

EFEITO DE ELEMENTOS RESIDUAIS NAS PROPRIEDADES DOS AÇOS
FUNDIDOS.

Roberto Gilioli Rotondaro (*)

Antônio Fernando Jardim (**)

RESUMO

Foi definido genericamente os elementos residuais mais comuns e suas fontes potenciais mais frequentes, ressaltando a importância dos teores localizados em oposição ao teor total do elemento distribuído na amostra.

Foi estudado mais especificamente os efeitos do P, Sn e Cu nas propriedades mecânicas dos aços fundidos e de que modo elementos de liga como Mn, Si, Mo, Ni e Cr influem no comportamento de materiais contaminados.

Alguns ensaios de tração e impacto foram realizados em um aço temperado e revenido para efeito de comparação com os resultados fornecidos pela literatura.

CONTRIBUIÇÃO APRESENTADA NO "SEMINÁRIO SOBRE TECNOLOGIA DE FUNDIÇÃO", SÃO PAULO, SETEMBRO 1982.

(*) Mestre em engenharia, engenheiro metalurgista, gerente do Controle de Qualidade e Metalurgia da FAÇO.

(**) Engenheiro metalurgista, Processos Metalúrgicos da FAÇO.

EFEITO DE ELEMENTOS RESIDUAIS NAS PROPRIEDADES DOS AÇOS FUNDIDOS

I - INTRODUÇÃO

Elementos residuais são aqueles presentes em pequenas quantidades (<0,5%) em aços e ligas, e que não foram deliberadamente adicionadas, mas deixados para o processo de fabricação pela matéria prima utilizada ou pela interação com refratários ou atmosfera.

Estes elementos podem ter efeitos nocivos sobre a liga, todavia a mesma quantidade de um elemento pode ser útil e desejado para uma liga, não ter efeito para outra e ser nocivo e indesejado para uma terceira.

Os elementos residuais mais comuns nos aços são:

- a) Gases: H, O, N.
- b) Ligas e desoxidantes: Cu, Ni, Mo, Co, W, Al, Ti, V.
- c) Impurezas: P, S, As, Sn, Sb, Pb.

A FIGURA 1 nos dá uma idéia dos teores residuais em aços produzidos em forno elétrico processo ar e processo vácuo (1).

Vamos neste trabalho focar os elementos Cu, Sn e P e alguns de seus efeitos nocivos nos aços para a fabricação de peças fundidas.

II - FONTES DE RESIDUAIS

O número de fontes potenciais para residuais e a grande quantidade de interações do metal líquido nos processos primários de fabricação compõem uma rede complexa de inter-relações conforme mostram as FIGURAS 2 e 3 (1).

Os retornos de sucata e as matérias primas são as principais fontes de residuais. Com a reciclagem de sucata, que se agrava com os problemas energéticos, o aumento dos residuais é um fato, principalmente nos países mais industrializados, conforme vemos no quadro abaixo: (2).

ELEMENTOS	U.S.A.	EUROPA
Cr	0,17	0,17
Ni	0,10	0,12
Cu	0,26	0,36
Sn	0,019	0,035

Na sucata podemos, genericamente, identificar:

Elemento	Fonte do Residual
S	Aço de corte fácil Borracha Óleo Corte Livre Tubos de Caldeira Coque
P	Peças de ferro fundido em geral Gusa Peças de Indústria Química com incrustações.
Cu-Pb	Equipamentos Elétricos
Sn-Zn	Mancais revestidos
Sb	Sucata automotiva mal preparada
As	Metais não ferrosos Chapas galvanizadas
Cr, Ni, Mo, W, Co	Aços Inoxidáveis, Aços refratários, Aços fer- ramentas. Aços baixa liga alta resistência.

Os ferros liga também podem contribuir para o aumento dos residuais, embora as especificações químicas muitas vezes não indiquem a possibilidade de ocorrência de elementos nocivos.

Os gases são introduzidos pela atmosfera, por unidade contida na matéria prima ou dissolvida nos ferros liga.

III - EFEITOS SOBRE AS PROPRIEDADES DOS AÇOS FUNDIDOS

O grande número de elementos residuais em aços comerciais e a possibilidade de interação entre eles e com elementos de liga torna muito difícil e ambígua a caracterização dos efeitos de um elemento em particular. Por outro lado, os processos de análise usuais indicam o teor total do elemento distribuído na amostra, enquanto que teores localizados, por exemplo nos contornos de grão, são mais importantes. Assim, o metalurgista deve saber como e aonde estão as impurezas.

No caso de residuais de elementos de liga, ocorrem variações não esperadas na plasticidade, temperabilidade e soldabilidade dos aços fundidos.

No caso de elementos que ficam em solução sólida ou como precipitados dispersos, ocorre um aumento de dureza e no limite de escoamento.

Se houver segregação para o contorno de grão, pode ocorrer diminuição na ductilidade com pouco ou nenhum aumento na dureza, mas aumento na temperatura de dútil para frágil.

a) EFEITOS DO P

O fósforo nos teores normalmente encontrados nos aços fundidos não forma inclusões; em geral endurece a matriz e em consequência disto diminui a ductilidade. Em termos quantitativos, cada 0,01% de P aumenta o limite de resistência de aços normalizados de aproximadamente 6,9% N/mm^2 e diminui a porcentagem de alongamento de uma unidade (2).

Pequenas quantidades de fósforo tendem a diminuir a inclinação da curva de transição dútil-frágil e a movê-la para a direita como mostra a FIGURA 4 (3). Aumentando o teor de fósforo de 0,012% para 0,038%, o valor de energia de impacto cai à metade à temperatura ambiente, como mostra a FIGURA 22 (2).

Outro efeito do P sobre os aços fundidos é com relação a sua soldabilidade, ou seja, o aumento do teor de P faz com que a soldabilidade seja diminuída.

No entanto, o efeito de P mais comentado na literatura é o de provocar fragilidade ao revenido. Este fenômeno pode ser definido como o aumento da temperatura de transição frágil-dútil que ocorre em aços tratados quando são aquecidos ou resfriados lentamente através do intervalo de temperatura de 350°C a 575°C (4).

Esta fragilização é resumida como a redução de coesão nos contornos de grão em ligas ferrosas devido à presença de elementos dos grupos IV B, VB, VIB da tabela periódica (4).

Grupo IVB: Si, Ge, Sn
Grupo VB: N,P,As,Sb,Bi
Grupo VIB: S,Se,Te

Os elementos do grupo VIB são altamente ativos, mas o efeito de reduzir a coesão inter-granular é altamente anulado pela reação destes elementos com o Mn e o Cr, o que leva sua solubilidade no aço à praticamente zero.

Os elementos dos grupos IVB e VB são menos ativos mas de maior importância porque eles interagem com elementos como o Ni e o Mn de modo a aumentarem sua mobilidade e co-segregarem com eles para os contornos de grão onde a coesão é reduzida.

A fragilização, portanto, será função de teor destes elementos, do potencial da impureza segregada, da dureza da liga, do tamanho de grão e dos teores de Ni, Cr, Mn, e Mo (4).

As FIGURAS 6 (4), 7 (4), 8 (5), &A (5), mostram alguns dos efeitos do P sobre as propriedades dos aços fundidos.

Estudos feitos sobre a fragilização ao revenido em aços com 2,25% Cr e 1,0 Mo contendo P mostraram que adições de Mo até 0,7% diminuem a fragilização ao revenido da liga e que maiores adições agravam o fenômeno. O trabalho de Mc Mahon Jr (6) mostra que este fato pode ser evidenciado em laboratório (FIGURA 9). O principal efeito do Mo é suprimir a fragilização pela imobilização do P possivelmente pela formação de um composto Mo-P e portanto diminuindo sua segregação para o contorno de grão.

A FIGURA 10 (6) mostra que com maiores teores de Mo aumenta a quantidade proporcional de carbonetos M_3C devido à forte interação entre o Mo e o C. Todavia, o teor residual de Mo na matriz se mantém constante à partir de 0,7%, conforme mostra a FIGURA 11 (6). Explica-se a piora da fragilização devido a diminuição de carbonetos M_3C , que são ricos em Cr. Deste modo a matriz fica com maior teor de Cr, o que permitiria maior co-segregação Cr-P para o contorno de grão (FIGURA 12) (6).

Mc Mahon Jr (7) estuda os efeitos da adição de 0,70% Mn e/ou 0,60% Si na fragilidade de ao revenido da liga 2,25% Cr-Mo. As FIGURAS 13 e 14 mostram que para qualquer concentração média de P a porcentagem de fratura inter-granular aumenta pela adição de Mn ou Si. A ação destes elementos parece ser somativa, todavia o Mn e o Si agem separadamente ao promoverem a segregação do fósforo.

A interação Mn-P no ferro é atrativa, levando a uma mútua redução de atividade e à co-segregação Mn + P. Já a interação Si-P, no ferro é repulsiva, levando um aumento na atividade do P e conseqüentemente em sua segregação.

Apesar da concentração média de fósforo no contorno de grão não aumentar muito com a adição de Mn e Si, a porcentagem de contornos de grão que podem fraturar, isto é, que absorve fósforo suficiente, aumenta e isto é o que provoca o agravamento da fragilidade ao revenido. Assim, deve-se controlar os teores de Mn e Si, quando for imperioso restringir este tipo de fragilização.

b) EFEITO DO Sn

O Sn forma uma solução sólida substitucional no ferro e tem um alto limite de solubilidade (10% à 300°C). O limite de solubilidade do Sn em ligas Fe-Sn-C ainda não foi bem determinado, mas nenhuma fase Fe-Sn foi encontrada em um aço com 0,28% C contendo 1,5% de Sn (2). Há uma concordância geral entre os pesquisadores sobre o fato que o Sn aumenta a resistência e a dureza do aço, mas diminui a ductilidade. Entretanto, a quantificação destes efeitos não foi ainda bem determinada. Hubbard (2) cita alguns valores encontrados por Stephenson que indicam um aumento de 1,1 N/mm² no limite de escoamento e 1,4 N/mm² no limite de resistência quando se aumenta o Sn de 0,01%. O alongamento reduziu de 0,07% e a estrição de 0,13%.

Os teores de Sn para os quais efeitos significantes nas propriedades mecânicas foi observado foram maiores que 0,05% (2).

Os efeitos do Sn nas propriedades mecânicas de um aço fundido normalizado com 0,25% de C é mostrado na Figura 15 (2). A presença de 0,05% de Sn promove um aumento de 0,25% na dureza do aço fundido. Quando o teor de Sn atinge 0,08%, a dureza, assim como outros parâmetros de resistência, tendem à atingir um valor limite. Aço fundido sem adições de Sn, quando fraturados à 100°C, produzem uma fratura completamente dútil. Quando o teor de Sn é elevado, a fratura, na mesma temperatura, apresenta um aumento de característica frágil (2).

Assim como o P, o efeito mais comentado do Sn na literatura é o de provocar fragilidade ao revenido. A presença de Sn em aços temperados e revenidos na faixa de 200°C à 450°C causa um decréscimo na resistência ao impacto. Aços ligados revenidos à altas temperaturas (450-510°C) estão sujeitos à fragilidade ao revenido se Sn está presente. Quando está presente em teores acima de 0,048%, o Sn é responsável por uma severa susceptibilidade à fragilidade ao revenido (FIGURA 16) (2).

Assim, como fez para o P, Mc Mahon Jr (6) estudou o efeito do Sn em uma liga 2,25% Cr-Mo preparando amostras com 0,02% e 0,04% de Sn. Ele concluiu que os mecanismos explicados para a ação do Sn como fragilizante são semelhantes ao do P, embora o efeito de 0,40% de Mo sobre teores de Sn estudados é bem mais efetivo pois as análises das ligas estudadas não indicaram a presença de Sn em contorno de grão após os ciclos de fragilização (FIGURA 17). Ele concluiu que na ausência de Ni, 0,40% Mo em solução é suficiente para imobilizar 0,04% de Sn.

A influência do Sn na fragilidade é afetada pela presença de Ni e Cr; se eles estão presentes (com um teor de Sn da ordem de 0,006% à 0,2%), resultará um material mais frágil (FIGURA 16) (2).

As FIGURAS 6,18 (2) e 19 (5) mostram mais alguns dos efeitos do Sn nas propriedades dos aços fundidos.

c) EFEITO DO Cu

O Cu é solúvel na ferrita em proporções de até 0,30%.

O efeito de adições de Cu nas propriedades mecânicas de um aço normalizado com 0,25% de C é mostrado na FIGURA 20 (2). O Cu aumenta tanto o limite de escoamento quanto o limite de resistência. Com teores superiores a 0,02% começa a haver significantes diminuições no alongamento e na redução de área.

Com a adição de 1,0% de Cu em um aço baixa liga, a resistência ao impacto baixou e - foi observado fragilidade ao revenido (FIGURA 21) (2).

Hubbard (2) cita que quando ocorre Cu e Sn num aço fundido normalizado eles reduzem menos a resistência ao impacto que quando ocorrem isoladamente.

A FIGURA 5 mostra como as variações nas propriedades mecânicas são sempre para pior para aumentos dos teores de Cu e Sn.

IV - ALGUMAS VERIFICAÇÕES PRÁTICAS

Foram realizados alguns testes com adições de P, Sn e Cu em um aço normalizado, temperado e revenido com a seguinte composição média:

C	Mn	Cr	Mo	Si	P	S	Sn	Cu	Al
0,27%	0,85%	0,80%	0,20%	0,50%	0,020%	0,018%	0,017%	0,08%	0,040%

- Corpo de prova tração segundo ASTM A - 370

- Tratamento Térmico: normalização à 980°C, têmpera de 900°C e revenimento à 200°C.

- Corpo de prova de impacto segundo ASTM E 23 tipo A

Este material apresenta as seguintes propriedades mecânicas (valores médios) para temperatura de revenido de 200°C.

DUREZA (HB)	RT (Kgf/mm ²)	AL (%)	EST. (%)	EN.IMPACTO (J)
430	156,0	6,0	15,0	70,7

* Impacto para T revenido de 600°C e T ensaio de 0°C

a) FÓSFORO

Em corpos de prova com 0,050% P foi observado apenas um pequeno aumento (-3%) na dureza, sendo que para o limite de resistência, o alongamento e a estrição as variações foram normais dentro da precisão do método de medida.

Com relação aos ensaios de impacto também não foi observado variação fora da faixa normal do mesmo material com 0,020% P.

b) ESTANHO

Foram vazados corpos de prova com 0,10% Sn, 0,15% Sn e 0,20% Sn. Os resultados de ensaio foram os seguintes:

Sn (%)	DUREZA (HB)	RT (Kgf/mm ²)	AL (%)	RA (%)	EN. IMPACTO (J)
0,10	448	165,6	5,2	11,1	56,5
0,15	446	160,6	2,7	9,7	55,4
0,20	447	162,5	2,6	7,9	56,1

* Impacto para T revenido de 600°C e T ensaio de 0°C

Os resultados de dureza, resistência à tração e impacto permaneceram constantes para os teores de Sn estudados, sendo que a dureza e a resistência à tração ficaram -4% acima do valor do mesmo aço com 0,017% Sn, enquanto que os valores de impacto se apresentaram 20% abaixo do normal. Os valores de alongamento e estrição diminuíram com o aumento do teor de Sn, conforme pode ser visto no quadro acima.

c) COBRE

Foram vazados corpos de prova com 0,20% Cu, 0,30% Cu, 0,80% Cu e 1,00% Cu. Os resultados de ensaio foram os seguintes:

Cu (%)	DUREZA (HB)	RT (Kgf/mm ²)	AL (%)	RA (%)	EN. IMPACTO (J)
0,20	430	157	6,2	15,1	71,0
0,30	430	166	6,1	14,0	64,2
0,80	458	168	5,2	11,1	56,8
1,00	478	170	4,6	10,2	51,5

* Impacto para T revenido de 600°C e T ensaio de 0°C

Pode-se ver pelos resultados que todos as propriedades medidas variaram em função do teor de Cu, sendo que a dureza e a resistência a tração foram as que menos variaram e a redução de área e a resistência ao impacto as que mais variaram.

V - CONCLUSÕES

De um modo geral os elementos residuais estudados (P, Sn e Cu) a partir de um determinado teor influem nas propriedades mecânicas dos aços aumentando os valores de dureza e limite de resistência, e diminuindo os valores de alongamento, redução de área e resistência ao impacto.

O aspecto mais enfocado pelos pesquisadores com relação a influência dos residuais nas propriedades mecânicas do aço fundido tem sido o de fragilização ao revenido, que é causada por segregação destes elementos residuais para os contornos de grão, diminuindo assim sua coesão. Neste aspecto foi evidenciada a influência de elementos que podem acelerar ou dificultar o processo de segregação, tais como Mn, Si, Mo, Cr e Ni.

Sob o aspecto econômico, é importante que se estabeleça para cada tipo de aço e de aplicação, quais os teores individuais e combinados aceitáveis de elementos residuais principalmente aqueles não passíveis de eliminação no processo de fabricação em virtude do aumento dos teores destes elementos nas sucatas disponíveis.

B I B L I O G R A F I A

- 1) R. Schlatter - Control of Residuals and PPM's in Specialty Steels and Alloys Melted by Various Process Combinations - Electric Furnace Proceedings, 1973 - p. 193-198.
- 2) M.W. Hubbard and D. Southall - The Effect of Residual Elements on Properties - Proceedings of 1977 Annual Conference - SCRATA.
- 3) Hubbard - Jackson - Steel Making for Steel Founders - Steel Casting Research and Trade Association.
- 4) D.2. Nehouse - Effect of Tramp Elements on the Properties of Steel - AFS Transactions, 1977, p.389-398.
- 5) Guy Goutenoire - Factice D'Influence Metallurgique Sur Les Resultats De Resilience.
Des Aciers Moules Au Carbone Ou Faiblement Alliés - Fonderie - 336 - Juillet 1974 - p.285-297.
- 6) Jin Yu and C.J. Mc Mahon Jr - The Effects of Composition and Carbide Precipitation on temper Embrittlement of 2.25 Cr-1 Mo Steel:
Part I Effects of Paud S. - Metallurgical Transactions A, Vol. 11A, February 1980, p. 277-289.
- 7) Jin Yu and C.J. Mc Mahon Jr. - The Effects of Composition and Carbide Precipitation on Temper Embrittlement of 2,25 Cr - 1 Mo Steel:
Part II Effects of Mn and Si - Metallurgical Transactions A, vol. 11A, February 1980, p.291-300.

FIG. 02 - NÍVEL GERAL DE ELEMENTOS RESIDUAIS EM AÇOS E LIGAS FUNDIDOS NO AR E A VÁCUO

CONTEUDO		FUNDIÇÃO AO AR		FUNDIÇÃO A VÁCUO	
%	PPM				
1	10.000				
0,1	1.000	Mn Si Cu	Ni Mo	Si Mn	
0,01	100	Co Al S B	W P Ti	V N Nb Sn	Al P V
0,001	10	Zr Sb Ce Pb	Mg As Zn Ag	Ca Ba Se	N Ti C Sn Zr Mg B Sb As Ca Ba
0,0001	1	Te Bi Tl	Cd		Zn Be Ag Cd
0,00001	0,1				Te Bi Tl

FIG. 1

FIG. 02 - ESQUEMA DO SISTEMA DE INTERAÇÃO DO METAL FUNDIDO

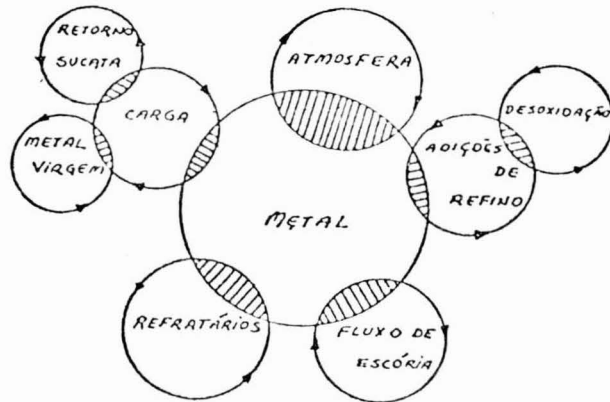


FIG.03- CLASSIFICAÇÃO E DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS RESIDUAIS EM FORNO ELÉTRICO DE FUSÃO DE AÇOS

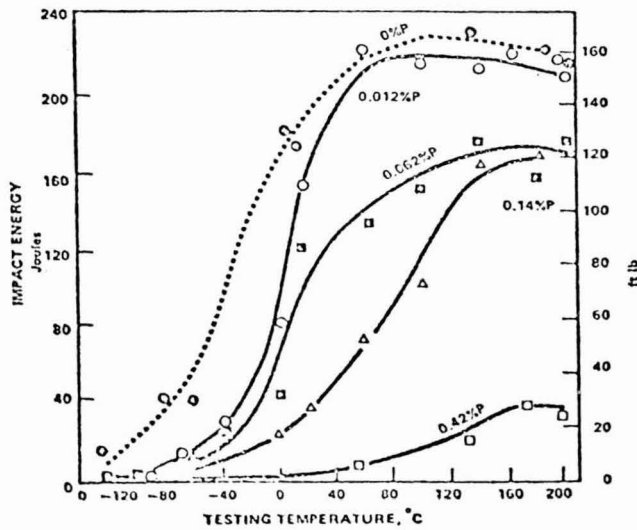
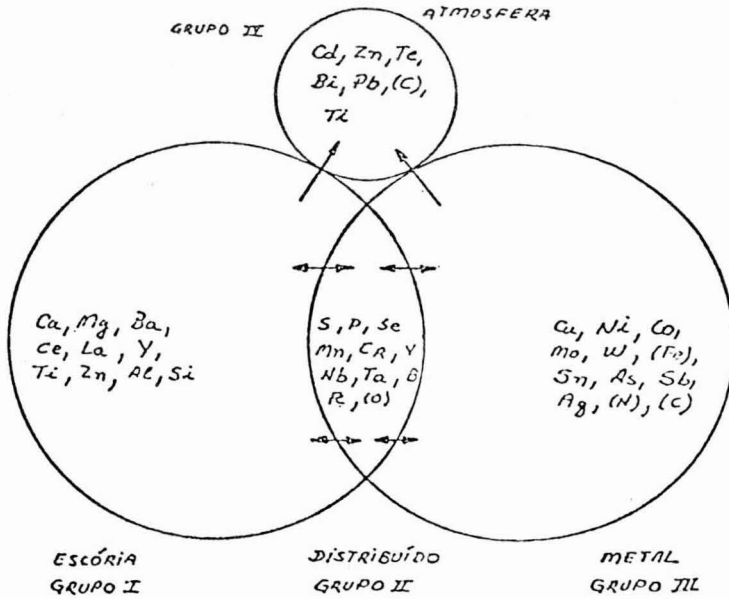


Fig. 4

Fig 5 - Summary of the mechanical properties of 1% Mn-Mo cast steel containing copper and tin impurity elements.

Copper %	Tin %	Charpy V-notch impact energy Joules	0.2% proof stress N/mm ²	Reduction of area %	Elongation %
0.04	0.015	56	564	37	14
0.46	0.011	48	622	27	11
0.49	0.138	38	686	21	8

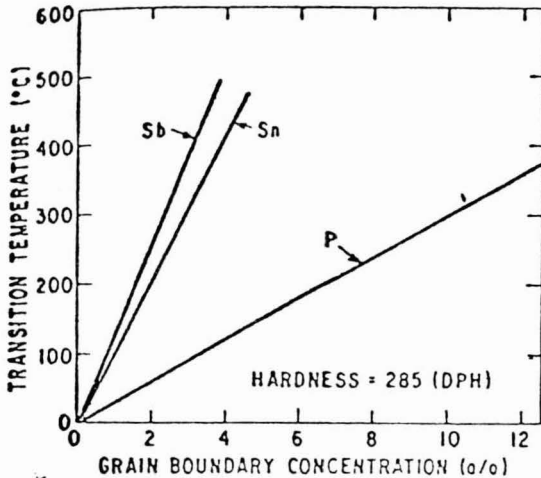


Fig. 6. Dependence of transition temperature and the grain boundary concentration of Sb, Sn or P in Ni-Cr steels of fixed hardness and grain size.

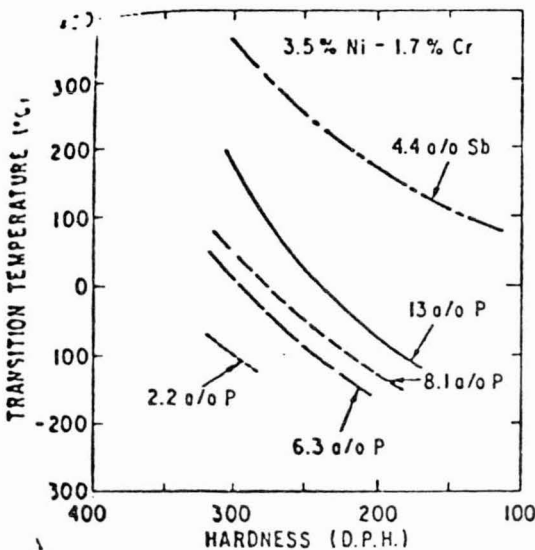
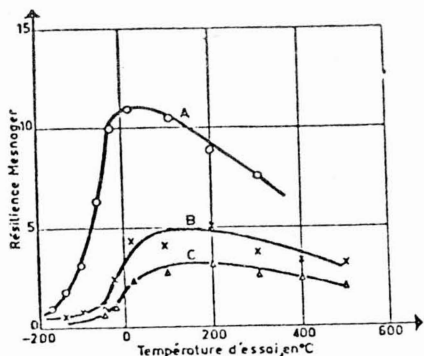


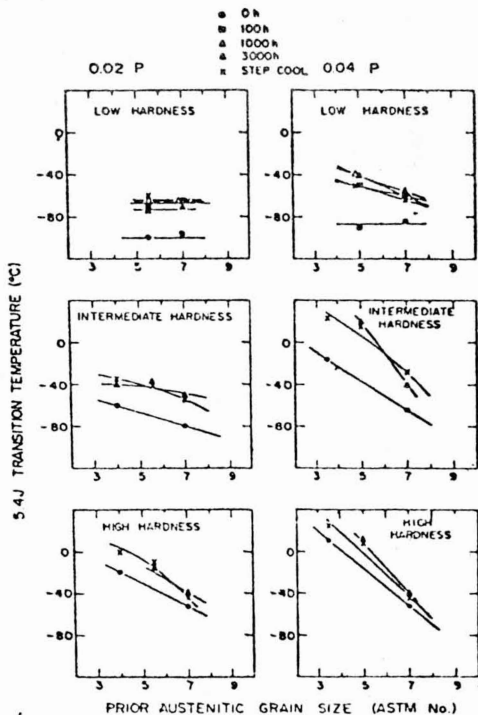
Fig. 7. Effect of hardness on transition temperature at several levels of grain boundary concentration of P and Sb.



Analyse de base :
 C = 0,155 - Si = 0,30 - Mn = 0,15 - Ni = 1,50 - Cr = 1,10
 S = 0,010.

Courbe A : P = 0,015 $H_b = 232$
 Courbe B : P = 0,094 $H_b = 245$
 Courbe C : P = 0,20 $H_b = 260$

Fig. 8 - Acier Ni-Cr-Mo. Influence du phosphore (18).



PRIOR AUSTENITIC GRAIN SIZE (ASTM No.)
 Fig. 8a Influence of austenitic grain size on the 5.4 J transition temperature of the 0.02 and 0.04 P steels at three hardness levels.

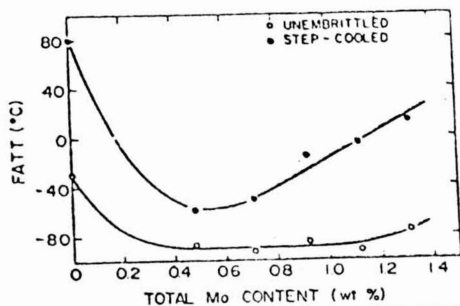


Fig. 9 - Fracture appearance transition temperatures (FATT) of 2% Cr steels with varying total Mo content in both the quenched-and-tempered and step-cooled conditions.⁷

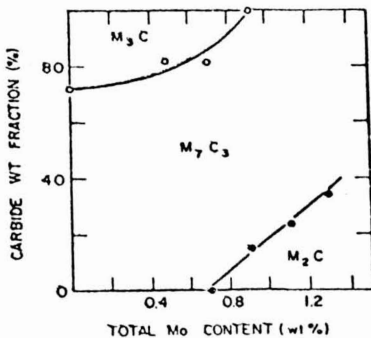


Fig. 10 - Types of carbide present in the step-cooled 2% Cr steels with varying total Mo content.

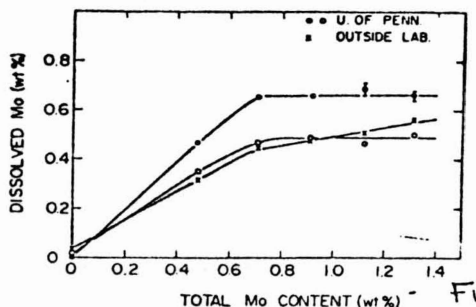


Fig. 11—Concentration of Mo in the ferrite phase for the step-cooled 2% Cr steels with varying total Mo content.

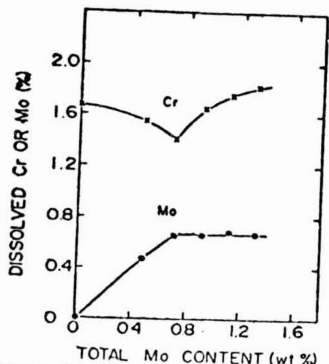


Fig. 12—Concentrations of Mo and Cr in the ferrite phase for the step-cooled 2% Cr steels with varying total Mo content.

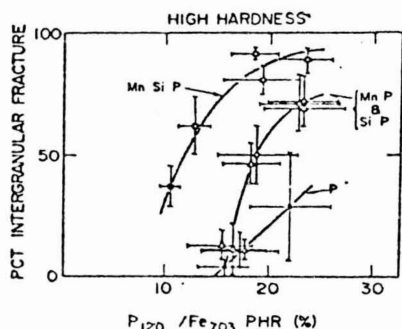


Fig. 13—Percent intergranular fracture in the P, MnP, SiP, and MnSiP steels as a function of the intergranular P concentration at the high hardness level (R_c 30, except for filled square point, which was R_c 32).

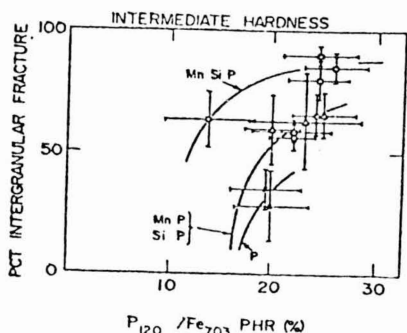


Fig. 14—Percent intergranular fracture in the P, MnP, SiP, and MnSiP steels as a function of the intergranular P concentration at intermediate hardness level.

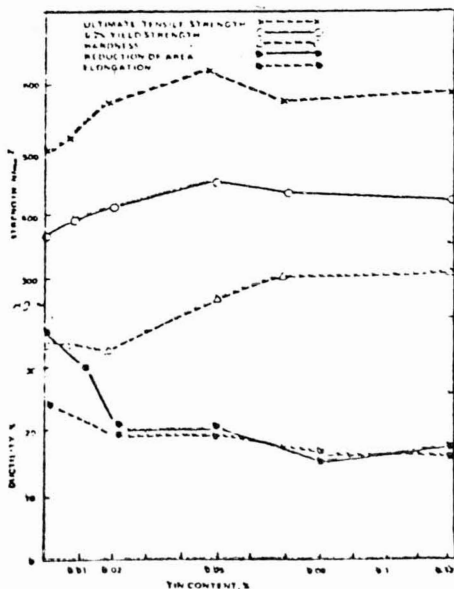


Fig. 15—Effect of tin on properties of normalized 0.25% C cast steel

THE EFFECT OF RESIDUAL ELEMENTS ON PROPERTIES

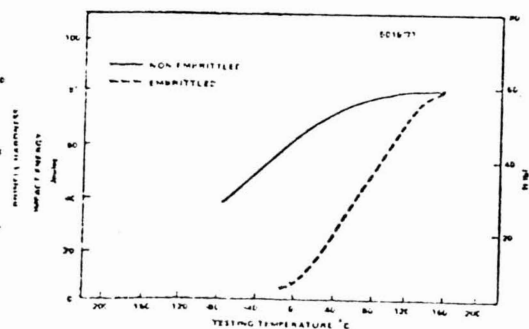


Fig. 16—Charpy V notch impact energy transition curves for Cr-N steel containing 0.048% Sn

Sn - DOPED STEELS, FINE G.S.

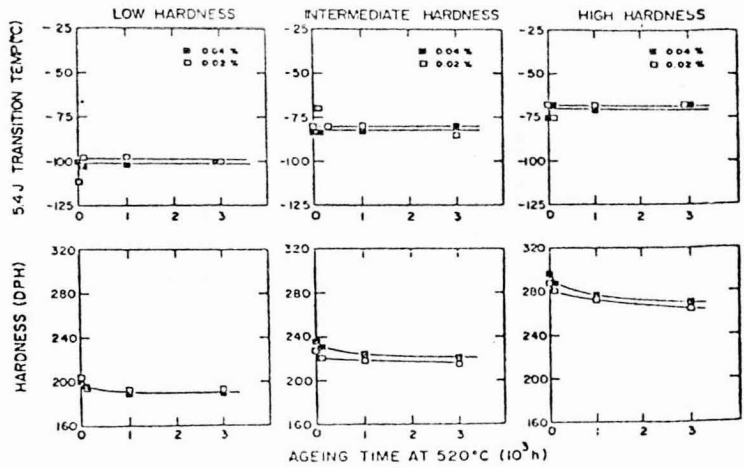


Fig. 17—Variation with aging time of the 4 ft-lb (5.4 J) transition temperature and hardness of the fine grained 0.02 and 0.04 Sn steels at three hardness levels, aged at 520°C.

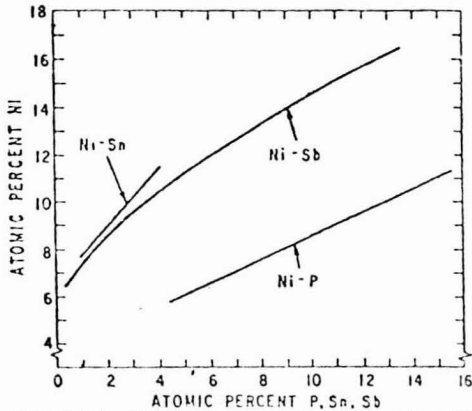


Fig. 18. Relationship between concentrations of Ni and those of P, Sb or Sn in Ni-Cr steels.

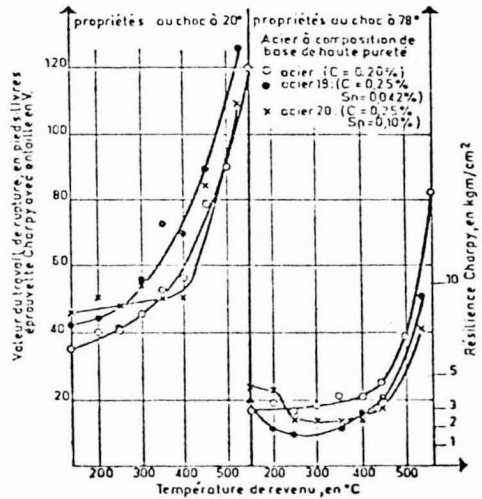


fig. 19 - Effet de l'étain sur les propriétés au choc à l'état trempé et revenu d'aciers au Ni-Cr-Mo (1,5% Ni) à composition de base de haute pureté (1°)

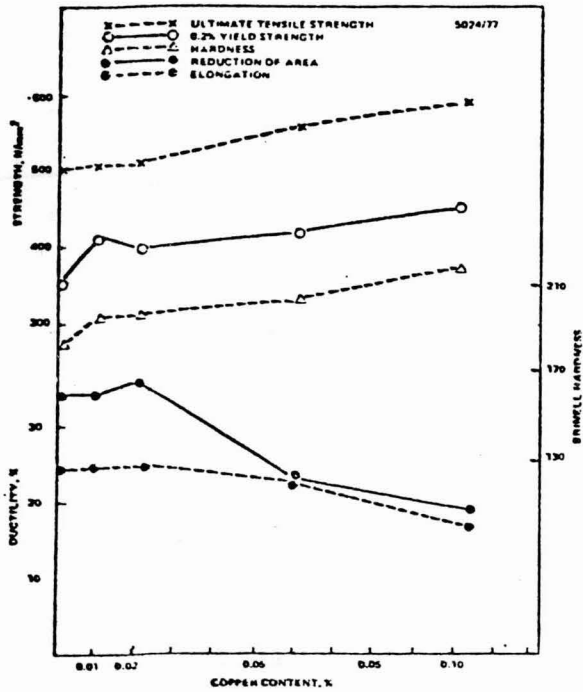


Fig. 20—Effect of copper on properties of normalized 0.25% C cast steel.

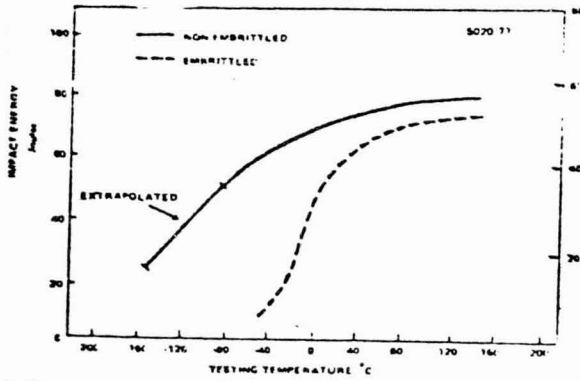


Fig. 21—Charpy V-notch impact energy transition curves for Cr-Ni steel containing 0.99% Cu.

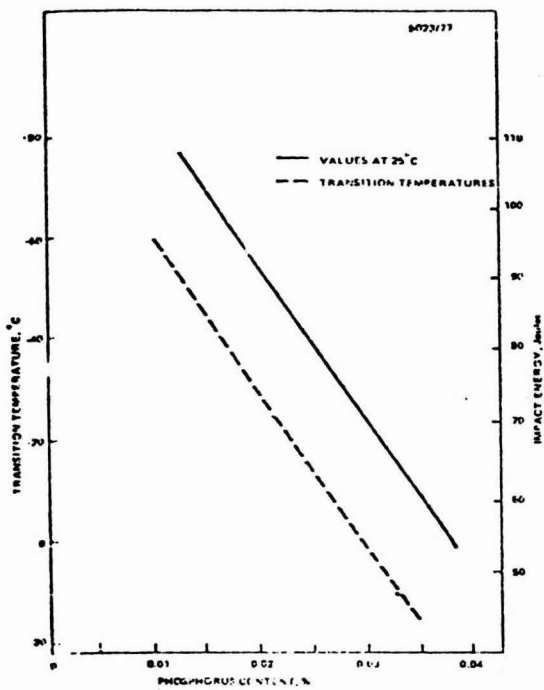


Fig. 22 Effect of phosphorus on toughness of a 0.4% C - 1.8% Mn steel, quenched and tempered to 225°C.

