

# ESTUDO SOBRE A EVOLUÇÃO DA INTERFACE METAL/CAREPA NA PRESENÇA DE COBRE DURANTE O REAQUECIMENTO DE PLACAS DE AÇOS C-Mn E C-Mn-Cu-Ni <sup>1</sup>

Kenji Camey <sup>2</sup>  
Vanessa Pala Branco Rodrigues <sup>3</sup>  
Patrícia Pala Diniz <sup>4</sup>

## Resumo

Este estudo avaliou a evolução da interface metal/carepa durante o reaquecimento de placas de aços C-Mn e C-Mn-Cu-Ni com e sem contaminação exógena de cobre, usualmente associada à fragilização dos contornos de grão austeníticos durante a laminação a quente. Isto reduz a ductilidade a quente, resultando em defeito superficial em chapas laminadas a quente pelo desenvolvimento de ruptura intergranular, também conhecida por “hot shortness”. Simulações do reaquecimento de placas foram realizadas em condições controladas, seguidas de análises por microscopia ótica e eletrônica. Os resultados indicam que a etapa de escarfagem de placas é importante, pois introduz uma camada com oxidação intergranular junto a superfície das placas. O melhor entendimento dos fenômenos associados à oxidação da superfície das placas em temperatura elevada permitiu definir condições de processo visando otimizar a qualidade superficial deste tipo de produto.

**Palavras-chave:** Fragilização pelo cobre; Ruptura intergranular.

## STUDY OF THE EVOLUTION OF METAL/SCALE INTERFACE EXPOSED TO COPPER DURING SLAB REHEATING OF C-Mn AND C-Mn-Cu-Ni STEELS

### Abstract

This study analyzed the evolution of the metal/scale interface during the slab reheating of C-Mn and C-Mn-Cu-Ni steels, with or without exogenous contamination by copper. Copper is known to be associated to hot shortness, a superficial defect due to a loss of hot ductility. Simulations of the slab reheating were performed in controlled conditions, followed by optical and electron microscopy analysis. The obtained results pointed out that the slab scarfing process is an important parameter regarding hot shortness, as it introduces a layer under the slab skin that develops intergranular oxidation. A better understanding of phenomena related to the oxidation of the slab surface was useful to optimize the processing conditions in order to enhance the surface quality of this type of products. 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 obtained by the investigation of grain boundary embrittlement cause by copper at high temperatures.

**Key-words:** Hot shortness; Intergranular oxidation.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil

<sup>2</sup> Membro da ABM; Engº Metalurgista, M.Sc., Ph.D., Superintendência de Qualidade e Assistência Técnica, COSIPA/ Sistema Usiminas; Cubatão/SP; kenji@cosipa.com.br

<sup>3</sup> Membro da ABM; Engª de Materiais, M.Sc., Superintendência de Qualidade e Assistência Técnica, COSIPA/ Sistema Usiminas; Cubatão/SP; vanessapala@cosipa.com.br

<sup>4</sup> Engª Metalurgista, Superintendência de Qualidade e Assistência Técnica, COSIPA/ Sistema Usiminas; Cubatão/SP; patriciapala@cosipa.com.br

## 1 INTRODUÇÃO

A preocupação com a evolução da interface metal/carepa se justifica pela associação deste com mecanismos de fragilização dos contornos de grão austeníticos, os quais contribuem para a formação de trincas durante a fabricação de aços C-Mn e C-Mn-Cu (com ou sem Ni), problema que é bem conhecido das usinas produtoras de aços ao cobre. Já foi observado que uma contaminação da superfície de placas com cobre proveniente de equipamentos pode agravar este problema.

Em alta temperatura e em atmosfera oxidante, observa-se o desenvolvimento de uma camada de carepa na superfície das placas. O processo de oxidação desta superfície ocorre de forma seletiva, ou seja, metais menos nobres oxidam primeiro que os mais nobres. Assim sendo, cobre e níquel (em aços C-Mn-Cu-Ni) poderiam se acumular junto à interface metal/carepa à medida que a camada de carepa cresce. A superfície das placas podem ser submetidas a estas condições em situações diversas: durante a solidificação, no recondicionamento da superfície (escarfagem) e no reaquecimento antes da laminação.

A adulteração das características dos contornos de grão austeníticos na superfície das placas pela oxidação em alta temperatura é responsável pela degradação de sua ductilidade a quente, cujos mecanismos e fenômenos têm sido discutidos em diversos trabalhos.<sup>(1-7)</sup> Basicamente, o acúmulo de cobre na interface metal/carepa possibilita um ataque da superfície do aço por este metal no estado líquido, já que a temperatura nos fornos de reaquecimento de placas supera sua temperatura de fusão. A infiltração do cobre pelos contornos de grão austeníticos é o principal deles, com conseqüências óbvias sobre a ductilidade a quente da superfície das placas. A origem do cobre pode ser endógena ou exógena (por contaminação). Neste processo, com a difusão do cobre para a matriz, observa-se o efeito Kirkendall, com lacunas se concentrando nos contornos de grão, onde elas se aglomeram, criando uma trinca que é penetrada pelo cobre líquido.

Este trabalho teve como objetivo melhorar o entendimento sobre a evolução da interface metal/carepa na busca por informações que permitam definir condições de processo que minimizem a formação de trincas durante a laminação a quente. Uma das situações identificada e discutida neste trabalho é aquela onde a infiltração de cobre líquido pelos contornos de grão poderia acelerar a difusão de oxigênio introduzindo um outro mecanismo de fragilização pela formação de um filme de óxido (oxidação intergranular), que compromete sua ductilidade. Outra situação, confirmada através de resultados de microanálise, foi a incorporação do cobre metálico exógeno na camada de carepa. Uma outra possibilidade é quando a superfície já apresenta oxidação intergranular formada pelo processo de escarfagem, que causa alterações óbvias na infiltração de cobre que passa de intergranular para interfásica.

## 2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

### 2.1 Materiais

Foram utilizados neste estudo, aços com projeto de liga com composições químicas similares aos definidos pelas especificações ASTM A36 (como exemplo de liga C-Mn) e ASTM A588 (como exemplo de liga C-Mn-Cu-Ni), como mostrado respectivamente nas Tabelas 1 e 2.

**Tabela 1** - Composição química típica dos aços C-Mn utilizados neste estudo (%peso)

C	Mn	Si	Cr	Ni	Cu	Nb ou V
0,14	1,00	0,30	residual	residual	residual	residual

**Tabela 2** - Composição química típica dos aços C-Mn-Cu-Ni utilizados neste estudo (%peso)

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

## 2.2 Experimentos

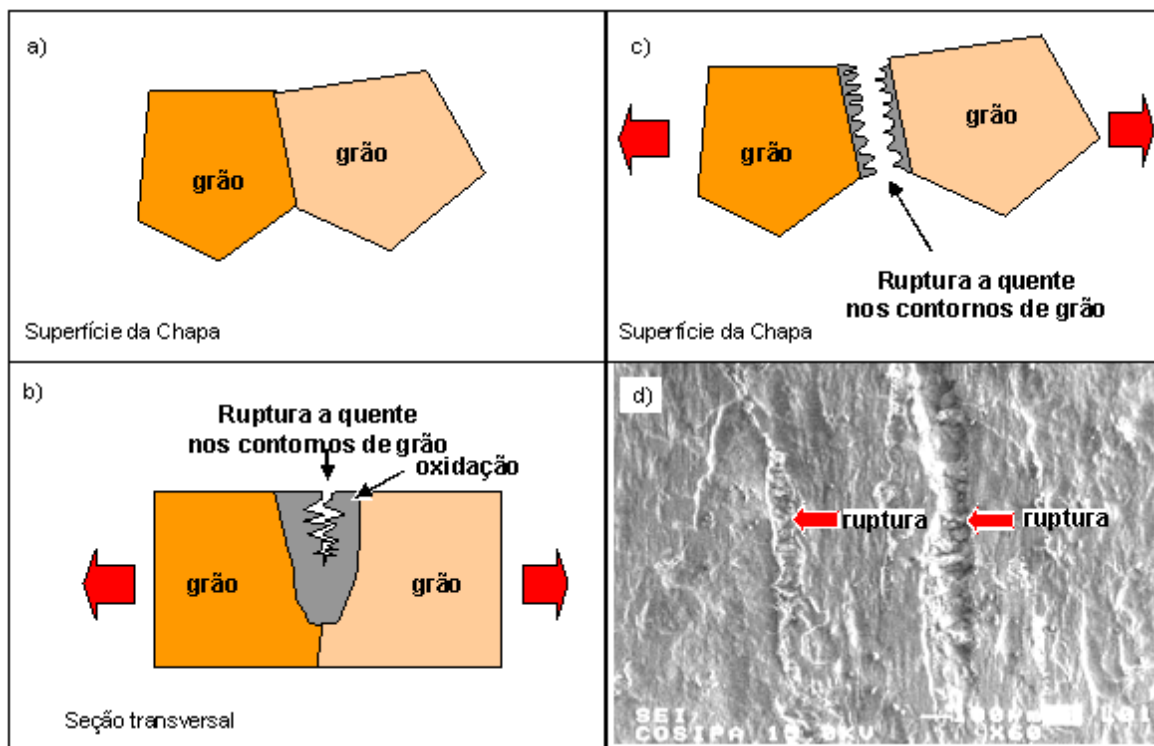
Todas as amostras de placas de aço C-Mn foram submetidas a contaminação por cobre da lança de escarfigem (atrído sobre a superfície). Estas amostras também foram submetidas a uma contaminação adicional por cobre exógeno (pequeno pedaço de arame de cobre posicionado sobre a amostra de placa a ser submetido à simulação de reaquecimento em forno de laboratório). As amostras de placas de aço C-Mn-Cu-Ni, foram somente submetidas a contaminação por cobre de arame posicionado sobre sua superfície. Todas elas foram submetidas a uma simulação de reaquecimento em condições controladas, com tempos de forno de 1 e 3 horas a uma temperatura de 1.200°C.

Em resumo, estas amostras de placas, tanto do aço C-Mn como do aço C-Mn-Cu-Ni, foram analisadas no laboratório, nas seguintes situações:

- Amostra de placa submetida a escarfigem pesada – remoção de uma maior camada de aço da superfície da placa (~5mm);
- Amostra de placa submetida a escarfigem leve – remoção de uma menor camada de aço da superfície da placa (~2mm).

## 2.3 Metodologia de Análise

Foram realizadas análises da interface metal/carepa e sua vizinhança através de microscopia ótica e eletrônica, com capacidade de microanálise por espectro de energia dispersiva (EDS).



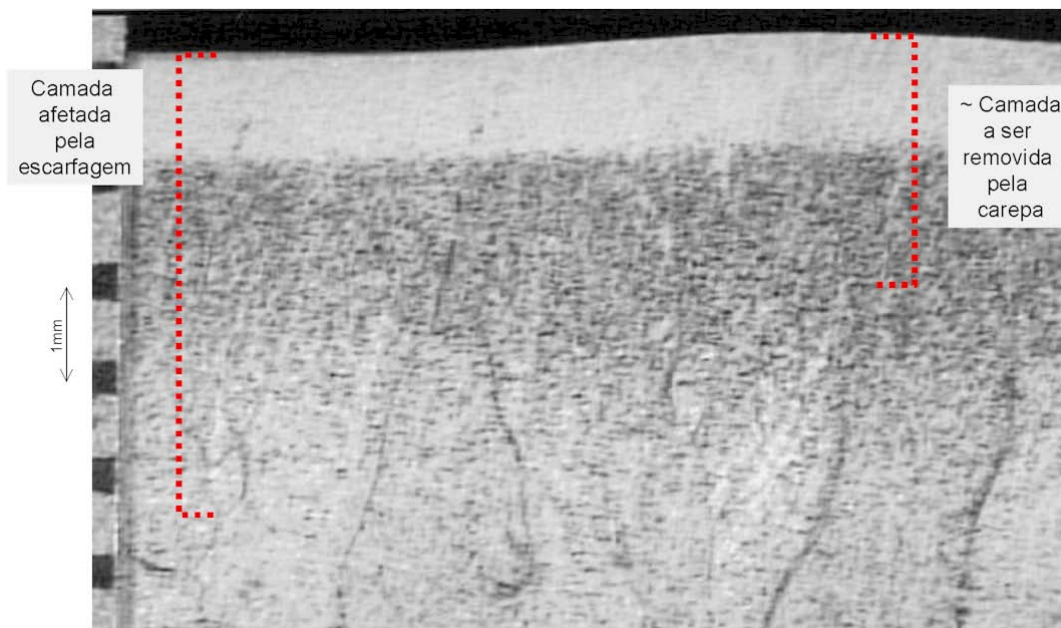
**Figura 1** - Desenho esquemático mostrando a ruptura a quente conhecida por “hot shortness” (a, b e c) e superfície da chapa com o defeito (d) observada por imagem de elétrons secundários.<sup>(7)</sup>

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

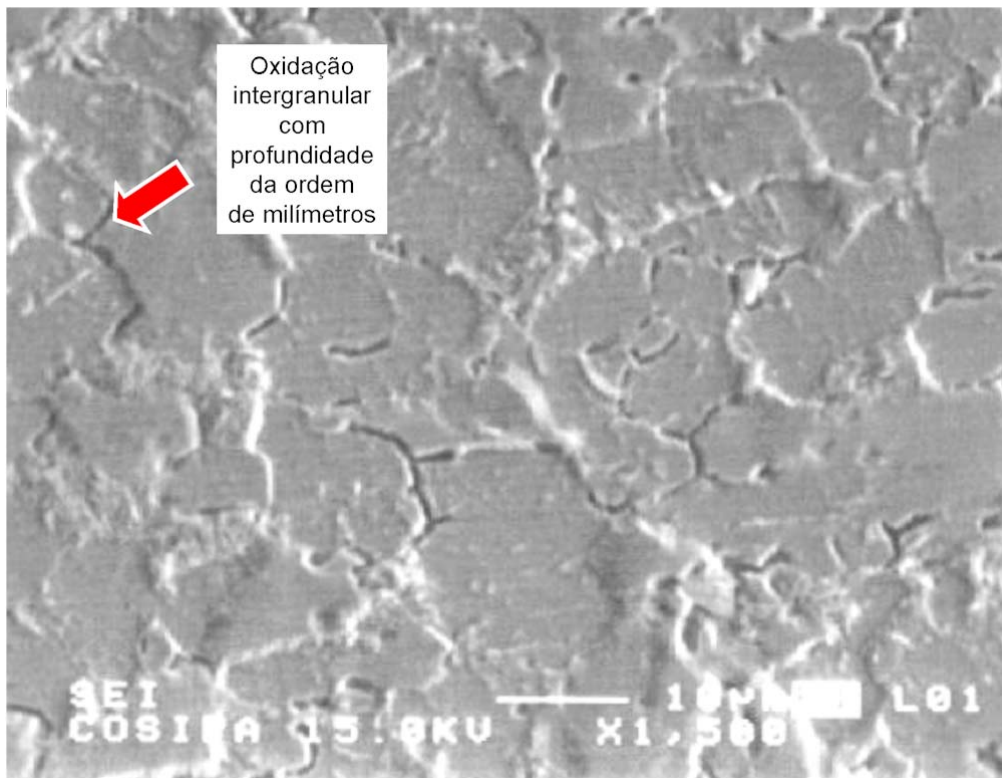
Como mostrado na Figura 1, o problema conhecido por *hot shortness* é apresentado através de desenhos esquemáticos e através de imagem de elétrons secundários. Em estudo anterior,<sup>(7)</sup> foi observado que a escarificação de placas, logo após seu lingotamento, tem potencial para alterar a microestrutura próximo a sua superfície, onde foi identificado a ocorrência de oxidação intergranular (Figuras 2 e 3). O importante foi verificar que parte desta camada com oxidação intergranular poderia sobreviver ao reaquecimento de placas, já que a espessura de metal base consumida pela carepa é de 2 mm a 3 mm, inferior à profundidade afetada pela escarificação de placas. Este cenário foi considerado na discussão a seguir.

#### 3.1 Evolução da Interface Metal/Carepa em Aços C-Mn

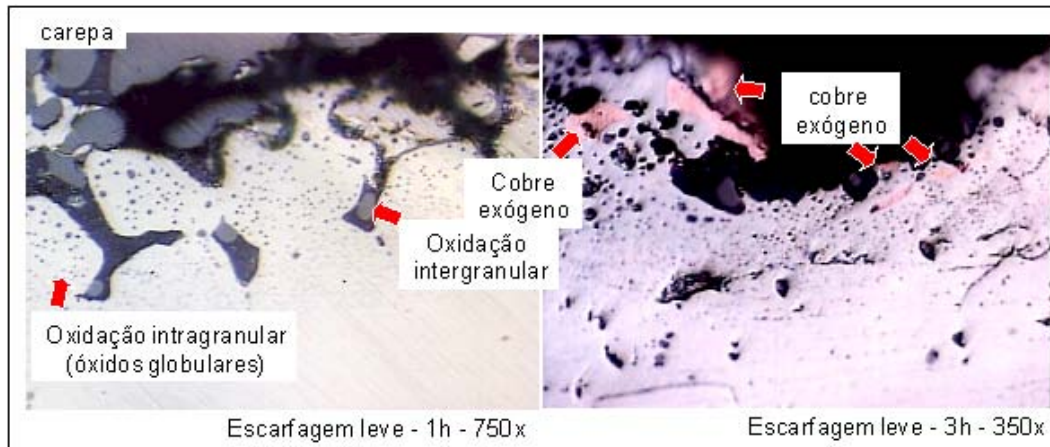
Independente do tempo de reaquecimento, 1 ou 3 horas a 1.200°C, observou-se que o cobre sobrevive a estas condições de reaquecimento e, conseqüentemente, aos processos de escarificação pesada ou leve. Além disto, verificou-se que a oxidação intergranular e intragranular também se desenvolvem nesta etapa (Figuras 4 a 6). Microanálises por EDS apresentaram resultados consistentes com o processo de infiltração de cobre pelos contornos de grão (foi detectado cobre no interior dos contornos de grão na interface metal/carepa), como já evidenciado em detalhes em vários trabalhos disponíveis.<sup>(1-7)</sup>



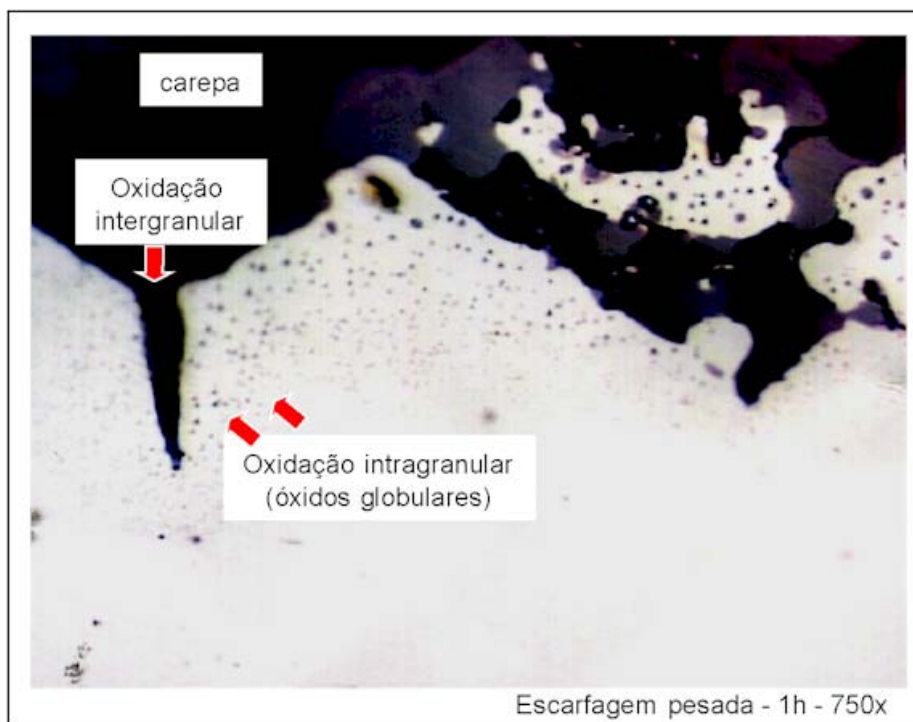
**Figura 2** - Microestrutura observada em uma amostra de placa (aço C-Mn-Cu) próximo à sua superfície mostrando a camada da placa afetada pela escarfigem e a camada a ser removida pela formação de carepa.<sup>(7)</sup>



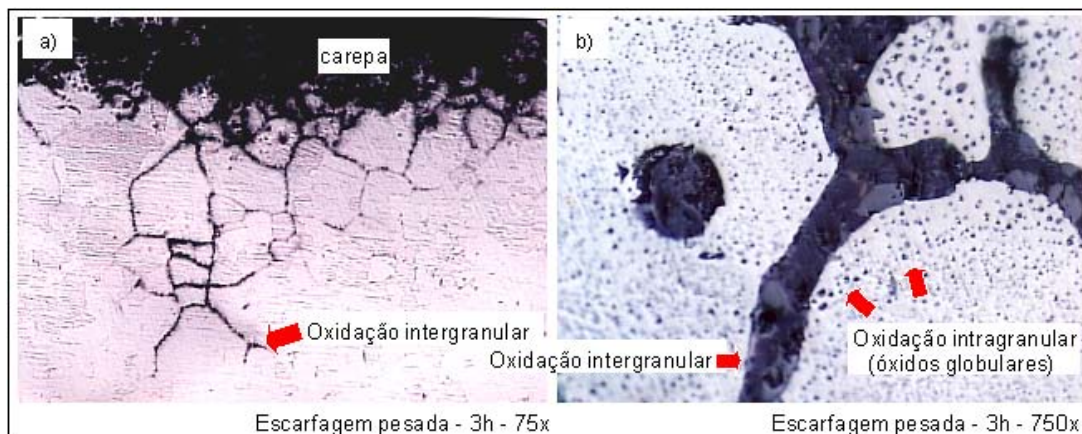
**Figura 3** - Oxidação intergranular observada por imagem de elétrons secundários (microanálise por EDS detectou elevado teor de oxigênio), próximo à superfície da placa de lingotamento contínuo (aço C-Mn).<sup>(7)</sup>



**Figura 4** - Exemplo de interface metal/carepa em placas (aço C-Mn) após simulação de reaquecimento. Micrografia ótica. Superfície polida



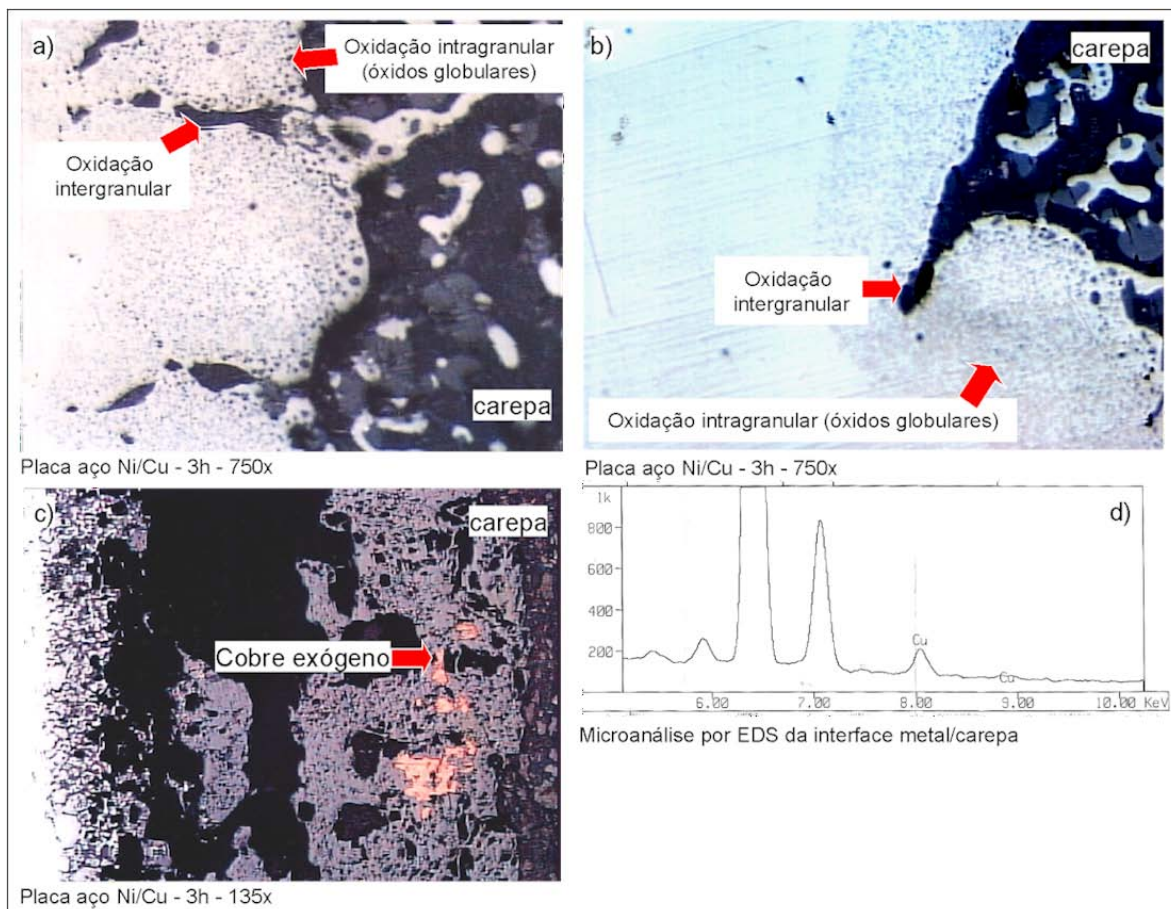
**Figura 5** - Exemplo de interface metal/carepa observada em amostra de placa (aço C-Mn) após simulação de reaquecimento. Micrografia ótica. Superfície polida



**Figura 6** - Exemplo de interface metal/carepa observada em amostra de placa (aço C-Mn) após simulação de reaquecimento. Micrografia ótica. Superfície polida.

### 3.2 Evolução da Interface Metal/Carepa em Aços C-Mn-Cu-Ni

A evolução da interface metal/carepa nestes aços apresentou características similares ao observado no caso de aços C-Mn (Figura 7). Porém, é curioso o fato do níquel não ter sido detectado em associação com o cobre endógeno (da própria liga) no enriquecimento da interface metal/carepa, produzido na formação da camada de carepa por oxidação seletiva – o ferro tem maior afinidade pelo oxigênio da atmosfera do forno. Isto sugere que o níquel esteja sendo oxidado. É possível que para taxas de oxidação mais elevadas, como o planejado neste estudo, o níquel fique desprotegido, sofrendo oxidação junto com o ferro. Isto explica como aços contendo níquel em sua liga ainda são sujeitos ao desenvolvimento de “hot shortness”, como observado em alguns casos investigados na Cosipa.



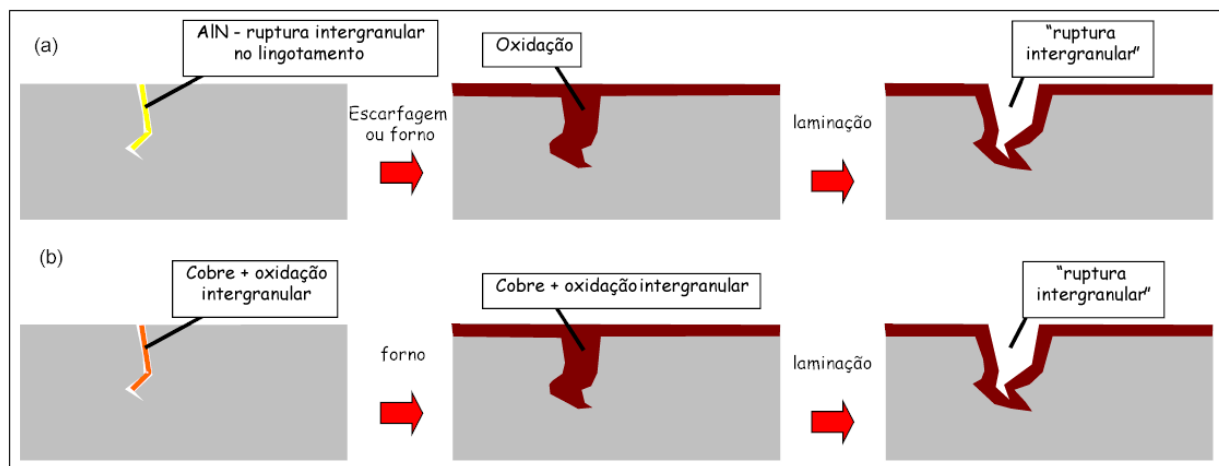
**Figura 7** - Exemplos de interfaces metal/carepa observadas em amostra de placa (aço C-Mn-Cu-Ni) após simulação de reaquecimento (a, b e c) e resultado de microanálise por EDS confirmando a presença de cobre (d). Micrografia ótica. Superfície polida

Em ambos os casos, onde a fonte de cobre foi tanto endógena quanto exógena, microanálises por EDS também apresentaram resultados consistentes com o processo de infiltração de cobre pelos contornos de grão (foi detectado cobre no interior dos contornos de grão na interface metal/carepa).

### 3.3 Considerações Finais

Fica óbvio que esta matéria-prima para o processo de laminação a quente não é das mais perfeitas em termos de ductilidade a quente, pela existência de óxidos

intergranulares e intragranulares. Este tipo de cenário, sugere que a interface metal/carepa, independente do nível de contaminação por cobre, intensifica processos de oxidação do metal base. Assim sendo, o cobre poderia agir como “catalizador” destes processos, já que ele nos contornos de grão poderia facilitar o transporte de oxigênio através deles – muito razoável pelo fato da temperatura de fusão do cobre (~1083°C) ser inferior ao de reaquecimento de placas (~1200°C). Portanto, a infiltração de cobre pelos contornos de grão, como apresentado na literatura <sup>(1,3-6)</sup>, é a causa primária da fragilização destes contornos, acarretando na degradação de sua ductilidade a quente. Porém, como observado neste estudo, a interface metal/carepa apresenta outros fatores que contribuem para a redução da ductilidade a quente das placas, como a oxidação intergranular. Outro caso conhecido, associado a defeitos superficiais em chapas, é aquele onde a ruptura ocorre pela presença de precipitados de AlN fragilizando os contornos de grão ainda durante o lingotamento contínuo de placas, <sup>(8)</sup> como também mostrado na Figura 8.



**Figura 8** - Desenho esquemático de duas possíveis origens de trincas na superfície de chapas de placas produzidas por lingotamento contínuo: pela presença de precipitados de AlN nos contornos de grão (a) ou pela infiltração de cobre pelos contornos de grão e oxidação intergranular (b)

#### 4 CONCLUSÕES

Os resultados das análises indicam que a interface metal/carepa, tanto de aços C-Mn como de aços C-Mn-Cu-Ni, sofre influência da contaminação de cobre exógeno, com a intensificação da oxidação intergranular. Sendo assim, a presença de um “filme” óxido em contornos de grão austeníticos acarreta uma degradação de sua ductilidade a quente, podendo facilitar o desenvolvimento de defeitos superficiais em chapas laminadas - “hot shortness”.

Os resultados das análises indicam que a interface metal/carepa, tanto de aços C-Mn como de aços C-Mn-Cu-Ni, se desenvolve similarmente, na presença de cobre exógeno, quando a intensidade de escafolagem é maior ou menor.

Os resultados das análises indicam que a não detecção do níquel em associação com o cobre na interface metal/carepa de placas submetidas à simulação de reaquecimento de placas de aços C-Mn-Cu-Ni, pode ser explicada por sua oxidação em condições de atmosfera oxidante como aplicado neste estudo.



## REFERÊNCIAS

- 1 FREDRIKSSON, H. HANSON, K. e OLSON, A. On the Mechanism of Liquid Copper penetration into Iron Grain Boundaries, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 30, 2001, p. 41-50.
- 2 NAGASAKI, C. et al. Effect of Boron on Copper Induced Surface Hot Shortness of 0.1% Carbon Steel, *ISIJ International*, vol.42, 2002, Supplement, p. S57-S61.
- 3 NICHOLSON, A. e MURRAY, J. D. Surface Hot Shortness in Low-Carbon Steel, *JISI*, Oct. 1965, p. 1007-1018.
- 4 WANG, Y. et al. Influence of Copper on Quality of Hot Strips by EAF-CSP Process, *Journal of Univ. of Sc. And Tech. Of Beijing*, vol. 11, N.1, Fev. 2004, p. 57-61.
- 5 NAGUMO, M. e HIDA, Y. Hot Shortness of Copper-Containing Steel in The Controlled Rolling Process, *Copper in Steel. Proceedings, ATB Métallurgie*, vol. 23, n.3, 1983, p. 10.1-10.19.
- 6 KOHSAKA, Y. e OUCHI, C. Hot Shortness of Copper Bearing High Strength Low Alloy Steels, *Copper in Steel. Proceedings, ATB Métallurgie*, vol. 23, n.3, 1983, p. 9.1-9.29.
- 7 CAMEY, K. e BRANCO, V.P.V. Mecanismos de Fragilização de Contornos de Grão em Temperaturas Elevadas em Aços Estruturais ao Cobre. 60º Congresso Anual da ABM, ABM CA60/CDROM 088, Belo Horizonte, MG, jul. 2005
- 8 BURGSTALLER, K.; et al. Prediction Of Slab Quality Through Metallurgical Modeling. *Steel Times International*, v.27, n.5, p.10, 12-13, Jul/Ag. 2003.