

FRATURA INTERGRANULAR EM PEÇAS FUNDIDAS DE AÇO DEVIDO À PRECIPITAÇÃO DE NITRETOS DE ALUMÍNIO (“ROCK CANDY”)

Ricardo Fuoco ⁽¹⁾

Resumo

A técnica de desoxidação de aços para fundição de peças exige a utilização de elementos desoxidantes, como o alumínio, para a redução dos teores de oxigênio dissolvidos. Entretanto, a presença de alumínio apresenta efeitos colaterais, principalmente quanto à precipitação de sulfetos e nitretos em contornos de grãos, que promovem fragilização do aço. Tradicionalmente, utilizam-se adições de cálcio como forma de controlar a morfologia das inclusões de sulfetos e sua precipitação. O controle da precipitação de nitretos em contornos de grãos é bem mais complexo, exigindo a redução do teor residual de alumínio e, ao mesmo tempo, a fixação de parte do nitrogênio residual com adições de zircônio ou titânio, evitando a formação de nitretos de alumínio em contornos de grãos. São apresentados os aspectos macro e micrográficos de peças fundidas em aço que apresentaram fratura intergranular típica por precipitação de nitretos de alumínio, bem como técnicas para evitar ocorrências em peças de grande espessura.

Palavras-chave: Fratura intergranular; nitretos de alumínio; rock candy

Intergranular Fracture in Steel Castings Due to Aluminum Nitride Precipitation (Rock Candy)

Abstract

The steel deoxidation practice for castings production requires aluminum additions in order to reduce the oxygen content in the melts. However, aluminum in steel melts presents some side effects mainly involved sulfides and nitrides precipitation in grain boundaries which could promote steel embrittlement. Traditionally, calcium additions are used to control the precipitation and the morphology of sulfides. The control of nitrides precipitation is more complex, requiring low residual aluminum content and, at the same time, additions of zirconium or titanium to promote stable nitrides formation, so avoiding the precipitation of aluminum nitride in grain boundaries. The macro and micro aspects of the intergranular fractures due to aluminum nitride precipitation were presented.

Key-words: Intergranular fracture, aluminum nitride, rock candy.

1. INTRODUÇÃO

A elaboração de aços para fabricação de peças fundidas é normalmente feita em fornos elétricos a arco ou fornos de indução. Os fornos de indução trabalham essencialmente como equipamentos de fusão, exigindo cargas extremamente bem selecionadas quanto à composição química. Nos fornos elétricos a arco, a existência de escórias no estado líquido permite que o aço seja refinado após a fusão. Nestes equipamentos há uma maior liberdade quanto às matérias primas na carga.^(1,2) Resumidamente, as principais etapas de processamento de um aço para fundição de peças podem ser descritas como sendo:

1. fusão;
2. refino (somente em fornos a arco);
3. ajuste da composição química;
4. ajuste da temperatura de vazamento; e
5. desoxidação.

Na grande maioria dos casos a fusão e a elaboração dos aços ocorre em regime oxidante. Em fornos elétricos a arco a oxidação é mais energética, sendo feita diretamente por lanças de oxigênio. Em fornos de indução a agitação do banho em contato com o ar promove uma leve oxidação que pode ser incrementada com adições de minério de ferro na carga.⁽²⁾

O excesso de oxigênio nos banhos é utilizado como forma de desgaseificação, ou seja, geram bolhas de monóxido de carbono (“boiling”) que passam através do banho arrastando para a superfície outros gases eventualmente dissolvidos (hidrogênio e nitrogênio).^(1,2)

Em consequência deste procedimento, a última etapa do processo antes do vazamento

⁽¹⁾ Doutor em engenharia, Mestre em engenharia, Eng. Metalurgista, Técnico em Metalurgia, Chefe do Laboratório de Fundição do IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Est. de São Paulo S.A.

deve ser a de reduzir o teor de oxigênio residual através da desoxidação.

A desoxidação é geralmente feita pela adição de alumínio, devido à sua forte capacidade desoxidante (baixa energia livre para formação do óxido - alumina Al_2O_3). Entretanto, a utilização de alumínio como único elemento desoxidante apresentaria como desvantagem a geração de uma grande quantidade de pequenas inclusões de alumina que reduziriam a fluidez e a usinabilidade do aço.⁽¹⁻³⁾

Assim, tradicionalmente a desoxidação de aços é feita em duas etapas:

1. inicialmente, com a adição de um desoxidante fraco, o silício; e
2. posteriormente, com um desoxidante forte, o alumínio.

As inclusões resultantes da desoxidação prévia com silício (constituídas por sílica SiO_2) são de grande tamanho, o que facilita sua flotação nas panelas de vazamento, e apresentam morfologia esférica, com poucas conseqüências às propriedades tecnológicas do material.⁽¹⁻³⁾

As etapas seguintes do processo são o vazamento do aço nos moldes e a solidificação da peças fundidas.

Durante o vazamento nos moldes, o aço no estado líquido é acelerado em queda livre e está sujeito a alterações de direção que acabam por promover turbulência e exposição à atmosfera do molde. A conseqüência imediata é um novo contato com o oxigênio.

Quando os teores residuais de alumínio decorrentes da desoxidação são baixos, geralmente inferiores a 0,020%, o oxigênio formará óxidos de baixa estabilidade com o ferro e com o manganês.⁽¹⁾ Há pelo menos duas conseqüências na formação destes óxidos:

1. os óxidos de ferro e de manganês têm morfologia de filmes, tendo um efeito pronunciado na redução da fluidez do aço.⁽¹⁾ Nestas condições, as peças fundidas apresen-tam dobras superficiais e falhas de preenchi-mento, como as apresentadas na Figura 1A; e
2. a baixa estabilidade destes óxidos pode resultar em redução pelo carbono do aço,

com a geração de monóxido de carbono, ou seja, formação de porosidades superficiais,^(1,2) como mostra a Figura 1B.

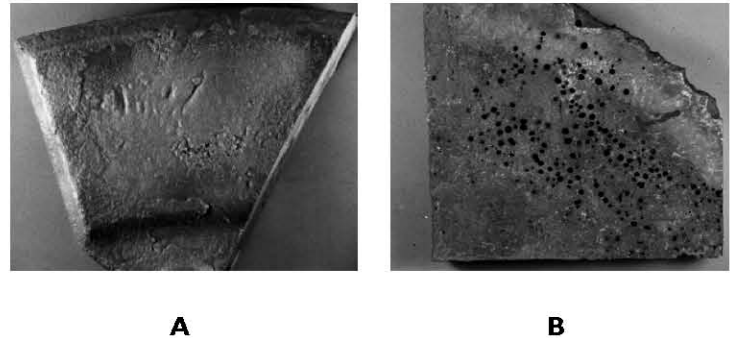


Figura 1. Aspecto superficial de peças fundidas em aço com teor residual de alumínio em torno de 0,020%. (A) aço ao carbono tipo WCB apresentando dobras superficiais e (B) aço ao manganês tipo Hadfield apresentando porosidades superficiais.

Além disto, aços fundidos com níveis de alumínio residuais em torno de 0,020% favorecem a formação de inclusões de oxi-sulfetos do tipo II, precipitados em contornos de grãos como eutéticos,⁽¹⁻³⁾ como mostra a Figura 2A. O principal efeito destas precipitados contínuos em contornos de grãos é a redução das propriedades mecânicas, particularmente as que envolvem ductilidade.⁽²⁾

A simples elevação do teor residual de alumínio não garante a eliminação total destes oxi-sulfetos, mas com a redução do oxigênio residual os sulfetos mais comuns passam a ser do tipo III, precipitados dentro dos grãos.⁽¹⁻³⁾

Visando garantir a total eliminação de oxi-sulfetos do tipo II, independentemente do teor de alumínio residual, as fundições adotam uma adição de cálcio posterior à desoxidação com alumínio. O cálcio, adicionado na forma de Ca-Si, Ca-Si-Ba ou Ca-Si-Mn, favorece a formação de sulfetos tipo III (Figura 2B), bem como aglomera parte das inclusões de alumina, formando aluminatos de cálcio de maior tamanho, que flutam mais rapidamente nas panelas de vazamento.⁽¹⁻³⁾

Por outro lado, quando os teores de alumínio residuais são elevados, geralmente entre 0,05 e 0,08%, durante a etapa de solidificação ocorre a segregação de parte deste alumínio para os contornos de grãos.

Ao mesmo tempo, durante a solidificação ocorre a redução da solubilidade de todos os gases dissolvidos no aço (hidrogênio, oxigênio e nitrogênio), favorecendo sua segregação também para contornos de grãos.

A presença simultânea de alumínio e nitrogênio nas regiões de contornos de grãos facilita a precipitação de nitretos de alumínio que fragilizam estes contornos, podendo levar a peça fundida à fratura intergranular, conhecida na literatura inglesa como "rock candy fracture",⁽²⁻⁷⁾ como mostra a Figura 3.

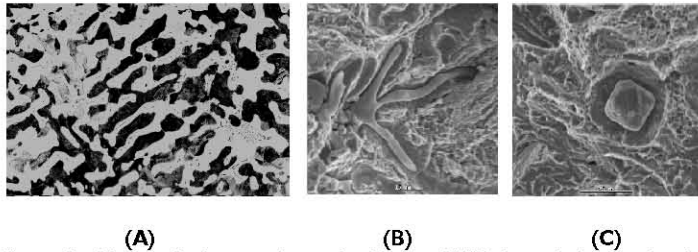


Figura 2. Micrografia de peça de aço fundido tipo WCB desoxidada com alumínio apresentando oxi-sulfetos do tipo II (A) e superfícies de fratura de aços baixa liga no estado temperado e revenido quando observada em microscópio eletrônico de varredura, exibindo a formação de oxi-sulfetos do tipo II (B) e de sulfeto do tipo III (C).

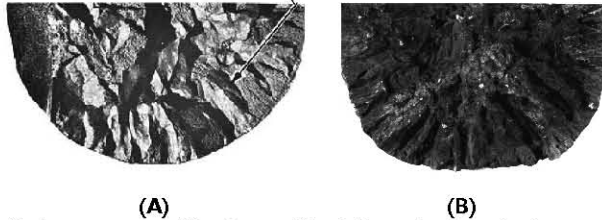


Figura 3. Aspecto macrográfico da superfície de fratura intergranular de uma peça de aço fundido. A superfície de fratura expõe a macroestrutura de solidificação da peça.

O mecanismo de segregação de alumínio e de nitrogênio torna-se mais pronunciado a medida em que crescem os tamanhos dos grãos, ou seja, com menores velocidades de solidificação (peças mais espessas) maior será a segregação e maior a probabilidade de precipitação de nitretos de alumínio.⁽⁴⁻⁶⁾

Esta condição torna a fratura intergranular pela precipitação de nitretos de alumínio característica de peças de aço espessas.

A Figura 4 correlaciona os três fatores que determinam a precipitação destes nitretos em contorno de grãos, ou seja, teor de alumínio adicionado, teor de nitrogênio residual e velocidade de solidificação.⁽⁴⁾

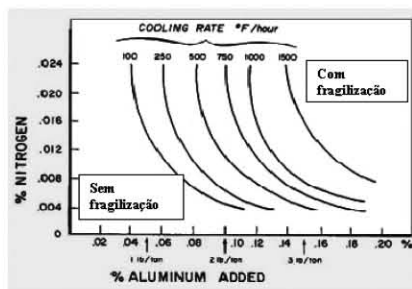


Figura 4. Tendência à ocorrência de fragilização por nitretos de alumínio em aços fundidos em função dos teores de alumínio adicionado (eixo X), de nitrogênio residual (eixo Y) e da velocidade de resfriamento ("cooling rate" em °F/hora).⁽²⁾

2. CONTROLES DE PROCESSO PARA EVITAR A FRAGILIZAÇÃO POR NITRETOS DE ALUMÍNIO

Industrialmente, pouco pode ser feito para controlar a velocidade de solidificação de peças fundidas em aço. A utilização de materiais de moldagem alternativos à areia de sílica que

apresentem maiores valores de condutibilidade térmica, como a cromita, envolve custos elevados e pequeno efeito final.

Assim, as técnicas normalmente utilizadas para controlar a formação de nitretos de alumínio em contornos de grãos de peças de aço são:

1. limitar o teor residual de alumínio (alumínio livre); e
2. limitar o teor residual de nitrogênio (nitrogênio livre).

Controle do teor residual de alumínio – da quantidade de alumínio adicionada como desoxidante, uma parcela transforma-se em alumina e o restante fica dissolvido no aço líquido como alumínio residual. Este última parcela é que pode ser segregada para contornos de grãos e precipitar-se como nitretos de alumínio.

O controle do teor residual de alumínio no aço líquido não é trivial pois depende do grau de oxidação do banho. O uso de desoxidação prévia com silício reduz o teor de oxigênio contido no aço a valores relativamente constantes.

A outra variável do sistema é re-absorção de oxigênio que ocorre devido à turbulência durante a desoxidação, ou seja, na transferência do metal do forno para a panela de vazamento. Desta forma, determinar com precisão a quantidade de alumínio a ser adicionada de modo a garantir com precisão o teor de alumínio residual é uma tarefa complexa.

As técnicas mais utilizadas para garantir esta precisão são a desoxidação com alumínio em duas etapas, com análise química intermediária, que geralmente exige transferência de metal entre panelas ou ainda a desoxidação com a utilização de arames, de modo que re-adições possam ser feitas diretamente na panela.

Os teores residuais de alumínio recomendados para peças de espessura superior a 100mm estão entre 0,025 e 0,050%.^(3,4)

Controle do teor residual de nitrogênio

Como a principal fonte de nitrogênio em banhos de aço são os retornos de fundição, sua quantidade deve ser limitada na composição das cargas. Certamente, a técnica de fusão oxidante com "boiling" de monóxido de carbono contribui na redução do teor residual de nitrogênio.

Apesar disto, o efeito do nitrogênio é reduzido através da adição de elementos fortemente formadores de nitretos, que fixam o nitrogênio como precipitados estáveis. Os mais utilizados são o zircônio (FeSiZr) e o titânio (FeTi).

É importante considerar que estes elementos também são fortes desoxidantes, não devendo ser adicionados antes da adição de alumínio, de modo a não serem consumidos para a formação de óxidos.

O teor residual de nitrogênio recomendado para peças com espessura acima de 100mm é inferior a 0,010% .^(3,4)

Técnica de desoxidação de aços para produção de peças fundidas – de acordo com exposto acima, a técnica de desoxidação de aços para a produção de peças fundidas poderia ser descrita da seguinte forma:⁽²⁾

1. adição de FeSi (no forno) - desoxidação parcial;
2. adição de Al – desoxidante principal;
3. adição de FeSiZr – fixação de nitrogênio; e
4. adição de CaSi - controlar as inclusões de sulfetos.

3. IDENTIFICAÇÃO DA FRAGILIZAÇÃO POR NITRETOS DE ALUMÍNIO

Como a formação de precipitados de nitretos de alumínio depende não somente dos teores residuais de alumínio e de nitrogênio, mas das condições de solidificação, muitas empresas adotaram a fundição de um corpo-de-prova espesso em conjunto com as peças, como forma de avaliar esta fragilização.⁽⁴⁾ Este corpo-de-prova pode ser avaliado quanto à existência ou não desta precipitação através de ensaio mecânico⁽⁴⁾ ou através de ataque químico preferencial.⁽⁹⁾

A Figura 5A apresenta um corpo-de-prova fundido de 100mm de diâmetro que recebeu usinagem externa e foi feito um entalhe, que será utilizado em teste de flexão para observação do aspecto da fratura. A Figura 5B apresenta o aspecto da fratura com fragilização parcial por nitretos de alumínio.

Outra forma de avaliação da ocorrência de precipitados de nitretos de alumínio é descrita pela norma ASTM A703⁽⁹⁾ através de ataque químico seletivo, com uma mistura de HCl em água (1:1).

A Figura 6 apresenta o aspecto da superfície de peça com fragilização por nitretos de alumínio após o ataque seletivo. A severidade de precipitação pode ser comparada com os níveis descritos pela norma ASTM A703.⁽⁹⁾

É interessante destacar que uma vez identificado o problema de precipitação, não há formas práticas de recuperação, ou seja, as peças estarão rejeitadas.

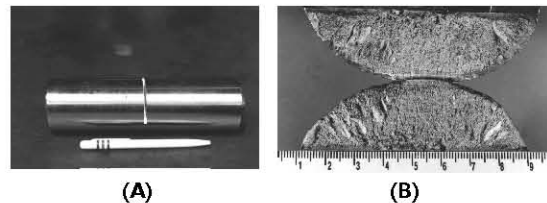


Figura 5. Corpo-de-prova fundido de 100mm de diâmetro após usinagem superficial e abertura de entalhe para teste de flexão (A). Aspecto da superfície de fratura após teste de flexão em aço com fragilização parcial por nitretos de alumínio (B).

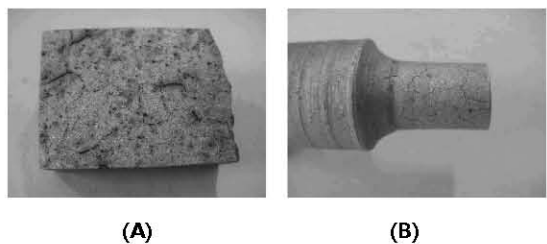


Figura 6. Aspecto da superfície de peças de aço com fragilização pela precipitação de nitretos de alumínio após ataque de HCl (1:1). Os contornos de grãos foram corroídos comprovando a existência de precipitados nestas regiões.

4. ASPECTOS MACRO E MICROGRÁFICOS DA FRATURA POR NITRETOS DE ALUMÍNIO

Segundo a literatura, a precipitação de nitreto de alumínio apresenta diferentes morfologias, sendo as mais comuns a dendrítica e a em plaquetas⁽⁵⁾.

Quando ocorre a fratura por decoesão destes contornos de grãos, os nitretos não são perceptíveis, mas a superfície fica marcada de acordo com estas morfologias. Estas marcas, características da fragilização por nitretos de alumínio, podem ser vistas na superfície de fratura intergranular através da observação em lupa estereoscópica ou em M.E.V.,^(5,6) como pode ser visto na Figura 7.

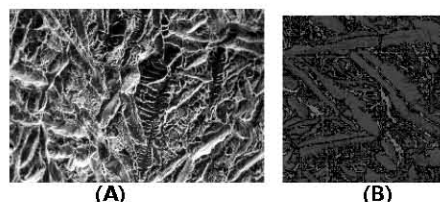


Figura 7. Aspecto da superfície de fratura intergranular quando observada em microscópio eletrônico de varredura em que são visíveis as marcas dos nitretos de alumínio com morfologia dendrítica (A) ou em plaquetas (B).

A Figura 3 apresenta o aspecto macrográfico da fratura intergranular por precipitação de nitretos de alumínio em peças de espessura superior a 100mm. A superfície de fratura é formada por contornos de grãos de austenita original que sofreram decoesão

devido à presença de nitretos de alumínio precipitados. Como a fratura se propaga entre os grãos formados durante a solidificação, a superfície de fratura permite a visualização da macroestrutura bruta de fundição da peça.⁽⁴⁻⁷⁾

5. RESUMO

A fragilização de aços fundidos pela precipitação de nitretos de alumínio é bastante freqüente em peças espessas quando os teores de alumínio e de nitrogênio são elevados. As fraturas resultantes deste processo de segregação apresentam como principal característica o fato de serem intergranulares, passando pelos contornos dos grãos austenita formados

durante a solidificação que apresentam grande tamanho, podendo ser observados a olho nú e permitindo a visualização da estrutura bruta de fundição da peça.

Este tipo de fratura é caracterizado pela existência de marcas com formato de dendritas ou de plaquetas quando observada em lupa ou em M.E.V.

A forma de reduzir a ocorrência deste tipo de fragilização está relacionada com a técnica de desoxidação, recomendando-se reduzir o teor de alumínio e de nitrogênio residuais e o uso de zircônio ou titânio para fixação do nitrogênio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. FINARDI, J. Defeitos superficiais em aços fundidos. **Fundição e matérias-primas**, v.1, n.7, p. 17-24, maio 1979
2. FINARDI, J. Refino e desoxidação de aço destinado a peças fundidas. **ABIFA - CONAF 93**, 1993, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABIFA, 1993. p.249-259..
3. MOORE, J. J. ; BODOR, G.A K. Steel deoxidation practice: special emphasis on heavy section steel castings. **Transactions of the AFS**, v.93, p.99-114, 1985.
4. DUTCHER, D. E. Understanding "Rock Candy" fracture in steel castings. **Modern Castings**, v.89, n.2, p.46-49, Feb. 1999.
5. WILSON, F.G. ; GLADMAN, T. Aluminum nitride in steel. **International Materials Review**, v. 33, n.5, p. 221-86, 1988
6. BRIANT, C. L. ; BANERJI, S. K. Intergranular failure in steel: the role of grain-boundary composition. **International Metals Reviews**, v.23, n.4, p. 164-99, 1978.
7. LORIG, C. H. ; ELSEA, A. R. Occurrence of intergranular fracture in cast steels. **Transaction of AFA**, v.55, p. 160-74, 1947.
8. ASTM INTERNATIONAL. **A703/A703M-04A**: Standard specification for steel castings, general requirements, for pressure-containing parts. West Conshohocken, PA, 2005.