

AVALIAÇÃO DA AÇÃO COMBINADA DE MECANISMOS DE FRAGILIZAÇÃO DE CONTORNOS DE GRÃO EM TEMPERATURAS ELEVADAS EM AÇOS AO COBRE

Kenji Camey¹Vanessa Pala V. Branco²

Resumo

Embora adições de cobre sejam interessantes para elevar a resistência à corrosão de aços estruturais ASTM A588 ou similares, sua fabricação enfrenta problemas de ruptura intergranular na laminação a quente de chapas grossas. Este trabalho apresenta os resultados obtidos em investigação dos mecanismos envolvidos nesta fragilização dos contornos de grão austeníticos em temperaturas elevadas através de microscopia óptica e eletrônica. Foi observado que o cobre nos contornos de grão, proveniente da solidificação, é dificilmente removido da superfície das placas de lingotamento contínuo, mesmo após escarfaagem. Curiosamente, observou-se uma contaminação da superfície das placas pelo enxofre presente na atmosfera dos fornos de reaquecimento de placas.

Palavras-chave: Fragilização pelo cobre; Aços estruturais ao cobre.

INVESTIGATION OF COMBINED MECHANISMS OF HOT SHORTNESS ON COPPER CONTAINING STEELS AT HIGH TEMPERATURES

Abstract

Even though copper additions are interesting for improving atmospheric corrosion resistance of steels such as the ASTM A588 and other similar specifications, surface hot shortness may occur during their production. This work presents the results on the investigation of grain boundary embrittlement cause by copper at high temperatures using optical and electron microscopy. Copper at austenitic grain boundaries are very difficult to be removed by scarfing of slab surface. It was curious that slabs surfaces became contaminated by sulfur from the furnace atmosphere.

Key words: Hot shortness; Copper steels.

I INTRODUÇÃO

Cobre é um elemento de interesse em projetos de liga de aços estruturais, já que melhora a resistência à corrosão atmosférica destes em comparação ao comportamento de aços carbono. Também, endurece os aços por solução sólida. Porém, está associado a uma fragilização dos contornos de grão em temperaturas elevadas, que causa as bem conhecidas “trincas estrela” na superfície de placas.

A literatura apresenta diversas referências sobre fenômenos envolvidos neste processo de fragilização dos contornos de grão pelo cobre.⁽¹⁻⁶⁾ Um deles é a oxidação seletiva do ferro, que faz com que o cobre, com menor potencial de oxidação, se concentre na interface metal-carepa. Este acúmulo de

cobre metálico em temperaturas elevadas, onde o cobre ainda se encontra no estado líquido (~1084°C), pode ser suficiente para dar início ao fenômeno conhecido por ataque por metal líquido. Neste processo, ocorre a penetração de cobre líquido nos contornos de grão da matriz do aço, a partir da difusão do cobre para a matriz. Neste caso, o efeito Kirkendall é observado, fazendo com que lacunas se concentrem nos contornos de grão, onde elas se aglomeram, criando uma trinca que é penetrada pelo cobre líquido. Assim, o ataque por cobre líquido se desenvolve pela quebra das forças de coesão entre os contornos de grão da matriz.

¹ Membro da ABM, Engenheiro Metalurgista, M.Sc., Ph.D., Superintendência de Qualidade e Assistência Técnica, COSIPA/Sistema USIMINAS, Cubatão, SP

² Membro da ABM, Engenheira de Materiais, M.Sc., Superintendência de Qualidade e Assistência Técnica, COSIPA/Sistema USIMINAS, Cubatão, SP

Uma outra possibilidade é a exposição por cobre proveniente de contaminações como pelo atrito com o molde das máquinas de lingotamento contínuo. A exposição direta a este tipo de metal é crítica, como demonstrado por Fedricksson, et al. ⁽¹⁾ (Figura 1), sendo que aços contendo adições de cobre são mais susceptíveis a este tipo de ataque. Os mecanismos de ataque por cobre líquido são os mesmos citados anteriormente.

Informações disponíveis na literatura sobre os problemas causados pelo cobre focam em fatores de processo que afetam um ou outro dos exemplos citados acima. Em outras palavras, investigam separadamente o problema do cobre na solidificação ou durante o reaquecimento de placas. Neste trabalho, foram analisadas condições onde estes fenômenos de fragilização por contornos de grão ocorrem simultaneamente.

2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

2.1 Material

Aços com projeto de liga com composição química similar ao especificado pela ASTM A588 Gr. A e B foram utilizados nesta pesquisa. A Tabela 1 apresenta a composição química destes aços.

2.2 Metodologia

Foram realizadas análises através de microscopia óptica e eletrônica, com capacidade de microanálise por espectro de energia dispersiva (EDS), em amostras geradas nas seguintes experiências:

- Escarfagem mais intensa de placas de 260 mm de espessura;
- Placas escarfadas na superfície superior da placa de lingotamento contínuo (face A) e não escarfadas na superfície inferior da placa de lingotamento contínuo (face B) antes do enforamento;
- Placas escarfadas na face A e não escarfadas na face B, retornadas após reaquecimento utilizando combustível rico em S (gás de coqueria);
- Placas escarfadas na face A e não escarfadas na face B, retornadas após reaquecimento

utilizando combustível pobre em S (gás misto – mistura de gás natural e nitrogênio);

- Chapas grossas apresentando ruptura intergranular em vários graus, oriundas das experiências descritas em (c) e (d).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Aspecto do defeito observado na superfície das chapas

O aspecto da superfície das chapas que sofreram fragilização por cobre, com ruptura acompanhando contornos de grão da austenita, é apresentado nas Figuras 2 e 3. A ruptura, apesar do grau de oxidação, demonstra características típicas de presença de fase líquida/pastosa. Testes realizados, com a interrupção da laminação em temperaturas mais elevadas, acima dos 1000°C, confirmaram que a fragilização dos contornos de grão se inicia em temperaturas onde o cobre poderia se apresentar no estado líquido.

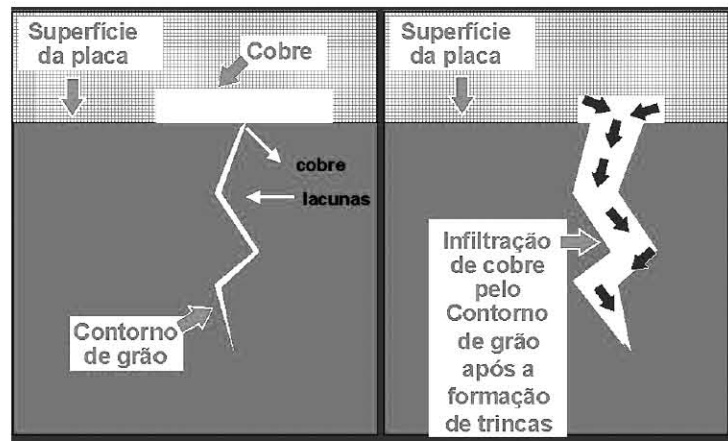


Figura 1 - Mecanismo de fragilização dos contornos de grão por penetração de cobre líquido

Tabela 1. Composição química típica dos aços estudados (% peso)

C	Mn	Si	Cr	Cu	Nb ou V
0,12	1,00	0,30	0,55	0,25	0,020

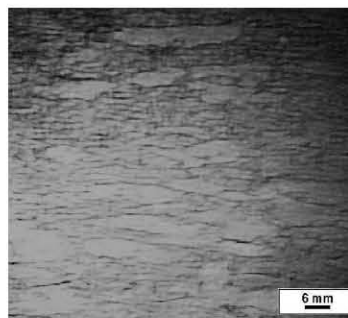


Figura 2 - Aspecto do defeito observado na superfície da chapa grossa

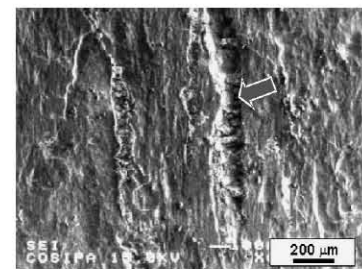


Figura 3 - Aspecto do defeito observado na superfície da chapa grossa por imagem de elétrons secundários (microsonda eletrônica)

3.2 Análises realizadas em placas antes do reaquecimento de placas

Neste tipo de amostra, observou-se o que parece ser “trincas recheadas com cobre” (Figura 4 e 5). Também, foi possível detectar uma quantidade não usual de cobre, tanto nas superfícies da placa (faces A e B, e suas laterais), como mostrado na Figura 6. Este tipo de evento é dificilmente explicado por processos usuais de segregação induzida por oxidação seletiva, pela quantidade de cobre encontrado. Portanto, estamos lidando com uma potencial contaminação por cobre do molde da máquina de lingotamento contínuo.

3.3 Análises realizadas em placas com escarfagem mais intensa antes do reaquecimento de placas

Mesmo após escarfagem, a presença de cobre nas trincas foi observada. Isto faz sentido, já que o cobre não irá se oxidar.

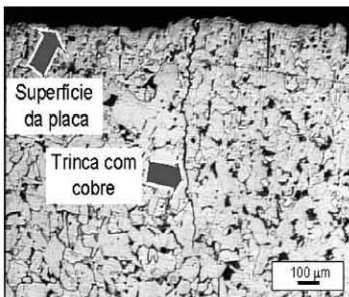


Figura 4 - Exemplo de trinca observada na face B de placas antes do enformamento. Micrografia óptica da seção longitudinal (Nital 2%)

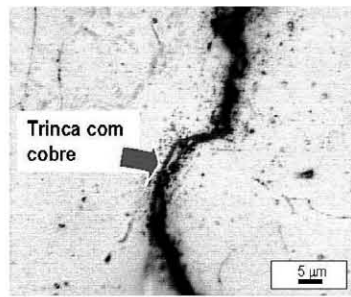


Figura 5 - Exemplo de trinca “recheada com cobre”, observada em amostra de placa antes do enformamento. Micrografia óptica da seção longitudinal (Nital 2%)

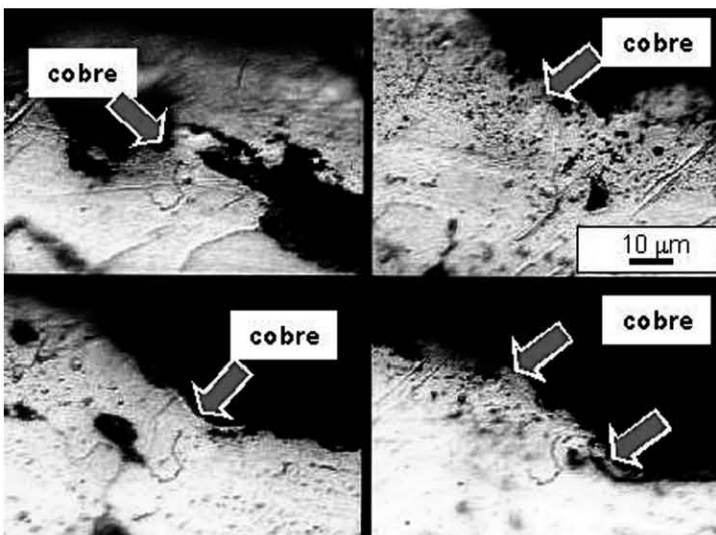


Figura 6 - Exemplo de superfície de placa contendo cobre, observada em amostra de placa antes do enformamento. Micrografia óptica da seção transversal (Nital 2%)

Como discutido anteriormente, seu potencial de oxidação é mais baixo que o da matriz de ferro. Assim sendo, a oxidação produzida pela escarfagem estaria sendo incapaz de barrar a penetração do cobre líquido pelos contornos de grão austeníticos.

3.4 Análises realizadas em placas retornadas após reaquecimento com gás de coqueria e após laminação

Além de trincas superficiais, detectou-se enxofre, juntamente com teores mais elevados de cobre, na camada de carepa logo acima da superfície das placas, concentrado por oxidação seletiva. Portanto, foi encontrada uma evidência de que enxofre está sendo “capturado” da atmosfera do forno de placas. Foram identificados alguns pontos de ataque químico na superfície destas placas, com penetração de óxido contendo enxofre, cobre e cromo. Aparentemente, tais ataques poderiam amplificar a intensidade das rupturas em contornos de grão austeníticos, porém, ainda não foi possível associá-los, com certeza, aos defeitos encontrados em chapa.

3.5 Análises realizadas em placas retornadas após reaquecimento com gás misto (mistura de gás natural e nitrogênio) e após laminação

Este lote de amostras mostrou evidências consistentes com as obtidas na placas antes do enformamento, onde as trincas recheadas de cobre também foram detectadas. Quantidade significativa de cobre foi detectada na superfície destas placas, demonstrando que este sobrevive ao processo de escarfagem.

Análises de rupturas intergranulares na superfície de chapas laminadas, permitiram uma associação deste tipo de defeito com os defeitos pré-existent nas placas. Outra observação pertinente foi que a presença de cobre metálico parece acelerar o processo de oxidação em temperaturas elevadas, já que houve uma coincidência de regiões com maior oxidação e a presença de cobre metálico (Figura 7).

4 CONCLUSÕES

Os resultados das análises sugerem que o mecanismo de fragilização dos contornos de grão austeníticos, consistente com o observado nas amostras investigadas, é o de penetração de cobre líquido pelos contornos de grão. Porém, este processo não se desenvolveu durante o reaquecimento de placas, mas durante a solidificação, ainda no molde da máquina de lingotamento contínuo. Isto indica que, mesmo utilizando moldes revestidos (Cr/Ni), o defeito investigado pode ocorrer se houver o contato do aço com o cobre do molde em áreas de desgaste de revestimento.

Foi observado que, quando o mecanismo de fragilização pelo cobre líquido ocorrer no início da solidificação das placas, o efeito de parâmetros de processo (tempo e temperatura de forno de reaquecimento de placas) é insignificante, já que a placa estaria contaminada pelo cobre associado ao defeito.

Foram encontradas evidências de que o enxofre capturado da atmosfera do forno de placas (utilizando, como combustível, gás de coqueria com elevado enxofre) poderia intensificar o problema, já que foi observado a presença de cobre contaminado por enxofre.

Como os resultados das análises sugerem que a sub-superfície das placas é afetada

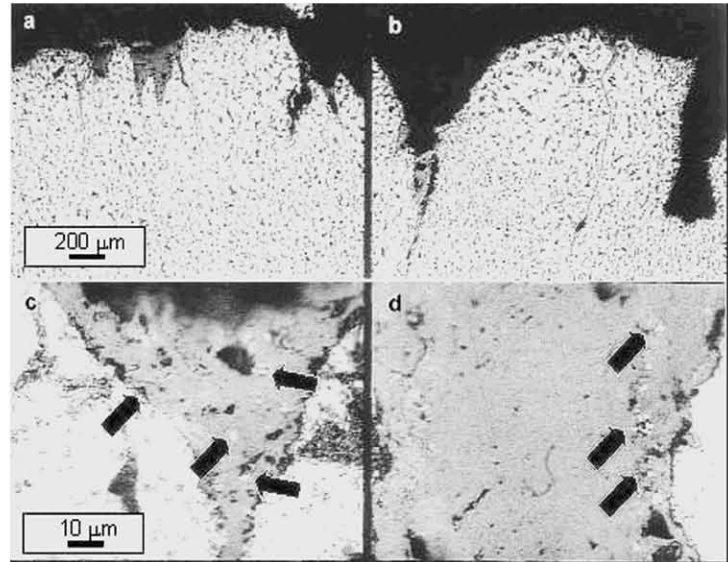


Figura 7 - Evidência de oxidação acelerada associada a trincas contendo cobre: (a e b) trincas na superfície lateral da chapa e (c e d) setas indicando pontos onde cobre foi detectado por EDS (microsonda eletrônica) em associação à oxidação em temperatura elevada. Micrografia óptica da seção transversal (Nital 2%)

pela escarfação através da oxidação intergranular e segregação de cobre, estes fenômenos serão tema para investigação futura.

Agradecimentos

Às equipes do Suporte Técnico da Aciaria, do Suporte Técnico da Laminação a Quente e do Laboratório Central da Gerência de Controle Integrado de Produto da COSIPA.

REFERÊNCIAS

- 1 FREDRIKSSON, H.; HANSON, K.; OLSON, A.. On the Mechanism of liquid copper penetration into iron grain boundaries. **Scandinavian Journal of Metallurgy**, v.30, p.41-50, 2001.
- 2 NAGASAKI, C. et al. Effect of boron on copper induced surface hot shortness of 0.1% carbon steel. **ISIJ International**, v.42, supplement, p.S57-S61, 2002.
- 3 NICHOLSON, A.; MURRAY, J. D. Surface hot shortness in low-carbon steel, **JISI**, p.1007-1018, Oct. 1965.
- 4 WANG, Y. et al. Influence of copper on quality of hot strips by EAF-CSP Process. **Journal of University of Science and Technology of Beijing**, v.11, n.1, p.57-61, fev. 2004.
- 5 NAGUMO, M.; HIDA, Y. Hot shortness of copper-containing steel in the controlled rolling process. In: **COPPER IN STEEL**, 23., 1983. **Proceedings: ATB Métallurgie**, 1983, p.10.1-10.19.
- 6 KOHSAKA, Y.; OUCHI, C. Hot shortness of copper bearing high strength low alloy steels. In: **COPPER IN STEEL**, 23., 1983. **Proceedings: ATB Métallurgie**, 1983, p.9.1-9.29.

Recebido em: 19/12/05

Aceito em: 01/02/06

Proveniente de: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 60., 2005, Belo Horizonte. São Paulo : ABM, 2005.