

ESTUDO DO MECANISMO DO DEFEITO “COLAMENTO” NO AÇO INOX AISI 304 LAMINADO A FRIO, SEM PRÉVIO RECOZIMENTO ¹

Adão Adélcio Campos ²
Cleber Barros Cunha ³
Edson Hugo Rossi ⁴
Geovane Martins Castro ⁴
José Carlos Batista ⁵
José Sergio Ferreira ⁶

Resumo

Na produção de aços Inoxidáveis austeníticos classe ABNT 304, laminados a frio sem recozimento inicial, aparece o defeito denominado “colamento”. O defeito tem como característica a formação de um conjunto disperso de pequenas manchas escuras alongadas na superfície da tira, que se caracteriza por uma diferença de brilho, tornando a superfície mais fosca que a condição normal da Bobina Laminada a Frio – BF e se estende em forma de faixas alongadas no sentido da laminação, Essas manchas foram primeiramente detectadas na linha de inspeção de bobinas laminadas a frio recozidas e decapadas, posteriormente foi constatado que o defeito já existia na Bobina Laminada a frio não recozida. A pesquisa mostrou que, o não fechamento por deformação a frio, das cavidades nos contornos de grão, provocadas pela corrosão intergranular da decapagem química de HF/HNO₃, em aços com teores mais elevados de carbono e sensibilizados, constitui o mecanismo de formação do defeito “colamento”.

As principais variáveis de processo que levam ao aparecimento do defeito são: A corrosão intergranular pela decapagem como o HF-HNO₃, associado a temperatura de bobinamento acima de 610°C e o teor de carbono do aço, acima de 0,050% C. O plano de passes da laminação a frio deve ser ajustado, com menores reduções nos primeiros passes, para absorver um produto de maior resistência mecânica.

Palavras-chave: Colamento; Aço inox ABNT 304

STUD OF THE MECHANISM OF THE DEFECT “COLAMENTO” IN THE AISI 304 STAINLESS STEEL COLD ROLLED, WITHOUT FIRST ANNEALING

Abstract

In the production of austenitic stainless steels class AISI 304 cold rolled without first annealing, the defect called "colamento" appears. The defect has is characterized by the formation of a dispersed group of small stringiest dark stains in the surface of the strip, that it is characterized by a difference of shine, turning the dullest surface than the normal condition of the Cold Rolled Coil – BF, and it extends as prolonged band in the rolling direction. Those stains were detected firstly in the inspection line of the cold annealed and picked strips, later on it was verified that the defect already existed in the cold rolled coil before annealing. The research showed that, the non-closing grain boundaries cavities by cold deformation, caused by intergranular corrosion by HF/HNO₃ pickling in steels with high content of carbon and sensitized constitute the mechanism of formation of the defect " colamento ".The main process variables that are responsible for the occurrence of this defect are: the coiling temperature above 610°C and the raised carbon content of the steel above 0,050% C. The cold rolling pass schedule was adjusted, with small reductions in the first passes, in order to absorb a product of larger mechanical strengths.

Key words: Stainless steel ABNT 304.

¹ Trabalho a ser apresentado no 43º Seminário de Laminação - Processos e Produtos Laminados e Revestidos – Vitória – ES – 21 a 23 de outubro de 2003

² Eng.º Produção, Assistente do Centro de Pesquisa da ACESITA

³ Eng.º Metalúrgico - Eng.º de Processo da Laminação a Frio da ACESITA

⁴ Eng.º Metalúrgico, MSc.; Pesquisador do Centro de Pesquisas da ACESITA

⁵ Eng.º Metalúrgico - Eng.º de Processo da Laminação a Frio da ACESITA

⁶ Eng.º Mecânico – MSc. Metalurgista dos Aços Inox da ACESITA

1 INTRODUÇÃO

Com o início da laminação a frio do aço Inox P304A (ABNT 304), sem o recozimento da bobina laminada a quente, foi constatado que a ocorrência do defeito “colamento” se tornou acentuadamente maior em produto laminado a frio do P304A. e a ocorrência do defeito na espessura de 4,0mm era maior do que na de 3,0mm. O defeito é constituído de um conjunto disperso de pequenas manchas escuras alongadas que se caracteriza por uma diferença de brilho, tornando a superfície mais fosca que a condição normal da bobina laminada a frio - BF. Estas manchas se estendem em forma de faixas alongadas no sentido de laminação, preferencialmente nas laterais da bobina ao longo de toda a BF exceto bem próximo das bordas laterais, aproximadamente 100mm, e nas pontas, onde o defeito não aparece.

As manchas foram primeiramente detectadas na linha de inspeção da RB4, produto recozido e decapado. Posteriormente foi constatado que o defeito já existia na bobina laminada a frio não recozida ou BF.

1.1 Influência das Dimensões da Bobina Laminada a Quente – BQ

O histórico mostra que o defeito “colamento” aumenta com o aumento da espessura e da largura da BQ, mostrado nas Figuras 1 e 2.

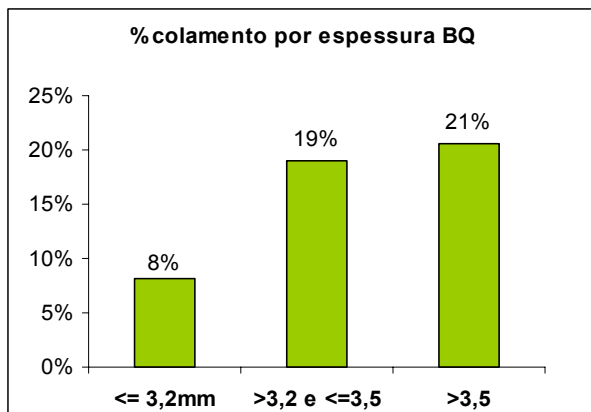


Figura 1. Índice de “colamento”, em função da espessura da Bobina laminada a quente

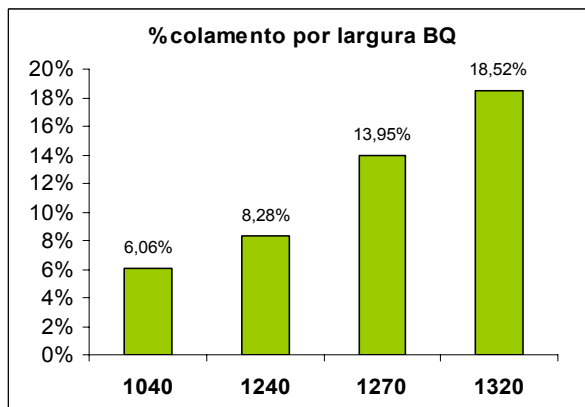


Figura 2. Índice de “colamento”, em função da largura da Bobina laminada a quente

1.2 Influência do Teor de Carbono e nitrogênio do aço.

A influência mais importante no índice do defeito “colamento” está relacionada com o teor de carbono do aço. A Figura 3, mostra que para teores de carbono acima de 0,050% o índice de ocorrência e desvios pula para próximo de 30%, em BQs não recozidas do P304

O teor de nitrogênio do aço também exerce certa influência no aparecimento do defeito, porém em menor peso, que o teor de carbono. Portanto é preferível controlar o percentual de carbono máximo que não deve ultrapassar a 0,05%C e o produto %C x %N₂ (ppm) deve ficar abaixo de 18, de acordo com dados históricos.

1.3 Método de Ensaio – Estudo do Mecanismo de Formação do “Colamento”

A análise inicial consistiu em observação de amostras com o defeito, utilizando-se de microscopia eletrônica de varredura – MEV (marca do equipamento), e microscopia ótica, em amostras retiradas de Bobinas laminadas a frio, em espessuras inferiores a 1,20 mm, antes e após a linha de recozimento e decapagem - RB4 e durante os passes de laminação a frio. A verificação da presença de óxidos nos defeitos, foi realizada com a técnica de análise de elétrons secundários no MEV - BSE. O estudo foi completado com simulação de decapagem em laboratório, usando diferentes reagentes químicos, simulação de sensitização após laminação a quente de acabamento, com variação da temperatura de bobinamento. Foi utilizado o laminador FENN de laboratório (característica).

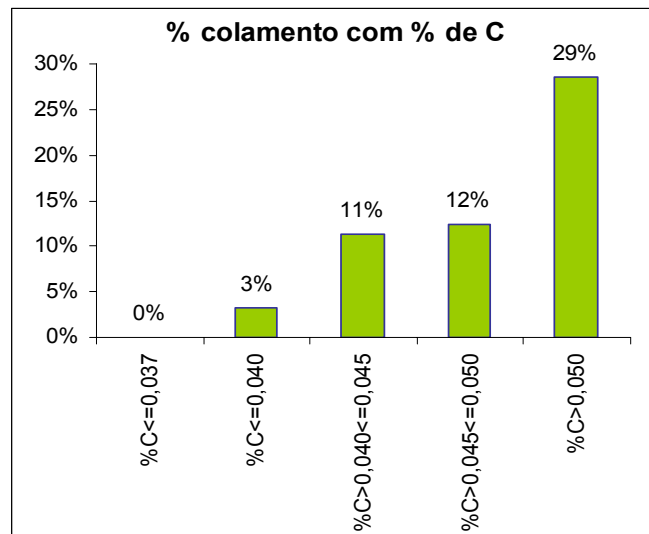


Figura 3. Índice de colamento, cód 62 em função da espessura da BQ

2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1 Caracterização e Descrição do Defeito “Colamento”

Característica do defeito – A observação do defeito, em amostra retirada após recozimento e decapagem da bobina laminada a frio – linha RB4, apresenta-se em forma de um conjunto de faixas escuras alongadas no sentido da laminação e em grande extensão ao longo de toda bobina, visível a olho nu, e quando observado com menor aumento no MEV tem o aspecto visto na Figura 4. A observação deste defeito, em maior detalhe, dentro de uma destas faixas escuras mostradas na Figura 4, tem o aspecto uma rede em forma de “Y”, Figura 5, em cujas bordas nota-se uma recristalização intensa com formação de grãos muito finos.

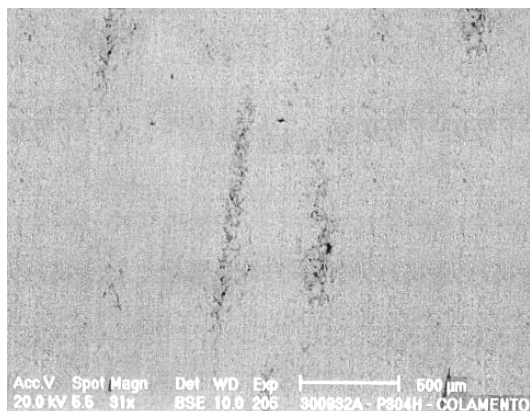


Figura 4. Defeito retirado no centro da tira – MEV – BSE (elétrons secundários) 31X

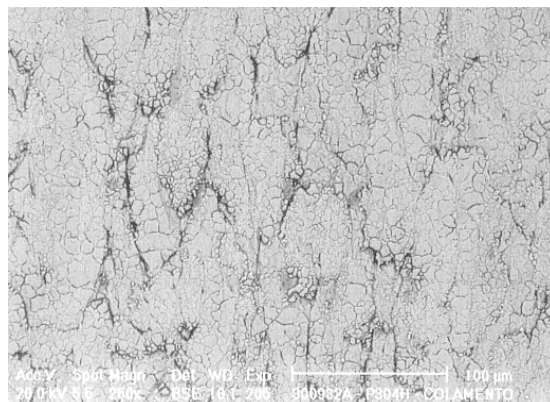


Figura 5. Aspecto ampliado do defeito – óxido preenchendo as cavidades formando uma rede em forma de “Y” – MEV-BSE-250X

Observa-se ainda, com um maior aumento, que os defeitos em forma de “Y” constituem cavidades em cujo interior, através de análise química via MEV, foi detectado a presença de óxido, Figura 6.

2.2 Análise da Amostra Antes da Linha de Recozimento e Decapagem - RB4

A análise com maior detalhe, pelo MEV – BSE, Figura 7, do mesmo defeito retirado em posição próxima da amostra anterior, porém antes do recozimento e decapagem, mostra com mais clareza cavidades intergranulares sem a presença do óxido, também formando uma rede de cavidades constituindo o defeito. A ausência nesta etapa de óxido ou carepa incrustada nas cavidades, elimina a hipótese de decapagem deficiente na linha de recozimento e decapagem de Bobina Laminada a Quente - RB3.

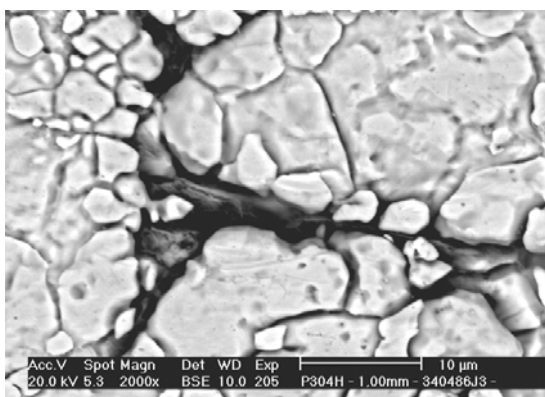


Figura 6. Defeito após recozimento e decapagem da BF– cavidades preenchidas por óxido em forma de “Y” –grãos desagregados - MEV – BSE – 2000X

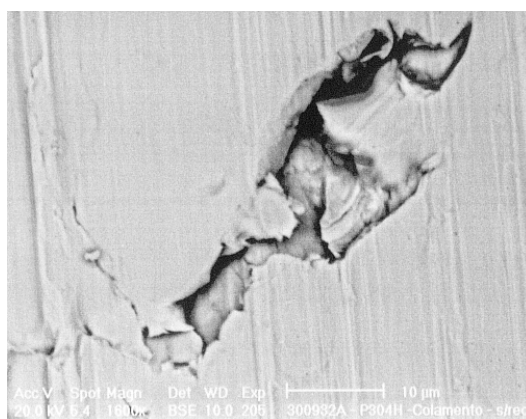


Figura 7. Defeito antes do recozimento e decapagem da BF - cavidades nos contornos de grão, sem a presença de óxido - MEV - BSE - 1600X

2.3 Evolução do Defeito na Seqüência de Laminação a Frio

A observação de amostras retiradas na seqüência de passes ímpares durante a laminação a frio no laminador Sendzimir nº4 - LB4, foi fundamental para o acompanhamento da evolução do defeito ao longo da laminação, a partir do conhecimento de que este defeito já existia antes do recozimento da bobina Laminada a Frio, conforme demonstrado no item 2.2 e, que não tinha relação com deficiência de decapagem da Linha de recozimento e decapagem da Bobina Laminada a Quente - RB3, fase inicial do processo.

Na análise através do MEV – SE, destas amostras, é observado que nas regiões com maior ataque nos contornos de grão, onde permanecem as cavidades abertas, estas regiões são coincidentes com a calota provocada pelo impacto da granalha do jato, durante a preparação mecânica da BQ (bobina a quente). Em situações normais, estas cavidades vão se fechando à proporção que a laminação se transcorre, passe a passe Figura08. Porém em certas regiões onde as calotas são mais profundas e também a corrosão intergranular mais forte, os defeitos não são fechados, mesmo após o quinto passe de laminação (Figura 9).

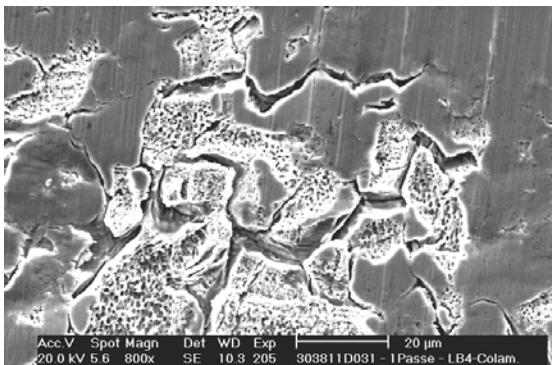


Figura 8. Seqüência de laminação a frio – BQ de 3,10mm – Primeiro passe, redução para 2,33mm – região da calota do jato com forte ataque nos contornos de grão – MEV-SE - 800X

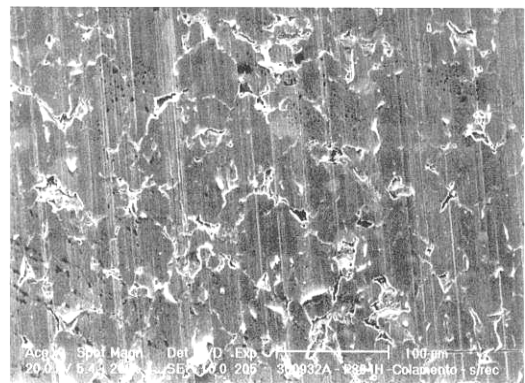


Figura 9. Quinto passe laminação a frio espessura de 1,31mm Região do defeito, presença de cavidades nos não fechadas, dos contornos de grão originais. – MEV – SE – 200X

2.4 Propriedades Mecânicas do P304 Não Recozido

A dificuldade de conformação das cavidades nos contornos de grão, também está associado às propriedades mecânicas da Bobina Laminada a Quente – BQ do aço não recozido. A dureza da BQ não recozida é maior, assim como o alongamento é sensivelmente reduzido, Figura 10 e Figura 11. Este fato também constitui fator favorável ao aparecimento do defeito “colamento”, ou desfavorável à perfeita conformação das cavidades nos contornos de grão originadas na decapagem na linha de recozimento da Bobina Laminada a Quente - RB3.

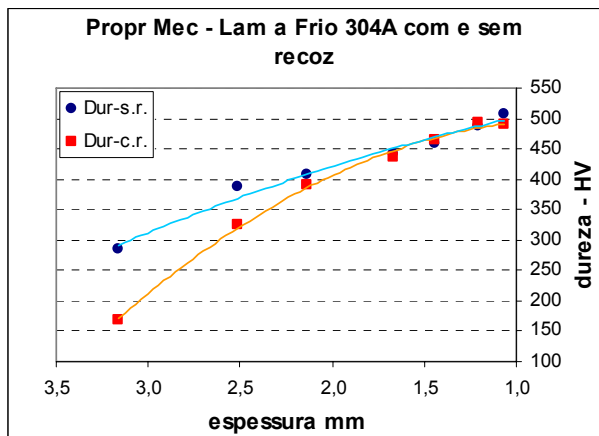


Figura 10. Aumento de dureza na laminação a frio do P304 de 3,0 para 1,0mm - sem recozimento da BQ (sr) linha azul e com recozimento da BQ (cr) linha vermelha

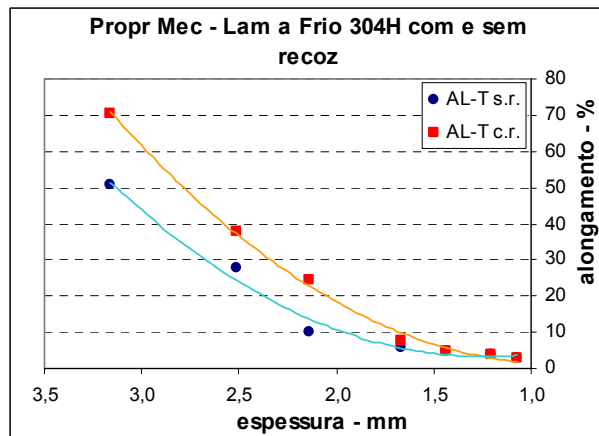


Figura 11. Variação do alongamento total - AL T% na laminação a frio do P304 de 3,0 para 1,0mm - sem recozimento da BQ (sr) linha azul e com recozimento da BQ (cr) linha vermelha.

2.5 Aspectos da Decapagem na Linha de Recozimento e Decapagem de Bobina Laminada a Quente - RB3 ⁽¹⁾

Foi constatado que o aço P304L (ABNT 304L) de baixo teor de carbono, não apresenta o defeito “colamento”, quando processado na laminação a quente e a frio, nas mesmas condições que o aço P304A (ABNT 304), com teor de carbono padrão.

Uma importante diferença observada se refere à condição de decapagem química da BQ. De um modo geral o ataque do banho decapante HF-HNO₃ ao P304 (teor de carbono padrão) é mais agressivo e profundo do que no P304L (baixo carbono). Portanto isto explica o fato do teor de carbono ter forte influência no “colamento”, demonstrado no histórico do parágrafo 1.2.

2.6 Influência do Produto de Decapagem

A seguir é feita uma comparação do ataque no P304 em solução de H₂SO₄ + HF-HNO₃ e solução de HCl + H₂O₂. Nota-se claramente, das Figuras 12 e 13 que o primeiro reagente (H₂SO₄ + HF-HNO₃) exerce um forte ataque nos contornos de grão ao contrário do segundo. Em outra experiência realizada é demonstrado que apenas o H₂SO₄ também não ataca os contornos de grão. Então o maior ataque é mesmo devido ao HF-HNO₃, principal responsável, em primeira instância pelo colamento.



Figura12: ABNT 304 – 3,0mm – Decapagem com HF-HNO₃, seção transversal, microscopia ótica



Figura 13. ABNT 304 – 3,0mm– Decapagem com HCl + H₂O₂. seção transversal, microscopia ótica

2.7 Corrosão Intergranular pela Decapagem Química em Função da Temperatura de Bobinamento ⁽²⁾

Experiências de decapagem química foram realizadas, no Centro de Pesquisa, em amostras com simulação de temperatura decrescentes de bobinamento da bobina laminada a quente, utilizando-se a concentração HF=1,8% e HNO₃=9% na temperatura de 55° a 60°C. A experiência foi conduzida até a completa remoção da carepa. A seguir as amostras foram então niqueladas e a profundidade de ataque químico foi observada no Analisador de Imagens e os dados medidos da profundidade de corrosão lançados em gráfico Figura 14, ilustram esta forte influência da temperatura de bobinamento na profundidade de corrosão intergranular. Aqui também é confirmado que a temperatura ótima de bobinamento, de forma a se ter baixa corrosão intergranular pelo ataque com o HF/HNO₃, deve se situar abaixo de 600°C.

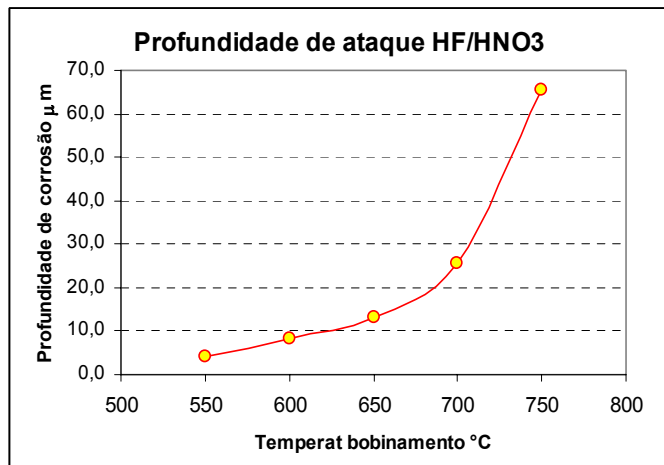


Figura 14. Profundidade da corrosão por ataque com HF/HNO₃ em função da temperatura de bobinamento, simulação em laboratório. Dados medidos no Analisador de imagem

Deve-se considerar que a temperatura de bobinamento tomada como referência de resfriamento é a medida pelo pirômetro ótico após resfriamento, a partir da superfície da tira, localizado próximo a entrada da bobinadeira. Sabe-se também que a parte central (ou núcleo) da tira permanece com a temperatura superior à da superfície na entrada da bobinadeira e que logo após o bobinamento há um reequilíbrio de temperatura, sendo que a temperatura global da tira se torna mais elevada daquela indicada pelo pirômetro. Esta temperatura global é tão mais alta quanto maior a espessura da tira, devido à um maior gradiente de temperatura do núcleo para a superfície. Por esta razão quanto maior a espessura da BQ, maior é o índice de colamento da BF, uma vez que a temperatura padrão de bobinamento é máxima 610°C e é a mesma independente da espessura da BQ. Portanto, para uma mesma temperatura de bobinamento, quanto maior a espessura da BQ maior o grau de sensitização e conseqüentemente, maior a corrosão intergranular provocada por decapagem com HF/HNO₃ e maior a probabilidade de ocorrer o defeito “colamento”. É observado ainda, a partir de análise em microscópio ótico das micrografias, que a intensidade de sensitização decresce da superfície para o centro da espessura da amostra.

Ainda, a partir destes resultados, pode-se deduzir que para se evitar sensitização nos contornos de grão, para o aço em questão na espessura de 4mm, as temperaturas de bobinamento devem se situar abaixo 580°C.

2.8 Temperatura de Bobinamento e Sensitização – 304A 4,0mm – Dados da LTTQ

Bobinas com diferentes temperaturas de bobinamento foram pesquisadas, quanto à influência na sensitização⁽³⁾ do aço ABNT 304. As temperaturas médias de bobinamento extraídas do Sistema de Informação de Processo - SIP são mostradas na Figura 15.

A bobina 443832A03 cuja temperatura de bobinamento ficou na maior parte entre 550°C a 580°C não apresentou sensitização fig16. A bobina 443852I03 que foi bobinada com temperatura na faixa de 590°C a 610°C apresentou sensitização, Figura 17.

Observa-se também nestas micrografias que as camadas próximas à superfície são mais sensitizadas, do que camadas mais internas, mesmo após recozimento.

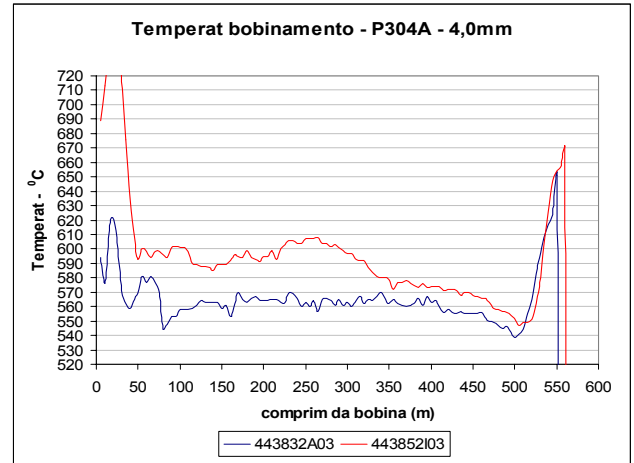


Figura 15. Temperatura de bobinamento das UM em estudo, dados do SIP

2.9 Banho de Decapagem Química

Como já visto, elevada temperatura de bobinamento associada ao ataque agressivo do banho de decapagem HF-HNO₃, são os fatores chaves para o forte ataque nos contornos de grão e conseqüentemente para a formação do defeito “colamento” isto, sem considerar a forte influência do teor de carbono do aço.

Experiências para confirmação destas informações foram realizadas e a observação das Figura 18 e Figura 19, evidenciam o efeito conjunto da temperatura de bobinamento e concentração do banho de decapagem na corrosão intergranular. Assim, a Figura 18 mostra a superfície de uma bobina laminada a quente, com baixa temperatura de bobinamento (574°C) e decapada com baixa concentração de HF (1,3%)-HNO₃ (9,6%), como resultado foi obtido uma superfície com contornos de grãos pouco atacados. Ao contrário a Figura 19 mostra a superfície de outra bobina laminada a quente, com mais alta temperatura de bobinamento (640°C) e decapada com concentração elevada de HF (2,2%)-HNO₃ (11,2%), como resultado foi obtido uma superfície com contornos de grãos muitos atacados.



Figura 16. UM 443832A03 bobinada abaixo de 580°C – não sensibilizada . Ataque oxálico. 500X

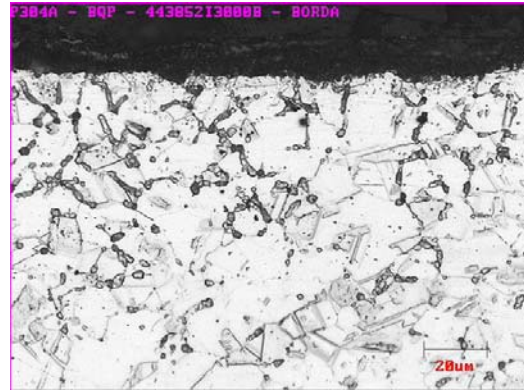


Figura 17. UM UM443852103 bobinada próximo a 610°C – sensibilização dos contornos de grão, mais intensamente próximo à superfície. Ataque oxálico. 500X

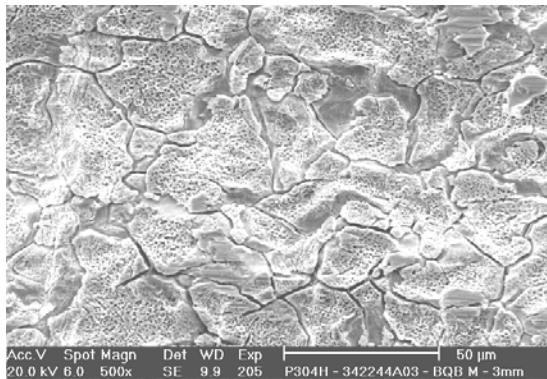


Figura 18. P304A, 3,0mm – temperatura de bobinamento = 574°C, decapagem RB3; HF = 1,3% e HNO₃ = 9,6% leve ataque nos CG. - foto MEV SE. 500X

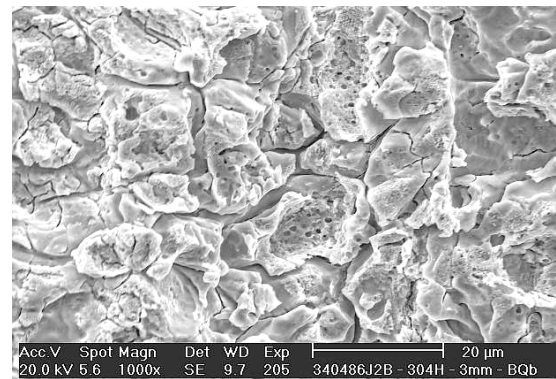


Figura 19.: P304A 3,0mm – temperatura de bobinamento = 640°C, decapagem RB3 HF = 2,2% e HNO₃ = 11,2 % forte ataque nos CG. – foto MEV-SE 1000X

2.10 Discussão e Recomendações na Produção do ABNT 304 Sem Recozimento.

Para garantia do baixo nível do defeito “colamento” ações foram tomadas no sentido da garantia de baixa temperatura de bobinamento, 610°C máximo para 3,0mm e 580°C máximo para 4,0mm. Concentração de HF máximo 2,0% (objetivo de 1,5%) e seleção de corridas com % Carbono abaixo de 0,48%. Estas medidas garantem baixo desvio de BQs não recozidas. O conhecimento destas variáveis também foi importante na implantação de processamento do P304, durante o aquecimento ou resfriamento do forno da RB3, reduzindo-se com isso o set-up da linha..

3 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES ^(4,5)

- O não fechamento, por deformação a frio, das cavidades nos contornos de grão, provocadas por ataque químico de HF/HNO₃, em aços com teores mais elevados de carbono e sensibilizados, constitui o mecanismo de formação do defeito “colamento”.

- Baseado no levantamento histórico, o defeito “colamento” aumenta à medida que a largura da BQ aumenta e também à medida que a espessura da BQ aumenta .
- O principal elemento que influencia no “colamento” é o teor mais elevado de carbono do aço, crítico acima de 0,05%. Porém o teor de nitrogênio associado ao carbono também tem certa influência, ou seja o produto %C x %N₂ afeta o aparecimento do defeito. Historicamente há praticamente zero defeito para %C menor ou igual a 0,037%.
- O banho de decapagem químico com HF/HNO₃ ataca fortemente os contornos de grão, no inox ABNT 304, o mesmo não ocorreria se o banho fosse a base de HCl.
- Um fator agravante, está relacionado com as propriedades mecânicas da BQ não recozida. A dureza mais elevada e o menor alongamento, dificultam a conformação das cavidades como consequência forma-se o defeito. Até o terceiro passe de laminação a frio, permanece nitidamente a diferença de propriedades mecânicas entre BQs recozidas e não recozidas.
- Outro fator muito importante no aparecimento do defeito é a temperatura de bobinamento. A temperatura abaixo da qual não há sensitização (precipitação de carboneto tipo Cr₂₃C₆ nos contornos de grão) do aço e por conseguinte não irá ocorrer ataque corrosivo por HF/HNO₃ nos contornos de grão, deve ser superior a 610°C para espessuras de até 3,0mm e no máximo de 580°C para espessuras iguais ou superiores a 4,0 mm.
- Observa-se também que a sensitização é acentuadamente maior próximo a superfície, que no centro em relação à espessura da BQ.

REFERÊNCIAS

- 1 P.LACOMBE; B.BAROUX; G. BERANGER. - Les Aciers Inoxidables; Editeurs Scientifiques – les editions de physique – p 411
- 2 A. JOHN SEDRIKS - Corrosion of Stainless Steels – A Willey-Interscience Publication John Willey & Sons, INC. – New York
- 3 F.B. PICKERING - Physical Metallurgy and the Design of Steels – Department of Metallurgy, Sherffield City Polytechnic, England – Applied Science Publishers LTD London
- 4 E. H. ROSSI - Eliminação Recozimento da BQ do aço P304 4mm – Condições necessárias para evitar o defeito “colamento” – Relatório Técnico - RT 10-416 /2005 de 19/01/2005
- 5 E. H. ROSSI - Relatório final do projeto Eliminação do recozimento da BQ Aço 304 Relatório Técnico 10-380 /2004 de 06/08/2004