

MECANISMOS DE FRAGILIZAÇÃO DE CONTORNOS DE GRÃO EM TEMPERATURAS ELEVADAS EM AÇOS ESTRUTURAIS AO COBRE ⁽¹⁾

Kenji Camey ⁽²⁾

Vanessa Pala V. Branco ⁽³⁾

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. Foi observado que o cobre nos contornos de grão, proveniente da solidificação, é dificilmente removido da superfície das placas de lingotamento contínuo, mesmo após escarragem. Não foi possível identificar uma influência significativa do S da atmosfera do forno de reaquecimento de placas sobre a fragilização dos contornos de grão austeníticos pelo cobre.

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

¹ Trabalho a ser apresentado no 60º Congresso Anual da ABM – Belo Horizonte - MG - Brasil - 25 a 28 de julho de 2005

² Membro da ABM; Engº Metalurgista, M.Sc., Ph.D., Gerência de Assistência Técnica, COSIPA; Cubatão, SP

³ Engª Materiais, M.E., Gerência de Controle Integrado, COSIPA; Cubatão, SP

1 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 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 extensa referência sobre fenômenos envolvidos neste processo de fragilização dos contornos de grão pelo cobre^{1,2,3,4,5,6}. 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 metal líquido, cobre, se desenvolve pela quebra das forças de coesão entre os contornos de grão da matriz.

Um 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 crítico, como demonstrado por Fedricksson et alli¹ (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, todas as possibilidades de fragilização por cobre são analisadas.

2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

2.1 Materiais

Aços com projeto de liga com composição química similar ao especificado pela ASTM A588 Gr. A e B (Tabela 1).

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

2.2 Experimentos

Foram analisadas no laboratório, amostras geradas nas seguintes experiências:

a) Escarfigem mais intensa de placas de 260 mm de espessura;

- b) Placas (escarfadas na face A e não esarfadas na face B) antes do enforamento;
- c) Placas (escarfadas na face A e não esarfadas na face B) retornadas após reaquecimento utilizando combustível rico em S (gás de coqueria);
- d) Placas (escarfadas na face A e não esarfadas na face B) retornadas após reaquecimento utilizando combustível pobre em S (gás misto – mistura de gás natural e nitrogênio);
- e) Chapas grossas apresentando ruptura intergranular em vários graus, oriundas das experiências descritas em (c) e (d).

2.3 Metodologia de Análise

Foram realizadas análises através de microscopia ótica e eletrônica, com capacidade de microanálise por espectro de energia dispersiva (EDS).

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.

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 esarfagem, a presença de cobre nas trincas foi observada. Isto faz sentido, já que o cobre não irá se oxidar. Como discutido anteriormente, seu potencial de oxidação é mais baixo que o da matriz de ferro. Assim sendo, a oxidação produzida pela esarfagem 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 COG e após Laminação

Além de trincas superficiais, detectou-se S, 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 S 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 S, cobre e Cr. 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 GN 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 escarfigem.

Análises de rupturas intergranulares na superfície de chapas laminadas, permitiram uma associação deste tipo de defeito com os defeitos pré-existentes 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.

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

O efeito de parâmetros de processo, tempo e temperatura de forno de reaquecimento de placas, se mostrou insignificante quando o mecanismo de fragilização pelo cobre líquido ocorreu no início da solidificação das placas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. H. Fredriksson, K. Hanson e A. Olson, On the Mechanism of Liquid Copper penetration into Iron Grain Boundaries, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 30, 2001, p. 41-50.
2. C. Nagasaki et alli, Effect of Boron on Copper Induced Surface Hot Shortness of 0.1% Carbon Steel, *ISIJ International*, vol.42, 2002, Supplement, p. S57-S61.
3. A. Nicholson e J. D. Murray, Surface Hot Shortness in Low-Carbon Steel, *JISI*, Oct. 1965, p. 1007-1018.
4. Y. Wang et alli, 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. M. Nagumo e Y. Hida, 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. Y. Kohsaka e C. Ouchi, 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.

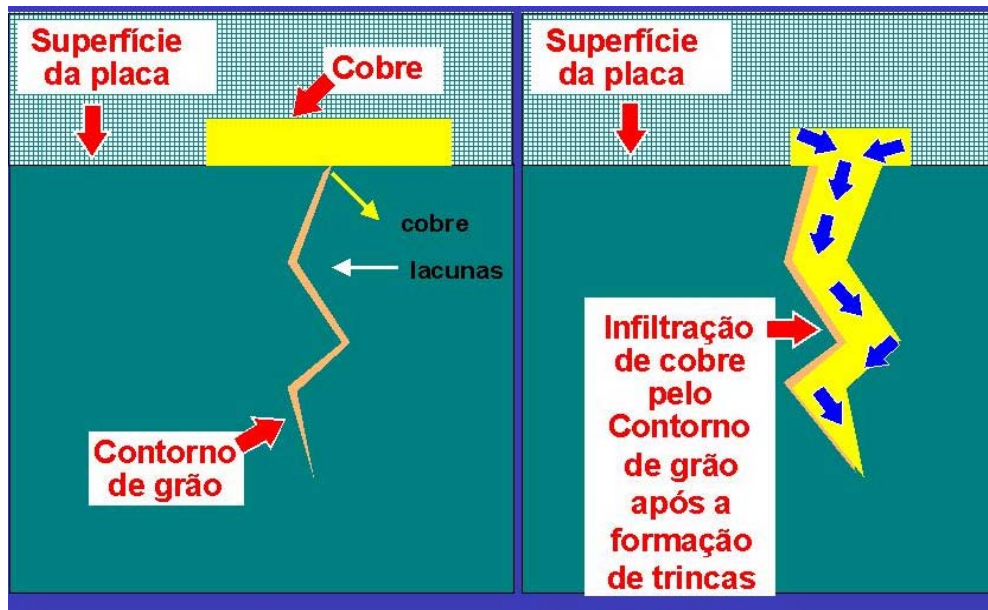


Figura 1. Mecanismo de fragilização dos contornos de grão por penetração de cobre líquido.



Figura 2. Aspecto do defeito observado na superfície da chapa grossa. Fotografia da face A.

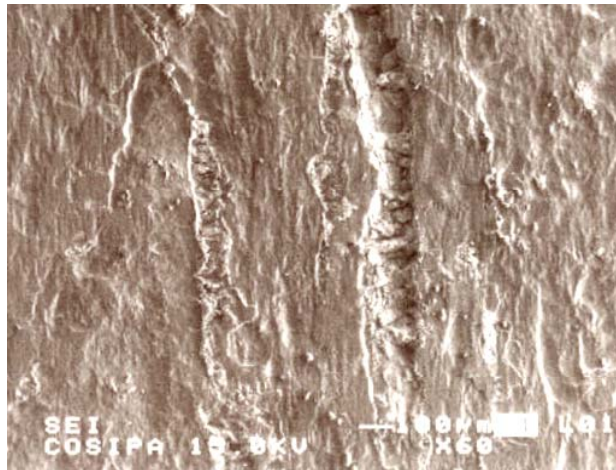


Figura 3. Aspecto do defeito esponjoso observado por imagem de elétrons secundários (microsonda eletrônica), na superfície de chapa grossa.

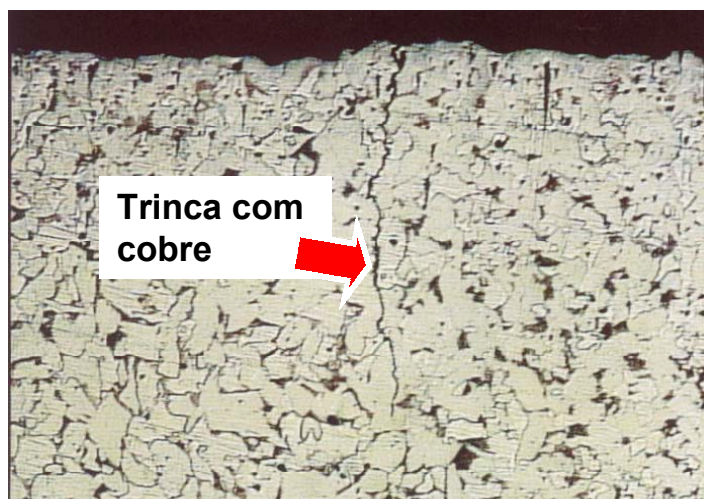


Figura 4. Exemplo de trinca observada na superfície B de placas antes do enformamento. Micrografia ótica. Seção longitudinal. Superfície polida e atacada com Nital 2%. ~75x.



Figura 5. Exemplo de trinca “recheada com cobre”, observada em amostra de placa antes do enformamento. Micrografia ótica. Seção longitudinal. Superfície polida e atacada com Nital 2%. ~1400x.

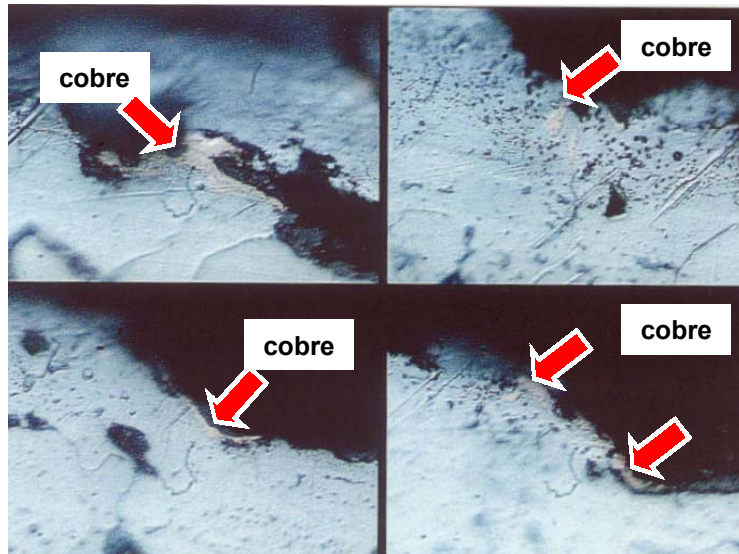


Figura 6. Exemplo de superfície de placa contendo cobre, observada em amostra de placa antes do enformamento. Micrografia ótica. Seção transversal. Superfície polida e atacada com Nital 2%. ~750x.

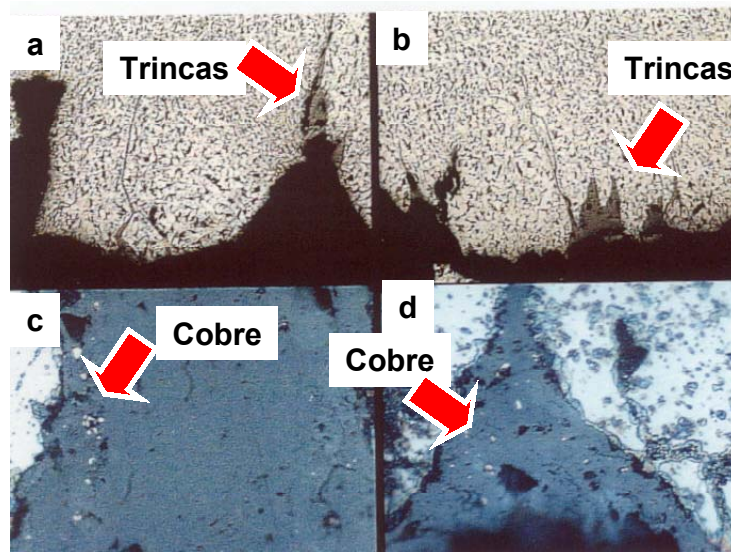


Figura 7. Evidência de corrosão acelerada associada a trincas contendo cobre: (a e b) trincas em menor ampliação, ~35x, e (c e d) cobre detectado em associação à oxidação em temperatura elevada, ~750x. Micrografia ótica. Seção transversal. Superfície polida e atacada com Nital 2%.

ON THE MECHANISM OF GRAIN BOUNDARY WEAKNESS OF COPPER CONTAINING STEELS AT HIGH TEMPERATURES ⁽¹⁾

Kenji Camey ⁽²⁾
Vanessa Pala V. Branco ⁽³⁾

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 obtained by the investigation of grain boundary embrittlement cause by copper at high temperatures. Copper at austenitic grain boundaries are very difficult to be removed by scarfing of slab surface. No significant effect of S from furnace atmosphere was observed on surface hot shortness of plates, even in the case of contamination of slabs by copper from the mold of continuous casting machines.

Key-words: Hot shortness; Copper steels.

¹ *Work to be presented at the 60^o ABM Annual Congress – Belo Horizonte - MG - Brazil – 25th a 28th of July 2005*

² *Metallurgical Engineer, M.Sc., Ph.D., Quality and Technical Assistance Department, COSIPA; Cubatão, SP*

³ *Material Engineer, M.E., Quality and Technical Assistance Department, COSIPA; Cubatão, SP*