

FRAGILIZAÇÃO DA SOLDA DE AÇOS MICROLIGADOS AO BORO POR SEGREGAÇÃO DE NÃO-EQUILÍBRIO¹

Kleiner Marques Marra²
Gustavo Nascimento Batista³

Resumo

Nesse trabalho foram estudados dois aços baixo carbono microligados ao boro, com o qual se estabeleceram condições para o aparecimento da fragilização por segregação de não-equilíbrio. Esse fenômeno ocorreu na zona afetada pelo calor de soldas FBW (*flash butt welding*). Foi visto que o teor de nitrogênio no aço é determinante para a manifestação da fragilização e que a redução da quantidade deste elemento ou a aplicação de tratamento térmico pós-soldagem pode inibir o fenômeno.

Palavras-chave: Segregação de não-equilíbrio; Fragilização de contornos austeníticos; Soldas FBW.

WELD EMBRITMENT OF BORON MICROALLOYED STEELS BY NON-EQUILIBRIUM GRAIN-BOUNDARY SEGREGATION

Abstract

In this work it was studied two boron microalloyed low carbon steels, with which it has established conditions for the onset of embrittlement caused by non-equilibrium segregation. This phenomenon occurred in the heat affected zone of FBW (flash butt welding) welds. It was found that the nitrogen content is essential for the embrittlement manifestation and the nitrogen amount reducing can inhibit the phenomenon. Also heat treatments after welding can avoid the embrittlement.

Key words: Non-equilibrium segregation; Grain boundary embrittlement; FBW welds.

¹ Contribuição técnica ao 49º Seminário de Laminação – Processos e Produtos Laminados e Revestidos, 22 a 25 de outubro de 2012, Vila Velha, ES, Brasil.

² Membro da ABM, Engenheiro Metalurgista, D.Sc., Especialista da Gerencia de Produtos e Assistência Técnica a Clientes da Usiminas, Belo Horizonte, MG. kleiner.marra@usiminas.com

³ Membro da ABM, Engenheiro Metalurgista, M. Sc. Analista da Gerencia Geral de Engenharia Industrial da Usiminas; Belo Horizonte, MG. gustavo.nascimento@usiminas.com

1 INTRODUÇÃO

A microadição do elemento boro em aços baixo carbono é feita com o intuito de estabelecer um material ferrítico de maior granulação. Isso ocorre devido à segregação desse elemento nos contornos de grão austeníticos. Com isso há uma redução na taxa de nucleação da ferrita, durante resfriamento (após ou mesmo durante a laminação a quente do aço), devido ao abaixamento da energia livre dos contornos de grão.⁽¹⁾

Na literatura⁽¹⁻⁴⁾ há menção a dois tipos de segregação do boro no contornos austeníticos de aços carbono: (i) segregação de equilíbrio, e (ii) segregação de não-equilíbrio.

A segregação de equilíbrio (SE) surge depois de longos tempos, a altas temperaturas, em tratamentos isotérmicos. Sua severidade decresce com a temperatura de tratamento. Esse fenômeno é causado pela difusão de átomos de impurezas, como o boro em aços carbono, para interfaces, como contornos de grãos, por um processo termodinâmico, sendo que a segregação aumenta o teor local do soluto até que seja atingido um valor de equilíbrio. Nessa situação, a concentração do elemento segregante nos contornos fica estabilizada, na temperatura de tratamento considerada. Com isso, o teor nos contornos é, evidentemente, maior que a verificada na matriz metálica. Os elementos com grande susceptibilidade à SE, caso do boro em aços carbono, apresentam, via de regra, baixa solubilidade na matriz metálica, e, também, exibem substancial diferença no que diz respeito à estrutura eletrônica do solvente. Além da questão termodinâmica, a extensão da segregação de equilíbrio está ligada a fatores cinéticos de tal sorte que se uma liga metálica susceptível à SE experimentar um ciclo térmico rápido pode não haver tempo para que ocorra um efeito mensurável.

A segregação de não equilíbrio (SNE), por sua vez, surge de um ciclo térmico rápido e resulta da formação de um complexo eletrônico L-S (lacuna-soluto)^(2,3), estabelecido pela grande afinidade entre soluto e lacuna, o qual é uma das partes em equilíbrio termodinâmico na matriz segundo a reação descrita abaixo.



O boro exibe grande atratividade com lacunas e a formação do complexo depende fundamentalmente da temperatura e da sua concentração.^(2,3) Chama-se a atenção para o fato de que ao se aumentar a temperatura de uma liga metálica, a concentração de equilíbrio de lacunas na matriz cresce exponencialmente.⁽⁵⁾

Quando uma amostra de aço é mantida a uma temperatura de solubilização e logo a seguir é resfriada bruscamente para uma temperatura inferior (temperatura de tratamento), deve, por outro lado, haver uma redução do teor de lacunas. Isso acontece mais facilmente na região próxima aos contornos de grãos, pois os mesmos servem como sumidouros para estes defeitos cristalinos pontuais, podendo, localmente, ser atingida a concentração de equilíbrio. Com isso, nessa região, há uma dissociação dos complexos L-S para que haja uma reconstituição da quantidade de lacunas, de forma a atender a equação (1). Esse efeito, por sua vez, faz decrescer a concentração do complexo nas vizinhanças dos contornos e assim há o estabelecimento de um gradiente de concentração do complexo e por consequência a migração do par L-S do interior dos grãos em direção aos contornos. Como resultado, há um enriquecimento de complexo e, também, de boro na região dos contornos.

Evidentemente a SNE é mais significativa para impurezas que apresentam alta energia de ligação com lacunas, como acontece com o boro nos aços carbono, e ocorre mais intensamente a altas temperaturas e sob condições onde a difusão é mais intensa (por isso esse fenômeno é normalmente estudado e verificado em matrizes austeníticas).

A extensão da segregação de não equilíbrio está intimamente relacionada a um tempo de tratamento isotérmico, chamado de tempo crítico. Assim, quando a amostra de aço é resfriada rapidamente de uma temperatura de solubilização para um patamar inferior de temperatura (temperatura de tratamento), há o enriquecimento de soluto nos contornos de grãos. Porém, após um tempo, após estabelecido um pico de concentração nos contornos, começa a ocorrer uma difusão reversa de soluto para o interior dos grãos e a segregação vai sendo atenuada. A figura 1 mostra os resultados de um experimento feito com um aço ao níquel e microligado ao boro⁽²⁾, em que, após um tratamento de solubilização (1250° e 0,5h), a liga foi resfriada para 1050°C e mantida nessa temperatura por algumas dezenas segundos. Observa-se, nessa figura, um crescimento inicial da quantidade de boro nos contornos e posteriormente um decréscimo. Portanto, no “tempo crítico” (t_c) há a máxima concentração de soluto nos contornos. Assim, se o tempo de tratamento for bem maior que o tempo crítico pode acontecer que o efeito da SNE não seja percebido e que não haja qualquer situação de fragilização causada pela presença do soluto nos contornos. O mesmo pode ser dito se o tempo de tratamento for bem inferior ao tempo crítico t_c . Como a SNE depende de um processo difusional, evidentemente, a medida que a temperatura de tratamento é abaixada, o parâmetro t_c tende a aumentar. Para ilustrar essa tendência, a Tabela 1 mostra os valores do tempo crítico para uma liga ferro e níquel (28%), dopada com boro, resfriada a partir de 1.250°C, e tratada a três temperaturas.⁽²⁾

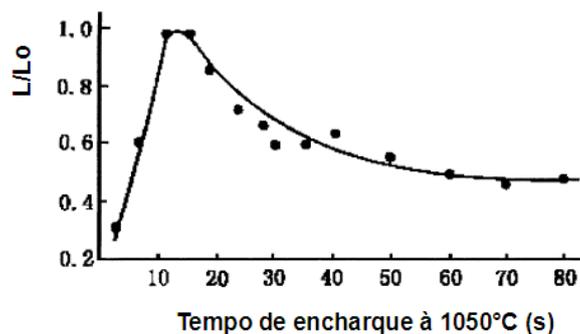


Figura 1. Variação da fração de contornos com alta concentração de boro segregado (L/Lo) com o tempo de tratamento à 1.050°C, após resfriamento brusco a partir de 1.250°C.⁽²⁾

Tabela 1. Tempo crítico para segregação de não equilíbrio do boro em uma liga Fe-Ni-B, solubilizada à 1.250°C e tratada, posteriormente, a três níveis de temperatura⁽²⁾

Temperatura de tratamento (°C)	1000	1050	1100
tc (s)	15,0+1,5	11,0+1,5	8,0+1,5

Segundo He e colaboradores, citados por Banks, Stumpf e Tuling,⁽⁴⁾ podem ser apontados três distintos tipos de SNE provocadas pelo boro em aços C-Ti-B, conforme ilustrado na Figura 2. A temperatura de segregação determina cada tipo de curva, que por sua vez depende da relação entre a cinética da SNE e da possibilidade de precipitação de partículas de nitreto de boro. O tipo I ocorre quando a temperatura de tratamento fica acima da faixa de precipitação do BN e a segregação cresce até um máximo para depois declinar, e é exatamente a situação apresentada na Figura 1. Nesse tipo, o grau de segregação depende da diferença entre as temperaturas de solubilização e de tratamento, crescendo com essa variação. No tipo II, a temperatura de tratamento é igual ou está logo abaixo da temperatura de precipitação do BN. Com isso, atingida a máxima concentração do elemento boro nos contornos devido à SNE, há a precipitação. No tipo III, em temperaturas de tratamento bem inferiores, a precipitação ocorre tão rapidamente que o pico de segregação não acontece.

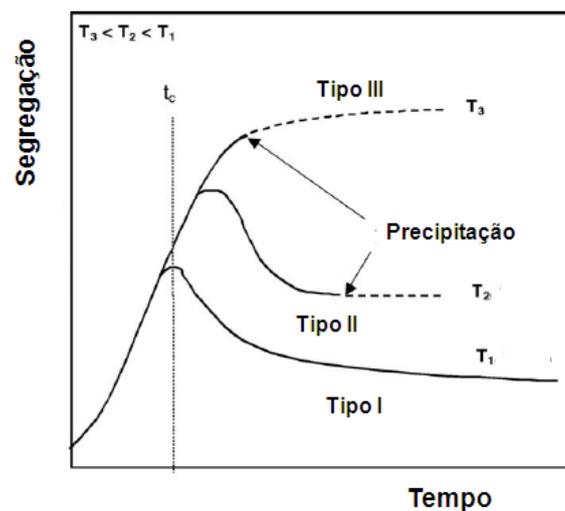


Figura 2. Três tipos de ocorrência da SNE durante tratamentos isotérmicos de aço microligado ao boro.⁽⁴⁾

A segregação de não equilíbrio pode ocorrer também durante resfriamento contínuo, a partir de uma temperatura máxima, como por exemplo num ciclo térmico de soldagem. Nesse caso, Tingdong e Buyuan⁽²⁾ citam que existe um método, dito método do tempo equivalente ' t_e ', que leva em consideração a taxa de resfriamento e uma temperatura específica (T_j), evidentemente abaixo do máximo valor atingido no ciclo térmico. Assim, a SNE é calculada como composta de microsegregações ocorridas numa série bastante grande de patamares de temperaturas intermediárias (T_i), supondo-se que, ao invés de um resfriamento contínuo, tenha-se uma associação bem ampla de resfriamentos instantâneos infinitesimais seguidos de pequenos patamares isotérmicos, conforme indicado na Figura 3. Com isso, a SNE ocorrida durante o resfriamento contínuo equivale a mesma quantidade de soluto segregado nos contornos para um ciclo de uma "tempera", da máxima temperatura

para T_j , seguida de um encharque (num tempo t_e) nesse patamar. A equação que fornece t_e é a seguinte:

$$t_e = \sum_{i=1}^n \exp[-E_A \cdot (T_j - T_i) / R \cdot T_i \cdot T_j] \quad (2)$$

Na equação anterior, E_A representa a energia de ativação de difusão do complexo L-S e R a constante universal dos gases ideais.⁽²⁾

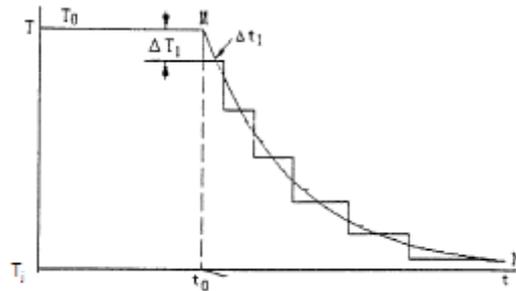


Figura 3. Curva real de resfriamento e sua “equivalente” descrita como a associação de pequenos patamares e reduzidos trechos de tempera.⁽²⁾

Tingdong e Buyuan⁽²⁾ também mencionam o conceito de taxa crítica de resfriamento para ciclos térmicos. Nessa proposição, esses autores citam que a partir de uma máxima temperatura e uma concentração específica do soluto segregante, existe uma taxa de resfriamento crítica (considerada até uma temperatura inferior T_j) que provoca a máxima SNE e pode fragilizar uma liga metálica. Se a taxa real de resfriamento for inferior ao valor crítico, há uma dessegregação. Se a taxa real for maior que a crítica, não há um efeito substancial de SNE.

No presente trabalho foram estudados dois aços baixo carbono microligados ao boro, com o quais foram observadas condições para o aparecimento da fragilização de contornos provocada por segregação de não-equilíbrio. Esse fenômeno ocorreu na zona afetada pelo calor de soldas FBW (*flash butt weld*).

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para a avaliação da ocorrência da SNE foram usados dois aços ao carbono comuns, acalmados ao alumínio, com micro-adição de boro, de composição química similar, diferindo apenas com relação à quantidade de nitrogênio. A Tabela 2 fornece a composição química desses materiais, denominados nesse trabalho como AN (com teor de nitrogênio de 78 ppm) e BN (com teor de nitrogênio de 33 ppm). Observa-se pela Tabela 2 que os aços estudados apresentam teores de boro bem próximos, na casa de 30 ppm.

Tabela 2. Composição química dos aços avaliados: AN e BN (% em massa).

Elemento	AÇO AN	AÇO BN
C	0,0375	0,0381
Mn	0,200	0,213
Si	0,010	0,010
P	0,0142	0,0140
S	0,0145	0,0150
Al	0,044	0,044
N	0,0078	0,0033
B	0,0032	0,0030

Os dois tipos de aços foram produzidos em escala piloto e sob condições semelhantes à uma linha de laminação de tiras a quente, porém sob uma escala de passes reversíveis. A espessura de acabamento foi de 3,8 mm. Para simular o bobinamento, o material, após laminação, foi resfriado, dentro de um forno mufla, ajustado para a temperatura de bobinamento e desligado para fornecer uma taxa de resfriamento natural próxima à condição industrial (resfriamento do material quente bobinado).

A partir disso, foram soldadas juntas desses materiais, na largura de 20 mm, numa máquina de *Flash Butt Welding*, de laboratório, sob as condições dadas na Tabela 3. A máquina de soldagem utilizada, de marca Soltronic, com acionamento mecânico da mesa móvel (por Camus), com potência máxima nominal de 150 kVA em ciclo de trabalho de 50%. O equipamento usado na soldagem permite duas formas de controle da potência de soldagem: (i) por regulagem da relação de transformação entre os circuitos primário e secundário e (ii) por controle de fase da onda de tensão de alimentação.

Tabela 3. Condição empregada na soldagem dos aços estudados

Abertura inicial	TAP da Máquina	Tensão Eficaz de Centelhamento	Controle de fase (% de onda fornecida)	Tempo de centelhamento	Distância de Centelhamento	Distância de Recalque	Abertura final
(mm)		(V)		(s)	(mm)	(mm)	(mm)
33,9	1	5,1	55	7,0	12,7	4,8	15,4

Para a verificação da ocorrência da fragilização por SNE das juntas soldadas, testes de dobramento (a 180° e zero de espessura) foram realizados. Para isso, os corpos de prova (cp's) de dobramento foram constituídos pelas próprias juntas soldadas, sendo, no entanto, o reforço de solda retirado dos cp's por usinagem, de modo a deixar a região soldada com a mesma espessura do material de base.

As temperaturas de precipitação do nitreto de boro dos dois aços foram determinadas através da utilização do software termodinâmico *Thermocalc*.

Análises microestruturais foram feitas através de microscopia ótica (MO) e microscopia de varredura (MEV). Análises da constituição química de precipitados foram realizadas via EDS/MEV.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A microestrutura dos dois aços, AN e BN, se mostraram bastante similares (Figura 4), constituída basicamente de ferrita, com tamanho médio de grão de 28 μm , com pouca perlita/cementita precipitada nos contornos de grão.

A Figura 5 apresenta seção transversal à linha de solda na junta do aço AN (semelhante a do aço BN). Na macrografia da figura 5 pode ser vista, além da linha de solda (LS), a região da zona afetada pelo calor (ZAC). É interessante observar que a região de grãos grosseiros (RGG), próxima à linha de solda, fica submetida a temperaturas superiores a 1000°C durante a soldagem.

As análises via Thermocalc indicaram que as faixas de temperaturas de precipitação do nitreto de boro dos dois aços diferem entre si. Enquanto o aço AN apresenta faixa de 810°C à 1.323°C, o aço BN apresenta um intervalo mais restrito de 820°C à 1.275°C (Figura 6). Pode ser visto ainda que a quantidade de precipitados no aço AN é superior à do aço BN.

O ensaio mecânico de dobramento mostrou que a junta soldada do aço AN se apresentou frágil, rompendo próxima e paralelamente a linha de solda, na região de grãos grosseiros, para baixos ângulos de dobramento (Figura 7). Já a junta do aço BN, por outro lado, suportou o ensaio a 180°, a zero de espessura, mostrando excelente ductilidade.

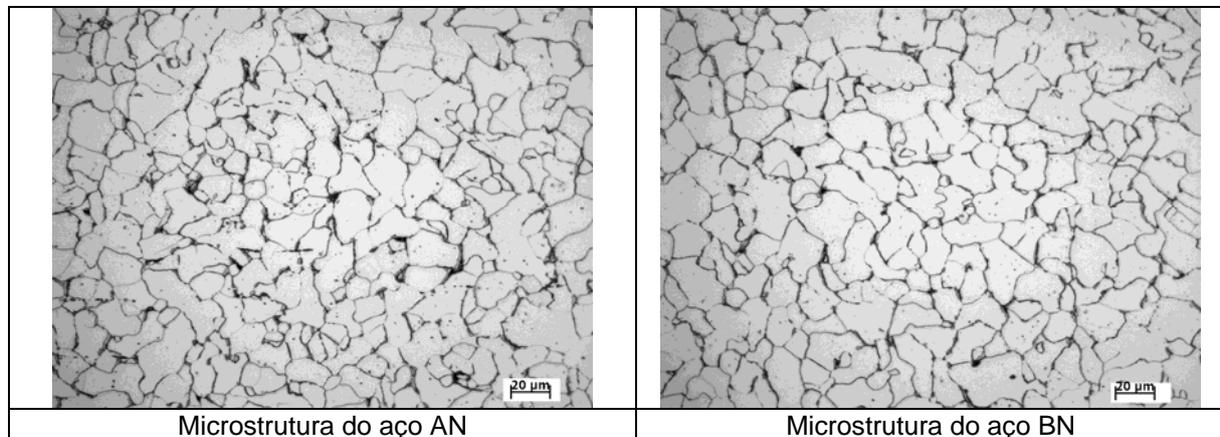


Figura 4. Microestrutura dos aços estudados. Microscopia ótica. Ataque: nital (4%).

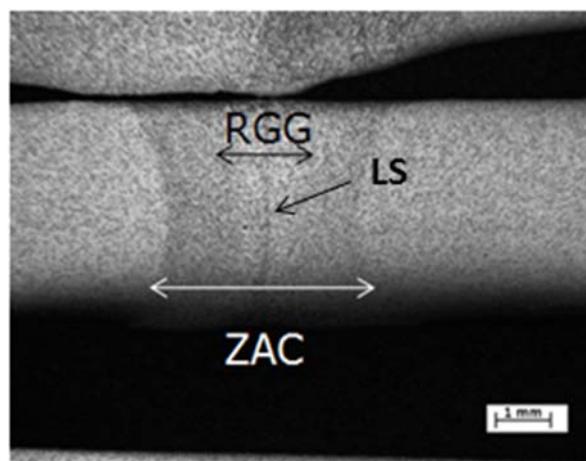


Figura 5. Macroestrutura da junta soldada por FBW do aço AN. Microscopia ótica. Ataque: nital (4%).

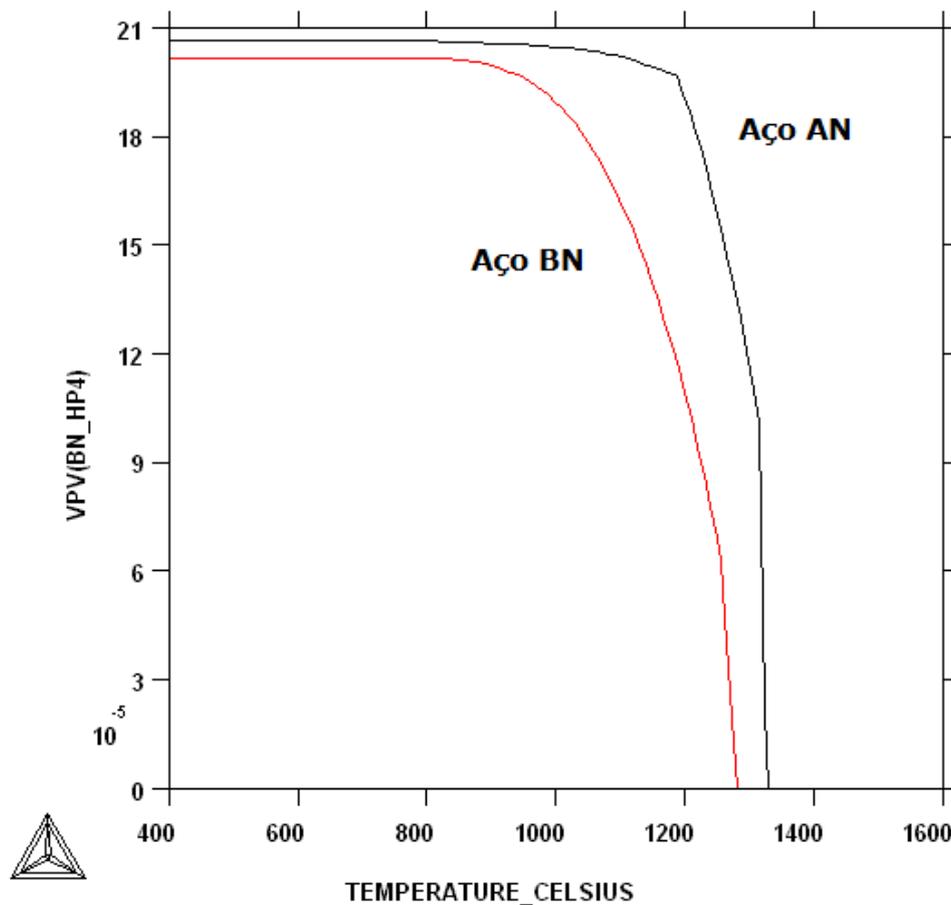


Figura 6. Faixa de temperatura de precipitação de nitreto de boro para os aços estudados segundo o software *Thermocalc*.



Figura 7. Corpos-de-prova das juntas AN e BN após ensaio de dobramento.

A observação de seções transversais à linha de solda nos corpos-de-prova de dobramento dos dois tipos de juntas mostrou que, na junta AN, a região da solda

rompeu intergranularmente, ou seja, por um mecanismo frágil (Figuras 8a e 9). Isto justifica a baixa resistência à flexão desta junta. Já a junta BN deformou-se bastante na região da solda, suportando toda a flexão imposta à solda durante o ensaio de dobramento (Figura 8b). Com isto, pode-se dizer que, nesta junta, a solda se apresentou bastante dúctil.

Percebe-se, pelas Figuras 8a e 9, que a ruptura na junta do aço AN, durante o teste de dobramento, se deu pelos contornos de grãos da austenita prévia, ou seja, a austenita formada e crescida por ocasião do aquecimento imposto pelo ciclo térmico da soldagem por centelhamento na região de grãos grosseiros (local que experimentou temperaturas superiores à 1.000°C).

A observação da fratura da junta do aço AN em MEV mostrou facetas correspondentes aos contornos de grãos por onde a falha se propagou, figura 9. Nessas facetas podem ser vistos *microdimples* (microcavidades). Certamente a fragilidade do material está ligada à segregação de elementos químicos nos grãos da austenita prévia. Adicionalmente, análises em MEV por imagens de espectro de emissão de raios-x característicos do elemento boro indicaram que este elemento ficou segregado nos contornos de grão da austenita (região de grãos grosseiros) após a soldagem, figura 10. Supõe-se que o boro, pelo menos parcialmente, tenha precipitado nos contornos como nitreto uma vez que também foi observada, via EDS/MEV, a presença de nitrogênio (Figura 11).

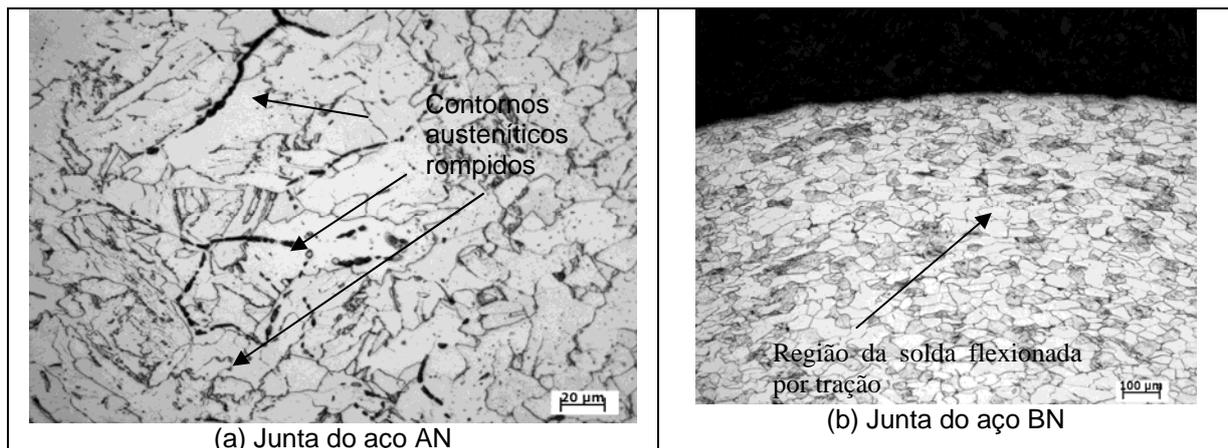


Figura 8. Região da solda após ensaio de dobramento. Ataque: nital-4%.

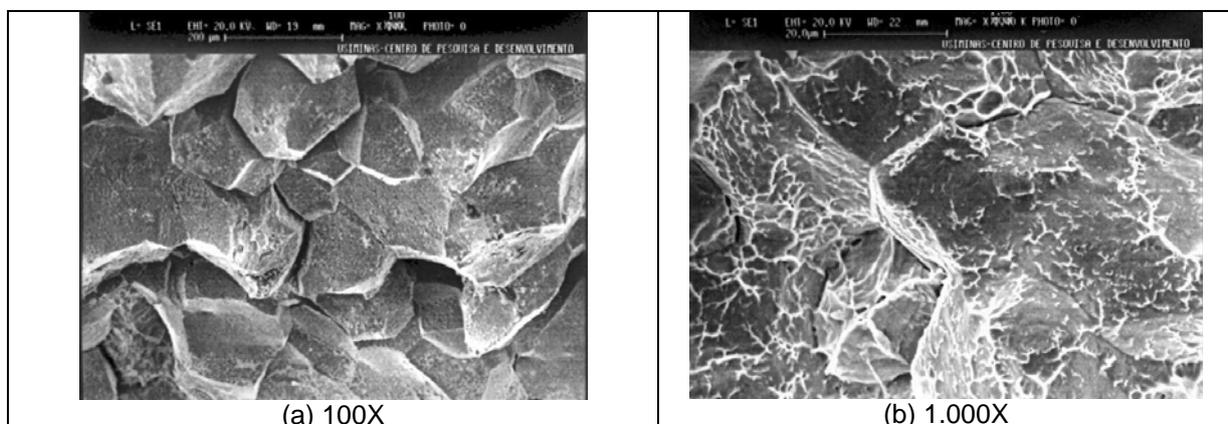


Figura 9. Aspecto da fratura na junta do aço AN vista em MEV.

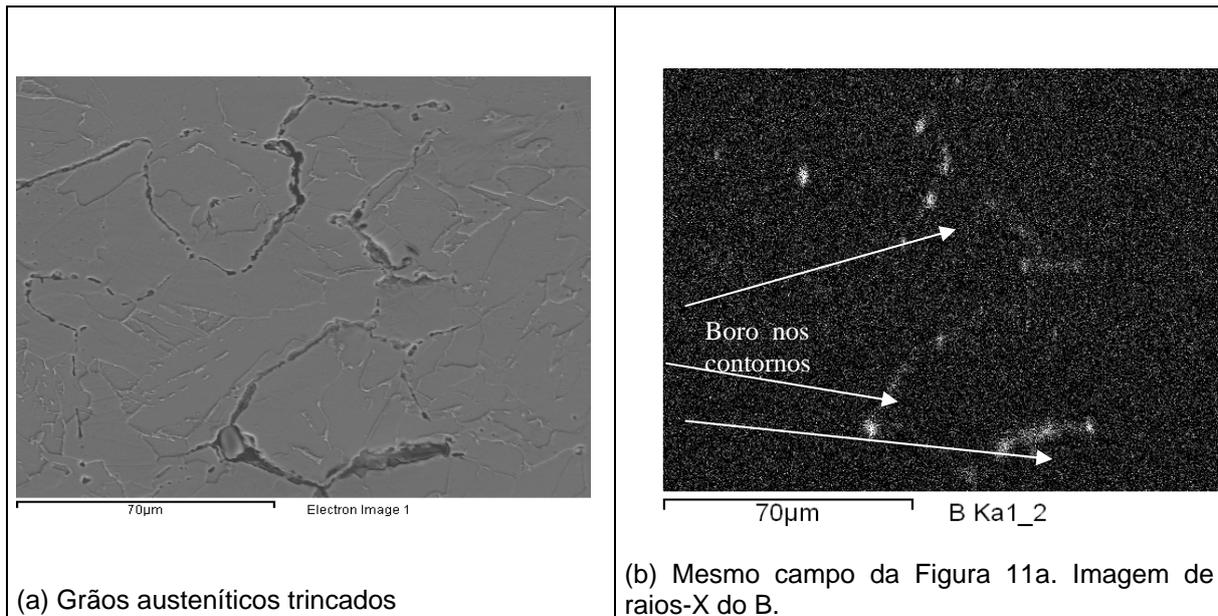


Figura 10. Imagem de emissão de raios-x do Boro em MEV.

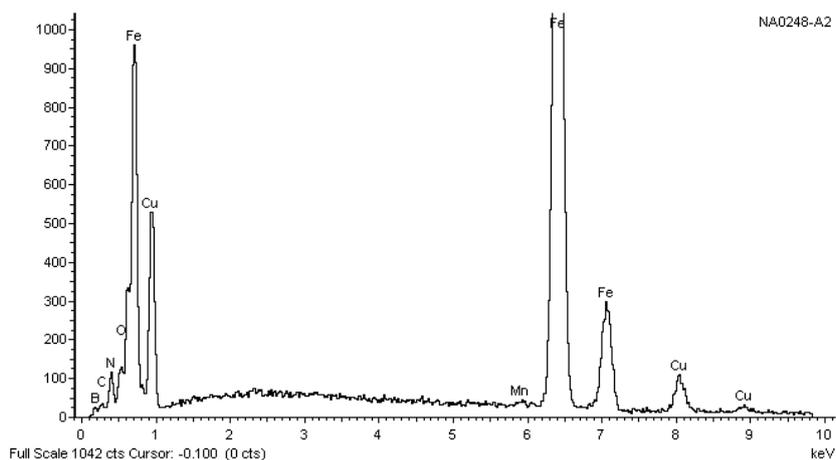


Figura 11. Espectro EDS/MEV de um precipitado observado em contorno austenítico rompido na junta do aço AN ensaiada em dobramento.

Pelo que foi mostrado, pode ser percebido que o ciclo térmico de soldagem provocou fragilização apenas no aço AN. Experimentos realizados no Centro de Tecnologia da Usiminas, através de um sistema de medição microprocessado de aquisição de dados, indicaram que, no ciclo térmico de soldagem, o tempo gasto no resfriamento de 1.350°C para 1.000°C, na região de grãos grosseiros, foi de 1,5s. Chama-se a atenção que as juntas dos dois tipos de aço sofreram evidentemente o mesmo ciclo térmico. Porém, o aço AN, por ter uma mais ampla faixa de temperatura de precipitação do nitreto de boro e por gerar maior quantidade destas partículas, é, certamente, mais susceptível à fragilização por SNE. Assim, presumivelmente a taxa de resfriamento do ciclo de soldagem foi capaz de provocar um efeito de SNE no aço AN mais substancial que para o aço BN, tornando a velocidade de resfriamento na junta soldada próxima à taxa crítica para a segregação de não equilíbrio.

Com objetivo de se confirmar a hipótese da ocorrência de SNE no aço AN, foram produzidas novas juntas soldadas desse material. Desta vez, antes do ensaio de dobramento, encharcou-se as juntas a 950°C, por 0,5h, seguindo-se um resfriamento lento dos cp's, dentro de um forno mufla. Após o ensaio mecânico os

corpos de prova de dobramento não exibiram qualquer tipo de fragilidade, apresentando-se isentos de trincas após o dobramento a 180°. Com isto, pode ser inferido que o tratamento térmico causou a aniquilação do agente fragilizador criado por ocasião da soldagem, provocando uma segregação reversa de boro dos contornos de grão da austenita prévia na região de grãos grosseiros.

3 CONCLUSÕES

Nesse trabalho foram estudados dois aços baixo carbono microligados ao boro (30 ppm) e com diferentes concentrações de nitrogênio (33 ppm e 78 ppm). Foi verificado que a região das soldas FBW do aço de maior teor em nitrogênio mostrou-se fragilizada na região de grãos grosseiros, supostamente pelo mecanismo de segregação de não equilíbrio (SNE) de boro em contornos de grãos da austenita prévia. Este fenômeno não ocorreu com o aço de menor teor em nitrogênio.

A causa dessa fragilização foi associada à maior faixa de temperatura de precipitação e, também, à formação mais intensa de nitreto de boro na região de grãos grosseiros da junta do aço de maior teor em nitrogênio.

A fragilização foi eliminada após tratamento térmico das juntas soldadas do aço susceptível, sendo aplicado um encharque a 950°C, por meia hora, o que deve ter causado segregação reversa de boro dos contornos da austenita prévia.

REFERÊNCIAS

- 1 STUMPF, W.; BANKS, K. – The Hot Working Characteristics of a Boron Bearing in a Conventional Low Carbon Steel – *Materials Science and Engineering A*, 418, 2006, p.: 86-94.
- 2 TINGDONG, X.; BUYUAN, C. – Kinetics of Non-equilibrium Grain-boundary Segregation – *Progress in Materials Science*, 49, 2004, p.: 109-208.
- 3 FAULKNER, R. G. – Non-equilibrium Grain-boundary Segregation in Austenitic Alloys – *Journal of materials Science*, 16, 1981, p.: 373-383.
- 4 BANKS, K.; STUMPF, W.; TULING, A. – Inconsistent Flow Stress in Low Carbon Boron Steel During Finishing - *Materials Science and Engineering A*, 421, 2006, p.: 307-316.
- 5 REED-HILL, Robert, E. – *Princípios de Metalurgia Física* – Cap. 6, Editora Guanabara Dois, 2a. ed., 1.982, p.: 204-227.