

# DESCARBONETAÇÃO DE AÇO BH DURANTE A ETAPA DE RECOZIMENTO<sup>1</sup>

Roberto Ribeiro de Avillez<sup>2</sup>  
Andre Luiz Vasconcellos da Costa e Silva<sup>3</sup>  
Fábio Dian Murari<sup>4</sup>

## Resumo

O controle da quantidade total de solutos intersticiais, carbono mais nitrogênio, e a manutenção de parte destes solutos em solução sólida em aços endurecidos durante a cura da pintura (BH - *Bake Hardening*) é uma etapa crítica para o emprego correto destas ligas. As temperaturas, tempos e condições da atmosfera dos fornos empregados nas etapas finais de tratamento térmico deste aço determinam a perda de carbono por reação com a atmosfera gasosa e a quantidade de carbono mantido em solução, que não chega a se precipitar com a formação de carbonitretos. Este estudo discute a influência da quantidade de água na atmosfera do forno sobre a atividade química do carbono e estima a perda de carbono por difusão para a superfície do aço e reação com a atmosfera durante a etapa de recozimento. Os programas Thermo-Calc e Dictra são empregados para simular algumas condições operacionais no recozimento de um aço BH hipotético. Os resultados mostram que a quantidade de água presente na atmosfera, determinada pelo ponto de orvalho do forno, possui grande influência sobre a condição oxidante da superfície do aço. A simulação do processo difusional de decarbonetação permitiu avaliar a quantidade de carbono em solução sólida após o recozimento.

**Palavras-chaves:** Difusão; Decarbonetação; Laminação; Ponto de orvalho.

## BH STEEL DECARBURIZATION DURING THE ANNEALING HEAT TREATMENT

### Abstract

The last heat treatment of Bake Hardening (BH) steels occurs during the paint curing when the last carbonitride precipitates appear. So the control of the total amount of the carbon and nitrogen interstitials in solid solution is a critical step in these steels. The temperature, time and the atmosphere of the final heat treatment furnace will determine the amount of carbon lost through chemical reactions with the gas atmosphere, and the amount of carbon left in solution after the carbide precipitation. This research discusses the influence of water vapor in the furnace atmosphere on the chemical activity of the carbon and simulates the loss of carbon by diffusion toward the steel surface and reaction with the atmosphere during the annealing process. Thermo-Calc and Dictra programs are employed to calculate some operational conditions that may occur during the heat treatment of a hypothetical BH steel. The results show that the water in the atmosphere, determined by the dew point, has a major influence on the decarburization condition of the steel surface. The simulation of the diffusional process of decarburization allowed to estimate the amount left in solid solution after the annealing treatment.

**Key words:** Diffusion; Decarburization; Roll milling; Dew point.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 67<sup>o</sup> Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> PhD., Eng<sup>o</sup>. Metalúrgico, Professor da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ), membro da ABM.

<sup>3</sup> PhD., Eng<sup>o</sup>. Metalúrgico, Diretor Técnico do IBQN, Professor da EEIMVR-UFF, membro da ABM.

<sup>4</sup> D.C., Engenheiro Metalúrgico, Engenheiro da Usiminas, Membro da ABM.

## 1 INTRODUÇÃO

O controle da quantidade total de solutos intersticiais, carbono e nitrogênio, e a manutenção de parte destes solutos em solução sólida em aços endurecidos durante a cura da pintura (BH - *Bake Hardening*) é uma etapa crítica para o emprego correto destas ligas. As temperaturas, tempos e condições da atmosfera dos fornos empregados nas etapas finais de tratamento térmico deste aço, em seu processamento na usina, determinam a perda de carbono por reação com a atmosfera gasosa e a quantidade de carbono que resta em solução, não tendo sido precipitada.

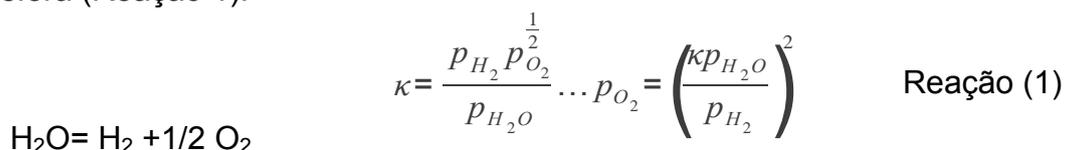
A presença de atmosferas oxidantes durante o processo de tratamento térmico de aços planos reduz a atividade química do carbono na superfície do aço e favorece a perda de carbono através da reação deste carbono com o oxigênio, ou com a água, presente na atmosfera do forno. Este processo é crítico para produtos com baixas espessuras finais.

Este estudo discute a influência da quantidade de água na atmosfera do forno sobre a atividade química do carbono e estima a perda de carbono por difusão para a superfície do aço e reação com a atmosfera durante a etapa de recozimento.

Os resultados mostram que a quantidade de água presente na atmosfera, determinada pelo ponto de orvalho da atmosfera do forno, tem uma grande influência sobre a condição oxidante da superfície do aço e, mesmo em condições menos oxidantes, já reduz de maneira apreciável a atividade química do carbono na superfície do aço. A simulação do processo difusional de descarbonetação do carbono permitiu avaliar a quantidade de carbono que resta no aço ao final do seu processamento, na usina.

## 2 EFEITO DA ATMOSFERA GASOSA

Aços com baixo e ultra baixo teores de carbono e nitrogênio serão mais sensíveis à composição da atmosfera empregada durante um tratamento térmico, em vista da influência de pequenas variações na quantidade de carbono destes aços. Pequenas variações de composição podem alterar de maneira significativa o comportamento da atmosfera de carbonetante (nitretante) para descarbonetante (desnitretante). Um dos fatores mais importantes na atmosfera gasosa de um forno é a presença de vapor de água. Com temperaturas muito elevadas, a molécula de água tende a se decompor em oxigênio e hidrogênio, criando uma atmosfera oxidante. Para contrabalançar este efeito é comum adicionar à atmosfera gasosa um gás que libere hidrogênio e, portanto, torne a atmosfera mais redutora. De uma maneira geral, uma atmosfera será redutora, ou oxidante, dependendo da relação entre o vapor de água presente e o hidrogênio adicionado, que define o potencial químico do oxigênio na atmosfera (Reação 1).



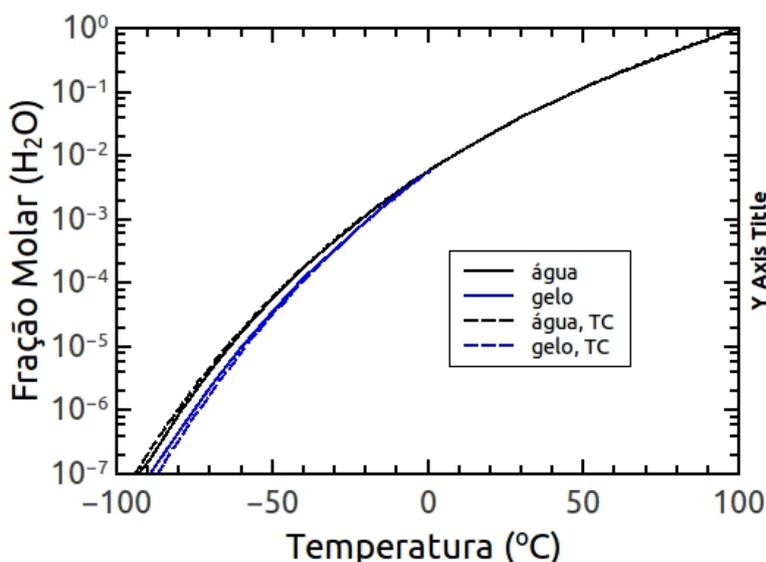
Por isso, a concentração de vapor de água é um parâmetro normalmente monitorado nos fornos com atmosfera controlada. Esta concentração é quantificada através do “ponto de orvalho” da atmosfera.

O ponto de orvalho é definido como a temperatura em que a água na forma de vapor está em equilíbrio com sua fase líquida. A forma mais simples de se determinar o

ponto de orvalho é colocar um espelho cuja superfície pode ser resfriada de maneira controlada em contato com a atmosfera e reduzir a temperatura desta superfície até que ela comece a ficar embaçada pela condensação da água. Esta temperatura é denominada “ponto de orvalho”: a pressão do vapor de água pode ser obtida da condição de equilíbrio de fases e corresponde a pressão de saturação da água naquela temperatura. Para pressões muito baixas de vapor de água, as temperaturas de orvalho serão menores que 0°C e, de fato, o vapor estará em equilíbrio com a fase sólida da água. No entanto, muitas vezes, os medidores de ponto de orvalho continuam empregando, como referência, o equilíbrio do vapor com a fase líquida da água. Neste trabalho, o ponto de orvalho foi calculado empregando o banco de dados SSOL4 e o programa Thermo-Calc e considerando o equilíbrio do vapor de água tanto com sua fase sólida e sua fase líquida. A Figura 1 mostra que as pequenas diferenças existentes se tornam mais significativas para os menores pontos de orvalho, principalmente abaixo de -20°C. Esta figura permite formular uma correlação entre o ponto de orvalho e a concentração vapor de água presente numa determinada atmosfera. Com a finalidade de comparar o ponto de orvalho calculado com a base de dados empregada no Thermo-Calc, foram apresentados, no mesmo gráfico as curvas de ponto de orvalho obtidas de Soley<sup>n</sup>,<sup>(1)</sup> cujas relações são:

$$p(\text{agua, mbar}) = 6.1121 (1.0007 + 3.46 \cdot 10^{-6}) \exp \left[ \frac{17.502 T}{240.97 + T} \right] \quad (1)$$

$$p(\text{gelo, mbar}) = 6.1115 (1.0003 + 3.46 \cdot 10^{-6}) \exp \left[ \frac{22.452 T}{272.55 + T} \right] \quad (2)$$

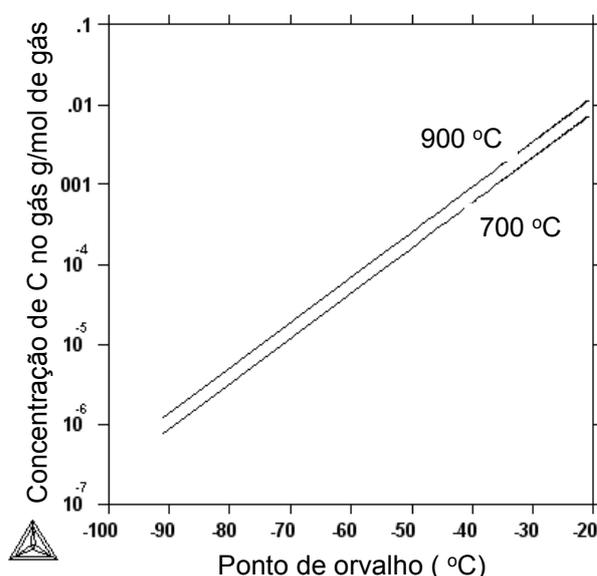


**Figura 1.** Comparação dos cálculos empregando o banco de dados SSOL4 e o programa Thermo-Calc com fórmulas de ponto de orvalho de Soley<sup>n</sup>.<sup>(1)</sup>

Naturalmente se a atmosfera gasosa for uma mistura de nitrogênio e hidrogênio, o vapor de água será diluído igualmente por estes dois gases e imporá um equilíbrio geral para o sistema. Uma quantidade apropriada de hidrogênio irá tornar a atmosfera não oxidante com respeito ao ferro. No entanto, na ausência de qualquer traço de carbono na atmosfera, esta será, certamente, descarbonetante com respeito ao carbono em solução no aço, e a partir de uma certa pressão parcial de nitrogênio, nitretante, com respeito ao nitrogênio em solução. Assim sendo, a

contaminação da atmosfera pelo carbono é o fato mais importante no controle apropriado de uma atmosfera para tratamento de aços de baixo e ultra-baixo carbono. Esta contaminação poderá vir da queima de resíduos de óleo presentes no aço sujeito ao tratamento térmico, ou a presença dos gases CO<sub>2</sub> e CO na atmosfera circundante.

A Figura 2 mostra que a quantidade de carbono presente numa atmosfera para manter esta atmosfera neutra com relação à carbonetação depende muito mais do ponto de orvalho que da temperatura do forno. Esta figura foi calculada para uma atividade química de 0,05 para o carbono na fase gasosa, empregando a referência de carbono gráfico na temperatura de cálculo. Esta atividade química corresponde a uma liga de Fe contendo 20 ppm de carbono, portanto, uma liga equivalente a um aço de ultra-baixo carbono. Observa-se claramente que o efeito da temperatura é muito menor que o efeito do ponto de orvalho sobre a quantidade de carbono na atmosfera.



**Figura 2.** Quantidade de carbono em grama por mol de gás para manter uma atmosfera contendo inicialmente 95%N<sub>2</sub> e 5%H<sub>2</sub> neutra com relação à carbonetação, ou descarbonetação, de uma liga Fe-20 ppm C, em função do ponto de orvalho e da temperatura.

Estes resultados mostram que o ponto de orvalho é a variável mais importante para definir a propensão de uma atmosfera ser carbonetante, mas a presença de impurezas contendo carbono é, também, crítica.

### 3 DESCARBONETAÇÃO

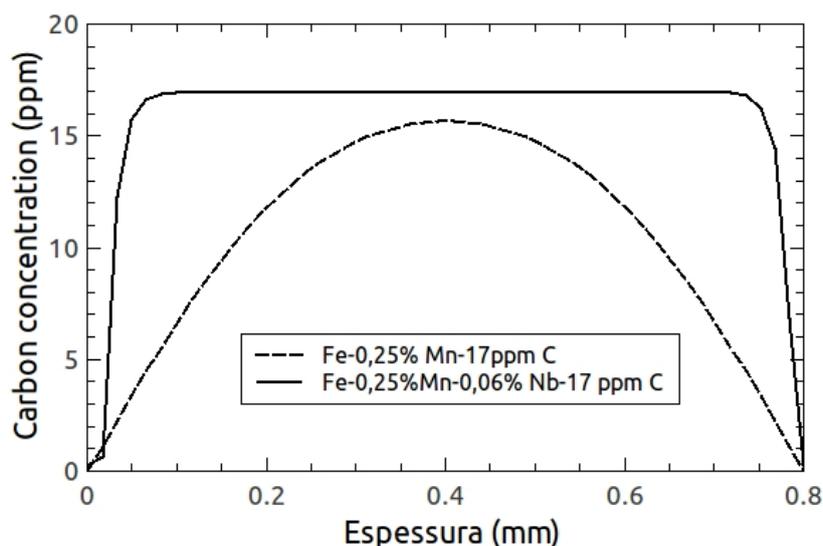
O efeito de uma atmosfera descarbonetante foi estudado considerando a condição mais extrema possível, uma atmosfera sem a presença de carbono. O programa Dictra foi empregado e a geometria de difusão foi simulada por uma camada planar infinita de aço com espessura de 0,8 mm e atividade química do carbono igual a zero nas duas interfaces. Nas interfaces o único fluxo possível é o de carbono e não é considerada a presença de contaminantes superficiais como oxigênio ou nitrogênio. Foram consideradas ligas com as seguintes composições: Fe-0,0017%C, Fe-0,0017%C-0,25%Mn, Fe-0,0017%C-0,25%Mn-0,06%Nb e Fe-0,0017%C-0,25%Mn-0,06%Nb-0,03%Ti. Apesar de aços com baixo e ultra-baixo teores de carbono também conterem nitrogênio, não foi possível incluir este elemento por

conta de uma limitação do banco de dados. Esta sequência de ligas teóricas permite uma análise detalhada do efeito das diferentes adições metálicas sobre a difusão do carbono e a concentração final deste elemento na chapa metálica. A temperatura escolhida para simulação foi de 1.073,15 K (800°C) e o tempo foi de 92 s, valores típicos do tratamento térmico final desta categoria de aços.

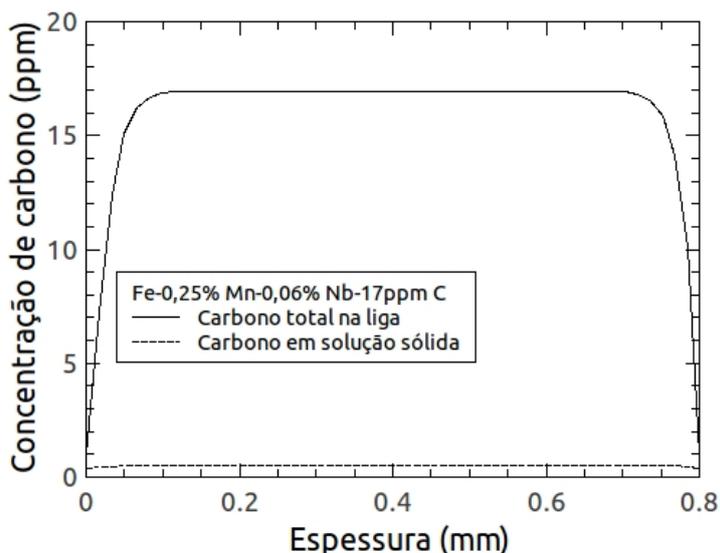
A Figura 3 mostra que a adição de nióbio em solução sólida causa uma alteração profunda na difusão do carbono e, portanto, na sua distribuição em toda a liga. As ligas de Fe-C e Fe-C-Mn perdem uma quantidade apreciável de carbono durante o tratamento térmico de 92 s. O perfil da concentração de carbono nas duas ligas é exatamente o mesmo, por isso, somente uma das ligas é apresentada. A Figura 3 mostra a concentração de carbono em solução se todo o nióbio também estivesse em solução sólida. Na realidade o nióbio irá se precipitar na forma de um carboneto. A cinética de precipitação deste carboneto não foi analisada neste trabalho, mas a possibilidade de existir uma precipitação de carboneto de nióbio em equilíbrio com a concentração de nióbio foi simulada.

A Figura 4 mostra que o perfil da concentração total de carbono no aço na presença de carboneto de nióbio é muito semelhante ao perfil de concentração que se observaria caso o nióbio estivesse todo em solução. No entanto, esta figura também mostra que a concentração total de carbono em solução sofre uma forte redução, reduzindo-se de 17 ppm para 0,54 ppm na região com precipitação de carbonetos de nióbio. Assim sendo, a quantidade total de carbono que estará disponível para precipitar algum carboneto em tratamentos posteriores a temperaturas ainda mais baixas é muito menor. Naturalmente, se a liga contiver nitrogênio, fato praticamente certo em ligas com ultra baixos teores de intersticiais, o nitrogênio também irá participar de todos os processos de precipitação, substituindo parcialmente o carbono no carbonitreto de nióbio.

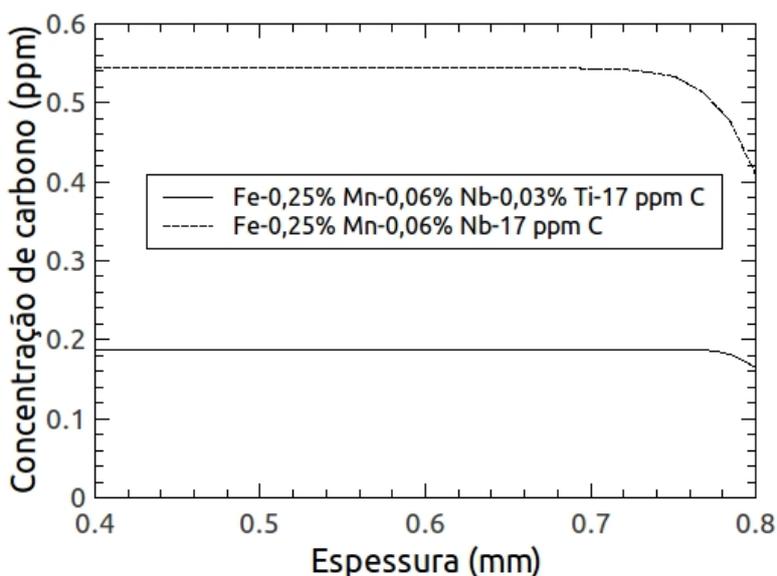
A Figura 5 mostra o efeito da adição de titânio na liga inicialmente contendo somente nióbio. Como esperado, o titânio causa ainda maior depleção do carbono em solução, reduzindo ainda mais a quantidade de carbono disponível para precipitações posteriores. No entanto, na prática esta redução deverá ser menor que o apresentado porque os aços industriais normalmente contêm nitrogênio e o titânio irá favorecer a precipitação de compostos mais ricos em nitrogênio.



**Figura 3.** Concentração de carbono em função da posição ao longo da espessura da chapa de aço para uma liga com e sem Nióbio. O efeito da adição de manganês a uma liga contendo somente Fe-17 ppm C não é distinguível na escala do gráfico acima.



**Figura 4.** Concentração de carbono total e em solução em função da posição ao longo da espessura da chapa de aço para uma liga contendo nióbio.



**Figura 5.** Concentração de carbono em solução em função da posição ao longo da espessura da chapa de aço para uma liga com nióbio e outra com nióbio e titânio.

#### 4 CONCLUSÕES

A atmosfera de tratamento térmico dos aços de baixo e ultra baixo carbono destinados a aplicações bake-hardening é uma importante variável no processo. O controle preciso das suas características como ponto de orvalho e concentração de carbono presente na atmosfera são importantes para definir o resultado do tratamento térmico, sob o aspecto do teor de carbono presente no aço acabado.

O modelamento matemático da difusão associado ao modelamento por termodinâmica computacional permite avaliar diversas combinações de condições de composições de aços, atmosferas e ciclos de tratamento térmico, auxiliando em grande escala na definição dos parâmetros ótimos para o processo.

Em uma próxima etapa a evolução do nitrogênio será modelada, considerando também o potencial deste elemento na atmosfera e a sua difusão no interior da chapa.

### **Agradecimentos**

RRA agradece o apoio do CNPq e da Faperj.

### **REFERÊNCIAS**

- 1 Soleyn, K., Dew Point Measurement in Metal Heat Treating, 5, July 2005, *Heat Treating Progress*, 55-61