que aumenta o teor de silício no aço há uma redução da fração volumétrica de martensita, o que pode estar relacionado à função ferritizante deste elemento de liga. Sabe-se que adição de silício nos teores usuais empregados nos aços, aumenta as temperaturas Ac_1 e Ac_3 ampliando a região intercrítica ($\alpha+\gamma$), portanto, para uma mesma temperatura de recozimento, o aumento do Si vai gerar uma maior fração volumétrica de ferrita. De forma oposta, uma menor fração volumétrica de austenita é formada, e conseqüentemente, uma menor fração volumétrica de martensita na microestrutura final. É importante ressaltar que no estudo de Nouri et al. (51), foi dado um tratamento de normalização (920°C durante 30 min) nas

amostras antes de aplicar o recozimento intercrítico, homogeneizando desta forma a microestrutura inicial dos materiais estudados.

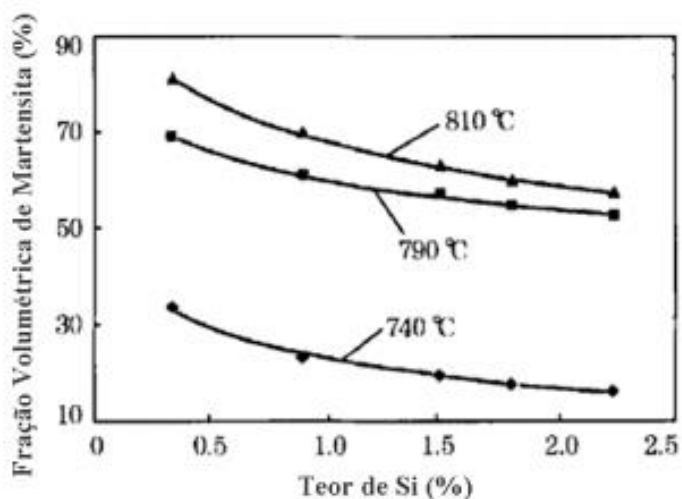


Figura 3-12: Efeito do silício na fração volumétrica de martensita (51).

De acordo com Hironaka et al. (50), a adição de silício pode ser favorável para os aços bifásicos, uma vez que, este elemento aumenta a resistência do material sem perda significativa no alongamento uniforme. Esta boa combinação entre as propriedades de limite de resistência e alongamento, pode ser explicada pela alta taxa de endurecimento por deformação plástica da ferrita com a adição de silício.

Devido ao baixo valor da constante de oxidação parabólica da camada de SiO_2 , pode-se considerar que este óxido, é também, apropriado para proteção de materiais à aplicação em altas temperaturas. No entanto, existem dois motivos que são contra o uso deste óxido em temperaturas elevadas: (a) para baixas pressões parciais de oxigênio, de grande relevância técnica, e altas temperaturas forma-se SiO_2 volátil causando a chamada oxidação catastrófica; (b) um alto teor de Si no material não é permitido, pois causa fragilidade ao material devido à formação de fases frágeis e devido à forte redução da temperatura solidus do material. Silício só é adicionado em ligas para aplicação à altas temperaturas e teores bastante reduzidos, de tal forma que possa influenciar na cinética de crescimento de outros óxidos (4).

Nos aços AWS ER70S 6, além das camadas de wustita, magnetita e hematita, se faz presente entre a carepa convencional e o aço uma camada de faialita, que é um óxido de ferro rico em Si (Figura 3-13). Este óxido tem como característica marcante a aderência ao fio máquina. Esta fase provavelmente assume o papel de “barreira”, dificultando a difusão do Fe para a carepa, reduzindo assim, sua cinética de crescimento. Daí a menor espessura de carepa, característica desse aço. A inibição do crescimento da espessura da camada de óxidos se explica pela presença de microvazios entre a FeO e a Fe_2SiO_4 , que se tornam maiores à medida que o %Si aumenta. Essa barreira de microvazios inibe o crescimento da carepa. Esta afirmação é confirmada na prática, onde se observa que a espessura da camada de carepa do aço AWS ER70S 6 é menor que a de aços baixo C com baixo %Si, submetidos ao mesmo padrão de resfriamento. A faialita produz, ainda, uma superfície irregular na interface aço/óxido, que explica sua “ancoragem” no substrato (52), e pode ser observada na Figura 3-14.

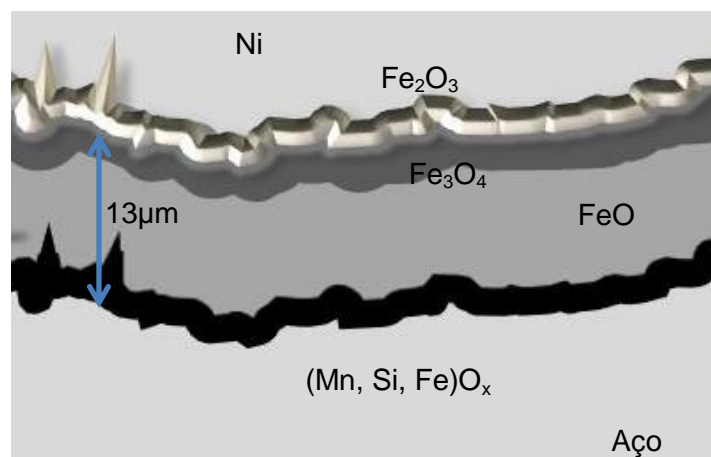


Figura 3-13: Esquema da foto apresentada por DICK, VITIELLO e MONTILLA da quarta camada de óxido presente no aço AWS ER70S 6 (52).

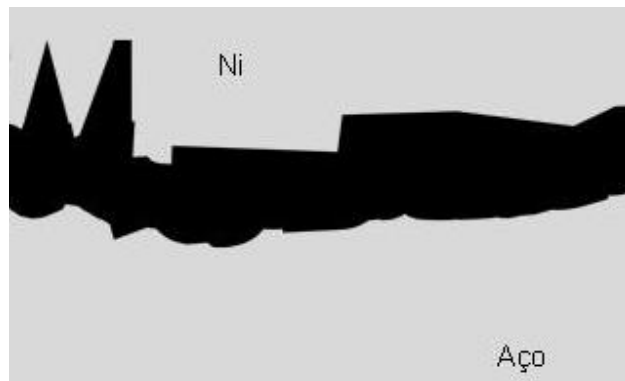


Figura 3-14: Esquema da foto apresentada por DICK, VITIELLO e MONTILLA do aspecto irregular da interface óxido/aço (52).

Uma explicação para o mecanismo de “ancoragem” da carepa de aços com alto teor de Si foi dada por Taniguchi et alii (53) e Fukagawa et alii (54). Quando um aço com alto Si é exposto à uma atmosfera oxidante e altas temperaturas, há geração de uma fase líquida do eutético $\text{FeO-Fe}_2\text{SiO}_4$, que penetra tanto na carepa quanto no aço, prendendo-os firmemente, após solidificação.

Já Kizu, Nagataki, Inazumi e Hosoya (55) afirmam que a maior aderência da carepa de aços com alto %Si obteve-se à menor discrepância entre o parâmetro de rede da faialita em relação ao aço, quando comparado com a FeO/aço . Também confirmam a ocorrência de uma fase líquida, associando a presença de P no sistema Fe-O-Si à redução do ponto de fusão do óxido para 890°C , formando então o eutético composto por FeO , Fe_2SiO_4 e $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$. No entanto, citam essa fase líquida como fator que favorece o desprendimento da carepa.

3.5 Desoxidante na laminação à quente

A utilização de desoxidantes oferece uma vantagem significativa melhorada da qualidade do produto, reduzindo custos de produção e aumento da produtividade. Em alguns casos, a reação do desoxidante com a camada interna de óxidos pode formar um fluido que adere na parede interna do tubo e com isso forma-se imperfeições na mesma (3).

O lubrificante é aderente à superfície interna da lupa e tem como objetivo reduzir: a fricção, oxidação e defeitos internos. Ocorre um sopro do lubrificante na extremidade da lupa e esse pó é projetado ao longo do comprimento. Assim

a composição do lubrificante adere à superfície interior da lupa, ocorrendo a formação de uma película (1, 2).

À fim de evitar uma situação indesejável, é necessário controlar a temperatura da superfície interna, durante o processo de injeção de desoxidante. O lubrificante deve ser uniformemente distribuído no interior do tubo e para isso uma quantidade de carepa antes da injeção melhora esse fator, pois o desoxidante possui maior molhabilidade na carepa que no aço. Além disso, um fator muito importante a ser controlado, é a temperatura interior da lupa durante a injeção de desoxidante, este fator garante uma boa viscosidade do desoxidante e com isso uma boa distribuição no interno da lupa (2).

Alguns desoxidantes possuem em sua composição química fósforo na forma de NaPO_3 . Um estudo realizado por Tamura (5), mostra que a segregação de fósforo pela 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 região de fósforo. Além disso, foi verificada a influência do tempo de exposição que o aço fica em contato com o desoxidante e foi verificado que à medida que aumenta esse tempo de exposição, maior a espessura da região de fósforo (Figura 3-15).

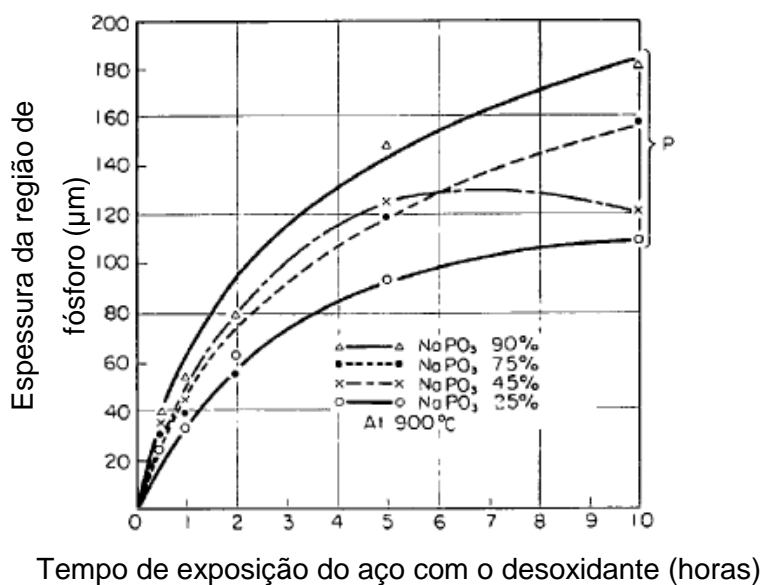
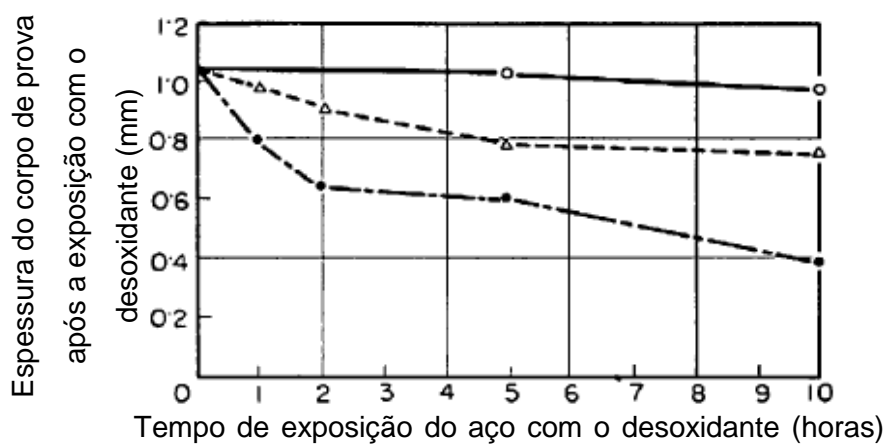
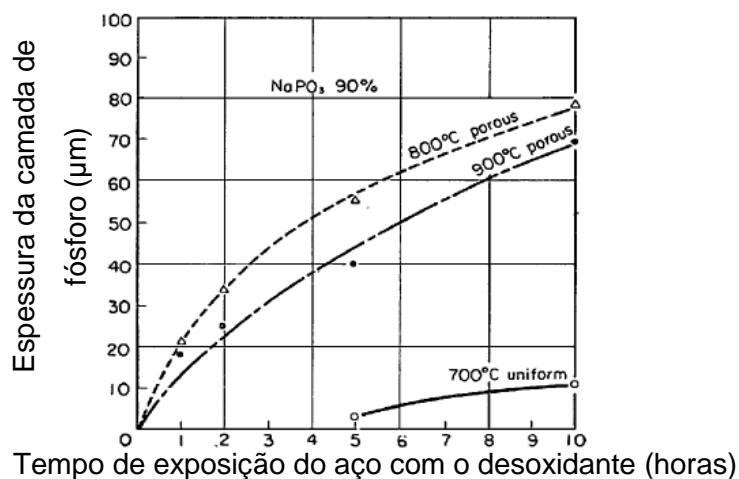


Figura 3-15: Efeito do tempo e da quantidade de NaPO_3 presente no desoxidante na espessura da região de fósforo (5).

Outro efeito estudado por Tamura (5) foi o efeito da temperatura na região de fósforo. A Figura 3-16 mostra a espessura da região de fósforo quando se utiliza um desoxidante com 90% de NaPO_3 e variando a temperatura de 700 a 900°C. Observa-se que para o tratamento à 700°C e duração de 10 horas, a região de fósforo fica fina (aproximadamente 10 μm) e há pouca corrosão no material. Já à temperatura de 800°C, o material começou a apresentar corrosão e a região de fósforo se tornou mais espessa. À 900°C a região de fósforo se tornou mais fina, pois a corrosão foi mais significativa nessa temperatura.



(a)



(b)

Figura 3-16: efeito do tempo e da temperatura (a) na espessura do corpo de prova (b) na espessura da região de fósforo (5).

Tamura (5) estudou o efeito da adição de NaCN no desoxidante composto por 40% de NaPO_3 . Foi observado que ao adicionar NaCN há uma redução da corrosão por sal fundido e diminuição da espessura da região de fósforo. Isso ocorre, pois o NaPO_3 entra em um estado reduzido que inibe a corrosão do ferro.

3.6 Fragilização pelo hidrogênio

O interesse tecnológico e científico para resolver o problema da interação do hidrogênio com o aço aumenta cada vez mais, sendo o dano causado pelo hidrogênio um problema crítico que afeta a integridade e a vida útil dos equipamentos, gerando perdas que podem ser traduzidas em prejuízo econômico e humano. Este elemento interage com a maioria dos metais por uma série de mecanismos, que resulta em modificações nas propriedades mecânicas que ocasiona fraturas frágeis e danosas, fazendo com que ocorra a perda de ductilidade do aço, levando à fragilização (56, 57, 58, 59, 60 e 61).

De acordo com Mamani (64), uma característica muito específica do hidrogênio é o tamanho do seu raio atômico de 0,25 a 0,54Å, que comparado à outros íons metálicos faz com que este tenha uma mobilidade significativa, tornando a difusão no metal mais facilitada. Apesar do hidrogênio ser um átomo muito pequeno, possui um efeito fragilizante nos metais e ligas, pois, quando está presente nas estruturas dos metais, mesmo em quantidades pequenas, tende a segregar em defeitos e atingir concentrações localmente elevadas, proporcionando um elevado potencial de fragilização. Os locais preferenciais para esta segregação são os diversos tipos de imperfeições cristalinas (discordâncias, lacunas, etc.), bem como imperfeições na microestrutura (contornos de grãos, interfaces de inclusões e de precipitados puros, etc.) e ainda, outras imperfeições que serão criadas pelo próprio hidrogênio absorvido (62, 63 e 64).

Rodrigues (65) relata que o hidrogênio pode ser gerado por meios ácidos, que contém prótons livres (cátion H^+), por processos químicos que conduzem à formação de prótons, por formação de hidrogênio atômico (H^0), ou até mesmo por gás hidrogênio (H_2), absorvido na estrutura metálica. Exemplos de ambientes que proporcionam a difusão do hidrogênio no aço são: meios eletroquímicos, atmosferas gasosas, processos de revestimento, entre outros.

Hörlund et al. (66) relatam que a inclusão de hidrogênio, em estruturas metálicas, pode causar danos estruturais, sendo que o acúmulo deste elemento em sítios da rede cristalina pode gerar o enfraquecimento das ligações metálicas e nuclear uma trinca. Esta trinca, sob condições apropriadas, irá propagar podendo levar o material a falhas prematuras em atmosferas ricas neste gás. O acúmulo de hidrogênio mesmo em concentrações muito baixas pode causar a degradação das propriedades mecânicas no material, sendo este efeito chamado de fragilização por hidrogênio (FH). A FH no aço, ao longo do tempo, é função da concentração, temperatura e estado de tensão dentro da matriz, podendo restringir o uso de vários metais e ligas em ambientes aquosos e causar a degradação das propriedades mecânicas como resultado do ingresso do hidrogênio no material. (65, 66, 67, 68, 69 e 70).

Quando o hidrogênio é introduzido em materiais metálicos, principalmente em aços, induz efeitos intrinsecamente fragilizantes, não sendo, a ocorrência desta fragilização exclusiva em aços de alta dureza, tendo sido verificada e analisada também em materiais metálicos de baixa dureza, como aços de baixo teor de carbono e ferro puro (70).

A FH pode ser distinguida quanto à absorção do hidrogênio, podendo ser de dois tipos: Fragilização por Hidrogênio Externa (FHE) e Fragilização por Hidrogênio Interna (FHI). Na FHE o hidrogênio é absorvido durante a utilização do material, havendo um gradiente de concentração desde a superfície. Já na FHI, o hidrogênio encontra-se homoganeamente disperso, sendo sua introdução feita durante a fabricação do material. (67 e 70).

De acordo com Vianna (67) o material mais vulnerável ao hidrogênio em termos de microestrutura pode ser classificado em ordem crescente da seguinte forma: (a) bainita, (b) aços temperados e revenidos – martensita revenida, (c) perlita ou estruturas esferoidizadas e (d) martensita. Já grãos finos juntamente com um baixo teor de carbono, são benéficos para evitar a FH.

O hidrogênio quando absorvido pelo material pode causar alguns danos que são definidos da seguinte forma:

- a) Trinca sob tensão por sulfetos (Sulfide stress cracking – SSC);
- b) Empolamento por hidrogênio (Hydrogen blistering);

c) Trinca induzida por hidrogênio (Hydrogen-induced cracking – HIC)

d) Trinca induzida por hidrogênio e orientada por tensões (Stress-oriented hydrogen-induced cracking – SOHIC)

Na Tabela 3-1 retirada de Rodrigues (65) estão descritos os mecanismos, as características e as principais ocorrências de cada um dos tipos de danos causados pelo hidrogênio.

Tabela 3-1: Tipo de dano, mecanismo, características e ocorrências predominantes dos tipos de danos causados por hidrogênio.

Tipo de dano	Mecanismo	Características (a)	Ocorrência predominante (a)
Trinca sob tensão por sulfetos (SSC)	O H ⁰ concentrado em regiões de altas tensões residuais dificulta a deformação do metal, resultando em fragilização e possível ruptura.	<ul style="list-style-type: none"> - trincas de rápida propagação, detectadas por análise de superfície; - em aços de baixa resistência: trincas transgranulares; - em aços de alta resistência: trincas intergranulares. 	<ul style="list-style-type: none"> - condições ambientais mais propícias: H₂S dissolvido > 50ppm, alto pH e presença de acelerador (ex.: CN⁻); - em aços de maior resistência e soldas com ZTA's (b) de alta dureza.
Empolamento por hidrogênio (c)	O H ⁰ difundido no metal encontra espaços vazios no aço, onde se recombina para formar H ₂ (gás). O aumento de pressão local provoca abaulamentos no metal	<ul style="list-style-type: none"> - aparência de "bolhas" 	<ul style="list-style-type: none"> - em ligas de baixa resistência; - locais prováveis para acúmulo de H₂; grandes inclusões não-metálicas, laminações ou outras descontinuidades
Trinca induzida por hidrogênio (HIC)	Como no empolamento, este tipo de trinca ocorre pela evolução de H ₂ (gás) perto de inclusões no aço.	<ul style="list-style-type: none"> - estas trincas podem não estar associadas com trincas que se originam ou se mostram na superfície; - direção de crescimento da trinca: indefinida; - podem ser inter ou transgranulares. 	<ul style="list-style-type: none"> - mesmas condições ambientais da SSC, mas em metais mais moles.
Trinca induzida por hidrogênio e orientada por tensões (SOHIC)	É uma forma especial de HIC e empolamento, conhecida como trinca de degraus, que aparece como uma série de pequenas trincas HIC e bolhas, normalmente perto do final de uma.	<ul style="list-style-type: none"> - trincas perigosas, pois podem propagar-se ao longo da espessura do aço; - direção de propagação segue a direção das tensões; - não tão fáceis de detectar por análise de superfície 	<ul style="list-style-type: none"> - presença de tensões de tração (residuais ou aplicadas); -comumente ocorre no metal base adjacente à ZTA da solda.
Notas:			

- (a) Tratam-se de características e ocorrências normalmente encontradas, não sendo, portanto, regras gerais.
- (b) ZTA = zonas termicamente afetadas.
- (c) Muitos autores consideram o empolamento como um caso especial de trinca induzida por hidrogênio.
- (d) Alguns classificam todos os tipos de trincas presentes na unidade de FCC como sendo trincas induzidas por hidrogênio.

Com a necessidade do desenvolvimento de materiais com elevado nível de propriedades mecânicas e com elevada resistência à corrosão, torna-se necessário o entendimento do efeito dos elementos de liga na resistência à corrosão e nas propriedades mecânicas dos aços. A partir desse conhecimento torna-se possível a obtenção de um equilíbrio entre propriedades mecânicas e resistência à corrosão.

O fósforo (P) segrega nos contornos de grãos austenítico durante o processo de revenimento, causando fragilização pelo revenimento. Dentre os elementos que aumentam a fragilização do aço através desta segregação no contorno de grão, o fósforo é um dos elementos que possui maior potencial de fragilização.

São encontrados na literatura basicamente três mecanismos que descrevem a influência do fósforo na corrosão sob tensão pela presença do hidrogênio. Na primeira teoria, o P impede a recombinação do hidrogênio atômico em hidrogênio molecular. O enriquecimento da concentração do P nos contornos de grão eleva a concentração de hidrogênio atômico nos mesmos, causando a uma maior tendência à formação de trincas intergranulares.

Na segunda teoria, o P é um dos elementos residuais que gera um grande aumento de dureza por solução sólida. Sua segregação nos contornos de grãos, através do mecanismo de endurecimento por solução sólida, aumenta de forma significativa a dureza na região quando comparada à matriz do aço. Essa região com níveis de dureza mais elevados promove uma menor resistência à propagação de trincas, aumentando a fragilização na região.

Na terceira teoria, o fósforo segregado nos contornos de grão da austenita atua como forte agente de decoesão ao longo do contorno de grão, através do aumento do espaçamento interatômico da mesma forma que o hidrogênio, reduzindo a resistência à propagação de trinca no aço.

Ruo (68) estudou essa influência da % P na resistência à corrosão sob tensão em meio aquoso contendo H_2S (CST) de aços Cr-Mo processados por têmpera e revenimento. Os resultados encontrados por ele comprovaram a influência do fósforo, na CST, com presença de hidrogênio, reduzindo a resistência à CST através do aumento da quantidade de fósforo. Na Figura 3-17 encontra-se o resultado de um aço Cr-Mo submetido a um teste de CST, carregado de hidrogênio através de uma solução com 2N de H_2SO_4 contendo 1000ppm de CS_2 . Observa-se que quanto maior a quantidade de P no aço, menor o tempo para que ocorra a falha do corpo de prova. Os corpos de prova fraturados foram avaliados por fractografia. Ocorreu um aumento da fratura tipo intergranular de 60% para 65% quando se aumentou %P de 5ppm para 14ppm, sendo o restante da fratura do tipo transgranular.

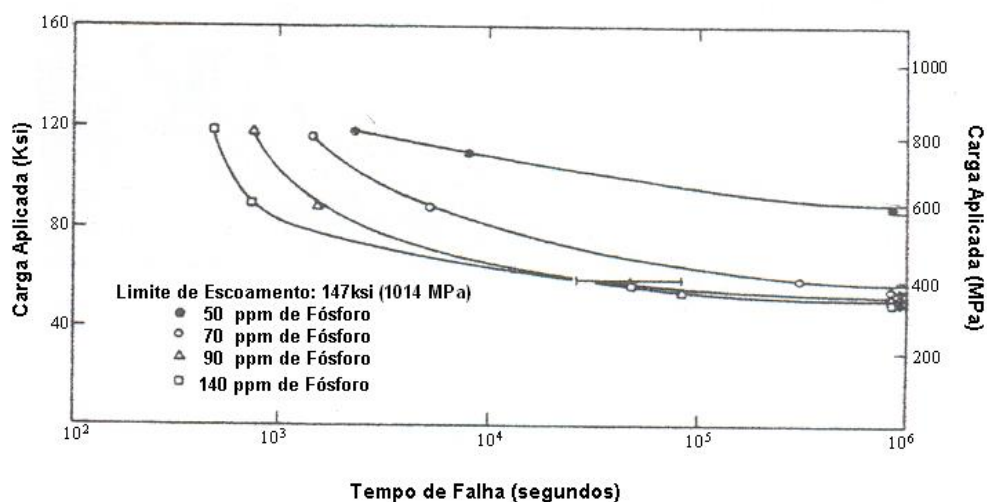


Figura 3-17: Variação do tempo de falha em ensaio de resistência à corrosão sob tensão em função da quantidade de fósforo presente no aço.

4 – METODOLOGIA

Nesse capítulo será apresentado o processo de produção de aço C-Mn bem como a metodologia de caracterização utilizada nesse estudo. A Figura 4-1 mostra um fluxograma da amostragem para obtenção dos corpos de prova e métodos de caracterização de defeitos internos causados pela fragilização pelo fósforo.

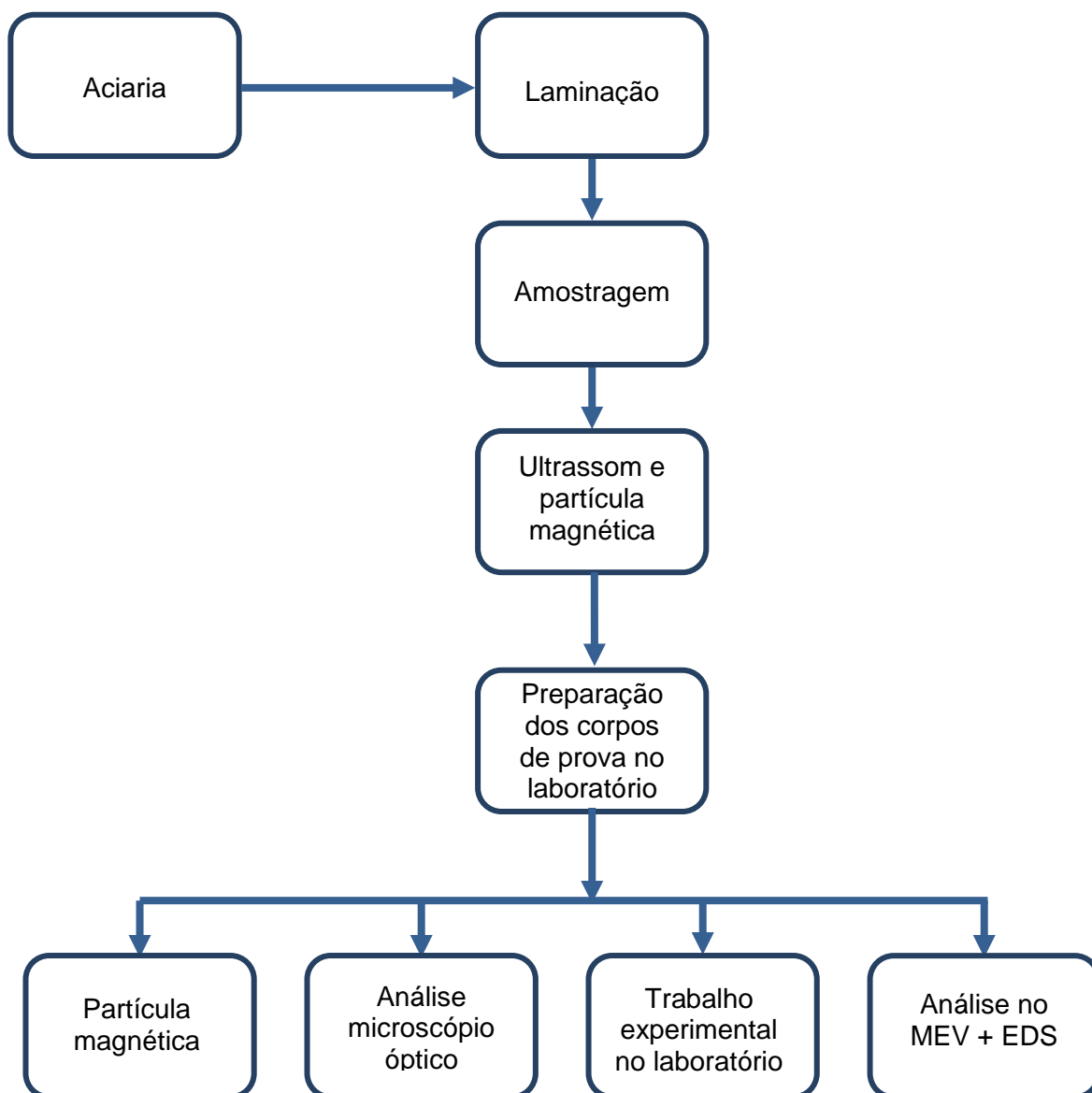


Figura 4-1: Fluxograma para obtenção de amostras de aço C-Mn e metodologia para caracterização.

4.1 Material

O material utilizado nesta pesquisa é um aço C-Mn laminado a quente com diâmetro externo de 273,1mm e espessura de parede de 15,11mm, produzido na VSB (Vallourec Soluções Tubulares do Brasil). O aço foi produzido em uma aciaria elétrica, com desgaseificação a vácuo. A composição química do aço estudado está mostrada na Tabela 4-1.

Tabela 4-1- Composição química especificada do aço utilizado.

%	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

4.2 Laminação à quente

Um dos processos de laminação à quente está representado no fluxograma da Figura 4-2. O forno rotativo trabalha com temperaturas de saída de até 1280°C e um sistema de combustão que utiliza gás natural como combustível. A centragem é um processo que realiza a punção nas extremidades do bloco com o objetivo de garantir a qualidade de perfuração dos blocos no laminador perfurador, facilita a penetração da ponta no bloco e diminui a quantidade de “rebarba” na extremidade da lupa. Após a centragem, o bloco é direcionado para o laminador perfurador (CTP- Cone Type Piercer) e são transformados em lupas. A lupa é então encaminhada ao sistema girador onde é posicionada para a injeção de desoxidante. A injeção de desoxidante serve para garantir a lubrificação no interior da lupa e não permitir que o interior oxide na introdução e retirada do mandril, no laminador, com mandril de 3 cilindros PQF (PQF- Premium Quality Finishing). A função do laminador com mandris (PQF) é transformar a lupa que vem do CTP em um tubo com dimensões constantes (é responsável pela determinação da espessura de parede do tubo), bom acabamento de superfícies e boas características estruturais. O laminador extrator é responsável pela extração do tubo do mandril. À serra para corte à quente retira as pontas irregulares e defeituosas das lupas. O laminador calibrador é responsável pela calibração da lupa, ajustando seu diâmetro. A

calibragem é feita através da passagem do tubo com temperaturas entre 900°C e 1000°C pelo laminador com 12 cadeiras.

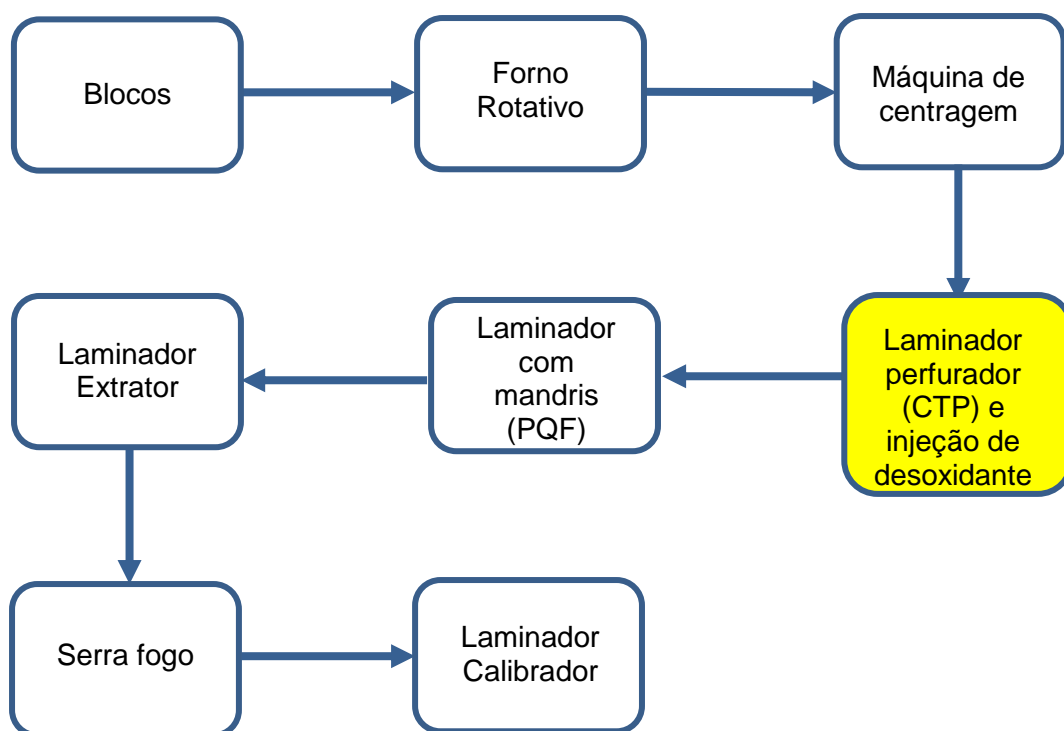


Figura 4-2: Fluxograma detalhado do processo de laminação a quente do aço C-Mn, mostrando a etapa de injeção de desoxidante.

4.3 Desoxidante

Um dos desoxidantes utilizados no presente estudo é um pó branco, inodoro e composto por 13% de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 70% de fosfato, 3% de estearato ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^- \text{Na}^+$). Outro desoxidante utilizado é um pó branco, inodoro e composto 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 SiO_2 . Na Tabela 4-2 estão apresentadas algumas propriedades físicas e químicas desses desoxidantes de acordo com a ficha técnica do produto.

Tabela 4-2: Propriedades físicas e químicas dos desoxidantes.

pH a 20°C	8,4
Temperatura de fusão	>400°C
Densidade aparente (20°C)	650-850 kg/m ³
Solubilidade em água	Parcialmente solúvel
Riscos de explosão	Não explosivo

O desoxidante é projetado no interior da lupa (bloco perfurando) logo após a extração da biela no laminador perfurador. A Figura 4-3 mostra o esquema de injeção de desoxidante no interior da lupa. O dispositivo utilizado na injeção de tais substâncias é composto por um tanque de armazenamento e sistema de injeção pressurizado. Uma fina camada de desoxidante é projetada no interior, distribuída homogeneamente ao longo do comprimento e circunferência do tubo.

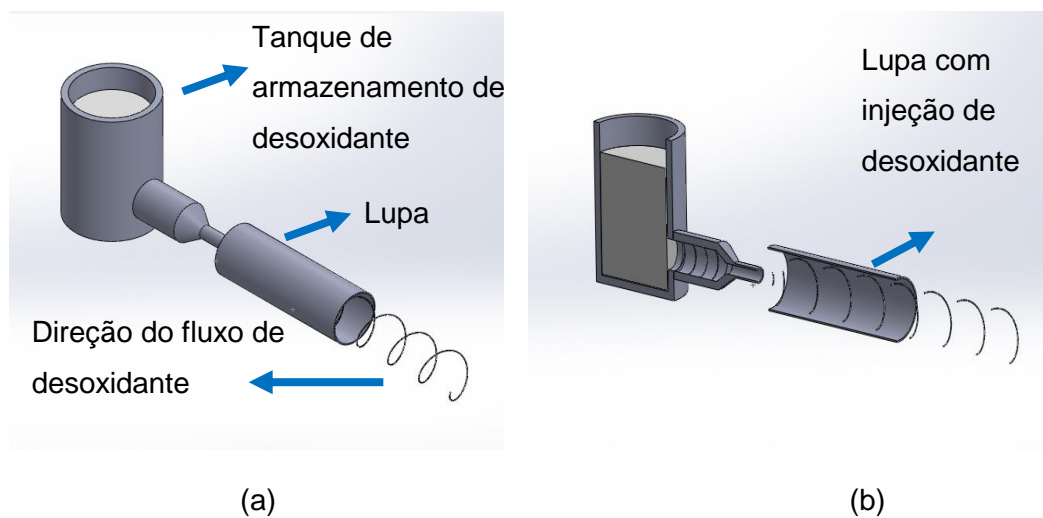


Figura 4-3: Esquema do dispositivo de injeção de desoxidante no interior da lupa: (a) sem corte do sistema de injeção de desoxidante, (b) corte do sistema de injeção de desoxidante.

4.4 Caracterização de defeitos na superfície interna do tubo

Após a laminação a quente, os tubos foram inspecionados com equipamento de ultrassom automático. O método de ultrassom tem como objetivo detectar discontinuidades, utilizando o princípio de propagação de ondas ultrassônicas. Os princípios físicos que regem o ensaio por ultrassom são a dispersão, a

absorção e a atenuação sônica. A dispersão do feixe sônico deve-se ao fato da matéria não ser totalmente homogênea e conter interfaces naturais de sua própria estrutura, ou provocadas pelo processo de fabricação. Absorção é a energia cedida pela onda para que cada partícula do meio execute um movimento de oscilação, transmitindo vibração à outras partículas do próprio meio. Esse fenômeno ocorre sempre que uma vibração acústica percorre um meio elástico.

A onda sônica, ao percorrer um material qualquer, sofre em sua trajetória efeitos de dispersão e absorção, que resultam na redução da sua energia. Os resultados dos efeitos de dispersão e absorção quando somados resultam na atenuação sônica. Na prática, este fenômeno pode ser visualizado na tela do aparelho de ultrassom, quando observa-se vários ecos de reflexão de fundo provenientes de uma peça com superfícies paralelas. A altura dos ecos diminui com a distância percorrida pela onda.

Após laminação à quente foram retirados corpos de prova de amostras para caracterização da superfície interna e seção transversal. A Figura 4-4 mostra o esquema para o corte da fita.

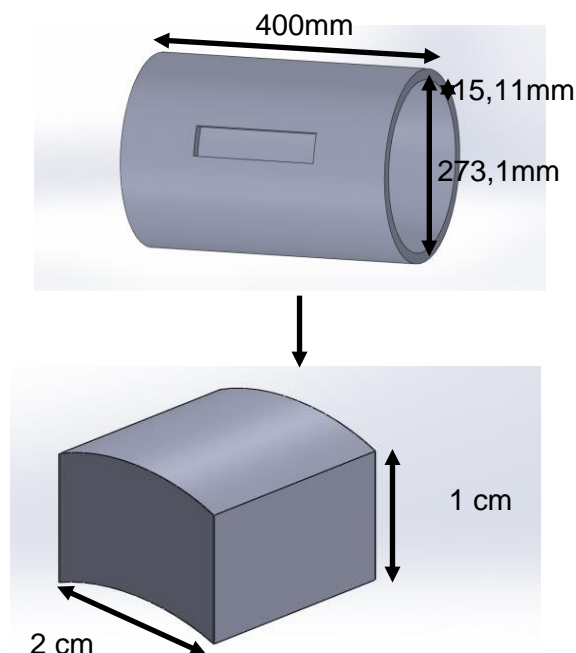


Figura 4-4: Esquema para retirada de corpos de prova para caracterização da superfície interna.

Nessa superfície foi realizada análise superficial utilizando microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura, bem como análise da seção transversal, após lixamento e polimento.

Inspeção com partícula magnética pela técnica de Yoke foi utilizada para detecção de defeitos superficiais. O método de ensaio não destrutivo por partículas magnéticas pela técnica do Yoke tem como finalidade detectar descontinuidades planares, delaminação na face de tubos. Conforme, visualizado na Figura 4-5. Yoke é um equipamento eletroímã com magnetização longitudinal entre polos de corrente alternada com pernas articuláveis. São utilizadas partículas de ferro via úmida, fluorescente que são atraídas pelo campo de fuga. A aglomeração das partículas ferromagnéticas indicará o contorno do campo de fuga, fornecendo a visualização do formato e da extensão de descontinuidade. A corrente de magnetização é uma corrente alternada 220Volts. Para verificar a concentração da solução de água e partículas de ferro, utiliza-se um tubo decantador, com 100 ml da suspensão em uso e espera de 30 minutos. O nível de materiais decantados deve ser no mínimo 0,1 ml e no máximo 0,4 ml.

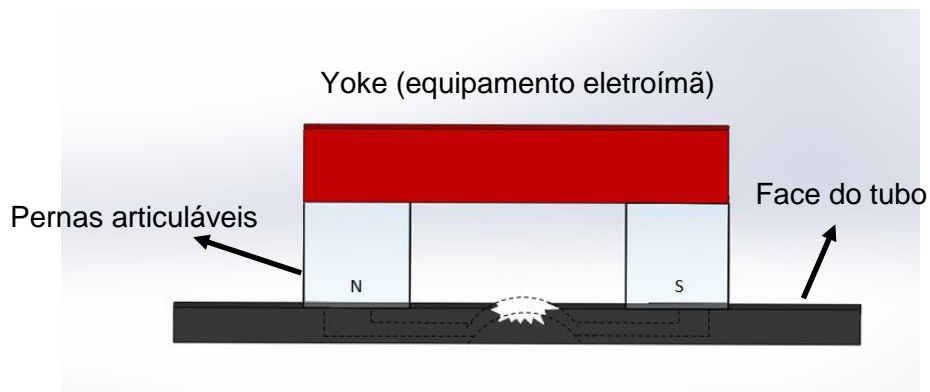


Figura 4-5: Magnetização longitudinal entre polos pela técnica do Yoke.

4.5 Trabalho experimental do processo de fragilização em escala laboratorial

Foram utilizadas duas metodologias para investigação:

- (a) Utilização de corpos de prova do tipo impacto – Charpy: com o objetivo de avaliar o mecanismo de fratura.
- (b) Utilização de corpos de prova em forma de cuba: com o objetivo de avaliar a interação desoxidante/aço.

4.5.1 Corpos de prova do tipo impacto - Charpy

A partir de um segmento de tubo, no meio da parede, foram retirados sete corpos de prova de impacto na direção transversal. Esses corpos de prova foram preparados no centro de usinagem do laboratório mecânico da VSB. As geometrias e dimensões dos corpos de prova são conforme Figura 4-6.



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

Figura 4-6: Representação esquemática das dimensões dos corpos de prova para ensaio de impacto Charpy.

Dos 7 corpos de prova confeccionados, três foram tratados mergulhando-os em um banho de desoxidante composto por 13% de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 70% de fosfato, 3% de estearato ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^-\text{Na}^+$), um foi tratado mergulhando-o em banho de desoxidante composto por 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 SiO_2 e três foram tratados sem banho de desoxidante. A Figura 4-7 mostra o esquema do tratamento que os corpos de prova de impacto foram submetidos.

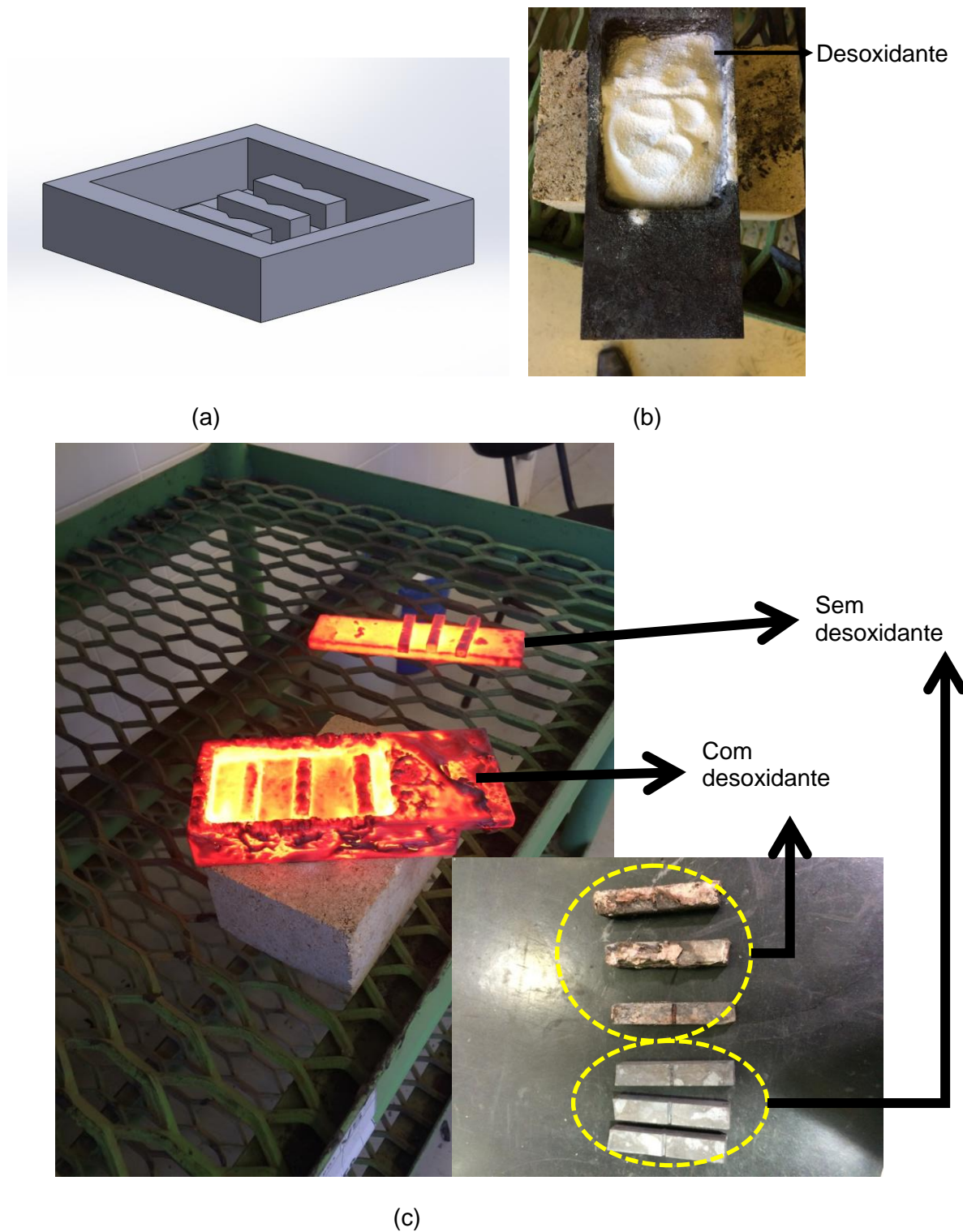


Figura 4-7: Esquema de tratamento térmico dos corpos de prova do tipo impacto: (a) desenho da cuba com os corpos de prova e sem adição de desoxidante, (b) foto dos corpos de prova mergulhados no desoxidante, (c) foto dos corpos de prova com e sem adição de desoxidante após tratamento térmico.

O ensaio de impacto foi realizado em uma máquina Instron, modelo SI-1D3, com capacidade de 406,7J a 25°C de acordo com a Norma ASTM A370-09.

4.5.2 Corpos de prova em forma de cuba

A partir do segmento de tubo, no meio da parede, foram retirados 21 corpos de prova na forma de cuba na direção longitudinal. Esses corpos de prova foram preparados no centro de usinagem do laboratório mecânico da VSB.

Dentro de cada corpo de prova foi colocada certa quantidade de desoxidante e o mesmo foi submetido a tratamento térmico. A Figura 4-8 mostra a foto da cuba utilizada no tratamento térmico.

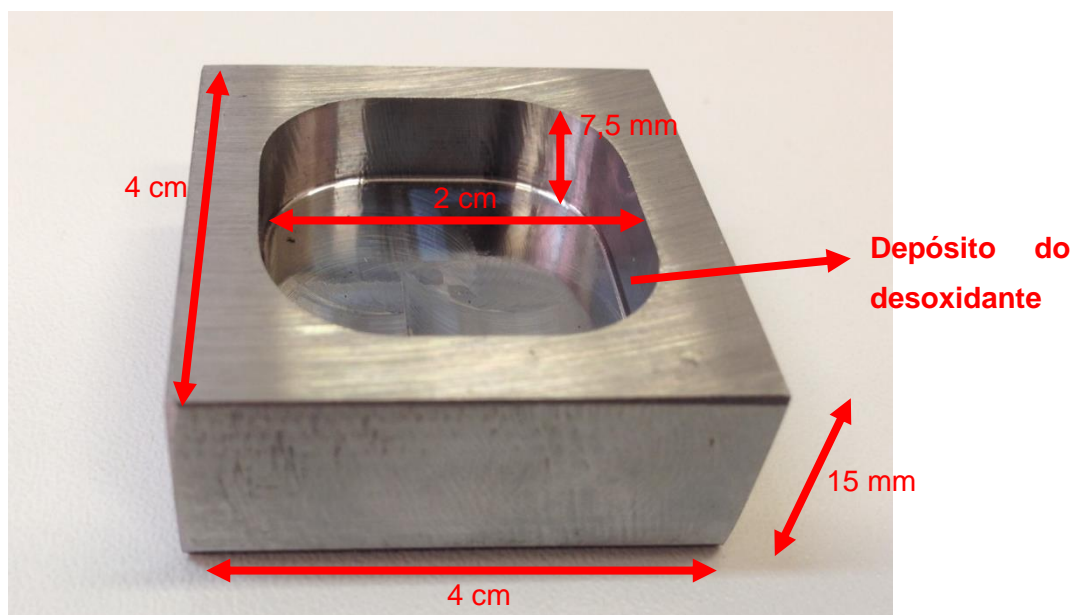


Figura 4-8: Foto da cuba utilizada para simulação de tratamento térmico usando o aço em estudo.

Para analisar o efeito das variáveis de processo na fragilização pelo fósforo, após o tratamento térmico, as cubas foram cortadas conforme Figura 4-9.

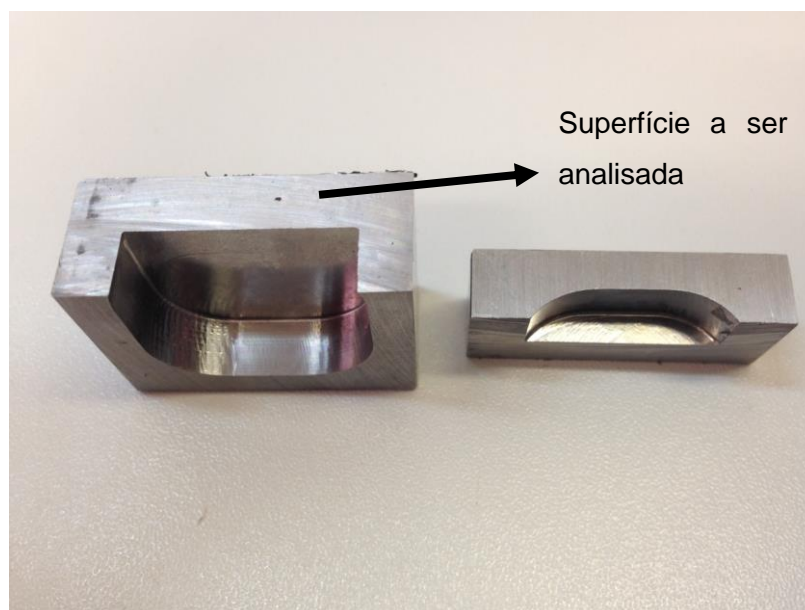


Figura 4-9: Esquema do corte das cubas após tratamento térmico para análises metalográficas.

4.5.3 Ciclo térmico durante tratamento térmico

Para os corpos de prova do tipo impacto, o ciclo térmico foi conforme Figura 4-10.

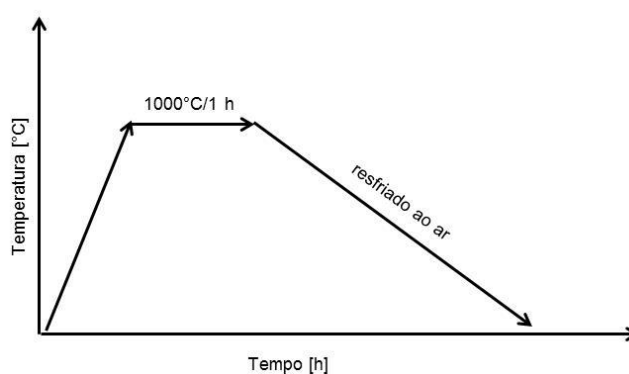


Figura 4-10: Gráfico esquemático para o tratamento térmico dos corpos de prova do tipo impacto.

Para os corpos de prova tipo cuba, o tratamento térmico foi conforme Tabela 4-3 e em triplicata para cada condição.

Tabela 4-3: Condições de tratamento térmico dos corpos de prova do tipo cuba.

Parâmetros em análise	Sequência	Parâmetros	
Tempo (min)	1.1	V (g/m ²)	165
		T (°C)	1050
		t (min)	1
	1.2	V (g/m ²)	165
		T (°C)	1050
		t (min)	10
	1.3	V (g/m ²)	165
		T (°C)	1050
		t (min)	20
Temperatura (°C)	2.1	V (g/m ²)	165
		T (°C)	950
		t (min)	10
	2.2	V (g/m ²)	165
		T (°C)	1150
Quantidade (g)	3.1	V (g/m ²)	120
		T (°C)	1050
		t (min)	10
	3.2	V (g/m ²)	70
		T (°C)	1050
		t (min)	10

4.6 Microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

As amostras para caracterização microestrutural do processo de corrosão por sal fundido, formação do eutético e dissolução do fósforo foram confeccionadas obedecendo às especificações de normas aplicáveis para preparação metalográfica dos aços.

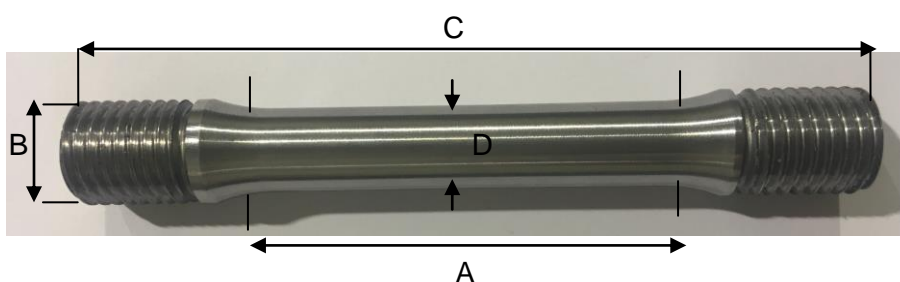
As amostras, corpos de prova para simulações térmicas e corpos de prova de impacto receberam a preparação de superfície. Primeiramente, os corpos de prova foram lixados, na lixadeira da marca "Alleed High Tec", as amostras foram

lixadas com lixas de 180 a 1500 “mesh”. Após essa etapa, os corpos de prova foram polidos, na politriz da marca “Entex” com pasta de diamante de 1 μ m. Para revelar os constituintes e fases, as amostras foram atacadas por solução de Nital 3% (3% ácido nítrico).

A caracterização do processo de corrosão por sal fundido, formação do eutético e dissolução do fósforo foi realizada por microscopia óptica em um equipamento da marca Leica e por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um equipamento da marca “FEI” e modelo “Inspect S50” do laboratório mecânico da empresa VSB. Foram adquiridas imagens no microscópio óptico com aumento de 50 e 100x. No microscópio eletrônico de varredura, foram adquiridas imagens com aumento de 45, 48, 50, 100, 200, 400, 500, 700, 800, 1500, 1600, 3000 e 6000x. Por microscopia eletrônica de varredura (MEV), empregou-se técnica de EDS (Espectroscopia de raios X por dispersão em energia).

4.7 Avaliação do efeito do fósforo na curva tensão x deformação (ensaio de tração)

A partir de um segmento de tubo, no meio da parede, foram retirados seis corpos de prova de trações na direção longitudinal. Em seguida, os corpos de prova, de tração foram tratados termicamente. Esses corpos de prova foram preparados no centro de usinagem do laboratório mecânico da VSB. As geometrias e dimensões dos corpos de prova são conforme Figura 4-11.



Dimensões (mm)			
A	B	C	D
59,2 \pm 1,00	10,00 \pm 0,1	100,00 \pm 1	6,00 \pm 0,1

Figura 4-11: Foto do corpo de prova para tração e suas dimensões.

Dos seis corpos de prova confeccionados, três foram tratados à 1150°C por 30 minutos e foram mergulhados em um banho de desoxidante composto por 13% de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 70% de fosfato, 3% de estearato ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^-\text{Na}^+$), conforme Figura 4-12 e três não foram tratados com banho de desoxidante.

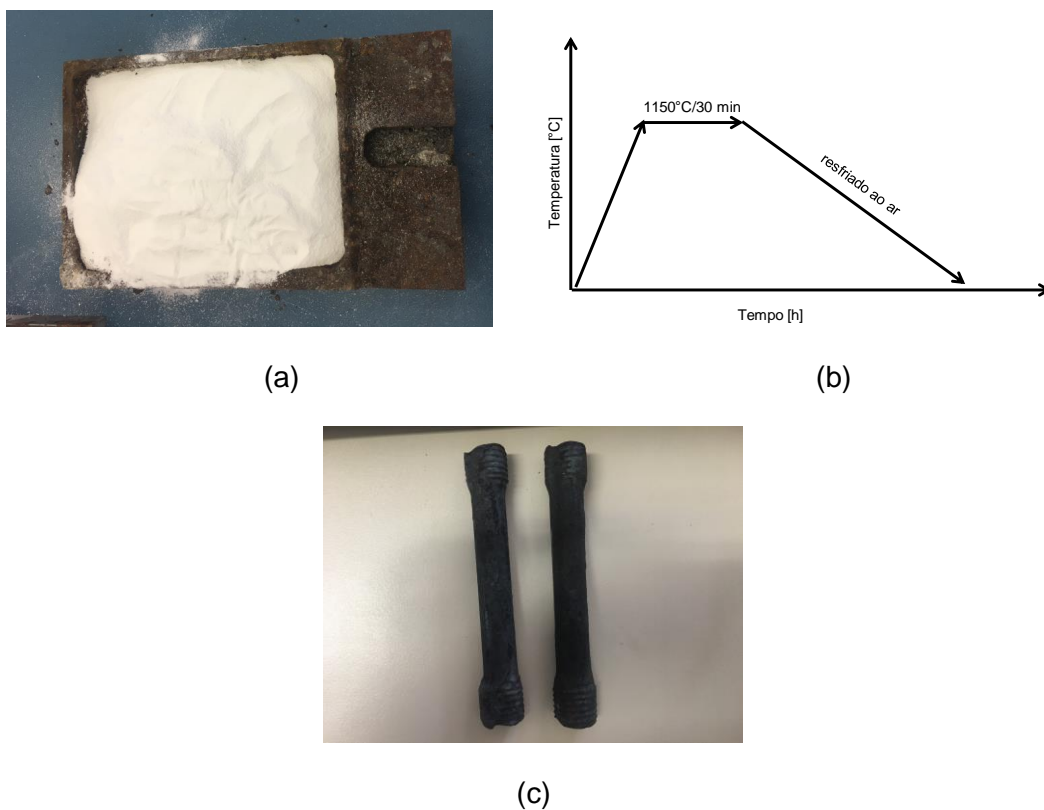


Figura 4-12: Esquema dos corpos de prova de tração que foram mergulhados no desoxidante: (a) corpo de prova mergulhados no desoxidante e antes do tratamento térmico, (b) figura esquemática do tratamento dos corpos de prova com desoxidante, (c) foto do corpo de prova de tração após tratamento térmico.

Em seguida, dos seis corpos de prova de tração (três foram mergulhados em um banho de desoxidante e três não receberam o banho de desoxidante) foram submetidos a um tratamento de têmpera e revenimento conforme Figura 4-13.

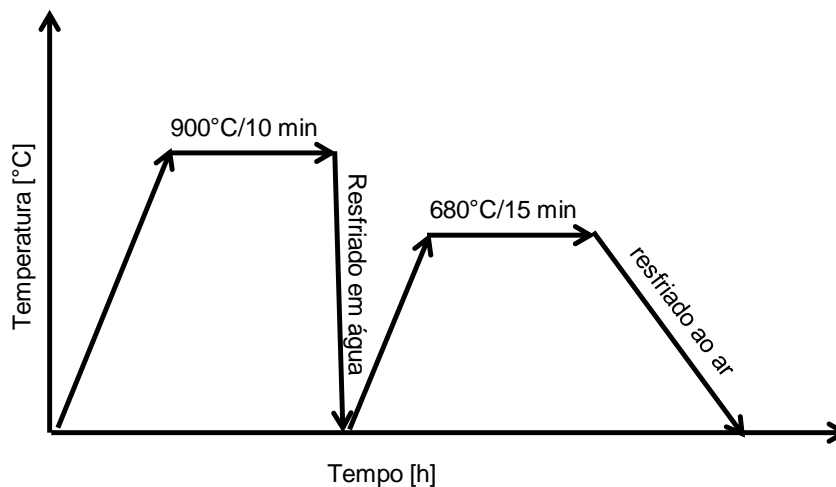


Figura 4-13: Figura esquemática do tratamento térmico de têmpera e revenimento dos corpos de prova do tipo tração.

Após têmpera e revenimento, os corpos de prova de tração que foram mergulhados no desoxidante foram lixados manualmente usando lixa de 180 “mesh”. Em seguir, seis corpos de prova (três foram mergulhados em um banho de desoxidante e três não receberam o banho de desoxidante) foram ensaiados no laboratório mecânico da VSB em uma máquina da marca EMIC DL-100000, conforme norma ASTM E8 (Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials).

4.8 Avaliação do efeito do fósforo na corrosão em meio contendo H₂S (Hydrogen Induced Cracking Test-HIC)

À partir de um segmento de tubo, no meio da parede, foram retirados três corpos de prova de HIC. Em seguida, os corpos de HIC foram tratados termicamente. Esses corpos de prova foram preparados no centro de usinagem do laboratório mecânico da VSB e os testes de corrosão foram realizados no laboratório de corrosão da VSB. As geometrias e dimensões dos corpos de prova são conforme Figura 4-14.

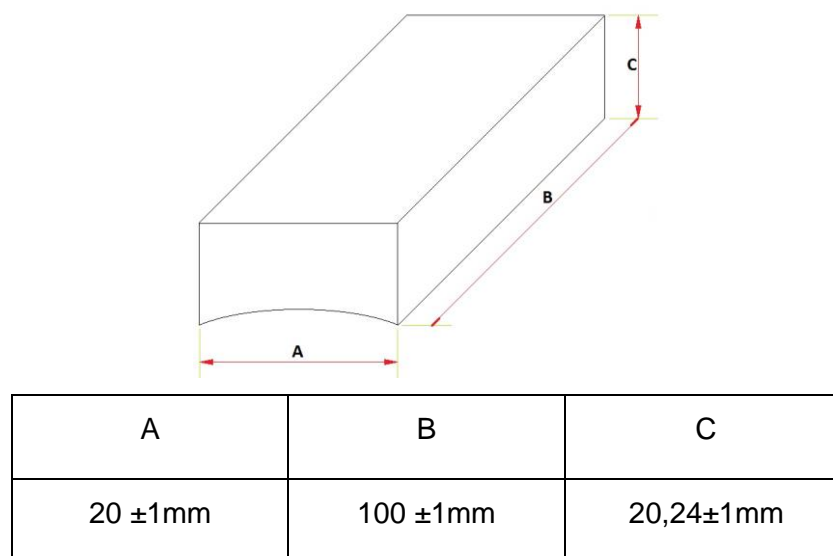
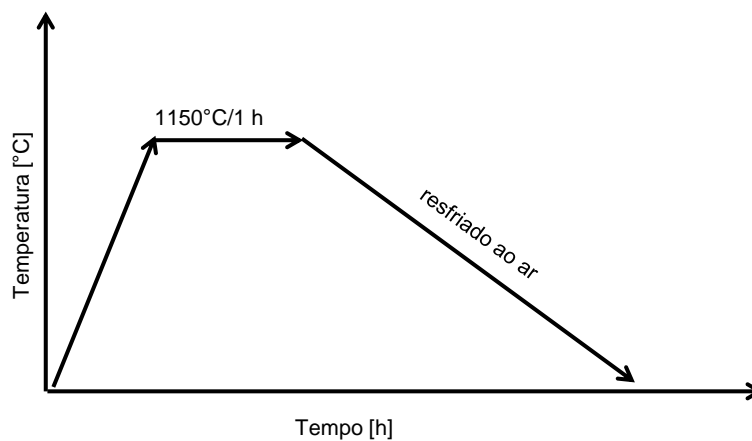


Figura 4-14: Representação esquemática das dimensões dos corpos de prova de HIC.

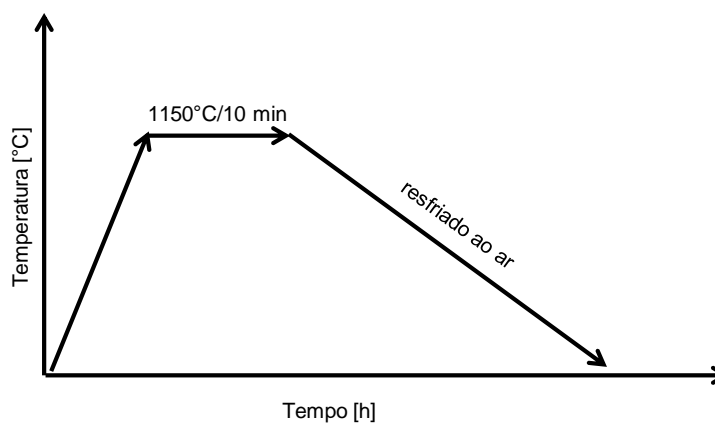
Dos três corpos de prova confeccionados, dois foram tratados a 1150°C, mergulhando-os em um banho de desoxidante composto por 13% de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 70% de fosfato, 3% de estearato ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^-\text{Na}^+$) e um não foi tratado com banho de desoxidante. O que diferenciou os corpos de prova que foram mergulhados no desoxidante foi o tempo de exposição junto ao mesmo. Um dos corpos de prova ficou em contato durante uma hora e o outro ficou em contato por 10 minutos com o desoxidante (Figura 4-15).



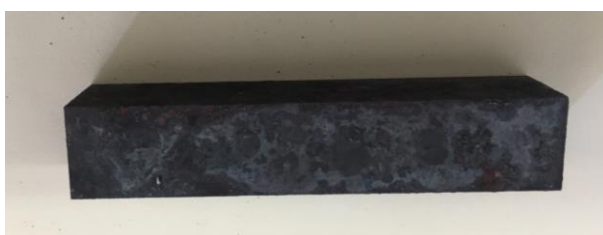
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4-15: Esquema dos corpos de prova de HIC que foram mergulhados no desoxidante: (a) corpo de prova de HIC mergulhado no desoxidante e antes do tratamento térmico, (b) figura esquemática do tratamento térmico do corpo de prova HIC de número 1 e que foi mergulhado no desoxidante por uma hora, (c) figura esquemática do tratamento térmico do corpo de prova HIC de número 2 e que foi mergulhado no desoxidante por dez minutos, (d) corpo de prova após tratamento térmico.

Em seguida, dos três corpos de prova de HIC: dois que foram mergulhados em um banho de desoxidante por tempo diferente e um corpo não recebeu banho de desoxidante, foram submetidos a um tratamento de têmpera e revenimento conforme Figura 4-16.

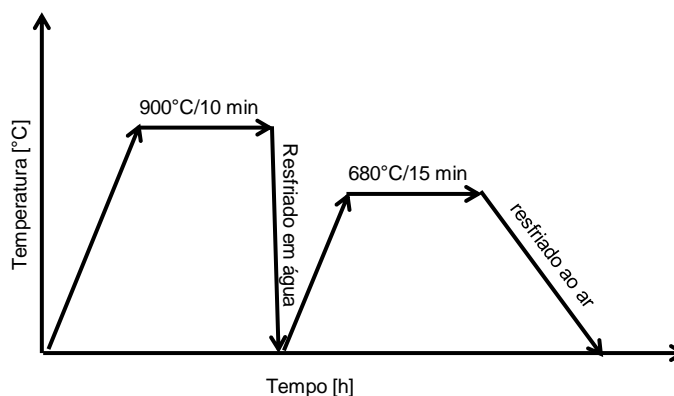


Figura 4-16: Figura esquemática do tratamento térmico de têmpera e revenimento dos corpos de prova do tipo HIC.

Os três corpos de prova foram submetidos ao ensaio HIC, conforme norma TM0284 (Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen Induced-Cracking), solução A (5% cloreto de sódio (NaCl) e 0,5% ácido acético (CH_3COOH)), saturada com H_2S e com valores de pH entre 2,7 e 4,0. O teste ocorreu com a imersão dos corpos de prova na solução A, desaerada e saturada com H_2S , durante 96 horas e à temperatura de $25 \pm 3^\circ\text{C}$. A concentração de H_2S foi, no mínimo, 2300ppm e o pH da solução ao final do teste não excedeu 4. A Figura 4-17 mostra o esquema do ensaio de HIC onde os corpos de prova foram separados por suporte de vidro e inseridos em uma cuba com solução A e saturada com H_2S durante o teste.

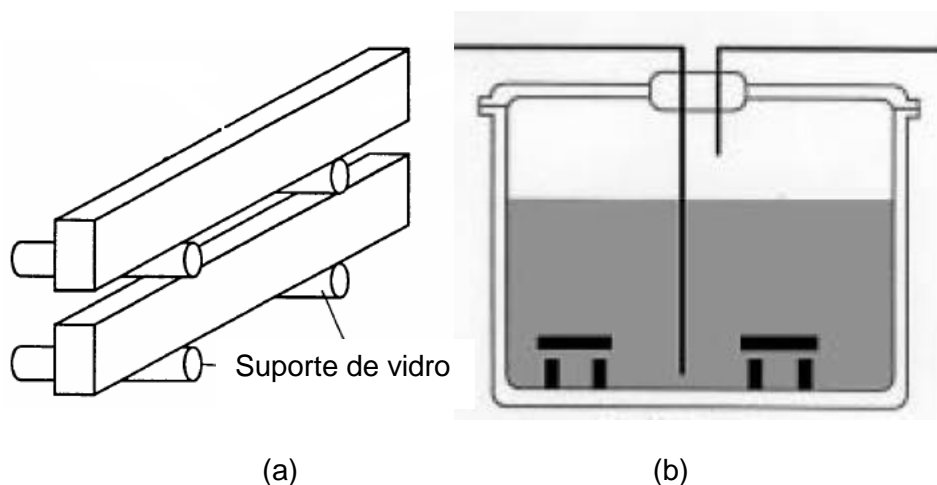


Figura 4-17: Esquema da disposição dos corpos de prova no teste HIC: (a) corpos de prova de HIC separados por suporte de vidro, (b) corpos de prova na cuba de teste com solução A e saturados com H_2S .

Finalizado o ensaio as amostras foram seccionadas transversalmente e examinadas metalograficamente para o cálculo dos parâmetros CSR (Crack Sensivity Ratio), CLR (Crack Length Ratio) e CTR (Crack Thickness Ratio) conforme Figura 4-18. As faces A, B e C de cada corpo de prova foram analisadas.

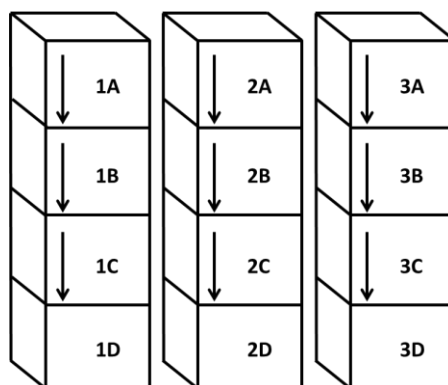


Figura 4-18: Faces a serem analisadas do corpo de prova de HIC no microscópio ótico.

As trincas foram medidas em relação ao seu comprimento (a) e espessura (b), conforme ilustrado Figura 4-19. Na medida de comprimento (a) e espessura (b),

toda trinca separada por menos de 0,5mm de outra, foi considerada uma única trinca.

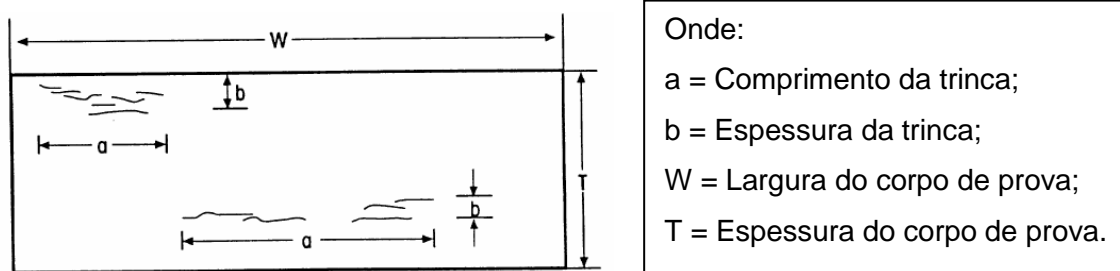


Figura 4-19: Padrão de medição das trincas.

As trincas localizadas inteiramente dentro de 1,0mm de distância das superfícies interna e externa do corpo de prova não foram consideradas. Na Figura 4-20, abaixo, apenas "a" e "d" são contabilizadas.

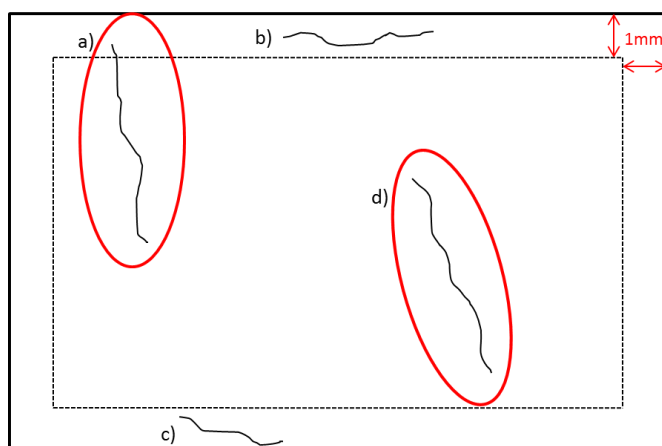


Figura 4-20: Exemplo de fissuras no corpo de prova.

Os valores de Relação de Sensibilidade ao Fissuramento (CSR), Relação do Comprimento das Fissuras (CLR) e Relação da Espessura das Fissuras (CTR) foram calculados conforme Equação 4-1, Equação 4-2 e Equação 4-3.

$$CSR = \frac{\sum(a.b)}{W.T} . 100 \quad (\text{Equação 4-1})$$

$$CLR = \frac{\sum a}{W} . 10 \quad (\text{Equação 4-2})$$

$$CTR = \frac{\sum b}{T} x 10 \quad (\text{Equação 4-3})$$

4.9 Simulação termodinâmica no programa computacional Thermo-calc

Com objetivo de avaliar a atividade do fósforo, foi realizada simulação no programa computacional Thermo-calc na temperatura de 1000°C, para o aço estudado (Tabela 4-1) de um sistema constituído de fosfato e oxigênio. A atividade do oxigênio foi variada, mas a atividade do oxigênio junto a superfície do aço permaneceu baixa, pois existia ferro metálico.

Com o objetivo de avaliar o efeito do teor de fósforo no desoxidante, também no programa computacional Thermo-calc, foi realizada simulação em uma liga padrão de aço conforme Tabela 4-1-a, variando o teor de fósforo.

4.10 Simulação da cinética da camada de fósforo no Matlab

A descrição matemática dos problemas de difusão foi possível ser descrita através da segunda lei de Fick, por uma equação diferencial em que a concentração depende da variável tempo e posição ($c(x,t)$). No livro de Trindade V. (4) foi demonstrado que usando o método de diferenças finitas, método explícito ou de Schmitt, pode-se aproximar a solução exata, $c(x,t)$, por uma solução numérica $c(x_i,t_j)$. Esse método foi utilizado no programa Matlab para calcular o coeficiente de difusão efetivo do fósforo nas condições do corpo de prova mergulhado por 1 hora no banho de desoxidante sem SiO_2 e na temperatura de 1000°C (Figura 5-13). Esse programa também foi utilizado para calcular o coeficiente de difusão efetivo do fósforo nas condições do corpo de prova mergulhado ao banho de desoxidante sem SiO_2 à temperatura de 1150°C e no tempo de 10 minutos e tempo de 1 hora.

5 – RESULTADOS e DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos na caracterização por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva, ensaios destrutivos de tração e impacto, técnica de ensaios não destrutivos usando ultrassom e partículas magnéticas. Seguindo a metodologia proposta, busca-se discutir resultados relacionando a formação de defeitos internos causados na fragilização causada pelo fósforo durante a laminação a quente de aço C-Mn.

5.1 Formação de defeitos internos em condições reais de laminação

A Figura 5-1 mostra gráficos da inspeção por ultrassom de aço C-Mn que foi laminado à temperatura de 1280°C e 165g/m² de injeção de desoxidante. A Figura 5-1-a mostra, um exemplo, de aço C-Mn sem ruídos característicos de defeito interno e a Figura 5-1-b mostra um aço C-Mn com ruídos causados por defeitos internos.

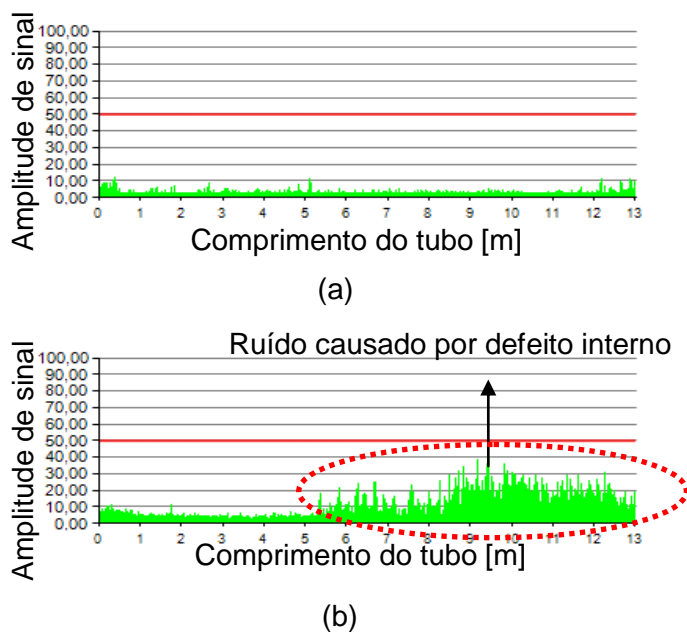


Figura 5-1: Gráficos de ultrassom de aço C-Mn laminado com diâmetro de 273,1mm e espessura de parede de 15,11mm: (a) sem ruído característico de defeito interno, (b) com ruído causado por defeito interno.

Essas regiões com ruídos característicos apresentam indicações peculiares no ensaio não destrutivo de partícula magnética. A Figura 5-2-a mostra o resultado do ensaio de partícula magnética em uma amostra correspondente a Figura 5-1-a (região sem ruídos característicos de defeito interno). A Figura 5-2-b mostra o resultado do ensaio de partícula magnética em uma amostra correspondente a Figura 5-1-b (região com ruídos característicos de defeito interno). Pode-se observar a indicação de defeitos superficiais na Figura 5-2-b. Esses defeitos superficiais são micro trincas na superfície da amostra.



(a)



(b)

Figura 5-2: Ensaio de partícula magnética: (a) região da amostra de aço C-Mn sem indicação de defeitos superficiais, (b) região da amostra de aço C-Mn com indicação de defeitos superficiais.

A Figura 5-3 mostra a caracterização da região hachurada da Figura 5-2-b por microscopia óptica da secção transversal de uma região polida, que foi atacada com solução de nital. Esta região está fragilizada pelo fósforo. Observa-se que o aço é severamente degradado com profundidade de até 0,771mm.

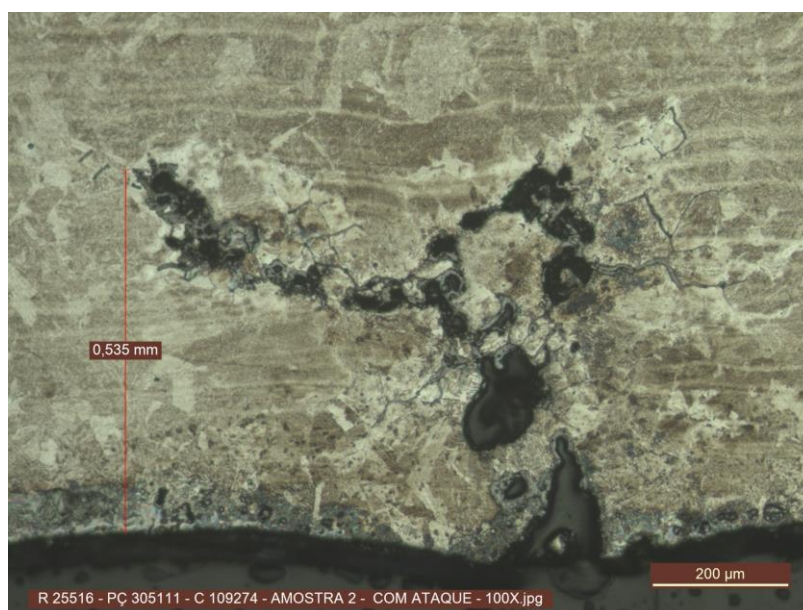
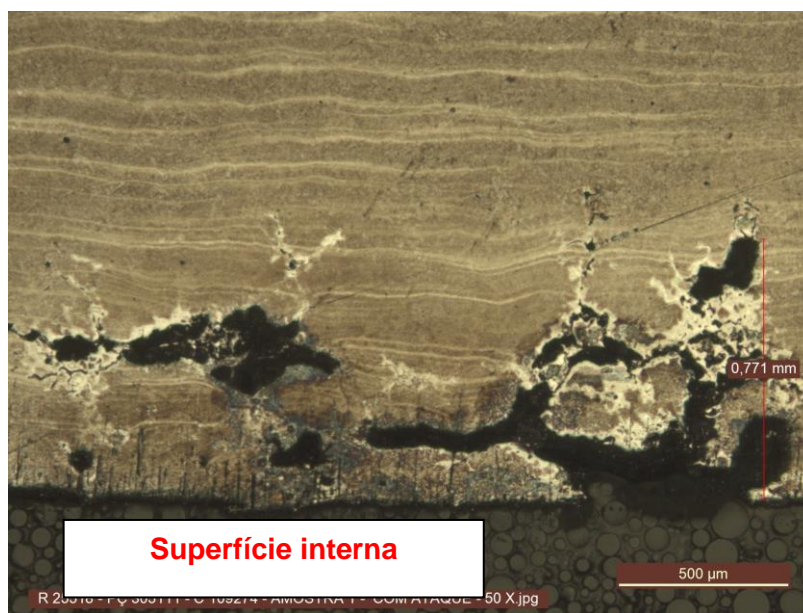
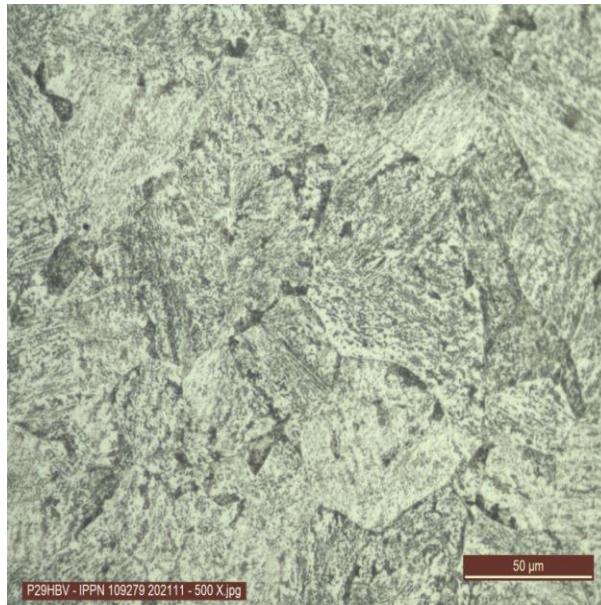
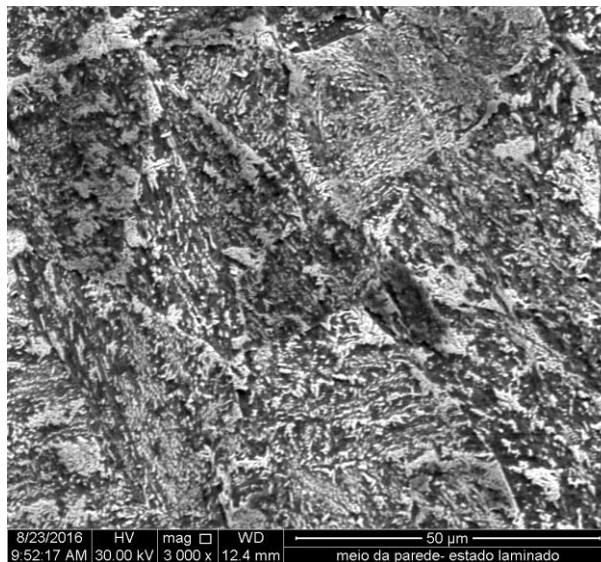


Figura 5-3: Caracterização da secção transversal de amostras de aço C-Mn por microscopia óptica: (a) aumento original de 50x, (b) aumento original de 100x.

A microestrutura característica do material no estado laminado é bainítica (veja Figura 5-4).



(a)

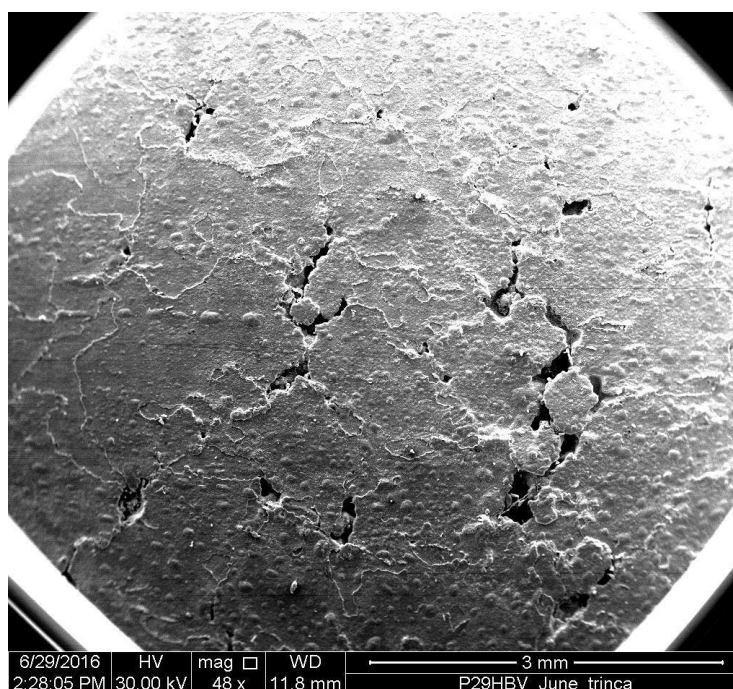


(b)

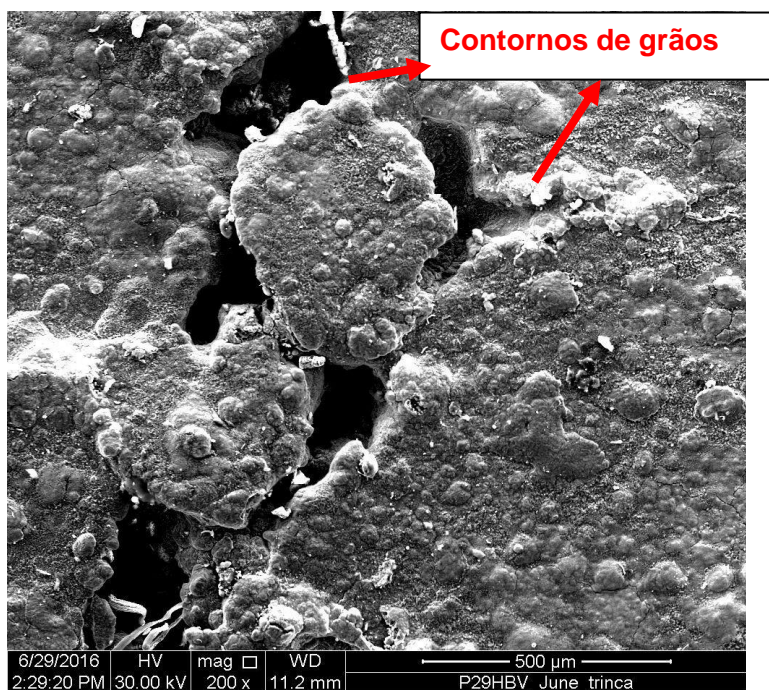
Figura 5-4: Microestrutura do material no estado laminado: (a) foto da microestrutura bainítica usando microscópio óptico, (b) foto da microestrutura bainítica usando MEV.

A superfície interna da amostra de aço C-Mn foi caracterizada utilizando MEV em duas condições superficiais diferentes: (i) com a camada óxida e (ii) após remoção da camada óxida utilizando HCl concentrado (37%), em temperatura ambiente, durante 10 min.

A Figura 5-5 mostra foto da superfície interna da amostra de aço C-Mn com a camada de óxido onde se pode observar vários defeitos. A Figura 5-6 mostra a mesma superfície após a retirada da camada de óxido com ácido clorídrico. Observa-se, em ambas figuras, mesmo com aumento reduzido, a formação de defeitos na superfície interna do tubo que parece seguir os contornos de grãos do aço (grão austenítico) - Figura 5-5-b.



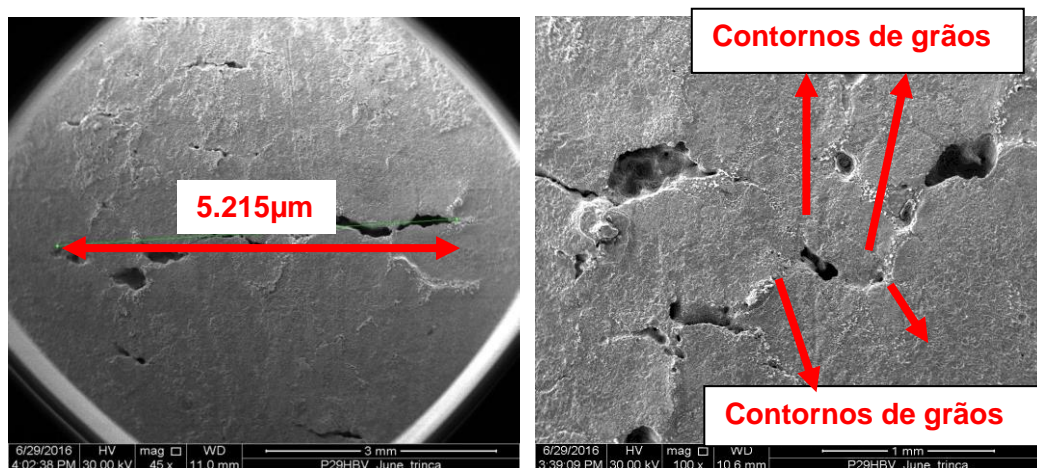
(a)



(b)

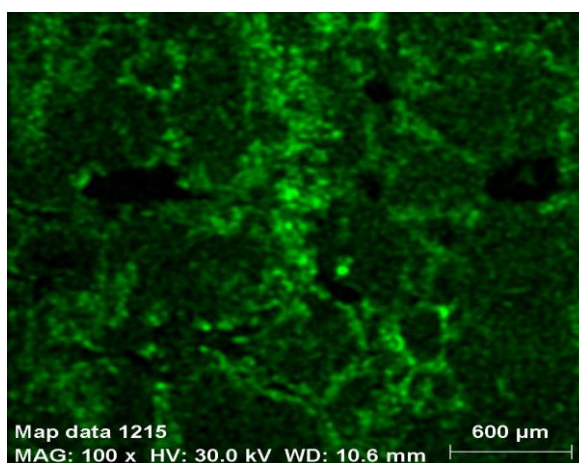
Figura 5-5: Superfície interna da amostra de aço C-Mn com camada de óxido: (a) aumento original de 48x, (b) aumento original de 100x.

A Figura 5-6-a mostra a extensão do defeito pode chegar a 5,2mm de comprimento. Os defeitos observados parecem seguir um padrão e provavelmente são mais severos nos contornos de grãos do aço (veja Figura 5-5-b e Figura 5-6-b). Observa-se a presença de fósforo na superfície fragilizada, em especial, ao longo dos contornos de grãos (veja detalhe na Figura 5-6-c). Esse elemento é proveniente do desoxidante utilizado durante o processo de laminação à quente.



(a)

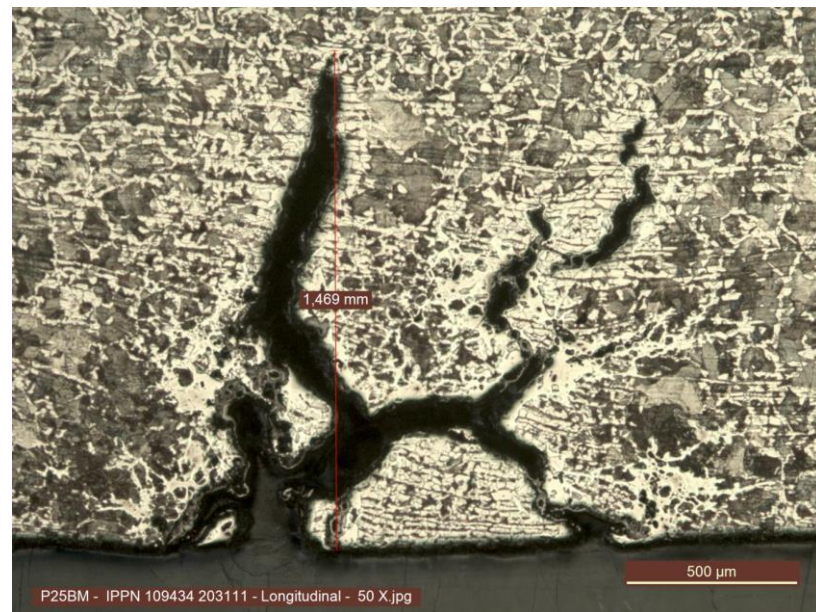
(b)



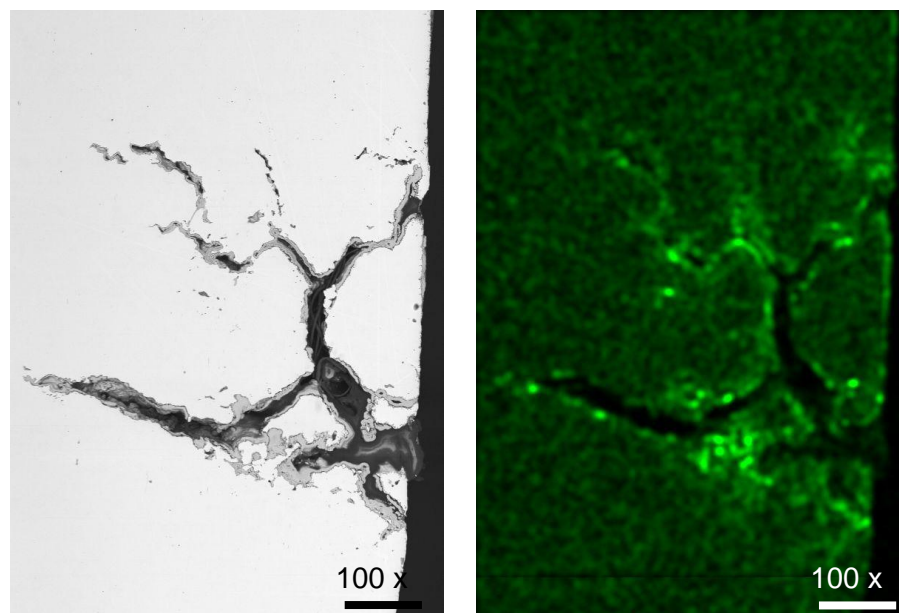
(c)

Figura 5-6: Superfície das amostras de aço C-Mn sem camada de óxido: (a) aumento original de 45x, (b) aumento original de 100x, (c) EDS mapping do fósforo.

O defeito característico foi analisado em uma amostra lixada e polida usando EDS, o fósforo é observado em maior concentração na região fragilizada (Figura 5-7).



(a)

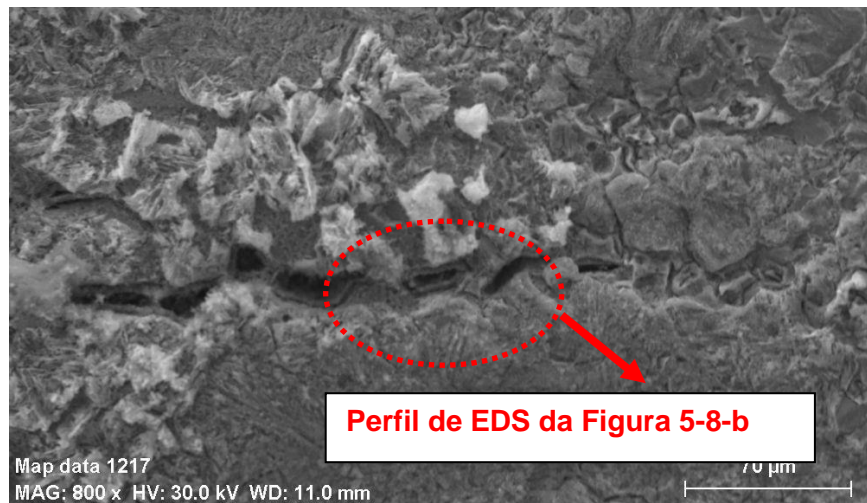


(b)

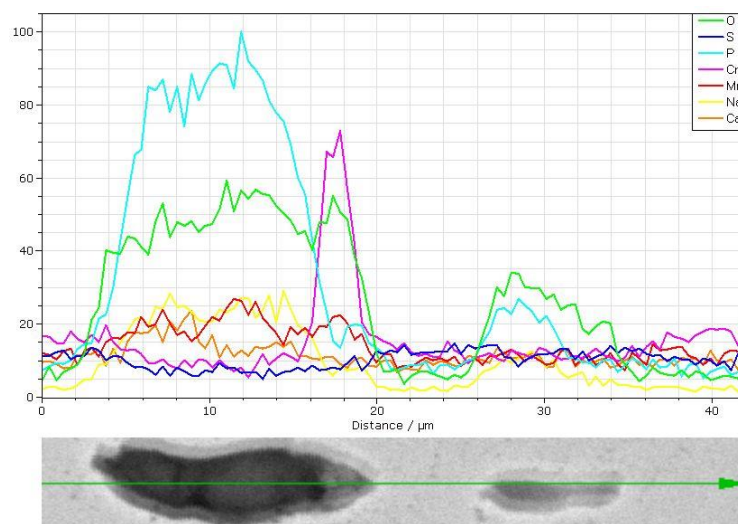
(c)

Figura 5-7: (a) Defeito na superfície interna da amostra de aço C-Mn analisado por microscopia óptica, (b) imagem do MEV do defeito na superfície interna, (c) EDS mapping do fósforo.

Defeitos sub-superficiais mostram a presença de elementos como fósforo, oxigênio e sódio (veja Figura 5-8).



(a)



(b)

Figura 5-8: (a) Defeitos sub-superficiais, (b) EDS line scan dos elementos em defeitos sub-superficiais.

A mesma região foi caracterizada usando MEV e EDS. A Figura 5-9 mostra o resultado dessa inspeção e observa-se a formação de uma camada de fósforo.

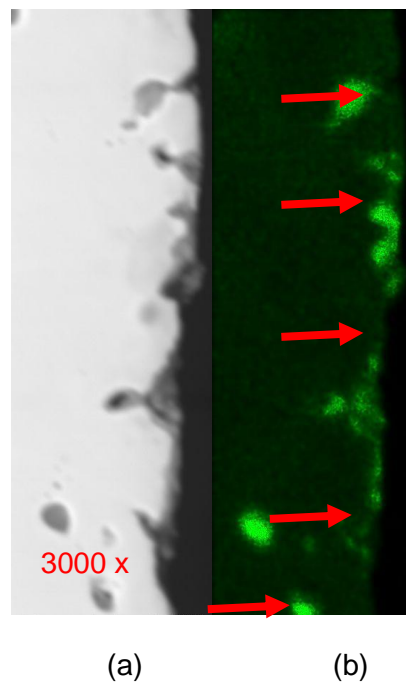
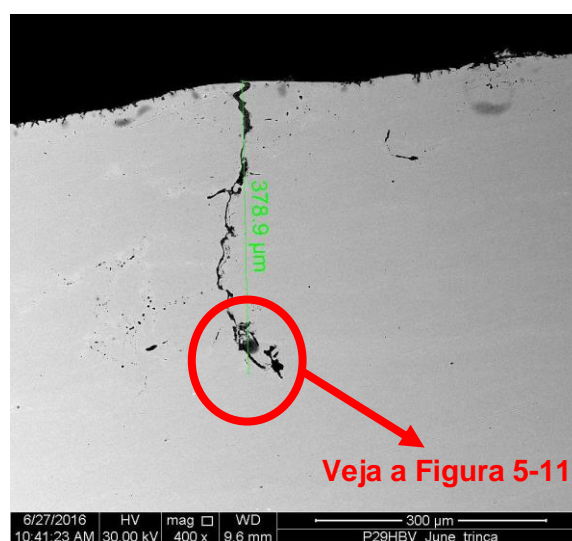
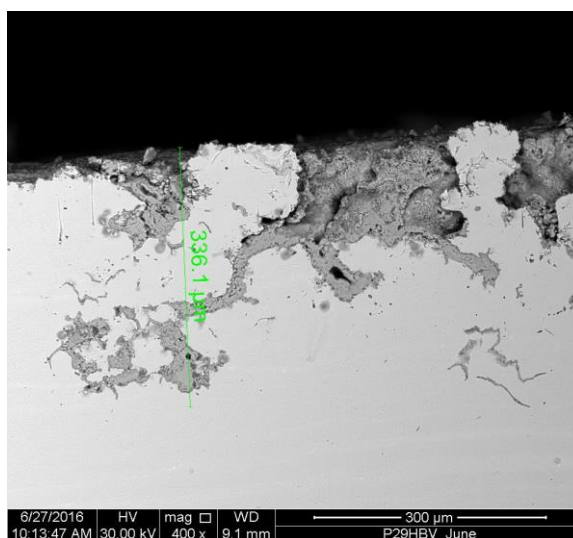


Figura 5-9: EDS da secção transversal da amostra de aço C-Mn: (a) imagem do MEV da superfície da amostra analisada, (b) EDS mapping do fósforo.

A Figura 5-10 mostra defeito em forma de trinca e regiões de corrosão generalizada na secção transversal polida da amostra de aço C-Mn. Observa-se defeitos em forma de trinca de até 378,9µm de comprimento (Figura 5-10-a).



(a)



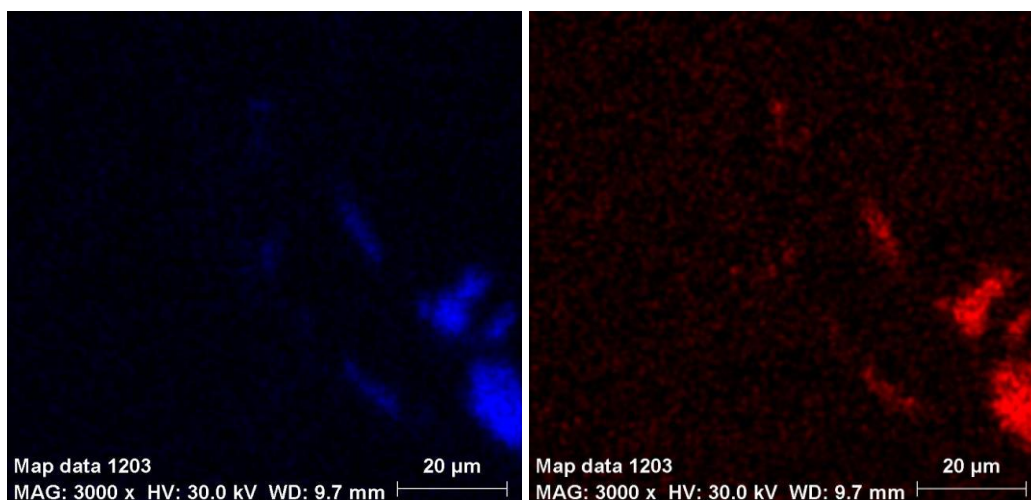
(b)

Figura 5-10: Foto da secção transversal do tubo: (a) defeito em forma de trinca, (b) região com morfologia de corrosão generalizada.

A Figura 5-11 mostra que o interior de regiões de corrosão generalizada possui alta concentração de fósforo e sódio, que caracteriza o processo de corrosão por sal fundido.

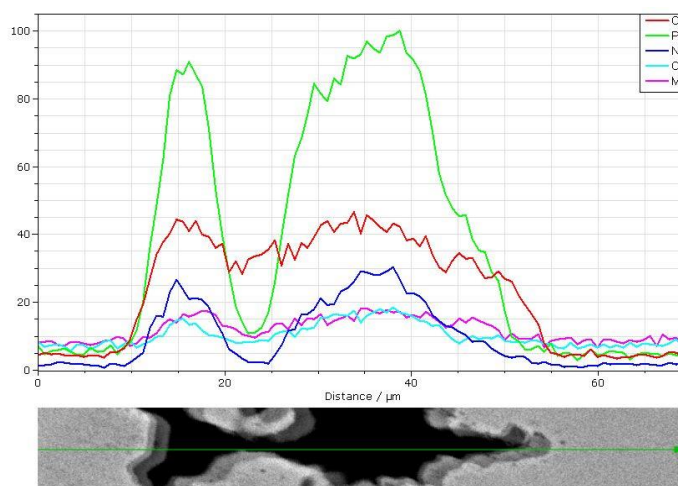


(a)



(b)

(c)



(d)

Figura 5-11: (a) Foto do MEV da região de corrosão na secção transversal, após polimento, (b) EDS mapping do fósforo, (c) EDS mapping do sódio, (d) EDS mapping da ponta da região de corrosão.

Observa-se na Figura 5-12 a fragilização do fósforo nos contornos de grãos.

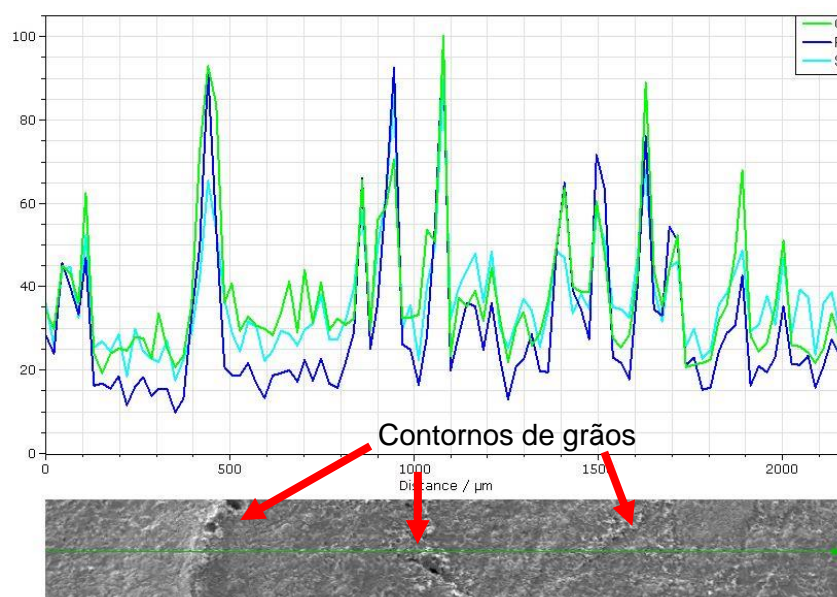


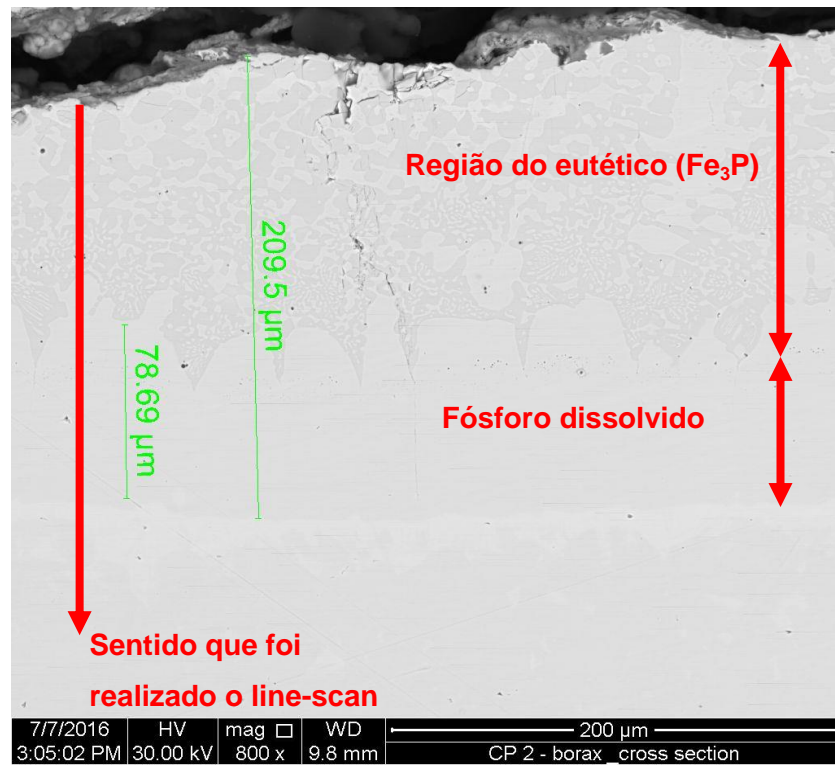
Figura 5-12: Fragilização pelo fósforo nos contornos de grãos.

5.2 Simulações em laboratório

5.2.1 Corpos de prova do tipo impacto Charpy

5.2.1.1. Corpos de prova do tipo impacto Charpy tratados com desoxidante sem adição de SiO_2

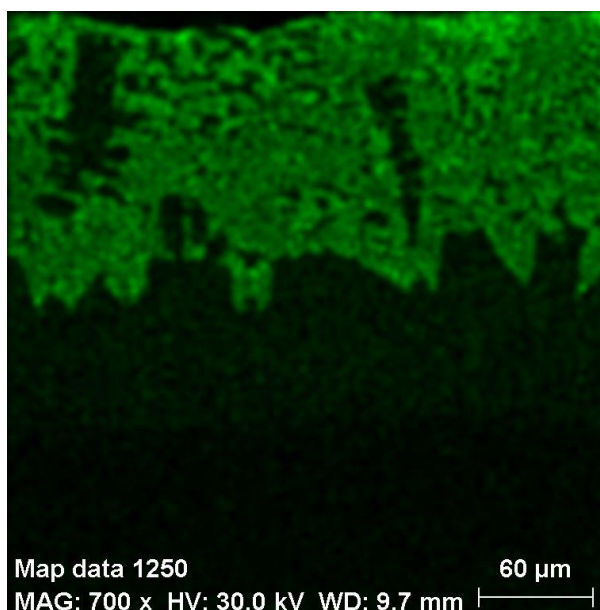
A Figura 5-13-a mostra a caracterização usando MEV na secção transversal do corpo de prova de impacto Charpy, em uma região distante da região de fratura, tratado a 1000°C , por uma hora e mergulhado em um banho de desoxidante composto de 13% de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 70% de fosfato, 3% de estearato ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^- \text{Na}^+$). Observa-se a formação de uma região eutética e uma região denominada de fósforo dissolvido. A região do eutético apresenta profundidade de 130,81 μm e a de fósforo dissolvido de 78,69 μm . Na Figura 5-13-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 5-13-c mostra o EDS- mapping de fósforo da região da Figura 5-13-a e observa-se maior concentração de fósforo nessa região.



(a)



(b)



(c)

Figura 5-13: 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 da Figura 5-14, observa-se, que a temperatura do eutético é 1050°C e a concentração de fósforo dissolvido em peso no eutético é de 10,5%. Este teste foi realizado a 1000°C, o eutético formado estará na fase sólida como Fe₃P e ferrita.

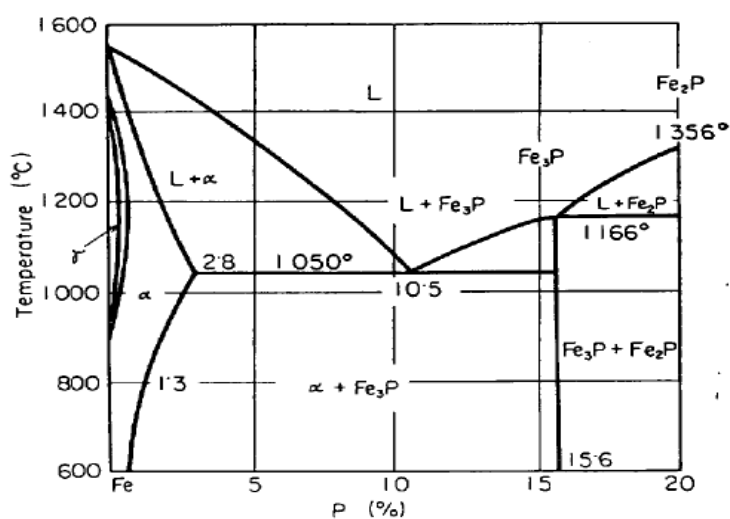


Figura 5-14: Diagrama Fe-P (Tamura, (5)).

A Figura 5-15 mostra uma região de corrosão intergranular severa na região do eutético.

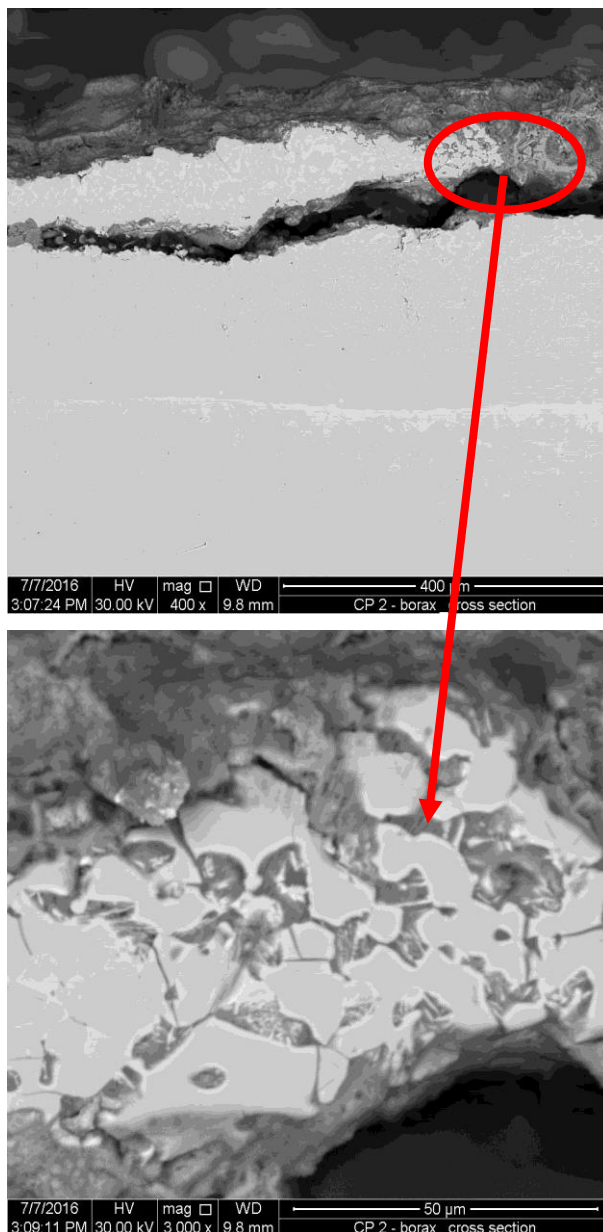


Figura 5-15: Região com corrosão intergranular em um corpo de prova de impacto charpy, tratado por 1 hora à temperatura de 1000°C e mergulhado no banho de desoxidante.

A Figura 5-16 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 à propagação de defeitos em forma de trinca.

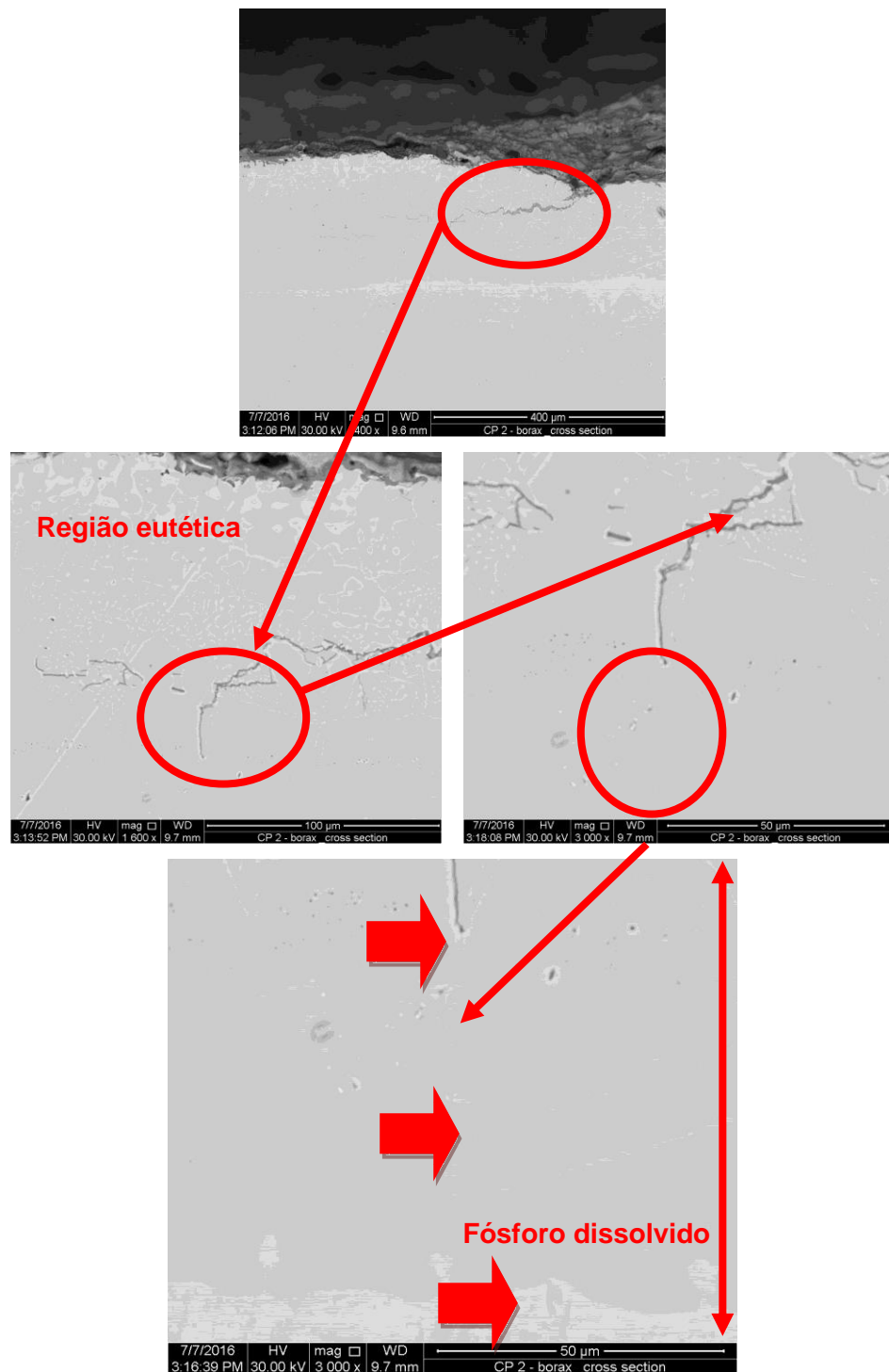
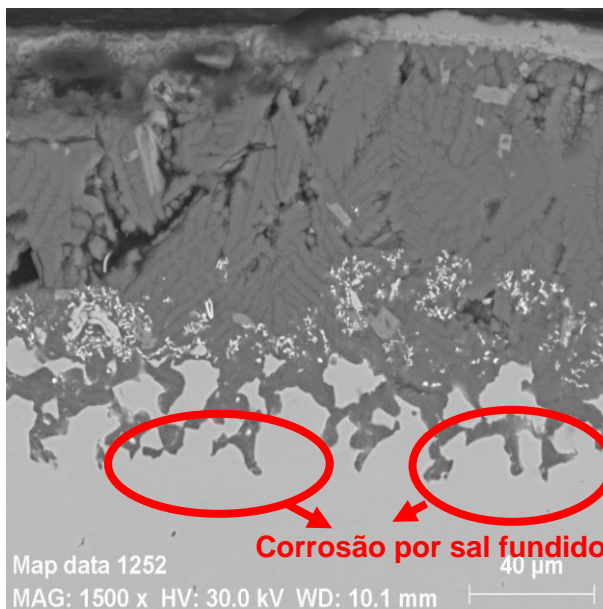


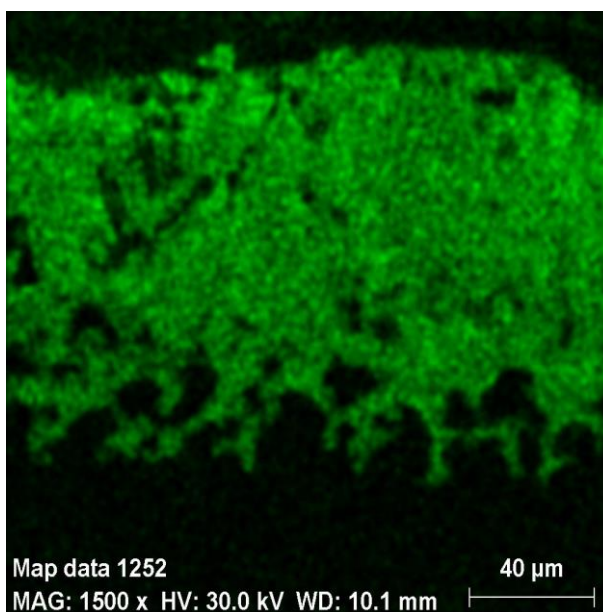
Figura 5-16: Propagação de defeitos em forma de trinca na região eutética e na região de fósforo dissolvido.

A Figura 5-17 mostra o processo de corrosão por sal fundido causado pelo fosfato. Essas regiões causam degradação do aço e acontecem em regiões com

maior concentração de fósforo (Figura 5-17-b), o que caracteriza o fósforo como fragilizante do material em estudo.



(a)



(b)

Figura 5-17: EDS da secção transversal do corpo de prova de impacto-charpy: (a) imagem do MEV da superfície da secção transversal polida, (b) EDS mapping do fósforo.

A Figura 5-18 mostra a severidade da fragilização pelo fósforo e a propagação de vários defeitos em forma de trinca na região eutética e na região de fósforo dissolvido.

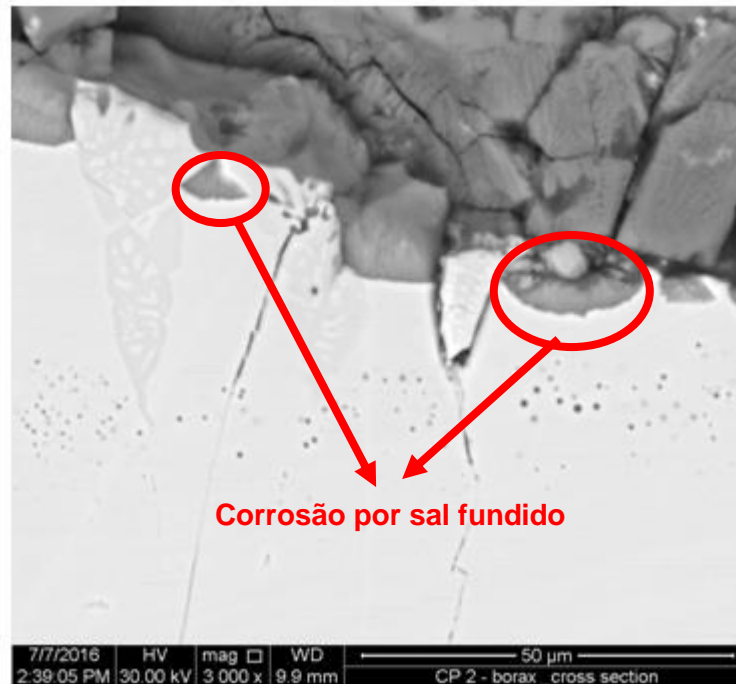


Figura 5-18: Processo de corrosão por sal fundido.

A Figura 5-19 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 fósforo dissolvido.

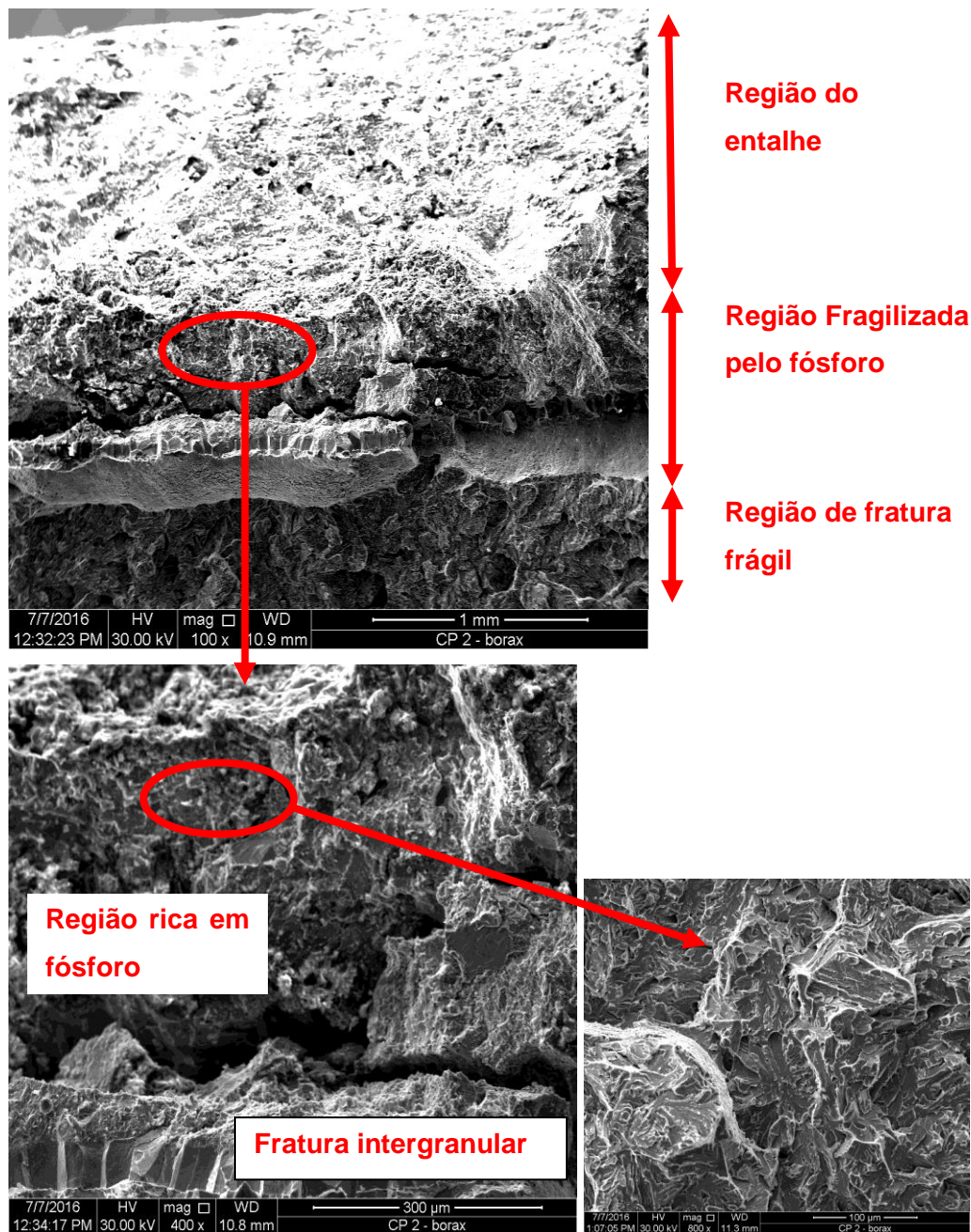
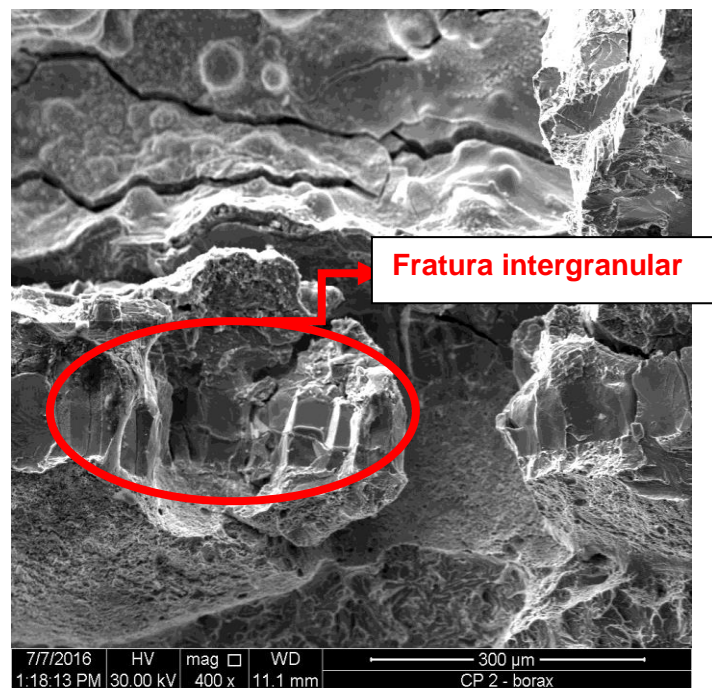
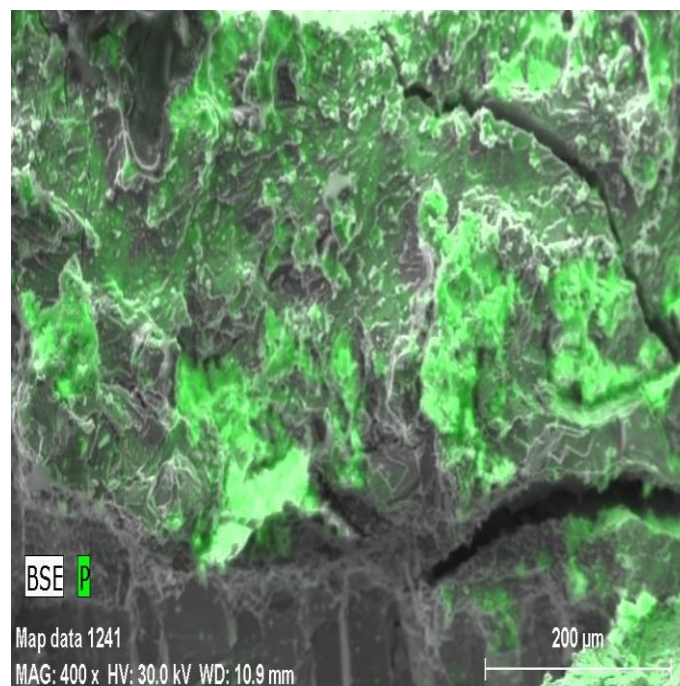


Figura 5-19: Região de fratura do corpo de prova-charpy tratado por 1 hora à temperatura de 1000°C e mergulhado no banho de desoxidante.

As Figura 5-20 e Figura 5-21 mostram foto da superfície de fratura do corpo de prova de impacto-charpy. Observa-se, alta concentração de fósforo na região de fratura intergranular e na região eutética, o que caracteriza o fósforo como fragilizante do material em estudo.

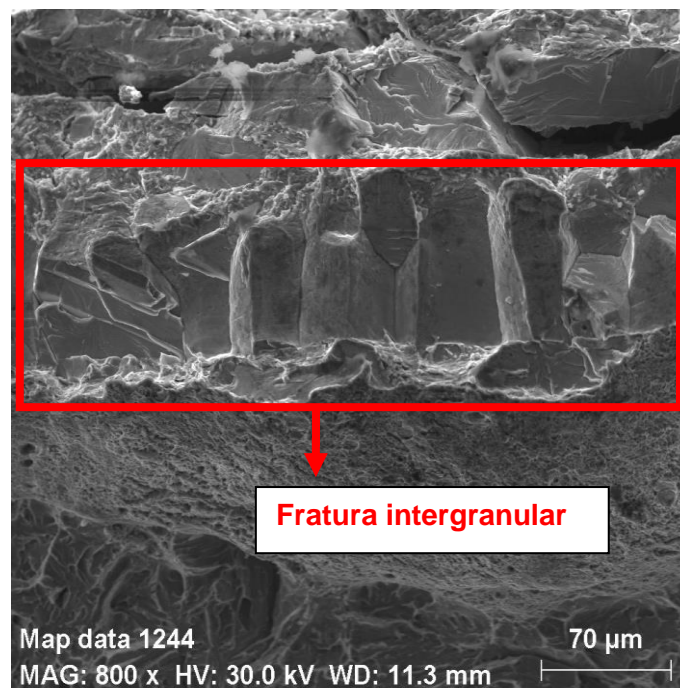


(a)

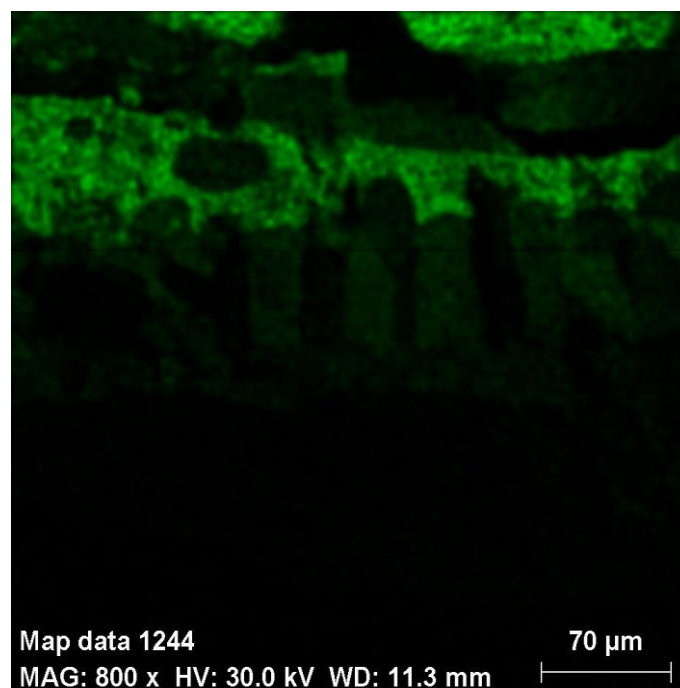


(b)

Figura 5-20: EDS da superfície de fratura do corpo de prova de impacto-charpy: (a) imagem do MEV da superfície de fratura na região rica em fósforo, (b) EDS mapping do fósforo.



(a)



(b)

Figura 5-21: EDS da superfície de fratura do corpo de prova de impacto-charpy: (a) imagem do MEV da superfície de fratura evidência fratura intergranular, (b) EDS mapping do fósforo.

5.2.1.2. Corpos de prova do tipo impacto charpy tratados com desoxidante com adição de SiO_2

A Figura 5-22 mostra a caracterização usando MEV da secção transversal do corpo de prova de impacto charpy, em uma região distante da fratura, tratado a 1000°C , por uma hora e mergulhado em um banho de desoxidante com adição de 3% de SiO_2 . Observa-se, a formação de defeito em forma de trinca na região fragilizada.

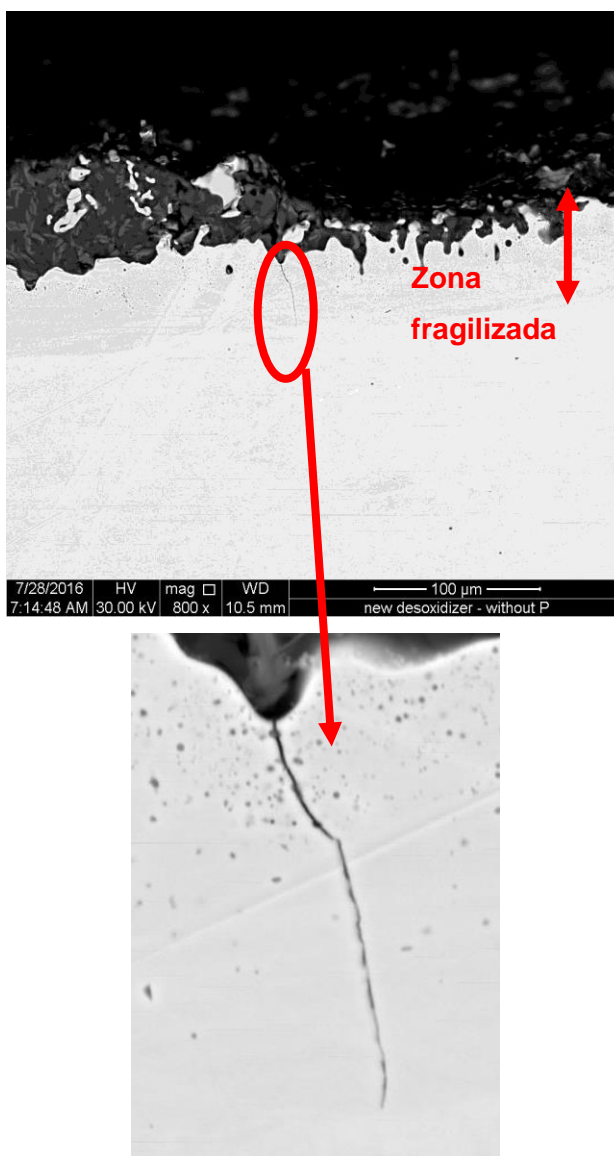


Figura 5-22: Defeito em forma de trinca na região frágil de um corpo de prova que foi mergulhado em banho desoxidante com adição de 3% de SiO_2 por 1 hora e à temperatura de 1000°C .

A Figura 5-23 mostra formação da região eutética. Comparando essa zona com a da Figura 5-13 (corpo de prova mergulhado em um banho desoxidante (3% de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 70% de fosfato, 3% de estearato ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^-\text{Na}^+$) por 1 hora e à 1000°C), observa-se que, o tamanho da zona eutética e de fósforo dissolvido é menor quando se utiliza o desoxidante com adição de SiO_2 .

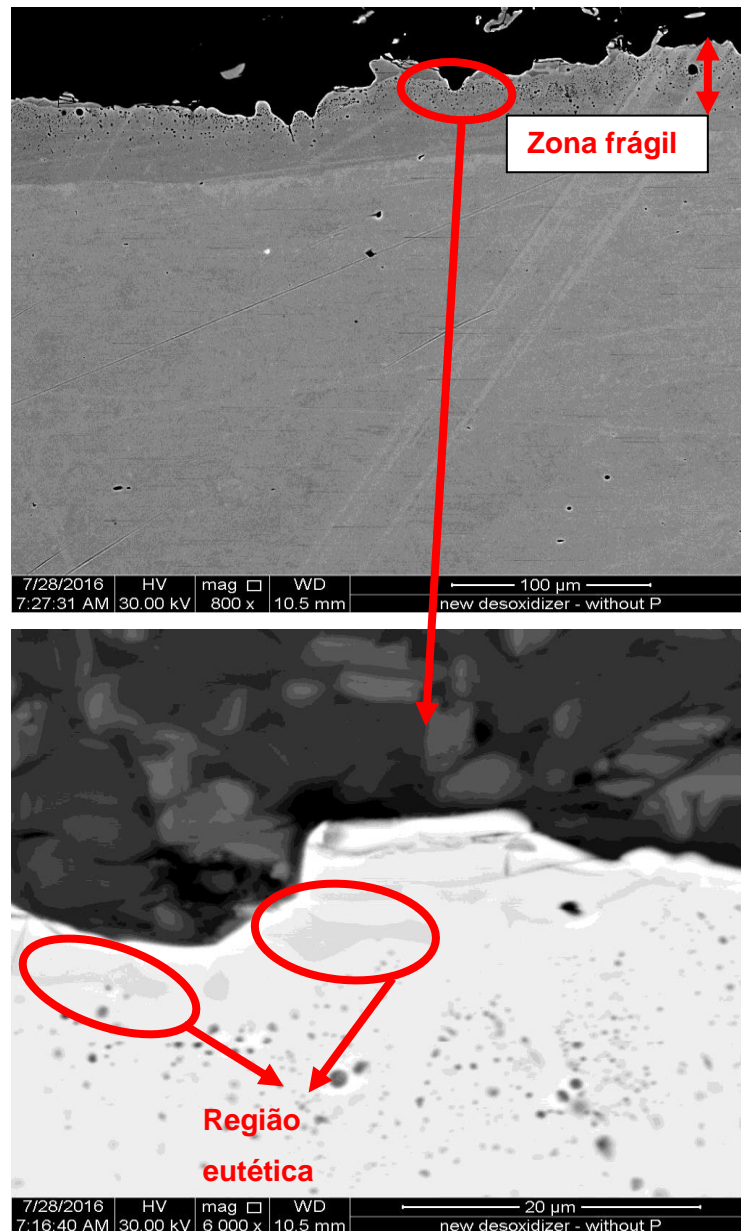


Figura 5-23: Formação do eutético em um corpo de prova mergulhado em banho desoxidante com adição de 3% de SiO_2 por 1 hora e à temperatura de 1000°C .

Na Figura 5-24-a, observa-se, presença de eutético e de uma região com fósforo dissolvido. Na Figura 5-24-b, a região do eutético é caracterizada por maior

concentração de fósforo e região com fósforo dissolvido é caracterizada pela concentração de fósforo intermediária.

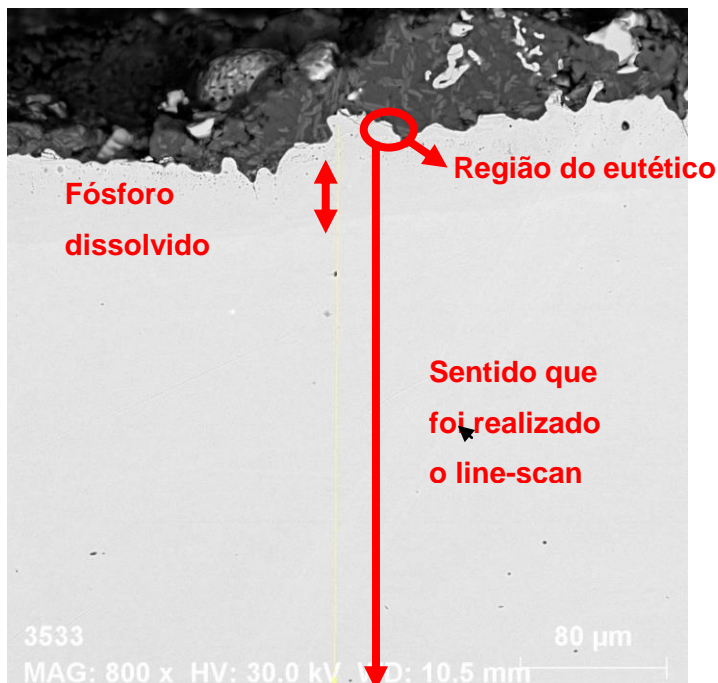


Figura 5-24: Fotos do corpo de prova do tipo charpy-impacto tratado a 1000°C, mergulhado no desoxidante com adição de 3% de SiO₂, por um tempo de 1 hora: (a) secção transversal e polida do corpo de prova, (b) perfil de fósforo durante análise em line-scan.

A Figura 5-25 mostra a secção transversal de um corpo de prova de impacto charpy que foi tratado por 1 hora, à temperatura de 1000°C e mergulhado em um banho de desoxidante que possui SiO₂. Observa-se, a presença de silício e fósforo nas cavidades. O silício atua como barreira protetora através da formação do óxido do tipo faialita (Fe₂SiO₄) o que diminui o efeito da fragilização pelo fósforo.

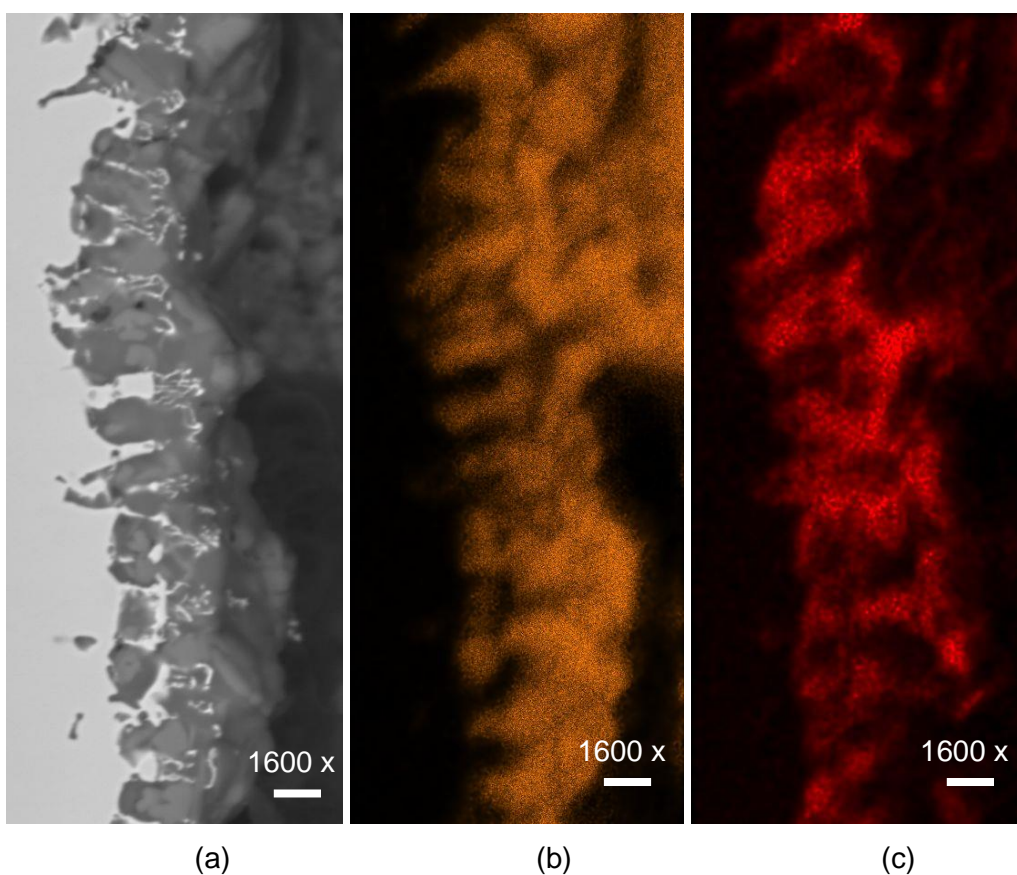


Figura 5-25: EDS da secção transversal do corpo de prova de impacto charpy tratado a 1000°C, por 1 hora e mergulhado no desoxidante a base de SiO₂: (a) imagem do MEV da superfície da secção transversal polida, (b) EDS mapping do fósforo, (c) EDS mapping do silício.

Comparando o efeito do desoxidante com sílica e o sem sílica no aço, observa-se pela Figura 5-13-b que quando se utiliza desoxidante sem adição de sílica a profundidade da região eutética é de aproximadamente 120µm e da região de fósforo dissolvido de 80µm. Já no corpo de prova que tratado com o desoxidante que possui adição de sílica, observa-se pela Figura 5-24-b a profundidade da

região do eutético é de aproximadamente $9\mu\text{m}$ e a de fósforo dissolvido de $41\mu\text{m}$ (Figura 5-26). Em desoxidantes que possuem silício, esse se difunde para o aço e se liga ao ferro e oxigênio formando a faialita (Figura 5-27). 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. (4), devido ao baixo valor da constante de oxidação parabólica na camada de óxido de silício, pode-se observar que este óxido é apropriado para proteção de materiais à altas temperaturas, pois, se faz presente entre a carepa convencional e o aço, uma camada de faialita. Esta fase provavelmente assume o papel de “barreira”, dificultando a absorção do fósforo no aço. A faialita produz ainda uma superfície irregular na interface aço/óxido, que explica sua “ancoragem” no substrato (52) garantindo uma boa aderência. A Figura 5-28 mostra o esquema do efeito do silício presente no desoxidante, no aço estudado. Observa-se, que a profundidade da camada de fósforo dissolvido, camada de eutético, fósforo e eutético no contorno de grãos é maior quando o desoxidante não apresenta silício.

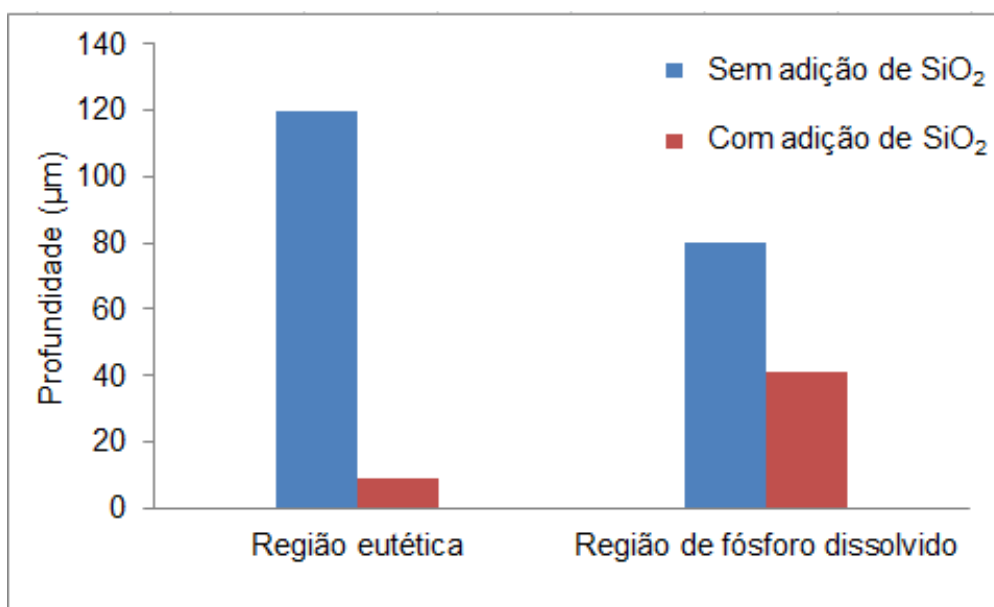


Figura 5-26: Profundidade da região eutética e região de fósforo dissolvido em aço, que foi tratado mergulhando-o em banho de desoxidante, com adição de SiO_2 , versus aço que foi tratado mergulhado em banho de desoxidante que não possui adição de SiO_2 .

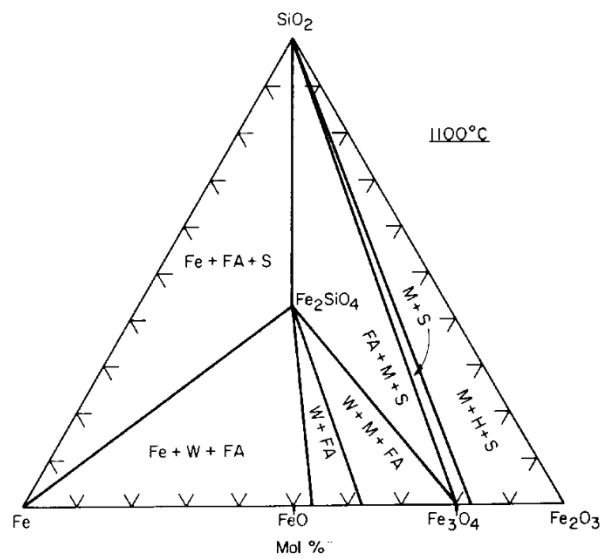
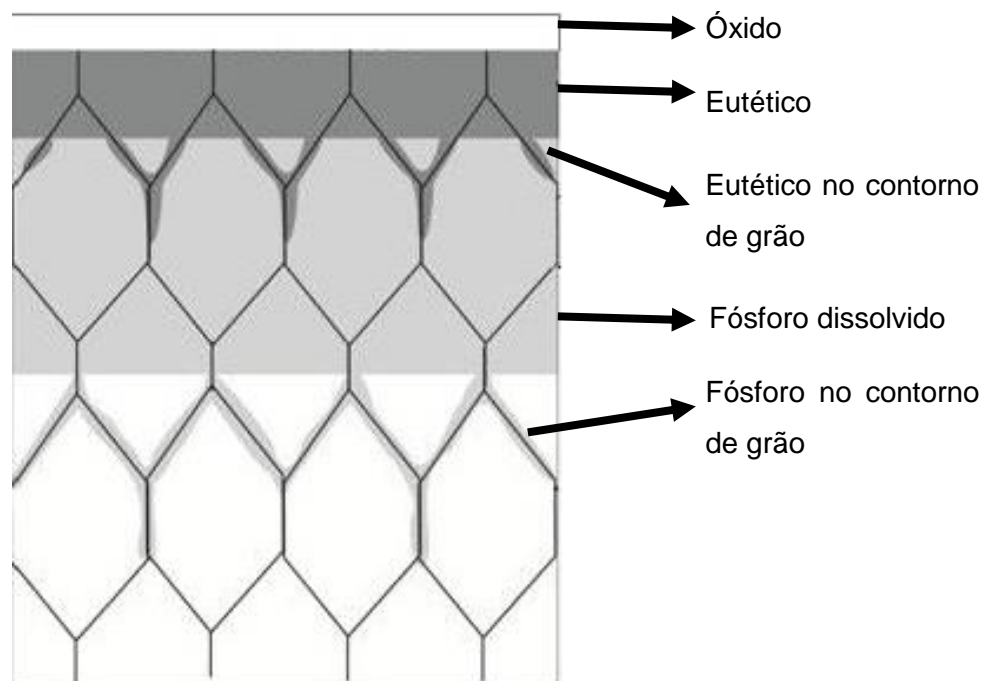
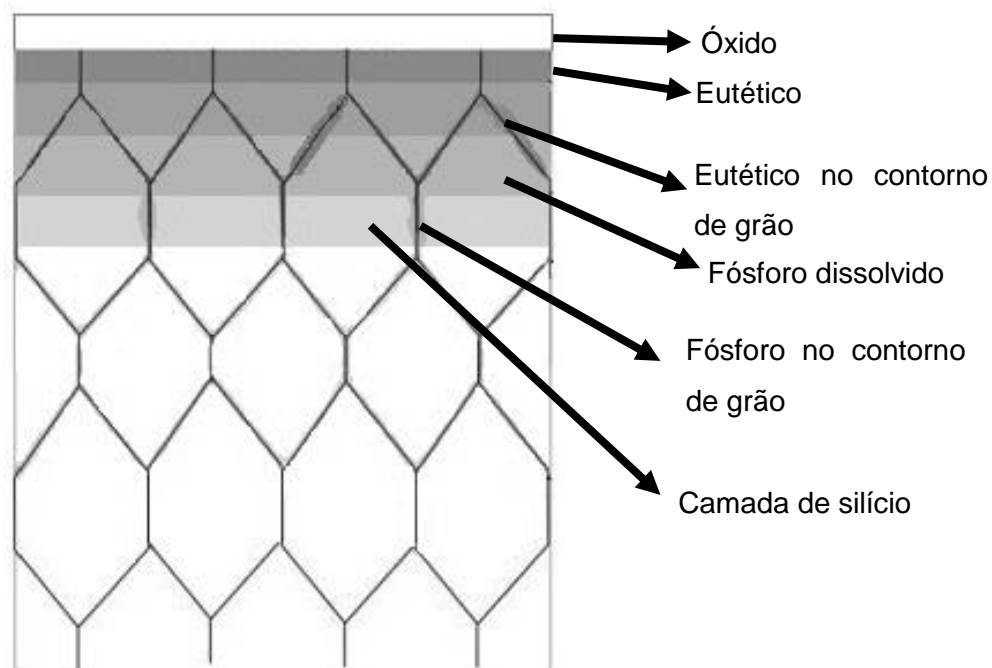


Figura 5-27: Diagrama ternário do Fe, Fe_2O_3 , SiO_2 a 1100°C . Sendo FA- faialita (Fe_2SiO_4), W- wustita (FeO), M- magnetita (Fe_3O_4), H-hematita (Fe_2O_3), Fe-ferro e S- óxido de silício (SiO_2).



(a)



(b)

Figura 5-28: Efeito do silício na profundidade da camada de fósforo: (a) desoxidante sem Si (b) desoxidante com Si

5.2.1.3. Corpos de prova do tipo impacto charpy que não foi mergulhado em um banho de desoxidante

A Figura 5-29 mostra a caracterização no MEV da seção transversal do corpo de prova de impacto charpy, tratado a 1000°C, por uma hora, não sendo mergulhado em banho de desoxidante. Observa-se, que a fratura apresenta características frágeis que são comuns a esse tipo de fratura e não possui fratura intergranular.

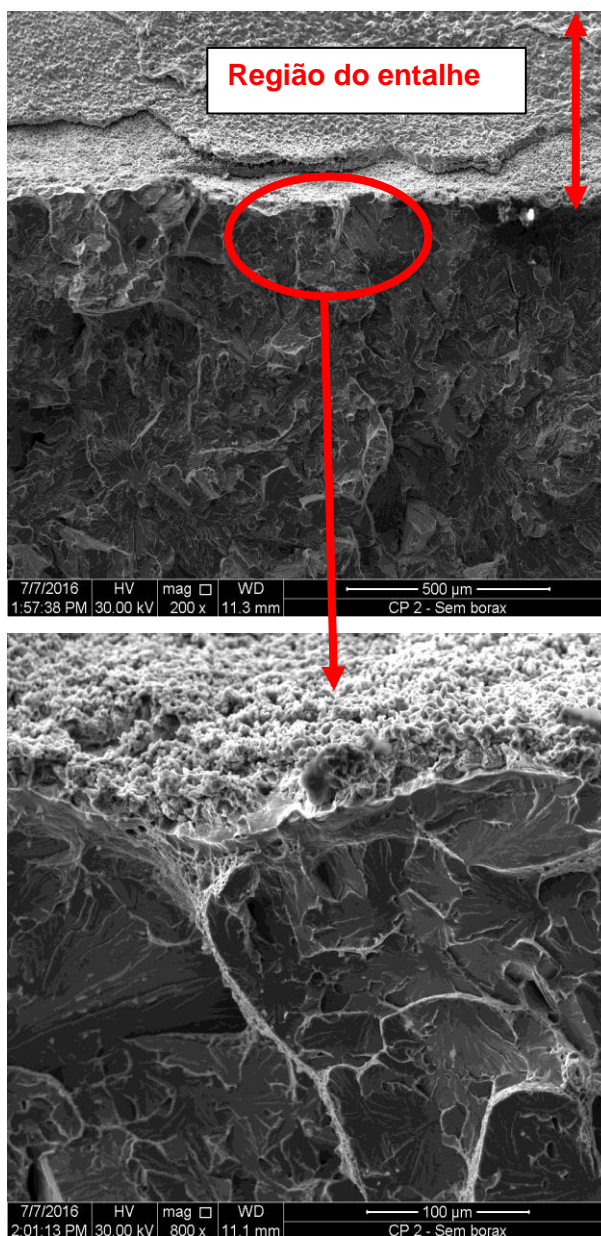
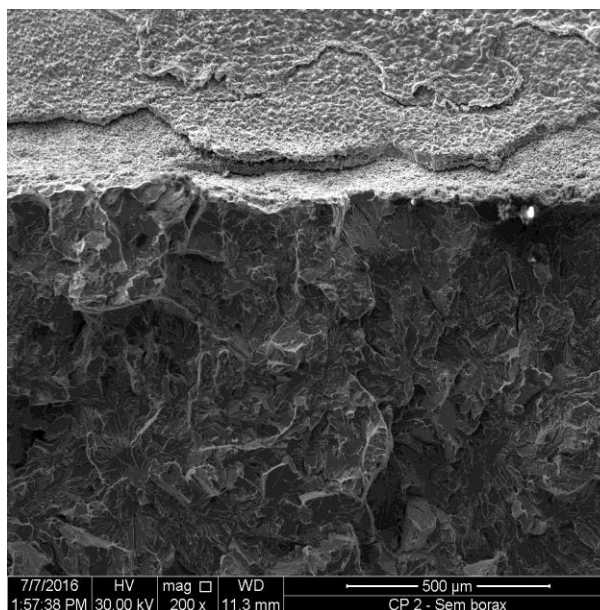
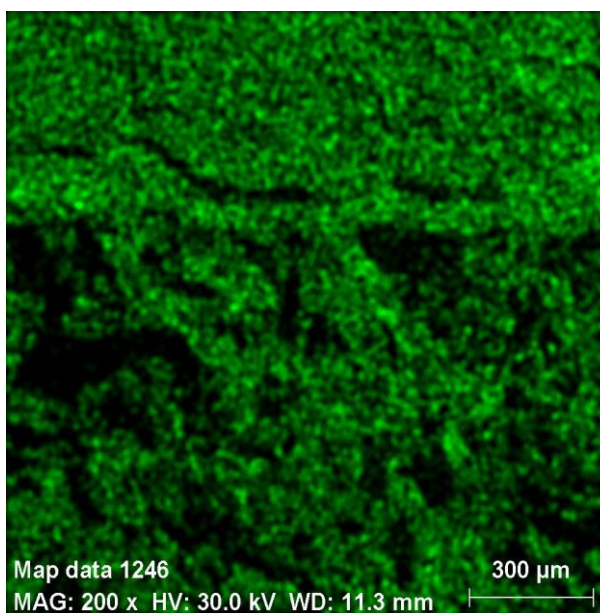


Figura 5-29: Região de fratura de um corpo de prova de impacto-charpy tratado a 1000°C por 1 hora, não sendo mergulhado no banho de desoxidante.

Observa-se na Figura 5-30 que o corpo de prova de impacto-charpy não mergulhado no banho de desoxidante, não apresenta maior concentração de fósforo na região de fratura.



(a)



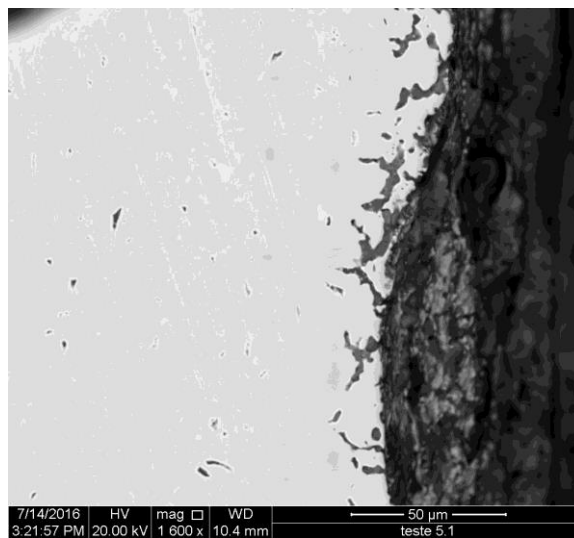
(b)

Figura 5-30: EDS da superfície de fratura do corpo de prova de impacto charpy que não foi mergulhado no desoxidante: (a) imagem do MEV da superfície de fratura, (b) EDS mapping do fósforo.

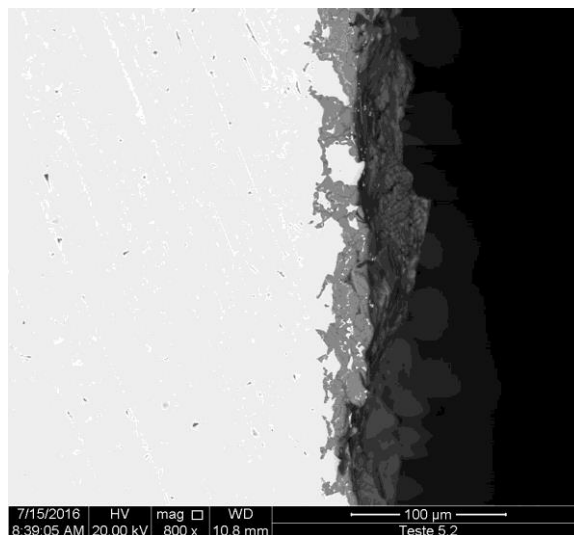
5.2.2 Corpos de prova em forma de “cuba”

A Figura 5-31 mostra ataques de corrosão por sal fundido de corpos de prova em forma de cuba tratados na temperatura de 1050°C, com uma quantidade de

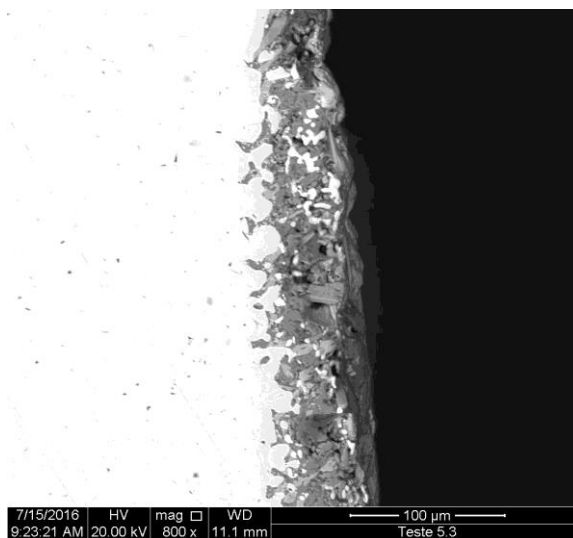
desoxidante de 165g/m^2 . O que variou entre os corpos de prova da Figura 5-31 foi o tempo de exposição ao desoxidante. O corpo de prova da Figura 5-31-a ficou em contato com o desoxidante por 1 minuto, o da Figura 5-31-b ficou em contato por 10 minutos e o da Figura 5-31-c por 20 minutos. Observa-se, que o ataque de corrosão por sal fundido aumenta à medida que o tempo de exposição com o desoxidante aumenta.



(a)



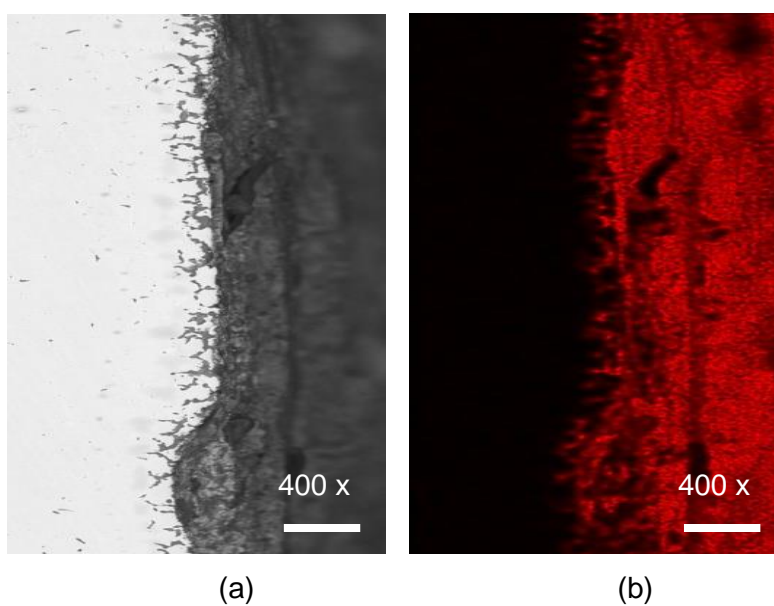
(b)



(c)

Figura 5-31: Ataques de corrosão por sal fundido em corpos de prova em forma de cuba: (a) tempo de exposição com o desoxidante em 1 minuto, (b) tempo de exposição com o desoxidante durante 10 minutos, (c) tempo de exposição com o desoxidante durante 20 minutos.

A Figura 5-32 mostra a presença de fósforo em regiões que ocorrem o ataque de corrosão dos corpos de prova da Figura 5-31. Observa-se qualitativamente que a quantidade de fósforo nas regiões em que ocorrem o ataque por corrosão aumenta, à medida que o tempo de exposição com o desoxidante aumenta.



(a)

(b)

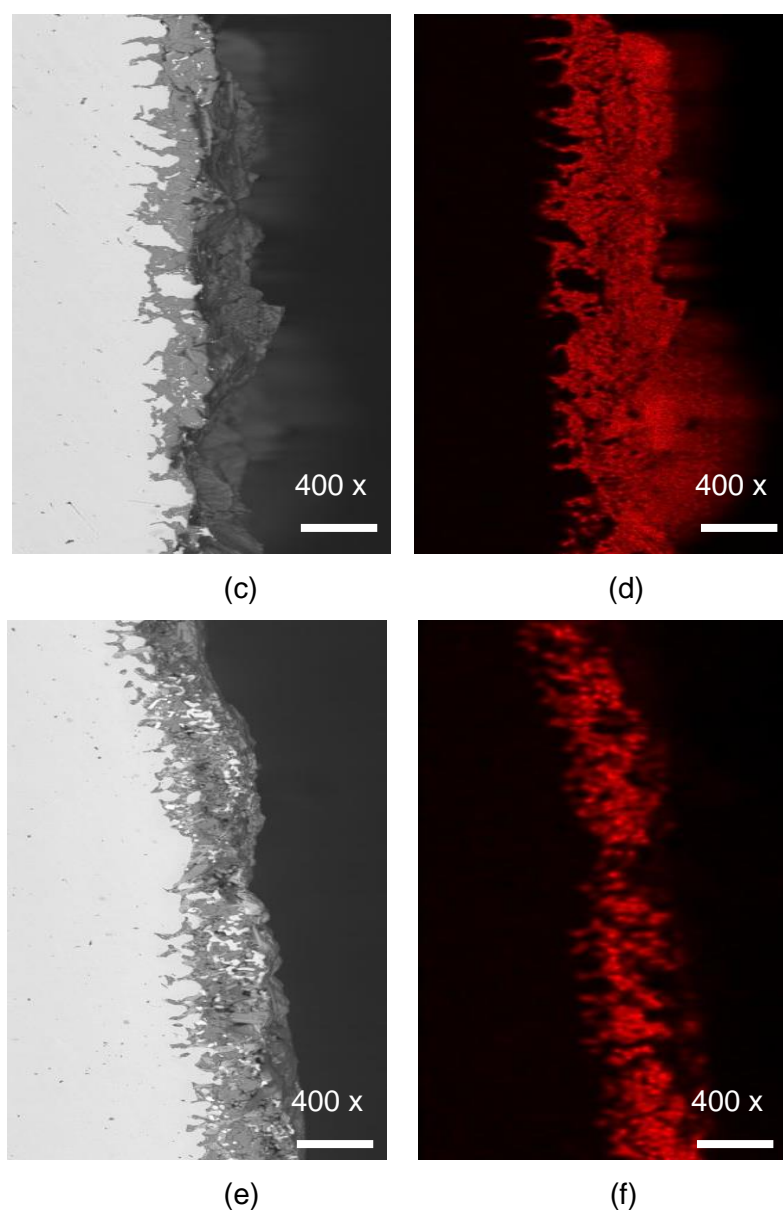
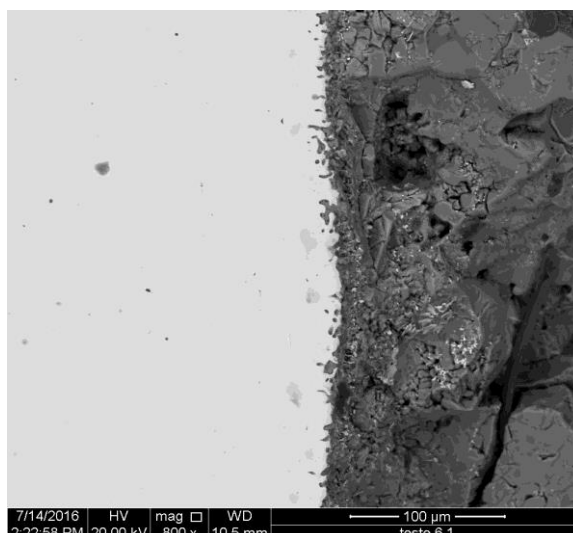


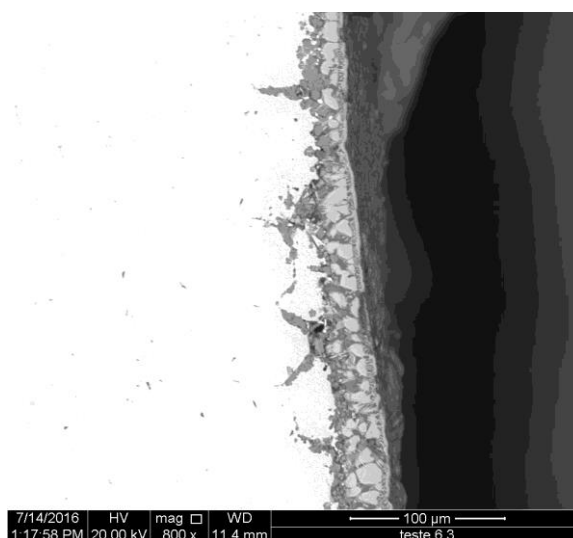
Figura 5-32: Ataque de corrosão por sal fundido em corpos de prova em forma de cuba: (a) tempo de exposição com o desoxidante de 1 minuto, (b) EDS mapping do fósforo da Figura 5-32-a, (c) tempo de exposição com o desoxidante de 10 minutos, (d) EDS mapping do fósforo da Figura 5-32-c, (e) tempo de exposição com o desoxidante de 20 minutos (f) EDS mapping do fósforo da Figura 5-32-e.

A Figura 5-33 mostra ataque de corrosão por sal fundido de corpos de prova em forma de cuba tratados com quantidade de desoxidante de 165g/m^2 e com um tempo de exposição junto ao desoxidante de 10 minutos. O que variou entre os corpos de prova da Figura 5-33 foi a temperatura de tratamento. O corpo de

prova da Figura 5-33-a foi tratado à 950°C e o da Figura 5-33-b foi tratado à 1150°C. Observa-se, que o ataque de corrosão por sal fundido aumenta à medida que a temperatura de tratamento aumenta.



(a)



(b)

Figura 5-33: Ataque de corrosão por sal fundido em corpos de prova em forma de cuba: (a) temperatura de tratamento à 950°C, (b) temperatura de tratamento à 1150°C.

A Figura 5-34 mostra presença de fósforo em regiões que ocorrem ataque de corrosão dos corpos de prova da Figura 5-33. Observa-se, qualitativamente que a quantidade de fósforo nas regiões que ocorre ataque por corrosão aumenta, à medida que a temperatura de tratamento aumenta.

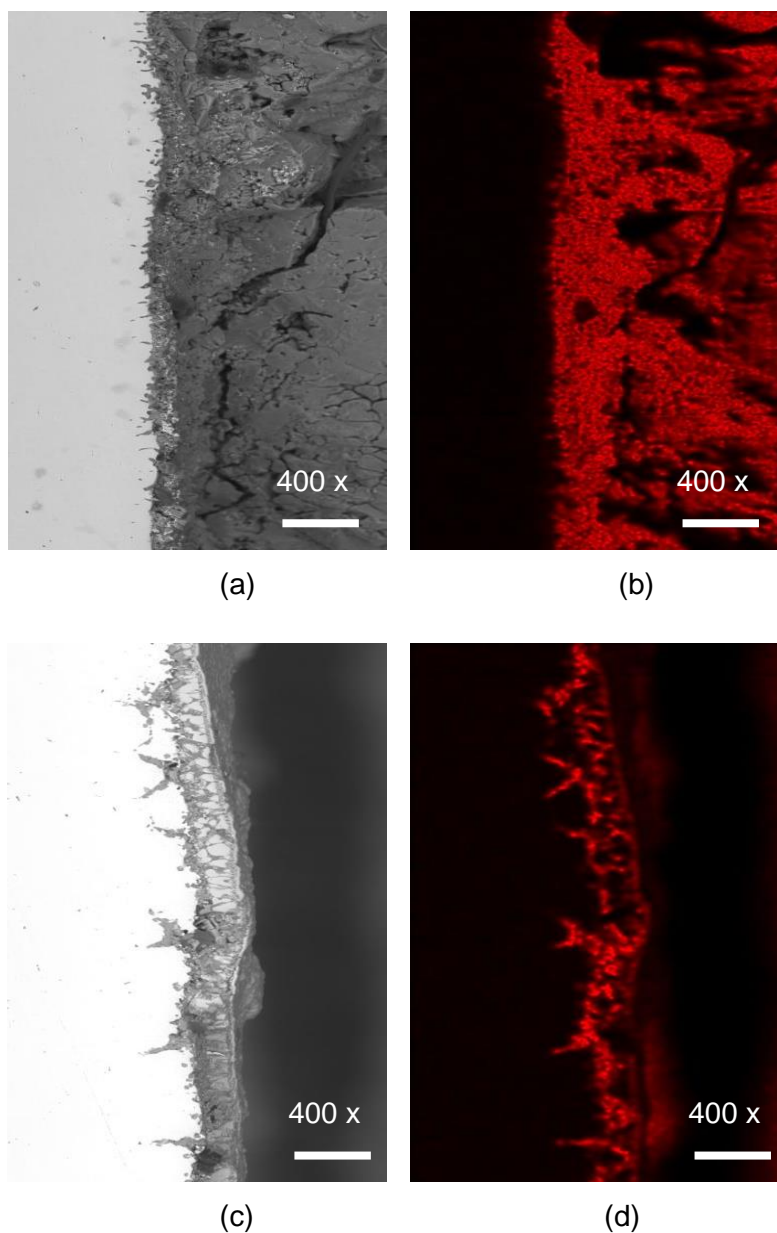
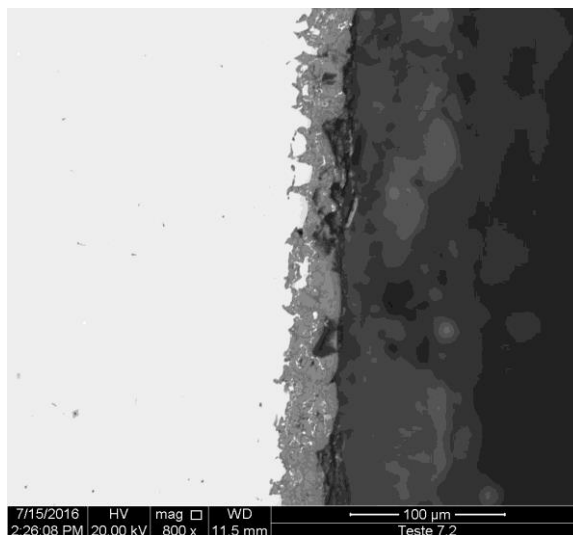


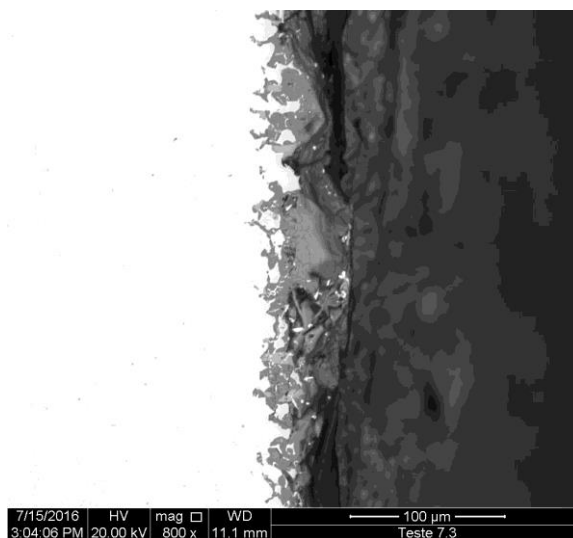
Figura 5-34: Ataque de corrosão por sal fundido em corpos de prova em forma de cuba: (a) temperatura de tratamento de 950°C, (b) EDS mapping do fósforo da Figura 5-34-a, (c) temperatura de tratamento de 1150°C, (d) EDS mapping do fósforo da Figura 5-34-c.

A Figura 5-35 mostra ataque de corrosão por sal fundido de corpos de prova em forma de cuba tratados à temperatura de 1050°C e com um tempo de exposição junto ao desoxidante de 10 minutos. O que variou entre os corpos de prova da Figura 5-35 foi a quantidade de desoxidante. O corpo de prova da Figura 5-35-a utilizou uma quantidade de desoxidante de 70 g/m² e o da Figura 5-35-b utilizou

uma quantidade de 120g/m^2 . O ataque de corrosão por sal fundido aumenta à medida que a quantidade de desoxidante aumenta.



(a)



(b)

Figura 5-35: Ataque de corrosão por sal fundido em corpos de prova em forma de cuba: (a) tratados com uma quantidade 70g/m^2 de desoxidante, (b) tratados com uma quantidade 120g/m^2 de desoxidante.

A Figura 5-36 mostra a presença de fósforo em regiões que ocorrem ataque de corrosão dos corpos de prova da Figura 5-35. Observa-se, qualitativamente a quantidade de fósforo nas regiões em que ocorre ataque por corrosão aumenta, à medida que a quantidade de desoxidante por m^2 aumenta.

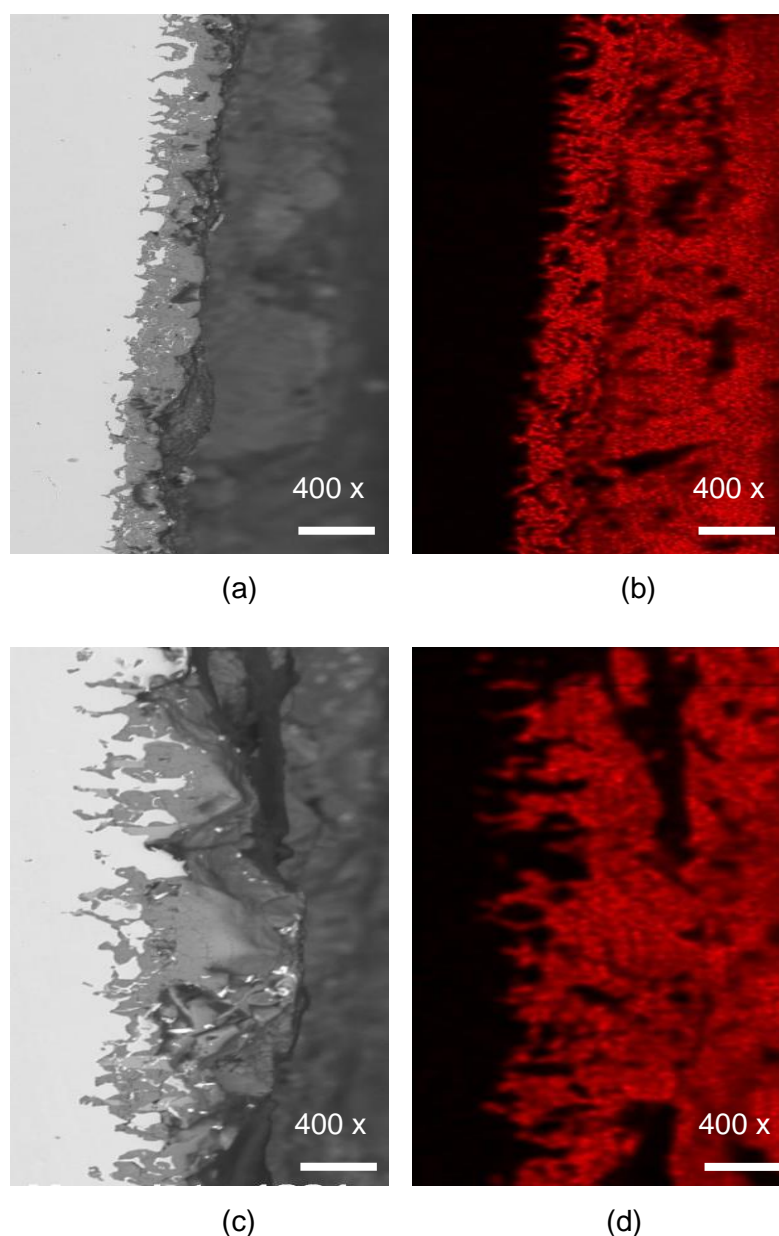
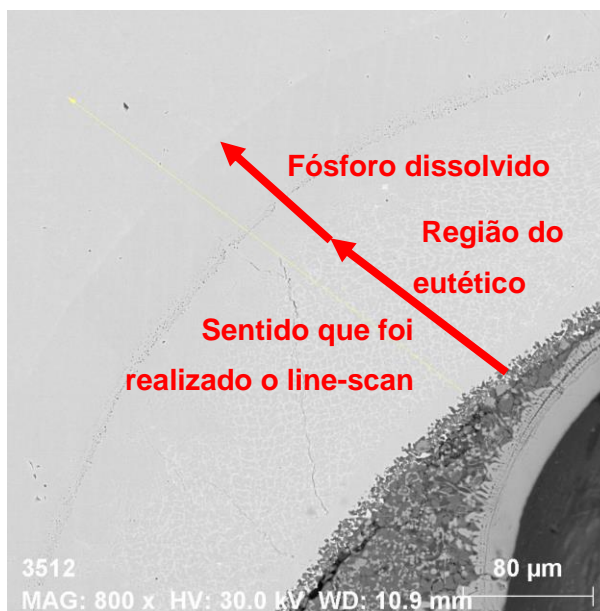


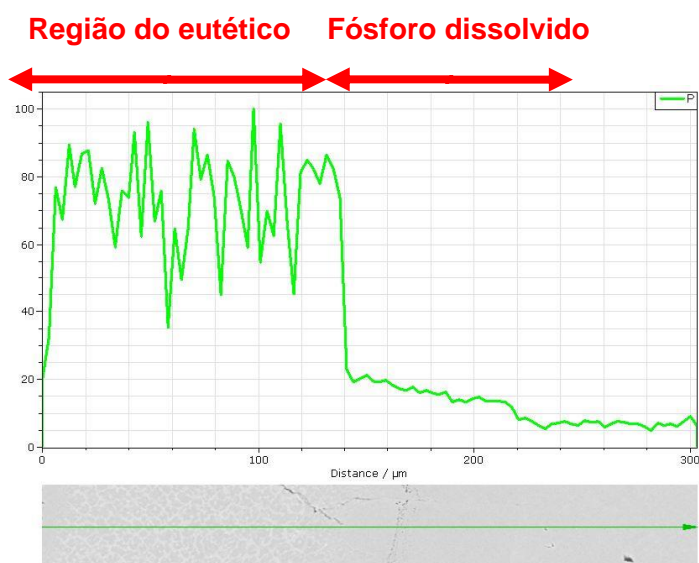
Figura 5-36: Ataque de corrosão por sal fundido em corpos de prova em forma de cuba: (a) tratados com uma quantidade 70g/m^2 de desoxidante, (b) EDS mapping do fósforo da Figura 5-36-a, (c) tratados com uma quantidade 120g/m^2 de desoxidante, (d) EDS mapping do fósforo da Figura 5-36-c.

O corpo de prova da Figura 5-37 foi tratado na seguinte condição: quantidade de desoxidante de 165g/m^2 , temperatura de 1150°C e por tempo de 10 minutos. A Figura 5-37-a, observa-se, a presença de eutético e de uma região com fósforo dissolvido. Essa figura mostra o sentido em que o line-scan foi realizado. Na Figura 5-37-b, a região do eutético fica evidenciada por maior concentração de fósforo e a região com fósforo dissolvido é caracterizada pela concentração de

fósforo intermediária. Nas demais condições de tratamento não foram possíveis detectar a presença do eutético e a região de fósforo dissolvido.



(a)



(b)

Figura 5-37: Fotos do corpo de prova em forma de cuba tratado à 1150°C, com 165g/m² de desoxidante e por tempo de 10 minutos: (a) secção transversal e polida do corpo de prova, (b) perfil de fósforo durante análise em line-scan.

A Figura 5-38 mostra a propagação de um defeito em forma de trinca na região do eutético e de fósforo dissolvido da região analisada da Figura 5-37.

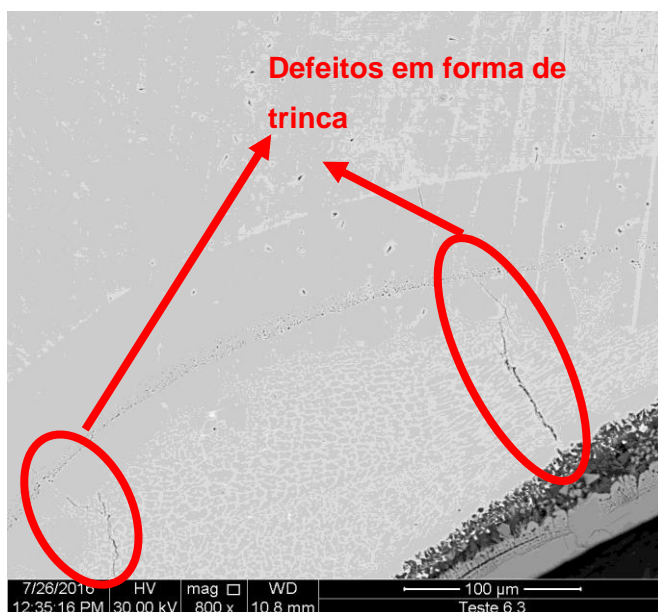


Figura 5-38: Propagação de defeitos em forma de trinca na região eutética e na região de fósforo dissolvido do corpo de prova em forma de cuba tratado à 1150°C, quantidade de desoxidante de 165g/m² e por um tempo de 10 minutos.

Foi realizada simulação termodinâmica no programa computacional Thermo-calc à temperatura de 1000°C para o aço estudado (Tabela 4-1) de um sistema constituído de fosfato e oxigênio. A atividade do oxigênio foi variada, mas a atividade do oxigênio junto a superfície do aço permanece baixa, pois existe ferro metálico. Observa-se que à medida que a atividade do oxigênio diminui, o fosfato termina se decompondo em gás. Com isso, à medida que o teor de oxigênio diminui, a atividade do fósforo aumenta muito (Figura 5-39). A atividade do fósforo no aço estudado, com 0,008% de fósforo e na temperatura de 1000°C é de 1×10^{-8} . Isso demonstra que o fosfato, em condições redutoras junto à superfície do aço é altamente fosfatizante.

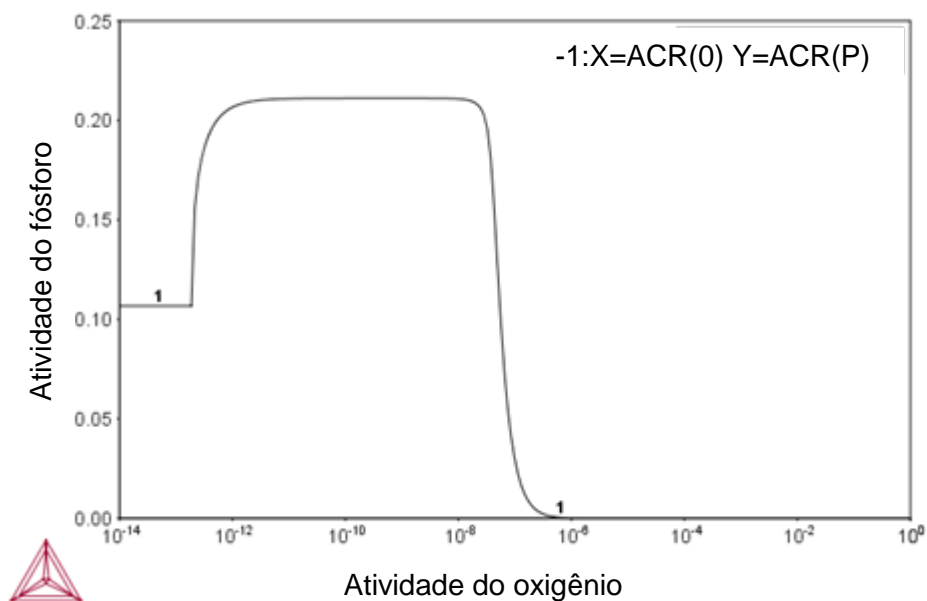
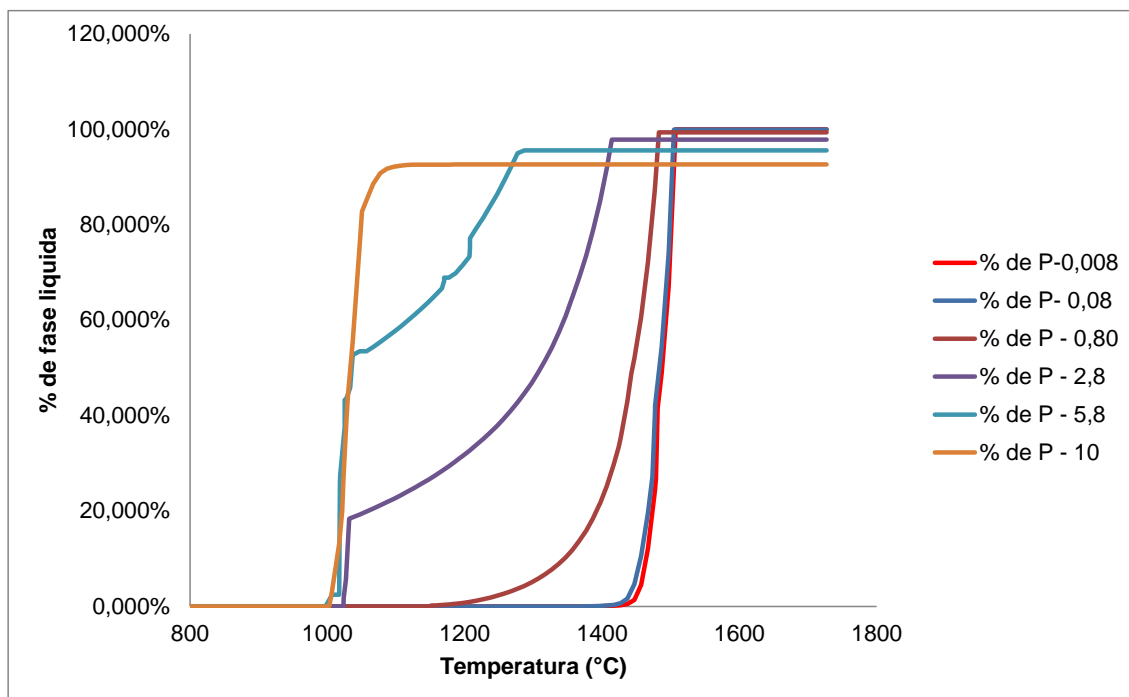
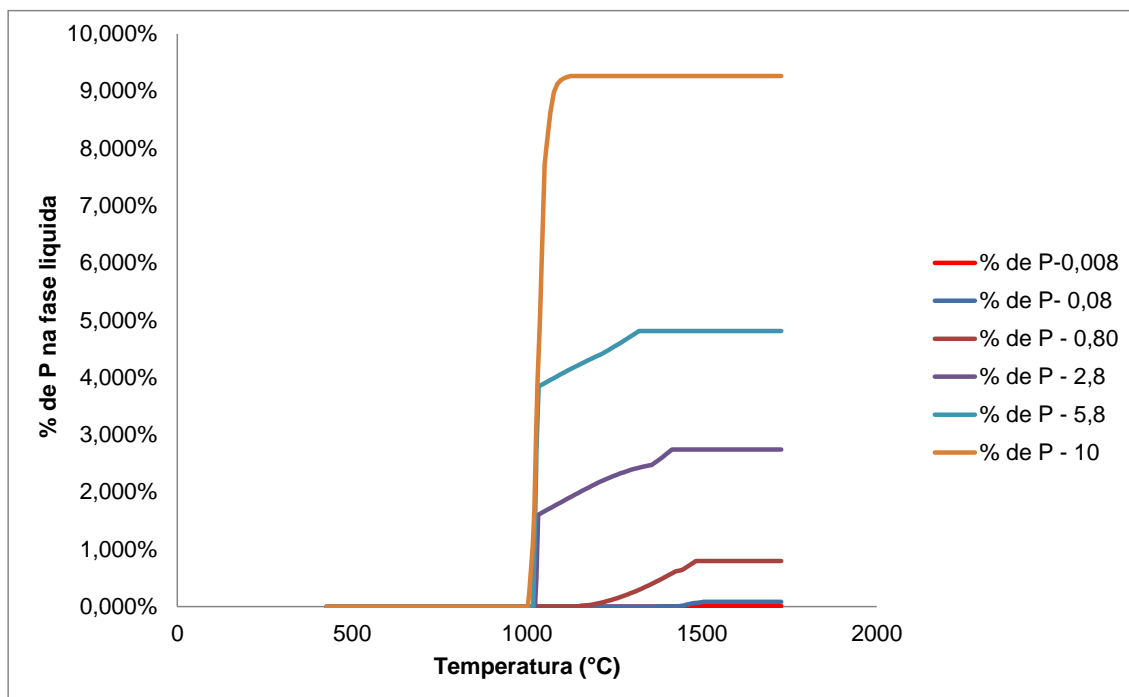


Figura 5-39: Atividade do oxigênio versus atividade do fósforo na superfície do aço.

Também no programa computacional Thermo-calc foi realizada simulação em uma liga padrão de aço, conforme Tabela 4-1-a e variando o teor de fósforo. Conforme Tamura (5), à medida que aumenta o teor de fósforo no desoxidante e o tempo de exposição do aço com o desoxidante, mais fósforo se difunde para o aço. Com esse aumento de fósforo no aço, a fase líquida se forma em temperaturas cada vez mais baixas (Figura 5-40-a) e a quantidade da fase eutética aumenta à medida que o teor de fósforo no aço aumenta (Figura 5-41-a). Para pequenas concentrações de fósforo (% de fósforo de 0,008 e 0,08) a fase eutética não existe em nenhuma faixa de temperatura (Figura 5-41-a). A quantidade de fósforo dissolvido na fase líquida e eutética também aumenta à medida que aumenta a quantidade de fósforo difundido para o aço (Figura 5-40-b e Figura 5-41-b). Segundo Krauss G (56) quando o fósforo se situa em torno de 0,4% é nocivo, pois o eutético fosforoso só funde à temperatura pouco acima de 1000°C, o que pode ocasionar a ruptura ou esboroamento do aço se este for deformado à quente. Além disso, segundo V. Raghavan (45), o aumento da concentração de fósforo, diminui a solubilidade do carbono na austenita e com isso ocasiona aumento da concentração de fósforo no aço, conseqüentemente, nos contornos de grãos. Com isso a formação do eutético é facilitada e a solubilidade do carbono no eutético diminui.

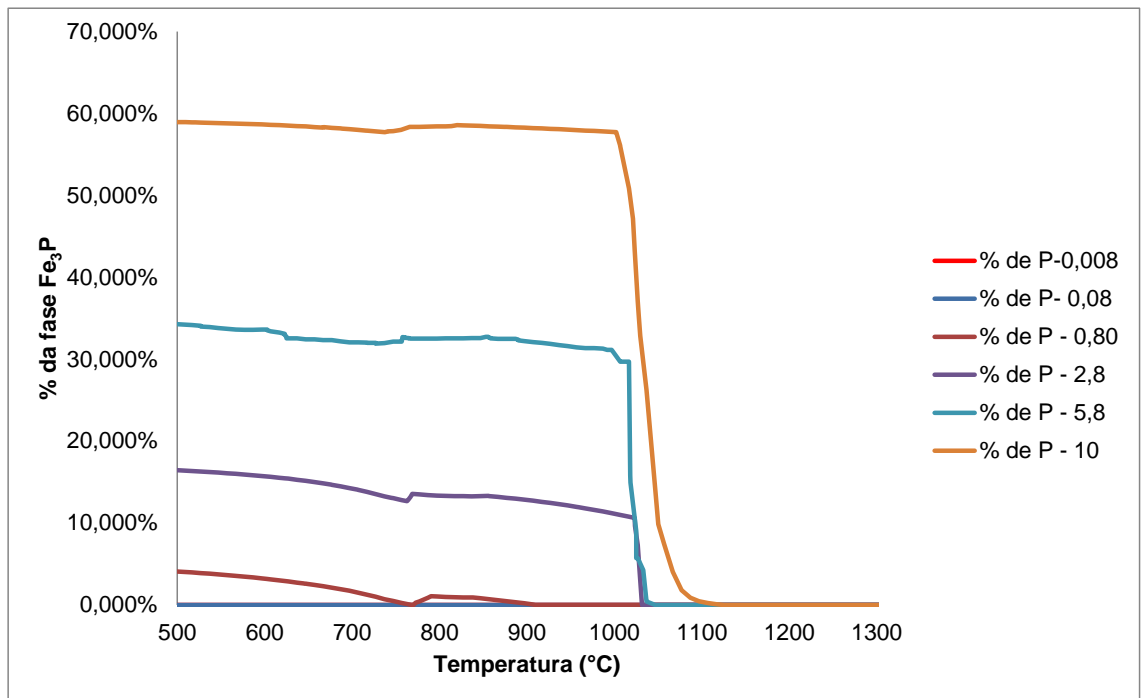


(a)

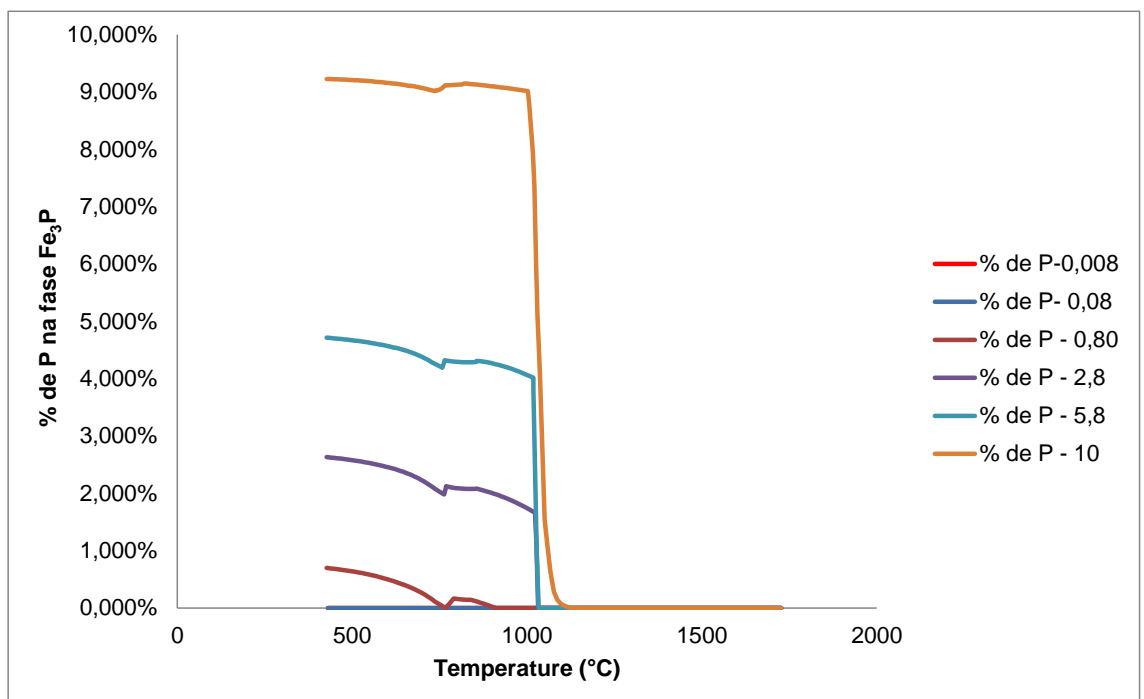


(b)

Figura 5-40: Efeito da % fósforo no aço na fase líquida: (a) % de fase líquida (b) % de fósforo na fase líquida



(a)



(b)

Figura 5-41: Efeito da % fósforo no aço na fase eutética: (a) % de fase eutética
(b) % de fósforo na fase eutética

5.3 Avaliação do efeito do fósforo na curva tensão x deformação

A Figura 5-42 mostra a curva do ensaio de tração (tensão x deformação) de três corpos de prova cilíndricos que foram tratados à 1150°C mergulhados por 30 minutos no desoxidante e de três corpos de prova que não foram mergulhados no desoxidante. Observa-se, que a ductilidade do material diminui quando o material é mergulhado ao banho de desoxidante. Isso é, o alongamento total reduziu em média de 18,3% para 16,6% quando mergulhado no desoxidante. Além disso, observa-se uma queda média no limite de escoamento de 941MPa para 888MPa e uma queda média da resistência à tração de 1028MPa para 978MPa quando o material foi mergulhado no desoxidante.

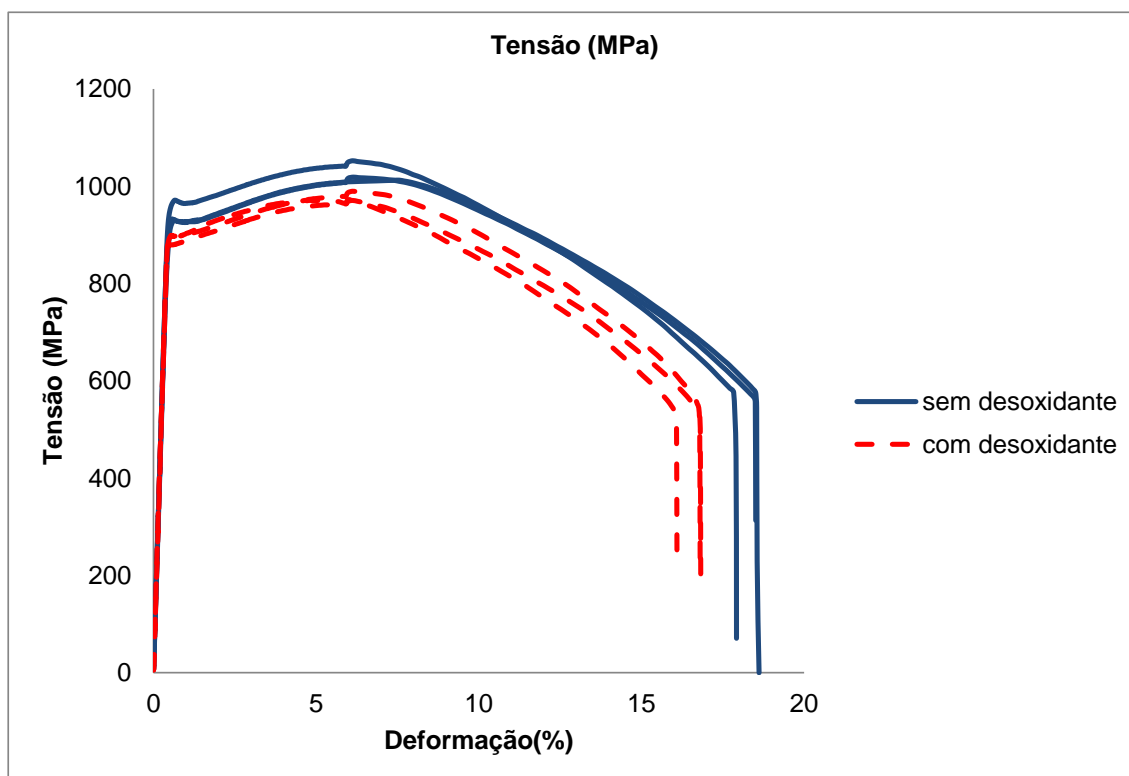


Figura 5-42: Curva de tração de corpos de prova cilíndricos tratados com desoxidante e sem desoxidante.

Comparando a curva de tração do material que foi tratado e mergulhado no desoxidante e do material que não foi mergulhado no desoxidante, observa-se que a ductilidade do material tratado com desoxidante é menor. Isso se deve ao fato do fósforo presente no desoxidante se difundir para o corpo de prova e

formar uma microcamada de fósforo, o que ocasiona aumento da fragilidade do material e a perda de ductilidade.

5.4 Avaliação do efeito do fósforo na corrosão em meio de H₂S (Hydrogen Induced Cracking - HIC)

A Tabela 5-1 mostra o resultado do teste HIC de um corpo de prova que não foi mergulhado no desoxidante. A Tabela 5-2 mostra o resultado do teste HIC de um corpo de prova que foi tratado à 1150°C e mergulhado no desoxidante (sem adição de SiO₂), por dez minutos. A Tabela 5-3 mostra o resultado do teste HIC de um corpo de prova que foi tratado à 1150°C e mergulhado no desoxidante (sem adição de SiO₂), por uma hora. Observa-se, à medida que aumenta o tempo de exposição do material com o desoxidante, o mesmo se torna mais susceptível à propagação de trincas induzidas pelo hidrogênio (CSR, CLR e CTR médios aumentam). O corpo de prova que não teve contato com o desoxidante, não apresenta nenhuma trinca após o teste HIC.

Tabela 5-1: Resultado do teste HIC do corpo de prova que não foi mergulhado no desoxidante.

Parâmetros	Face A	Face B	Face C	Média
CSR	0,0	0,0	0,0	0,0
CLR	0,0	0,0	0,0	0,0
CTR	0,0	0,0	0,0	0,0

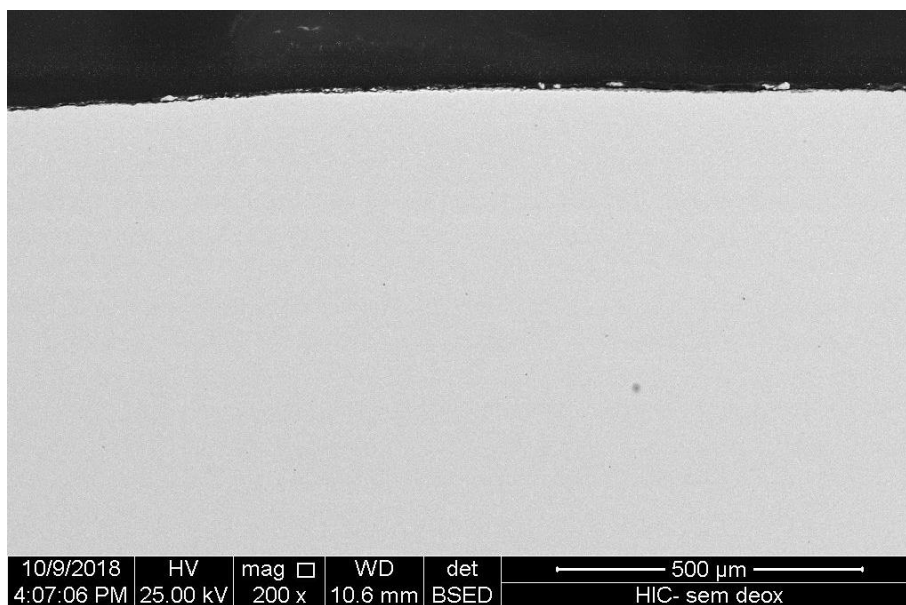
Tabela 5-2: Resultado do teste HIC do corpo de prova que foi mergulhado por 10 minutos no desoxidante.

Parâmetros	Face A	Face B	Face C	Média
CSR	0,0	0,4	0,0	0,1
CLR	6,2	42,6	29,4	26,1
CTR	0,0	2,9	0,0	1,0

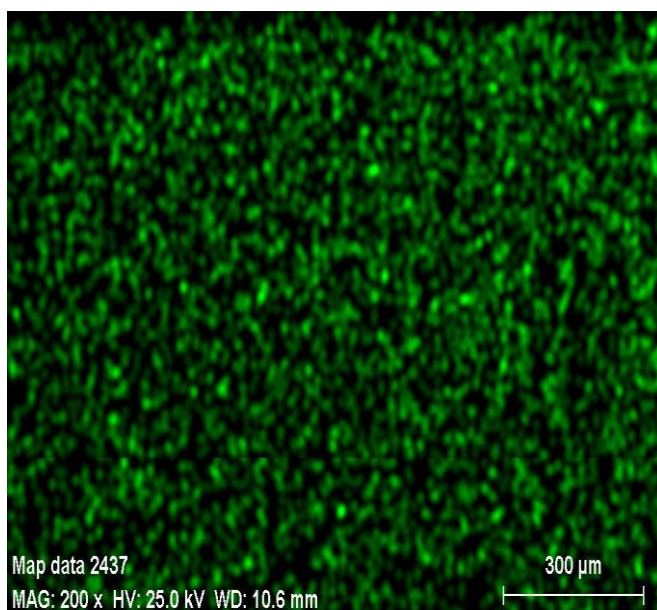
Tabela 5-3: Resultado do teste HIC do corpo de prova que foi mergulhado por 1 hora no desoxidante.

Parâmetros	Face A	Face B	Face C	Média
CSR	0,1	31,6	0,2	10,7
CLR	124,4	101,0	132,4	119,3
CTR	2,2	107,0	3,6	37,6

A Figura 5-43 mostra a caracterização usando MEV da secção transversal do corpo de prova de HIC, que não foi mergulhado em banho de desoxidante. Observa-se, que, não possui fósforo dissolvido, corrosão generalizada e trincas nesse corpo de prova após HIC.



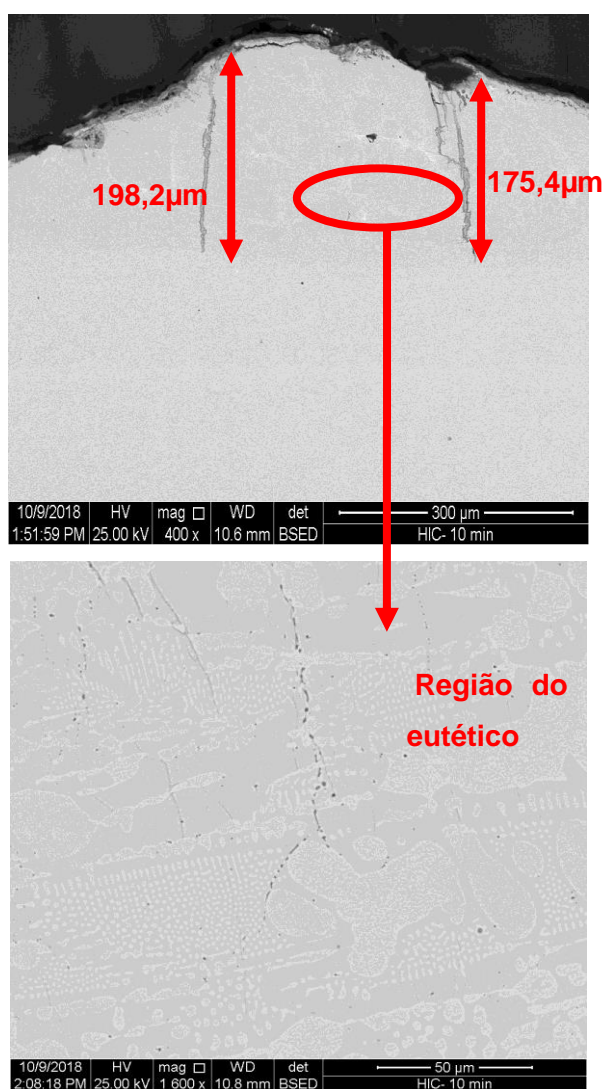
(a)



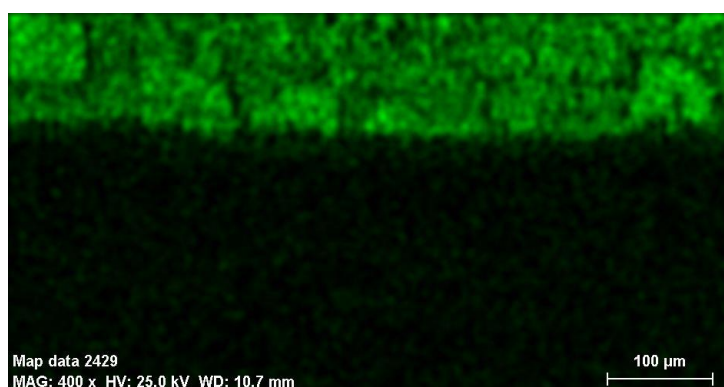
(b)

Figura 5-43: Corpo de prova de HIC que não foi mergulhado no desoxidante: (a) aumento original de 200x (b) EDS mapping do fósforo.

A Figura 5-44 mostra, a caracterização usando MEV da secção transversal do corpo de prova de HIC, tratado à 1150°C, por dez minutos 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 ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^-\text{Na}^+$). Neste corpo de prova foram encontradas trincas de 198,2μm e 175,4μm. Pelo mapping, observa-se, maior concentração de fósforo nessa região.



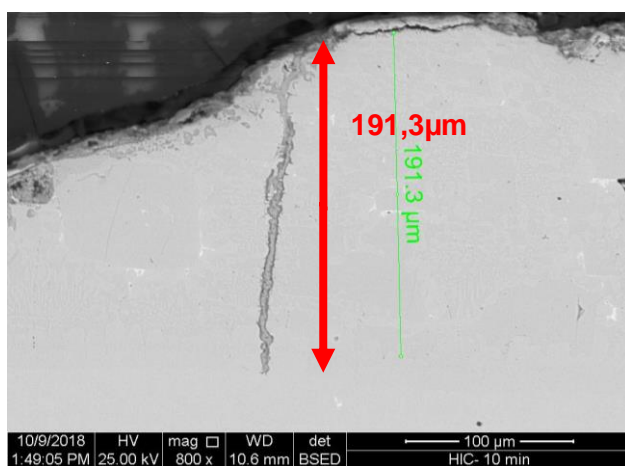
(a)



(b)

Figura 5-44: Corpo de prova de HIC, tratado a 1150°C, por dez minutos e mergulhado em um banho de desoxidante: (a) aumento original de 400x, (b) EDS mapping do fósforo.

Para o corpo de prova que foi mergulhado no desoxidante por dez minutos (Figura 5-45), observa-se, a formação de uma região eutética e uma região denominada fósforo dissolvido. A região do eutético apresenta profundidade de 191,3 μm e a região de fósforo dissolvido apresenta profundidade de 28,7 μm . Na Figura 5-45-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.



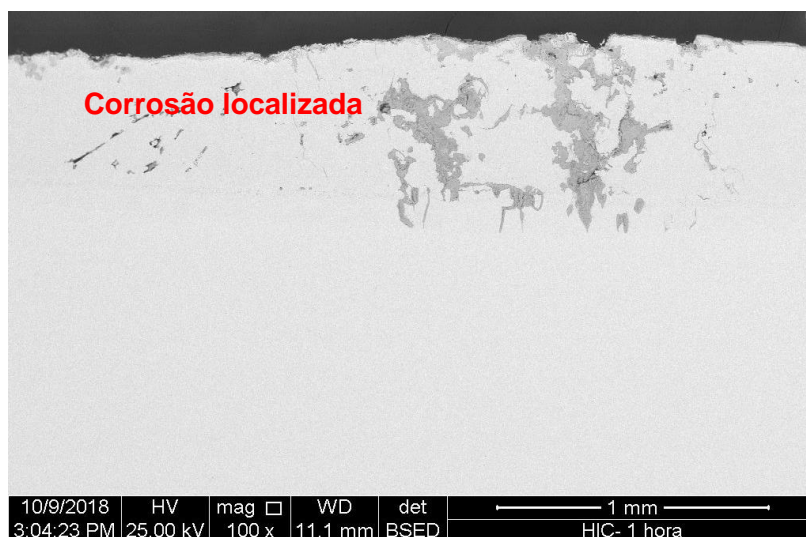
(a)



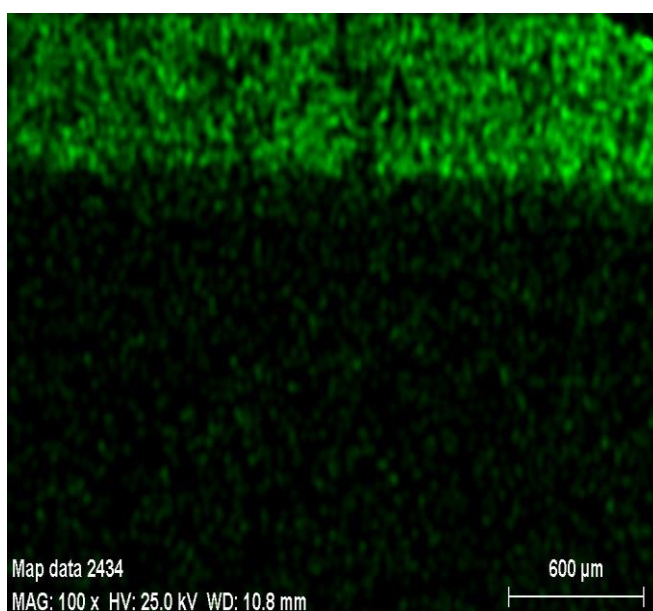
(b)

Figura 5-45: MEV da secção transversal de um corpo de prova de HIC, tratado à 1150°C, por dez minutos e mergulhado em um banho de desoxidante: (a) secção transversal e polida do corpo de prova, (b) perfil de fósforo durante análise em line-scan.

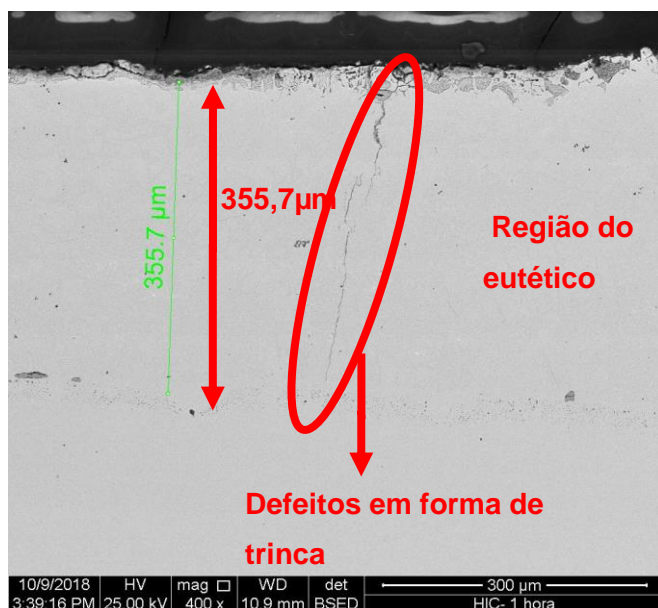
A Figura 5-46 mostra a caracterização usando MEV da secção transversal do corpo de prova de HIC, tratado à 1150°C, por uma hora e mergulhado em banho de desoxidante composto de 13% de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 70% de fosfato, 3% de estearato ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^-\text{Na}^+$). Observa-se, a formação de corrosão localizada na região eutética. Essa corrosão ocorre, pois a solução ácida penetra através das microtrincas, ocasionando assim a corrosão. Pelo EDS-mapping da Figura 5-46-b, observa-se, maior concentração de fósforo nessa região. Na Figura 5-46-c a região do eutético apresenta profundidade de 355,7µm e nessa região ocorre a formação de trincas.



(a)



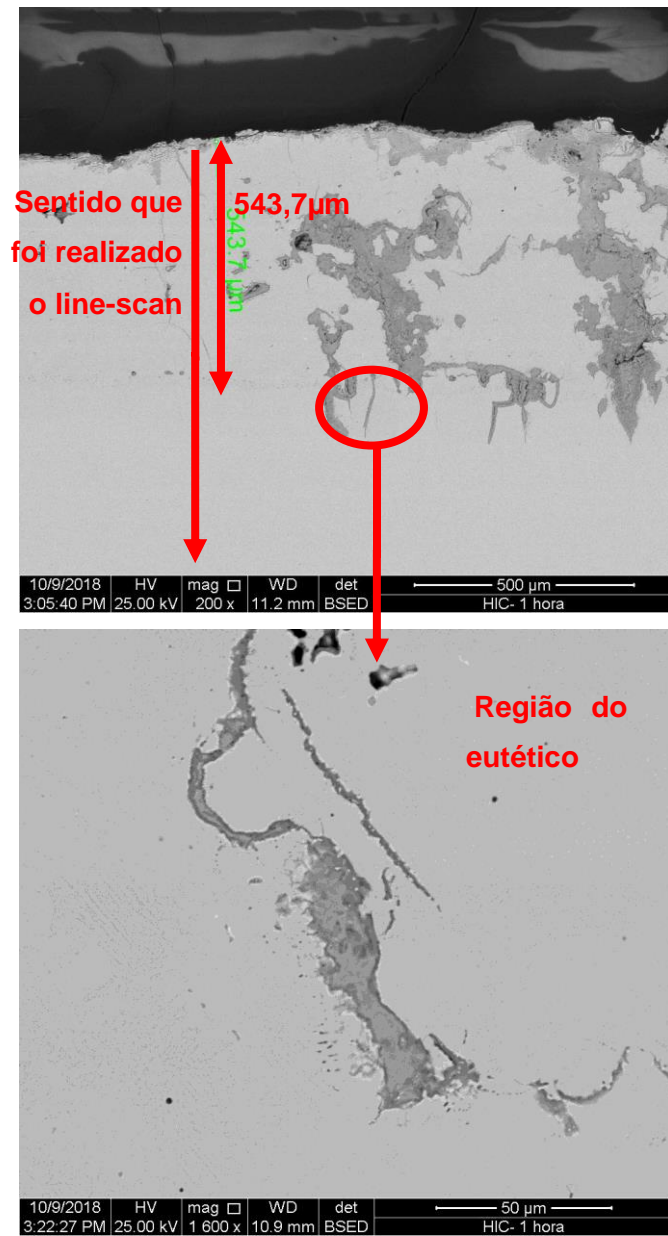
(b)



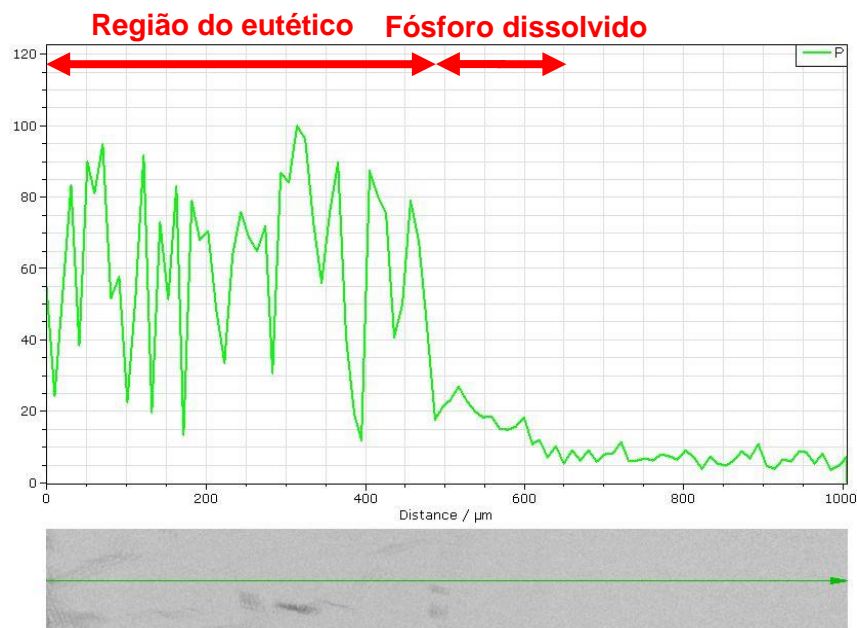
(c)

Figura 5-46: Corpo de prova de HIC, tratado à 1150°C, por uma hora e mergulhado em um banho de desoxidante (sem adição de SiO₂): (a) aumento original de 200x, (b) EDS mapping do fósforo da região mostrada na Figura 5-46-a, (c) aumento original de 400x

Para o corpo de prova mergulhado no desoxidante por uma hora (Figura 5-47), observa-se a formação de uma região eutética (Figura 5-47-a) e uma região denominada de fósforo dissolvido. A região do eutético apresenta profundidade de 543,7μm e a região de fósforo dissolvido apresenta profundidade de 56,3 μm. Na Figura 5-47-b, a região do eutético é caracterizada por maior concentração de fósforo e a região com fósforo dissolvido é caracterizada pela concentração de fósforo intermediária. Comparando a Figura 5-47 e Figura 5-45, observa-se, à medida que aumenta o tempo de exposição do desoxidante com o aço, a profundidade do eutético e do fósforo dissolvido aumenta.



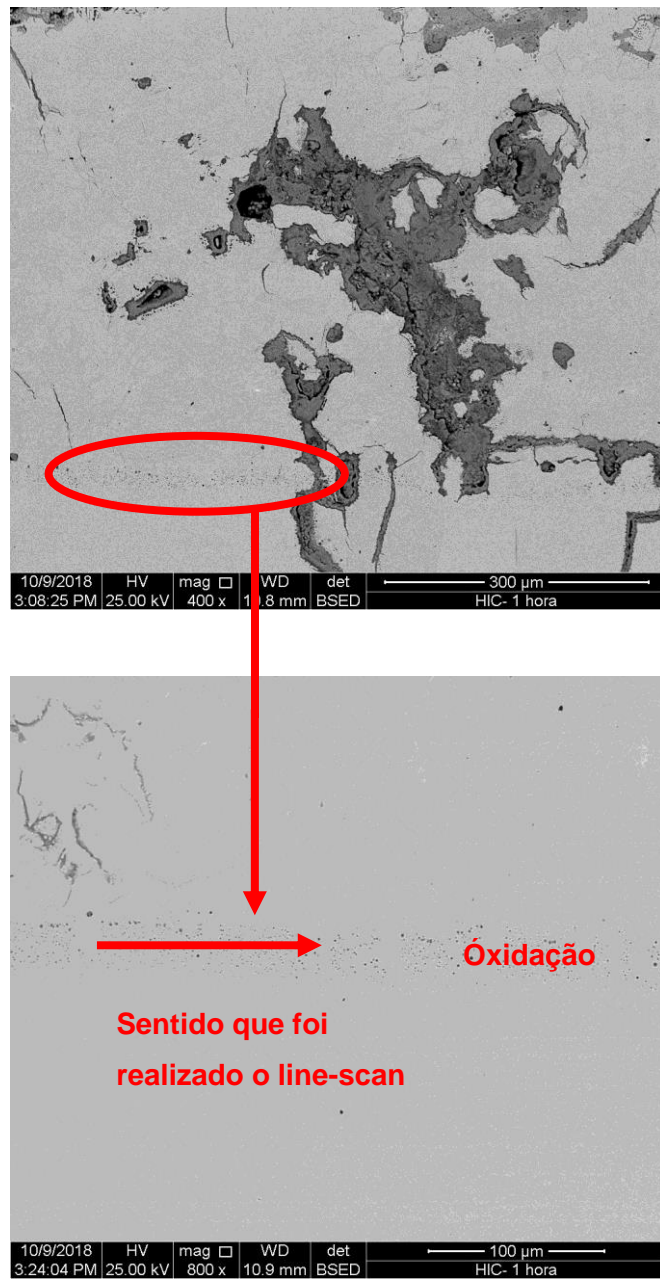
(a)



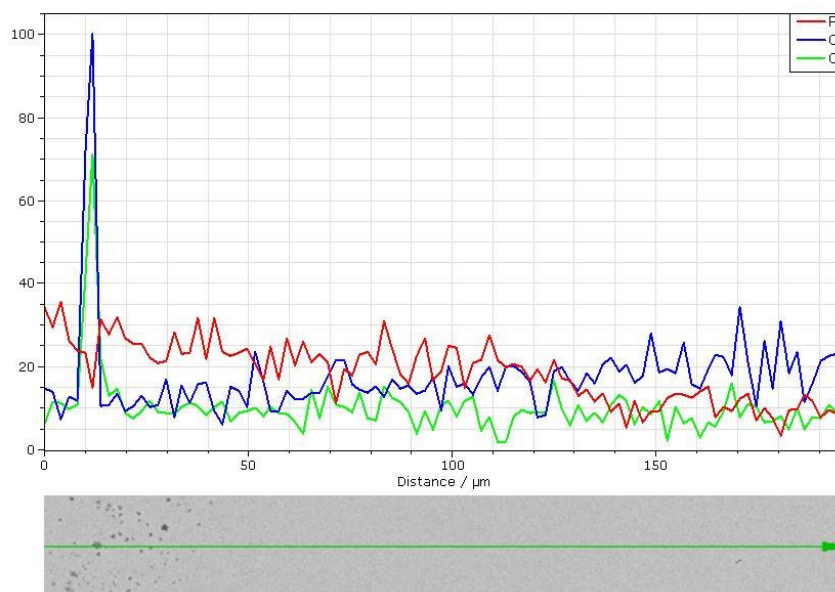
(b)

Figura 5-47: MEV da secção transversal de um corpo de prova de HIC, tratado a 1150°C, por uma hora e mergulhado em um banho de desoxidante (sem adição de SiO_2): (a) secção transversal e polida do corpo de prova, (b) perfil de fósforo durante análise em line-scan.

Na Figura 5-48 há uma oxidação ao redor da região eutética. Observa-se pela Figura 5-48- b que são óxidos de cromo.



(a)



(b)

Figura 5-48: MEV da secção transversal de um corpo de prova de HIC, tratado à 1150°C, por uma hora e mergulhado em banho de desoxidante (sem adição de SiO₂): (a) secção transversal e polida do corpo de prova, (b) perfil de cromo durante análise em line-scan.

A descrição matemática dos problemas de difusão pode ser descrita através da segunda lei de Fick por uma equação diferencial em que a concentração depende da variável tempo e posição ($c(x,t)$). No livro de Trindade V.(4) foi demonstrado que usando o método de diferenças finitas, método explícito ou de Shimitt, pode-se aproximar a solução exata, $c(x,t)$, por uma solução numérica $c(x_i,t_j)$. Esse método foi utilizado no programa Matlab para calcular o coeficiente de difusão efetivo do fósforo nas condições do corpo de prova mergulhado por 1 hora ao banho de desoxidante sem SiO₂ e à temperatura de 1000°C (Figura 5-13), o valor encontrado foi de $D = 8 \times 10^{-12}$ cm²/segundo (Figura 5-49). Esse programa também foi utilizado para calcular o coeficiente de difusão efetivo do fósforo nas condições do corpo de prova mergulhado no banho de desoxidante sem SiO₂ à temperatura de 1150°C e ao tempo de 10 minutos e ao tempo de 1 hora (Figura 5-45 e Figura 5-47 respectivamente). O valor encontrado para o coeficiente de difusão efetivo do fósforo à 1150°C foi de $D = 7 \times 10^{-11}$ cm²/segundo (Figura 5-50). Esse aumento do coeficiente de difusão com a temperatura pode ser explicado pela equação de Boltzmann (Equação 3-1), onde o coeficiente de difusão é exponencialmente proporcional à temperatura.

Comparando a Figura 5-50-a e Figura 5-50-b, observa-se, à medida que aumenta o tempo de exposição do aço ao fósforo, a quantidade difundida de fósforo para o aço aumenta. Isso pode ser observado pelo aumento da camada de fósforo de aproximadamente 200 μm para aproximadamente 600 μm . Comparando a Figura 5-49 e Figura 5-50-b, observa-se, que a quantidade de fósforo difundido aumenta à medida que aumenta a temperatura de tratamento, pois o processo de difusão é dito, como um processo termicamente ativado.

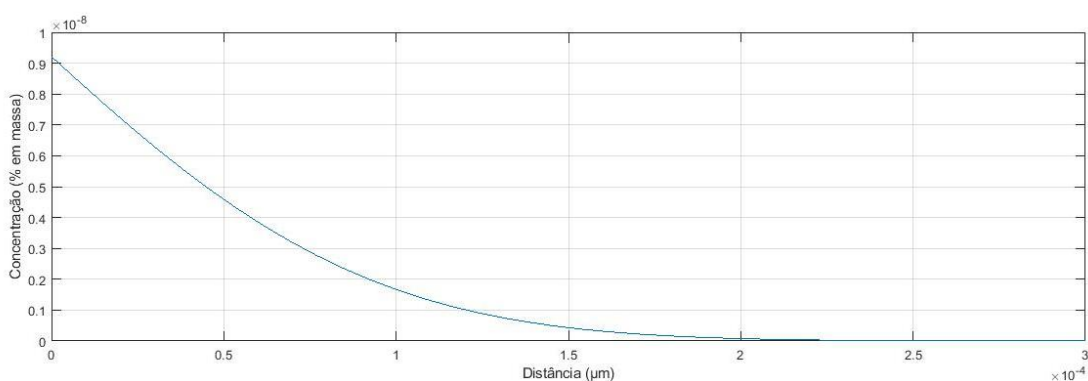
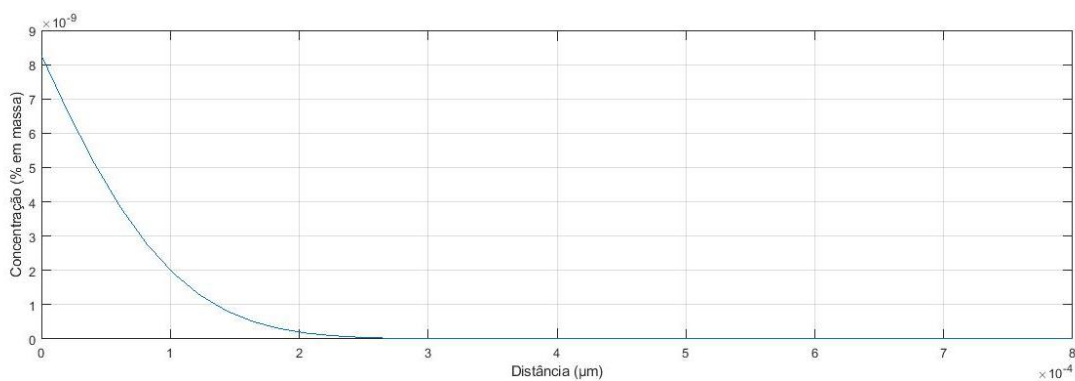
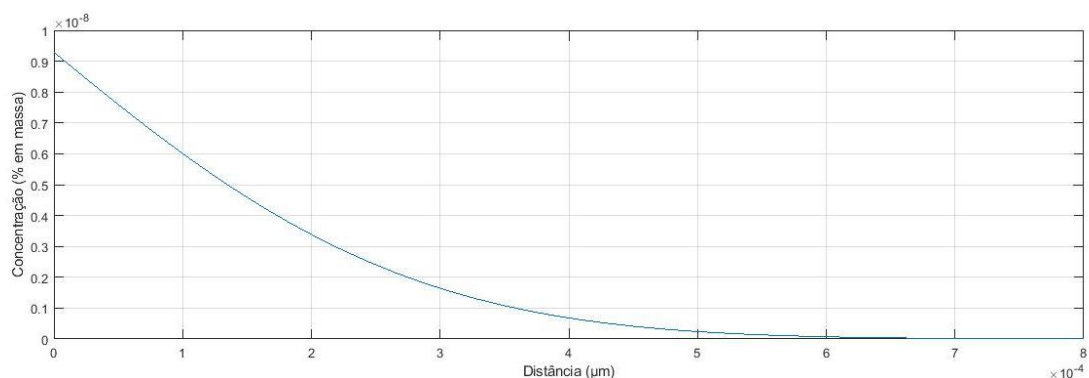


Figura 5-49: Curva concentração em massa de P x distância em μm para aço mergulhado no desoxidante sem SiO_2 por tempo de 1 hora na temperatura de 1000°C



(a)



(b)

Figura 5-50: Curva concentração em massa de P x distância em μm para aço mergulhado no desoxidante sem SiO_2 à temperatura de 1150°C por um tempo de: (a) 10 minutos (b) 1 hora.

Comparando a susceptibilidade à propagação de trincas induzidas pelo hidrogênio, quando se aumenta o tempo de exposição do material ao desoxidante, observa-se, que a quantidade de trincas aumenta à medida que aumenta o tempo de exposição. Isso se deve ao fato que, ao aumentar o tempo de contato metal/desoxidante, maior quantidade de fósforo se difunde para o aço e com isso ocorre o enriquecimento da concentração do fósforo nos contornos de grãos, causando assim, uma maior tendência à formação de trincas intergranulares e levando à maior fragilidade do material.

6- CONCLUSÕES

O fósforo presente no desoxidante é um elemento altamente fragilizante ao aço, pois, se difunde do desoxidante para o mesmo. Ao se difundir para o aço estudado, observa-se a formação do eutético fosforoso e uma camada de fósforo dissolvido no aço e no contorno de grão. Assim, aumenta a tendência a fragilização intergranular e ocasiona formação de trincas intergranulares.

A penetração do fósforo que resulta na fragilização do material, pode ser descrita pela segunda lei de Fick e pela equação de Boltzmann, onde, à medida que aumenta o tempo e/ou temperatura de contato e/ou quantidade de desoxidante em contato com o aço maior quantidade de fósforo se difunde para o aço e como consequência, a espessura da camada eutética e de fósforo dissolvido aumenta, ocasionando maior fragilidade do aço.

O fósforo presente no desoxidante difundido no aço forma uma microcamada de fósforo, que acarreta aumento da fragilidade do material.

Aumentando o tempo de contato metal/desoxidante, maior quantidade de fósforo se difunde para o aço, ocasionando o enriquecimento da concentração do fósforo nos contornos de grãos, causando assim uma maior tendência à susceptibilidade de propagação de trincas induzidas pelo hidrogênio.

Ao adicionar sílica ao desoxidante, este, se difunde para o aço e forma uma barreira irregular e aderida de faialita. Essa barreira funciona como proteção ao aço estudado e com isso diminui a quantidade de fósforo dissolvido para o aço e conseqüentemente, reduz a fragilização do material. Assim, desoxidantes que possuem silício e fósforo em sua composição química, são menos fragilizantes que os desoxidantes que possuem fósforo e não possuem silício em sua composição.

7- RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

A prospecção de óleo & gás depende enormemente de tubos sem costura laminados à quente. Devido ao aumento da complexidade dos poços de petróleo, exige-se cada vez mais tubos de aço C-Mn mais robustos em termos de integridade (alta resistência mecânica, alta tenacidade e resistente á corrosão em meio contendo H₂S). Com isto, os processos de fabricação de tubos necessitam garantir defeito zero nos tubos. Este trabalho vem colaborar na detecção, caracterização e descrição científica de defeitos de fabricação, de difícil, entendimento no meio técnico, mas com grande impacto na qualidade final do produto.

8- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar testes dinâmicos, ou seja, exposição e efeito de deformação mecânica, simulando o mandril no interior do tubo. Podendo, com isso, estudar o efeito de várias variáveis como: temperatura do tubo, tempo de exposição, quantidade de desoxidante e grau de deformação mecânica à quente. Estudar o efeito do grau de degradação na laminação à quente e mecânica de fratura, durante o tratamento térmico de têmpera.

9- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION, Tokyo-Japão, Sumio I., Masami I., Takayuki F. *Power Lubricant Composition and Method for Manufacturing Seamless Steel Pipe*, C.I.CM10M 125/26, C.I.B21B 45/02. US n. 2015/0191670. 2 jan. 2013; 9 julho 2015. *Materials Science and Engineering: A.*, Nova York, v.650, p. 75-83, jan. 2016.
2. 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.
3. PYSMINTSEV YU., KUZNETSOV V. I., SAMKOVA N. P., KRIVOSHEEV A. A. Mastering the production of hot-rolled seamless tubes in the line of the PQF mill of the 10 $\frac{3}{4}$ " tube-rolling complex at the tagmet company with the use of foreign-made lubricants and deóxidants, *Mettalurg*, v.75, n.8, p65s-71s, jan. 2005.
4. TRINDADE V. B., *Corrosão de ligas metálicas em altas temperaturas*. 1.ed. Vila Velha: Above publicações, 2014.190p.
5. 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.
6. KRAUSS G. *Steels: Processing, Structure, and Performance*. 1.ed. Novelty: ASM International, 1990, 602p.
7. ABIKO K., LIU C.M. Role of Solute Atoms on Intergranular Fracture in High Purity Iron Allows, IN: ROBERT I. JAFFE MEMORIAL SYMPOSIUM ON CLEAN MATERIALS TECHNOLOGY, 15, 1982, Chicago. Chicago: ASM Materials, 1982, p.9-16.
8. CLAYTON J.Q., KNOTT J.F. Phosphorus Segregation in Austenite in Ni-Cr and Ni-Cr-Mn Steels, *Metal Science*, Londres, v.16, n.3, p145s-152s, julho 2013.
9. KRAUSS G., The Microstructure and Fracture of a Carburized Steel, *Metallurgical Transactions A*, Londres, v.9, n.11, p1527s-1535s, nov. 1978.
10. CALLISTER Jr., W. D, *Materials science and Engineering: an introduction*, 4.ed. New York: J. Wiley & Sons, 1997, 960p.

11. SMITH, W. F, *Principio de Ciência e engenharia dos materiais*, 3.ed. Portugal: McGraw-Hill, 1998, 896p.
12. VAN VLACK, L. H, *Principio de ciência dos materiais*, 8.ed., São Paulo: Edgar Blucher 1984, 448p.
13. HONDRONS E.D., SHEA M.O., Segregation to Interfaces, *Internacional Metals Reviews*, Manchester, v.22, n.1 p262s-301s, dec. 2013.
14. MCLEAN D. Solute Concentration at Grain Boundary-Equilibrium Segregation, IN: GOTTSTEIN G., SHVINDLERMAN L. S. *Grain Boundary in Metals*, 2.ed, Nova York: Claredon Press, Oxford, out. 1957, v.528, p116-149.
15. GUTTMANN M., DULOULIN PH, E WAYMAN M. The Thermodynamics of Interactive Co-segregation of Phosphorous and Alloying Elements in Iron and Temper-Brittle-Steels, *Metallurgical Transactions A*, Londres, v.13.A, n.10, p693s-1711s, out.1982.
16. YU- QING W., MCMAHON C. J. Interaction of phosphorus, Carbon, Manganese and Chromium in Intergranular Embrittlement of Iron, *Materials Science and technology*, Londres, v. 3, n.3, p207s-2016s, mar. 1987.
17. PAJU M., GRABKE H. J. Segregation of Phosphorus in Austenite in Fe-P and Fe-100Mn-P Alloys, *Materials Science and Technology*, Londres, v.5, n.2, p148s-154s, fev. 1989.
18. LOW J.R., STEIN D.F., TURKALO A.M., LAFORCE R.P. Alloy and Impurity Effects on Temper Brittleness of steel, *Trans. TMS-AIME*, v.242, n.1, p14s-24s, jan.1968.
19. ERHART H., GRABKE H.J. Equilibrium Segregation of Phosphorus at Grain Boundaries of Fe-P, Fe-C-P, Fe-Cr-P and Fe-Cr-P Alloys, *Metal Science*, Londres, v.15, n.9, p401s-408s, set. 1981.
20. BRIANT C.L. The Effect of Nickel, Chromium, and Manganese on Phosphorus Segregation in Low Alloy Steels, *Scripta Metallurgica*, Massachusetts, v.15, n,9 p1013s-1018s, set.1981.
21. MILITZER M., WIETING J. Segregation Mechanisms of Temper Embrittlement, *Acta Metallurgica*, Massachusetts, v.37, n.10, p2585s-2593s, out. 1989.

22. RELICK J.R., MCMAHON C.J, Intergranular Embrittlement of Iron-Carbon alloys by Impurities, *Metallurgical Transactions A*, Londres, v.5, n.11, p2439s-2450s, nov. 1974.
23. MILITZER M., WIETING J. Segregation Mechanisms of Temper Embrittlement, *Acta Metallurgica*, Massachusetts, v.37, n.10, p2585s-2593s, out 1989.
24. MILITZER M., WIETING J. Comments on the Grain Boundary Segregation and Diffusion of Phosphorus in a 12%CrMoV- steel, *Scripta Metallurgica et Materialia*, Massachusetts, v.28, n.9, p1043s-1046s, maio 1993,
25. MILITZER M., WIETING J. Theory of Segregation Kinetics in Ternary System, *Acta Metallurgica*, Massachusetts, v.34, n.7, p1229s-1236s, julho 1986.
26. BRIANT C.L. Role of Carbides in Tempered Martensite Embrittlement, *Materials Science and Technology*, Londres ,v. 5, n.2, p138s-147s, fev 1989.
27. BRIANT C.L., LEWIS N. Effects of Tempering on Fracture Mode in High-Strength, Phosphorus Doped Ni-Cr Steels, *Materials Science and Technology*, Londres, v.2, n.1, p34s-41s, julho 2013.
28. SHENHUA S., TINGDONG X. Combined Equilibrium and Non-Equilibrium Segregation Mechanism of Temper Embrittlement, *Journal of Material Science*, Londres, v.29, n.1, p61s-66s, jan,1994.
29. AHANG S., HE X., CHU Y., KO T. Non- Equilibrium Segregation of Solute to Grain Boudary- Part III: Mechanism of Non- Equilibrium Segregation, *Journal of Materials Science*, Londres, v.29, n.10, p2663s-2670s, jan. 1994.
30. DOING P., FLEWITT P.E.J. Nonequilibrium Solute Segregation to Austenite Grain Boundaries in Low Alloy Ferritic and Austenitic Steels, *Metallurgical Transactions A* Londres, v.18, n.3, p399s-406s, março1987.
31. KASEN M.B. Solute Segregation and Boundary Structural Change During Grain Growth, *Acta Metallurgica*, Massachusetts, v.31, n.4, p489s-497s, abril 1983.
32. MENYHARD M., URAY L. Grain Boundary Segregation Produced by Grain Boundary Movement, *Scripta Metallurgica*, Londres, v.17, n.10, p1195s-1198s, out. 1983.

33. ABE T., TSUKADA K., TAGAWA H., KOZASU I., Grain Boundary Segregation Behavior of Phosphorus and Carbon under Equilibrium and Non-Equilibrium Conditions in Austenitic Region of Steels, *ISIJ Internacinal*, Tokyo, v.30, n.6, p444s-450s, jan. 1990.
34. BURGEL, RALF, MAIER, JURGEN H., THOMAS. *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik*, 1.e.d, Braunschweig: Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, 1998. 202p.
35. 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.
36. HONG S., SHIN S.Y., LEE JUNGHOON, LEE CHANG-HOON, Lee-Sunghak. Effect of phosphorous and boron addition on microstructural evolution and charoy impact properties of high phosphorous-containing plain carbon steels, *Materials Science and Engineering: A.*, Nova York, v.564, p461s-472s, março 2013.
37. 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.
38. 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.
39. REED-HILL R. E, ABBASCHIAN L. ABBASCHIAN R. *Physical Metallurgy of Steel*. 4.e.d. Nova York: McGraw-Hill, 1981, 740p.
40. ROTHERY, W .H. *Estruturas das Ligas de Ferro-Introdução Elementar*. São Paulo: Edgard Blticher, 1968, 214p.
41. VLACK, W .L .H . *Introdução a Ciências dos Materiais*. 4.e.d. São Paulo: Edgard Blücher, 1970, 448p.
42. 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.
43. CHIAVERINI V., *Aços e Ferros Fundidos*, 6.ed., São Paulo: Associação Brasileira de Metais., 1988, 599p.

44. BECKER J.; HORNBOGEN E.; WENDL F. Analysis of Mechanical Properties of a Low-Alloyed Mo-Steel with Different Phosphorus Additions. In: R. A. KOT, B. L. BRAMFITT, *Fundamentals of Dual Phase Steels*. 1.ed., Chicago: The Metallurgical Society of AIME, fev 1981, p.383-398.
45. RAGHAVAN V., Ternary Systems Containing Iron and Phosphorus, In: KLUBASCHEWSK O. *Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys*, Part 3, 1.ed, New Delhi: Indian Institute of Technology, 1988, p33-44.
46. OBERMEYER H. K., KRAUSS G. Toughness and Intergranular Fracture of a Simulated Carburized Case in EX-24 Type Steel, *J. Heat Treating*, Picassoplatz, v.1, n.3, p31s-39s, junho 1980.
47. ANDO T., KRAUSS G. The effect of Phosphorus Content on Grain Boundary Cementite Formation in AISI 52100 Steel, *Metallurgical Transactions A*, Londres, v.12, n.7, p1283s-1290s, julho 1981.
48. SHEN F.S., KRAUSS D. The Effect of Phosphorus Content and Proeutectoid Carbide Distribution on the Fracture Behavior of 52100 Steel, *J. of Heat Treating*, Kolbergerstr, v.2, n.3, p238s-249s, junho 1982.
49. SALEH M.H.; PRIESTNER R. Retained Austenite in Dual-Phase Silicon Steels and its Effect on Mechanical Properties. *Journal of Materials Processing Technology*, Londres, v.113, n.1-3, p587s-593s, junho 2001.
50. HIRONAKA S.; TANAKA H.; MATSUMOTO T. Effect of Si on Mechanical Property of Galvannealed Dual Phase Steel. THERMEC 2009, *Materials Science Forum*, Zurich, v.638, n.1, p3260s-3265s, jan. 2010.
51. NOURI A.; SAGGHAFIAN H.; KHEIRANDISH SH. Effects of Silicon Content and Intercritical Annealing on Manganese Partitioning in Dual Phase Steels. *Journal of Iron and Steel Research International*, Londres, v.17, n.5, p44s-50s, maio 2010.
52. 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.
53. TANNIGUCHI, S., YAMAMOTO, K., MEGUMI, D., SHIBATA, T. Characteristics of scale/substract interface area of Si-containing low carbon

steels at high temperature. *Materials Science and Engineering*, Nova York, v.A308, n.1, p250s-257s, 2001.

54. SANTOS, D. B., BUONO, V. T. L. Exames metalográficos e análises químicas de amostras de fio máquina laminado a quente realizados através de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e microssonda. Relatório Técnico para a Gerdau Usiba, Fevereiro, 2001.

55. KIZU, T., NAGATAKI, T., HOSOYA, H. Effects of chemical compositions and oxidation temperature on the adhesion of scale in plain carbon steels. *ISIJ International*, v.41, n.12, p1494s-1501s, 2001.

56. KRAUSS G. Martensite in Steel: Strength and Structure. *Materials Science and Engineering*, Nova York, v.273-275, n.1, p40s-57s, dec. 1999.

57. T. ANDO, KRAUSS G. The Isothermal Thickening of Cementite Allotriomorphs in AISI 52100 Steel, *Act Metallurgica*, Colorado, v.29, n.1, p351s-363s, fev. 1981.

58. LEJCEK P., HOFMANN S. The Effects of the Structure of the Fracture Surface on the Measurements of Grain-Boundary Segregation by AES, *Journal of Materials Science Letters*, Picassoplatz, v.7, n.6, p646s-648s, junho 1988.

59. YAKUBOVSKY O.; FONSTEIN N.; CHENG C.; BHATTACHARYA D. Effect of Alloying Elements on Mechanical Properties and Coatability of Multi Phase Steels with Ferrite-Bainite and Ferrite Bainite plus Retained Austenite Microstructure. In: GALVATECH'04 CONFERENCE PROCEEDING, 6, 2004, Chicago. Chicago: 6th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet, 2004, p. 547-558.

60. PANASYUK, V.V. ANDREYKIV, O.Y. GEMBARA, O.V. Hydrogen degradation of materials under long-term operation of technological equipment. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.25, n.1, p67s-74s, jan. 2000.

61. SIQUARA, P. C. *Influência da Microestrutura nas Propriedades Físicas e Mecânicas de Aços 2,25Cr-1Mo Usados em Ambientes Ricos em Hidrogênio*. Rio de Janeiro: Escola de engenharia da UFRJ, 2006. 93p. (Dissertação, Mestrado de Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais).

62. DORIGON, G. *Estudo do Mecanismo de Fragilização por Hidrogênio em aços submetidos a tratamento químico e térmico*. Curitiba: Programa

Interdisciplinar de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade Federal do Paraná, 2003, 16p.

63. RODRIGUES J. R. P., FREIRE, C. M. A., BALLESTER M. Desenvolvimento de um Equipamento para Monitoramento “On Line” do Hidrogênio Permeado em Aço Carbono. *4º PDPETRO*, Campinas, v.1, p.21s-24s, Out. 2007.

64. MAMANI, S. C. *Study of Hydrogen Permeation and Diffusion in Steels: Predictive Model for Determination of Desorbed Hydrogen Concentration*. Porto Rico: Engenharia Mecânica de Puerto Rico Mayagüez Campus, 2005. 131p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Mecânica).

65. RODRIGUES, J. R. P. *Monitoramento da presença de Hidrogênio Atômico na Superfície de Aço Carbono através de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica*. Campinas: Escola de engenharia da Universidade Estadual de Campinas. 2004, 96p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Mecânica).

66. HORN LUND, E. ET. AL. Hydrogen Diffusivities and Concentrations in 520M Carbon Steel under Cathodic Protection in 0.5M NaCl and the Effect of Added Sulphite, Dithionite, Thiosulphate, and Sulphide. *Int. J. Electrochem. Sci.*, Norway, v.2, p.82s–92s, Jan. 2007.

67. VIANNA, C. S. *Comportamento mecânico do aço api 5l x-60 com e sem hidrogênio*. Rio de Janeiro: Escola de Engenharia da UFRJ, 2005. 109p. (Dissertação, Mestrado Metalúrgica).

68. RUO,P., OLVER, A.V. Hydrogen in lubricated contact. This work was supported in part by the EU through Marie Curie Organization and partially by SKF. Manuscript received Jan. 2007.

69. TIWARI, G.P. et. al. A study of internal hydrogen embrittlement of steels. *Materials Science and Engineering A286*, Amsterdam v.286, n.2, p269s–281s, Jul.2000.

70. DICK, L. F. P. *Estudos eletroquímicos de permeação de hidrogênio e determinação de concentrações críticas de hidrogênio em um aço de alta dureza*. Porto Alegre: Escola de Engenharia da UFRGS, 1986, 96p. (Dissertação, Mestrado em engenharia Metalúrgica).

71. CHALAFTRIS, G. *Evaluation of Aluminium–Based Coatings for Cadmium Replacement*. Cranfield: School of Industrial and Manufacturing Science, 2003. 229p. (PhD Tese).

72. CRAIG, B. D., The effect of phosphorous content on the hydrogen stress cracking of high strength 4130 steel. *Metallurgical Transaction*, v.13A, p.907-912, maio 1982.