

EFEITO DO NIÓBIO E MOLIBDÊNIO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E MICROESTRUTURA DE UM AÇO MICROLIGADO*

Dirceu da Silva Junior¹
Breno Mendes Rabelo Avila¹
Jaqueline Polezi Mazini¹
Lucas de Almeida Quaresma²
André Itman Filho³

Resumo

Os aços microligados são utilizados na indústria petrolífera e automotiva, pois apresentam propriedades mecânicas adequadas mesmo com pequenas adições de elementos ligantes como nióbio e molibdênio. Para a máxima performance, estes elementos são adicionados para favorecer a formação de estruturas ferrítica-bainíticas. O nióbio também atua no refino de grão. Contudo, estudos recentes mostram que o refino da microestrutura pode dificultar a transformação bainítica. Portanto, o presente trabalho visa avaliar o efeito do nióbio e do molibdênio nas propriedades mecânicas e microestruturais dos aços microligados. Duas barras de aço com variação nos teores de nióbio e molibdênio foram forjadas. Tratamentos térmicos de têmpera e revenimento foram realizados e por meio da curva de revenimento o valor máximo de dureza foi identificado. As amostras nesta condição foram submetidas aos ensaios de tração, desgaste e caracterização microestrutural. Também foram feitas simulações termodinâmicas para avaliar a formação de precipitados. Os resultados mostram que o aumento do teor de nióbio produz melhores propriedades mecânicas. Isto indica que o efeito de refino de grão e a precipitação de carboneto de nióbio são mais influentes nas propriedades mecânicas do que o aumento dos feixes da bainita obtidos com a adição de molibidênio.

Palavras-chave: Aço com nióbio e molibdênio; Bainita nos aços; Simulação termodinâmica em aços.

NIBIUM AND MOLYBDENUM EFFECT ON MECHANICAL PROPERTIES AND MICROSTRUCTURE OF A MICROALLOYED STEEL

Abstract

Microalloyed steels are used in the oil and automotive industry, due to the suitable mechanical properties achieved even with little additions of alloying element such as niobium and molybdenum. For the maximum performance, these elements are introduced to favor the ferritic-bainitic structures formation. Niobium act in the grain refinement. However, recent researches show grain refinement can hinder bainitic formation. Therefore, this paper aims to evaluate the niobium and molybdenum effect in the microalloyed steels. Two steels bars with variation in the niobium and molybdenum content were forged. Quenching and tempering treatments were conducted and through tempering curve the maximum hardness temperature was identified. The samples in this condition were used for traction, wear tests and microstructural characterization. Thermodynamic simulations were also made to appraise the precipitates formation. The results showed increasing the niobium content produce better mechanical properties. This indicates the grain refinement effect and the niobium carbide precipitation are most important in the mechanical properties than the increase in bainite sheaves obtained with the molybdenum addition.

Keywords: Niobium and molybdenum steel; Bainite in steels; Thermodynamic simulation in steels.

¹ Mestrando(a) do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais (Propemm), Instituto Federal do Espírito Santo (IFES), Vitória, ES, Brasil.

² Graduando em Engenharia Metalúrgica, Instituto Federal do Espírito Santo (IFES), Vitória, ES, Brasil.

³ Doutor, Professor, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais (Propemm), Instituto Federal do Espírito Santo (IFES), Vitória, ES, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Os aços microligados, também conhecidos como aços de alta resistência e baixa liga (ARBL), são amplamente utilizados para aplicações na indústria petrolífera e na indústria automobilística devido a ótima relação resistência/peso. Desde os anos 2000, os aços microligados também substituem as ligas de alumínio na produção de pistões para motores a diesel utilizados em serviços pesados [1]. Estima-se que estes aços sejam responsáveis por cerca de 12% da produção mundial [2].

Os microligados contêm pequenas adições de elementos como nióbio, titânio e/ou vanádio que são formadores de carbonetos, carbonitreto e nitreto. Nos aços da série API (*American Petroleum Institute*) utilizados na indústria petrolífera, o somatório dos elementos microligantes não ultrapassa 0,15 % em peso e propiciam o refino de grão, o endurecimento secundário e as características microestruturais [3].

Nestes aços, as estruturas ferrítica-bainíticas são desejadas, pois proporcionam melhor resistência mecânica e tenacidade [4]. Neste caso, a adição de nióbio e molibdênio são importantes na formação das estruturas displacivas [5].

O nióbio em solução segrega na interface austenita-ferrita, retarda a transformação em até 100 °C e favorece a formação da estrutura bainítica [6,7]. Mesmo precipitado como carboneto ou outro composto, dificulta a movimentação dos contornos de grão da austenita e refina o grão ferrítico, que é o meio mais eficaz para aumento da resistência mecânica e tenacidade [8]. O molibdênio atua de maneira similar ao nióbio, pois atrasa a cinética de decomposição da austenita e favorece a formação da bainita superior [6].

No entanto, pesquisas recentes mostram que o refino de grão austenítico dificulta a transformação bainítica. A diminuição no tamanho de grão aumenta a área de contornos de grão e cria mais pontos de nucleação, fazendo com que os feixes de bainita cresçam mais devagar pela maior taxa de nucleação. Além disso, os contornos de grão atuam como barreiras que impedem o crescimento desta fase [9,10].

Considerando ainda o efeito dos elementos, é importante destacar o efeito do endurecimento secundário nas propriedades mecânicas dos aços microligados. Durante o tratamento térmico destes aços ocorre a formação de vários tipos de carbonetos e nitretos, como os MC, MN, M₂C, M₃C, M₆C, M₇C₃ e M₂₃C₆, sendo M o metal no composto. A efetividade do endurecimento depende de uma dispersão fina e do volume precipitado. Carbonetos e nitretos do tipo MC e MN como VC, NbC, TiC, TiN TaC e HfC formam uma dispersão fina, enquanto carbonetos com estruturas complexas, como M₇C₃, M₆C e M₂₃C₆, formam dispersões grosseiras [8]. Neste contexto, o objetivo desta pesquisa é avaliar o efeito do teor de nióbio e molibdênio na microestrutura e propriedades mecânicas dos aços microligados.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Materiais e métodos

Dois aços microligados com teores de nióbio e molibdênio diferentes foram elaborados em um forno de indução com capacidade para 300 kg na fundição Grupo Metal em Tietê/SP. Os aços foram formulados visando manter a soma dos teores de nióbio, titânio, vanádio e molibdênio abaixo de 0,15% em peso, com uma inversão dos teores de nióbio e molibdênio.

As ligas foram forjadas a uma temperatura de 1050 °C em barras com seção transversal quadrada de 38 mm por 1500 mm de comprimento. Para refino do grão os últimos passes do forjamento foram feitos com temperatura mínima de 850 °C. A homogeneização da microestrutura foi realizada pelo reaquecimento das barras a 930 °C por 2 horas com resfriamento no próprio forno.

A partir das barras foram preparados corpos de prova para os ensaios de microdureza, tração, desgaste microabrasivo e análise microestrutural.

Para realizar a têmpera, os aços foram aquecidos até a zona intercrítica a 850 °C e resfriados em água. Devido ao baixo teor de carbono dos aços, o aquecimento na zona intercrítica é necessário para a saturação da austenita em carbono.

Os corpos de prova foram aquecidos na faixa de 150 a 600 °C durante 50 minutos em um forno elétrico do tipo mufla e resfriados ao ar para obtenção da curva de revenimento. Para cada temperatura foram feitas cinco medidas com uma carga de 0,49 N.

Também foram feitas simulações utilizando o software FactSage 7.0 para avaliar a quantidade dos carbonetos e nitretos nas condições de equilíbrio termodinâmico e variando a temperatura de 300 a 1700°C.

Os corpos de prova para tração, desgaste microabrasivo e análise microestrutural foram tratados na temperatura de maior dureza observada na curva de revenimento.

Os ensaios de tração, quatro para cada aço, foram realizados segundo a norma ASTM E8/E8M com velocidade 1 mm/min.

O ensaio de desgaste microabrasivo foi realizado em um equipamento do tipo “esfera livre” (*calowear*). Foram realizados três ensaios para cada aço, com nove medições das calotas, tendo cada ensaio um tempo total de 30 minutos. A carga utilizada foi de 0,4 N com uma esfera de aço AISI 52100 e diâmetro de 25,4 mm. Os valores da distância deslizada pela esfera e do coeficiente de desgaste foram determinados utilizando as equações de Batista et al e Cozza et al, respectivamente [11,12].

Para análise microestrutural as amostras foram preparadas segundo os procedimentos padrões de metalografia. O ataque químico foi feito com o reagente Nital 2% e as imagens da microestrutura e da calota de desgaste foram registradas por microscopia óptica confocal (MOC). O tamanho de grão foi quantificado segundo a norma ASTM E112 pelo método da comparação com cartas da ASTM, após três medidas em cada amostra.

Foram realizadas cinco medidas de nanodureza nas fases claras e escuras dos aços com uma carga de 100 mN. A identificação das fases foi feita por meio da comparação com valores conhecidos da literatura.

2.2. Resultados e Discussão

As composições químicas estão apresentadas na Tabela 1. O aço com maior teor de molibdênio é identificado como A e o com maior teor de nióbio, aço B.

Tabela 1. Composições químicas dos aços (porcentuais em peso).

Aço	C	Si	Mn	P	S	Nb	Ti	V	Mo	N
A	0,104	0,13	0,36	0,023	0,009	0,019	0,022	0,0102	0,056	0,0038
B	0,098	0,09	0,30	0,022	0,008	0,051	0,014	0,0067	0,014	0,0046

As simulações termodinâmicas utilizando o software FactSage 7.0, Figuras 1 e 2, indicam que o aço A tem maior quantidade de precipitados que o B.

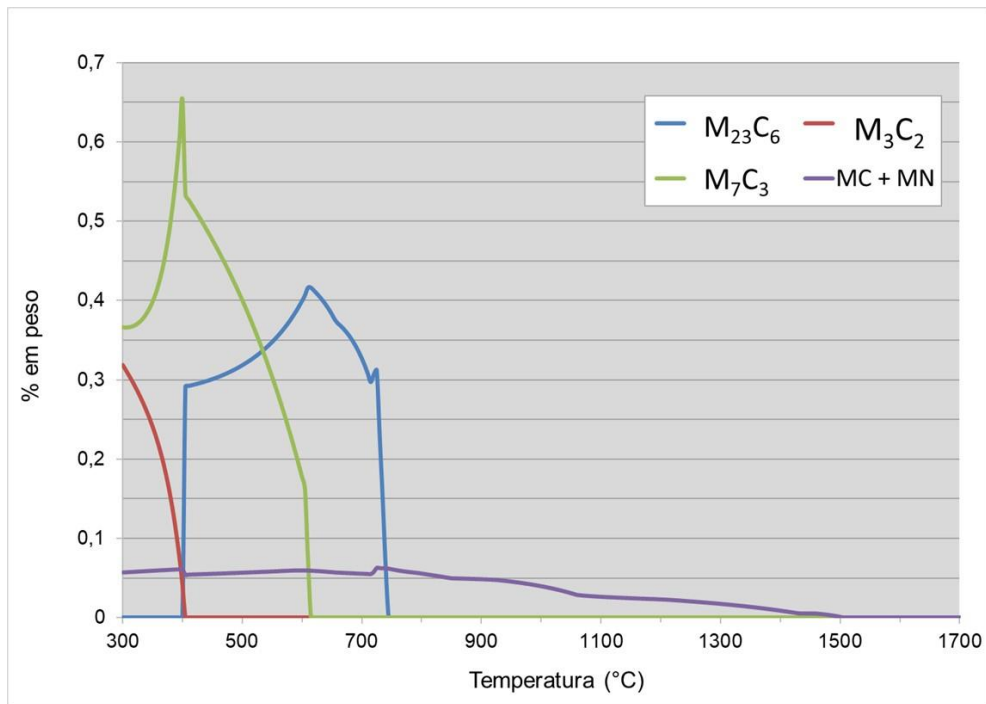


Figura 1. Quantidade de precipitados para o aço A.

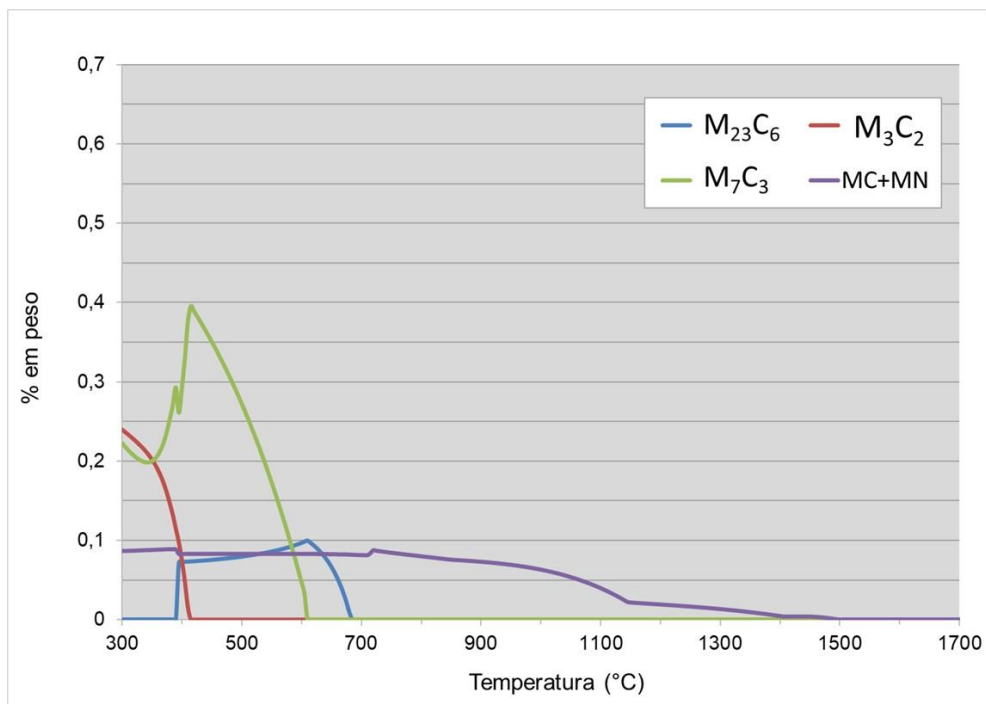


Figura 2. Quantidade de precipitados para o aço B.

O endurecimento secundário na temperatura de 450°C é mais pronunciado para o aço B, embora na curva de revenimento (Figura 3) não exista uma relação direta com a quantidade total de precipitados.

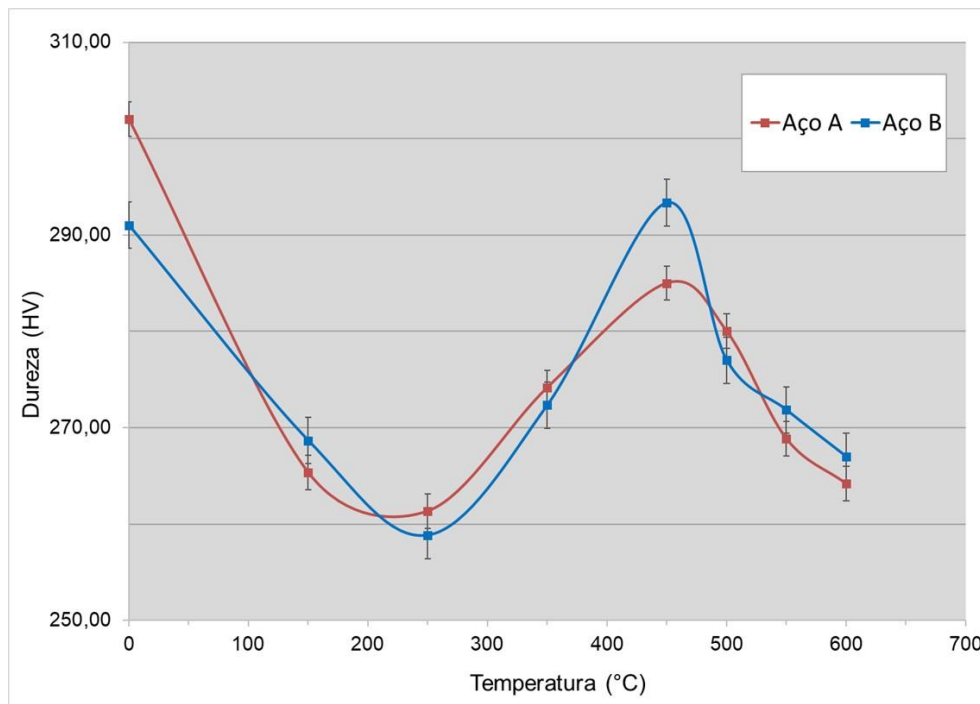


Figura 3. Dureza dos aços após têmpera a 850°C e revenimento entre 150 e 600 °C.

É possível que a maior dureza do aço B, no endurecimento secundário, ocorra pela maior quantidade de carbonetos e nitretos finos, conforme mostrado nas Figuras 4 e 5. Segundo a literatura estes precipitados finos promovem maior efeito endurecedor do que os grosseiros [8].

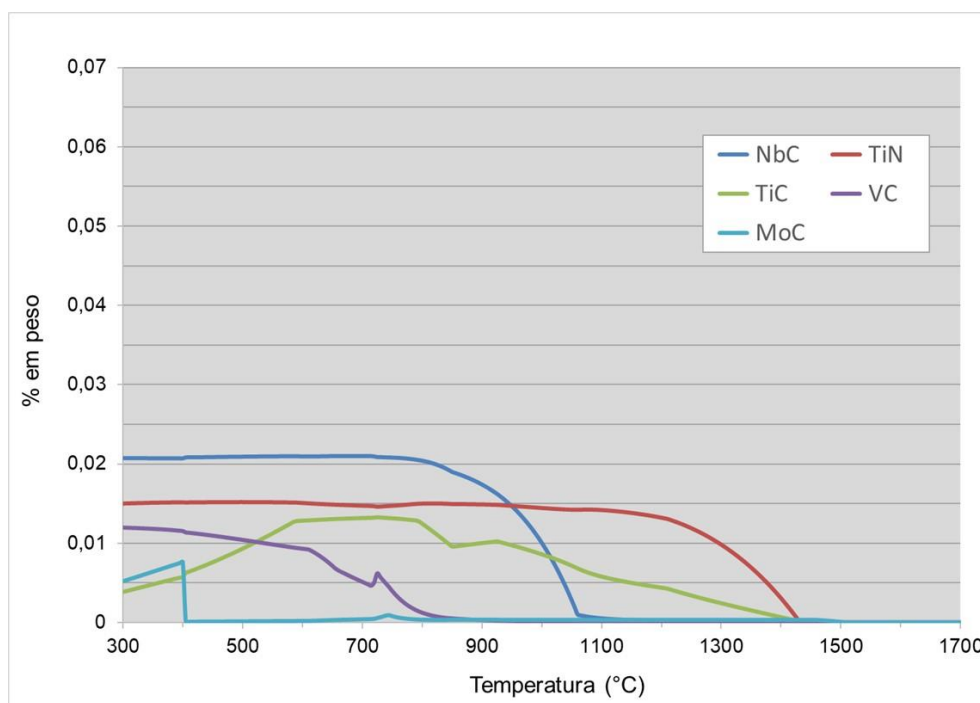


Figura 4. Quantidade de carbonetos e nitretos finos para o aço A.

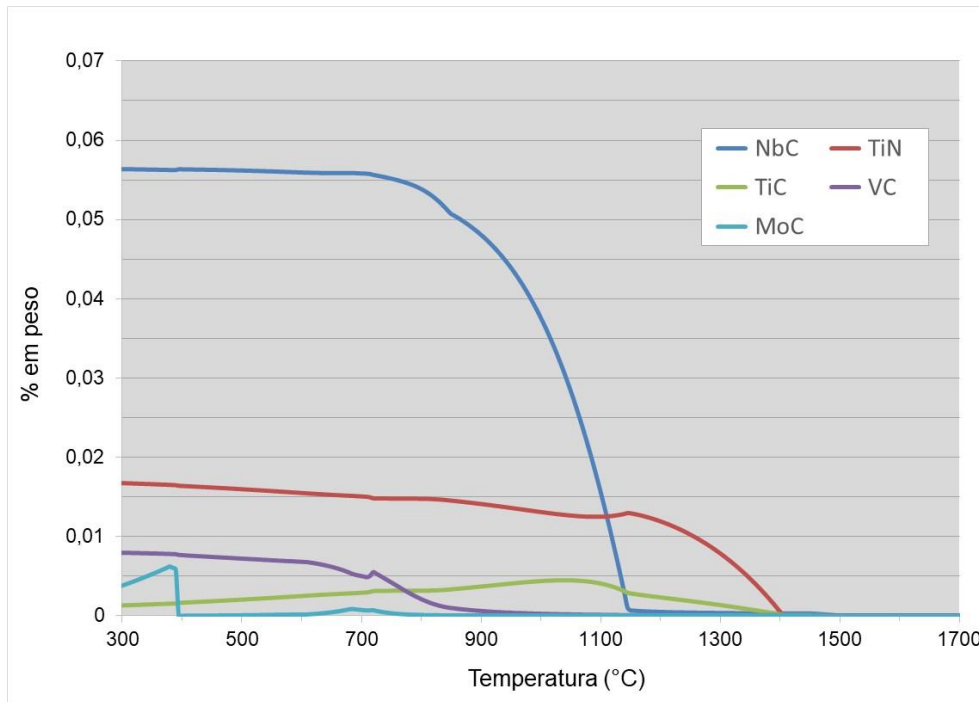
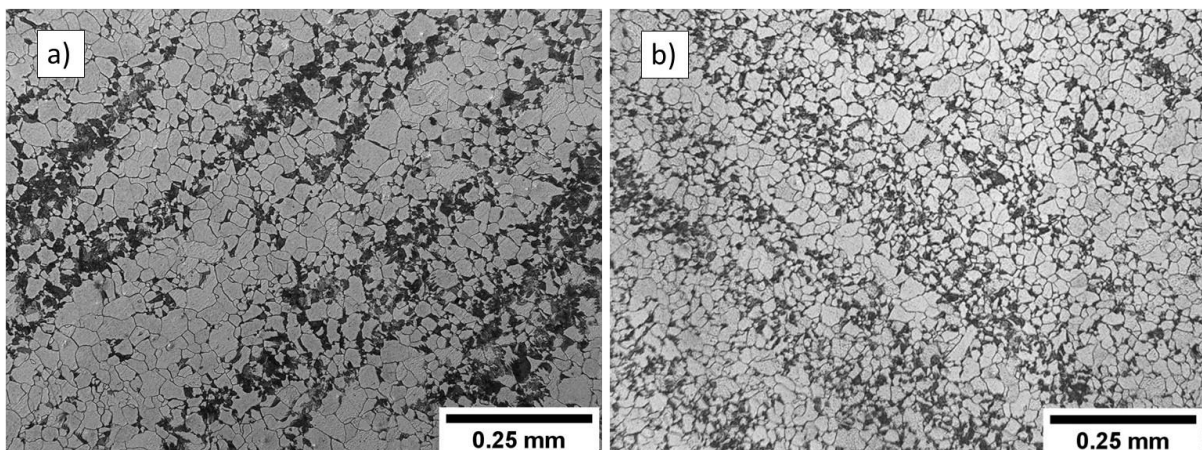


Figura 5. Quantidade de carbonetos e nitretos finos para o aço B.

Ainda com relação à formação de carbonetos finos nas Figuras 4 e 5, é observado que o de molibdênio é estável até aproximadamente 400 °C e não deve ser diretamente associado ao efeito de endurecimento secundário. Por outro lado, o carboneto de nióbio se sobressai em volume precipitado, cerca de três vezes mais no aço B do que no A e indica a sua importância no efeito de endurecimento secundário.

Após a têmpera a 850°C e revenimento a 450°C os aços mostram uma microestrutura de ferrita-bainita bandeada, Figuras 6a e 6b. O tamanho de grão do aço B está na faixa de 9 a 9,5 ASTM, enquanto o do A, 8,5 a 9 ASTM. Este menor tamanho de grão está diretamente relacionado ao maior teor de nióbio no aço B [13,14].



Figuras 6a e 6b. Diferença no tamanho de grão dos aços temperados a 850°C e revenidos a 450°C, a) aço A com maior teor de molibdênio e b) aço B com maior teor de nióbio (MOC).

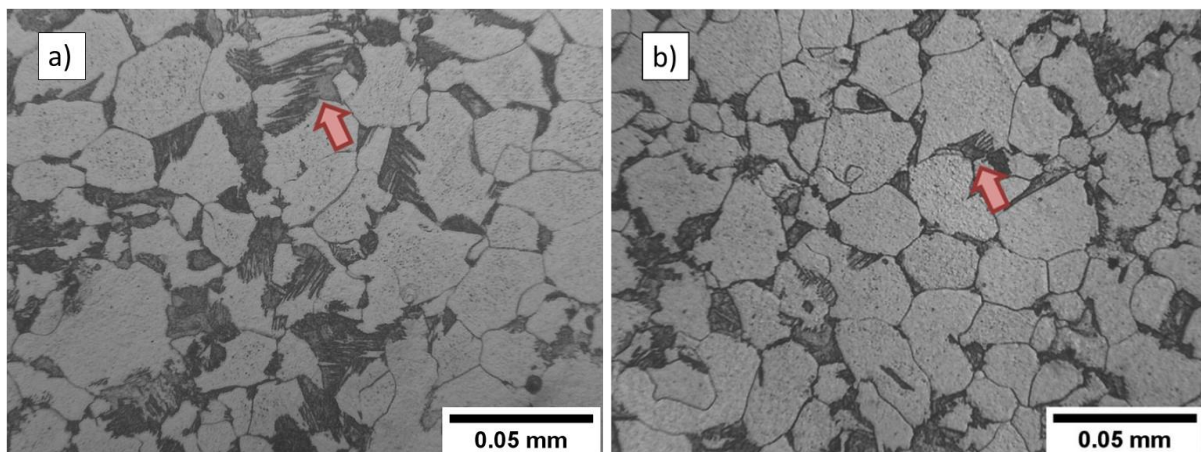
Os resultados da literatura mostram que a dureza da ferrita nos aços microligados está na faixa de 200 a 300 HV e a da bainita na faixa de 300 a 400 HV [15]. Os

resultados da Tabela 2 indicam que as fases claras são identificadas como ferrita e as escuras como ferrita-bainita.

Tabela 2. Nano-dureza das fases presentes nos aços

Aço	Fase	Dureza (HV)
A	Ferrita	239 ± 2
B	Ferrita	244 ± 4
A	Ferrita-Bainita	373 ± 5
B	Ferrita Bainita	377 ± 3

As Figuras 7a e 7b mostram que no aço A, os feixes de bainita são maiores que os do B. Hu et al e Chen et al explicaram que a restrição do crescimento da bainita ocorre com o aumento da área superficial dos contornos de grão da austenita, ou seja, pela redução do tamanho de grão [14,16]. Embora os feixes apresentem tamanhos diferentes, a dureza da bainita é semelhante nos dois aços.



Figuras 7a e 7b. Feixes de bainita nos aços temperados a 850°C e revenidos a 450°C, a) aço A com maior teor de molibdênio e b) aço B com maior teor de nióbio (MOC).

Os resultados de tração na Tabela 3 indicam um pequeno aumento na tensão de escoamento e resistência à tração do aço B. É provável que o menor tamanho de grão e a maior quantidade de precipitados finos no aço B sejam os fatores responsáveis pela diferença [13,14,16].

Tabela 3. Valores médios de limite de escoamento (σ_e), resistência máxima à tração (σ_{max}) e alongamento (AL)

Aço	σ_e (MPa)	σ_{max} (MPa)	AL (%)
A	295 ± 5	396 ± 12	33 ± 1
B	343 ± 8	435 ± 08	33 ± 4

Quanto ao alongamento, ambos apresentam valores similares, o que indica que a tenacidade obtida pelo efeito do refino de grão no aço B pode ser comparada ao efeito do tamanho dos feixes de bainita no aço A.

No ensaio de desgaste, o regime estacionário iniciou após 130 m de rolamento da esfera, conforme observado na estabilização do coeficiente de desgaste na Figura 8. Segundo a literatura, há uma relação linear entre a resistência ao desgaste e o tamanho de grão, onde em aços com microestruturas semelhantes, quanto menor o tamanho, maior é a resistência ao desgaste [17].

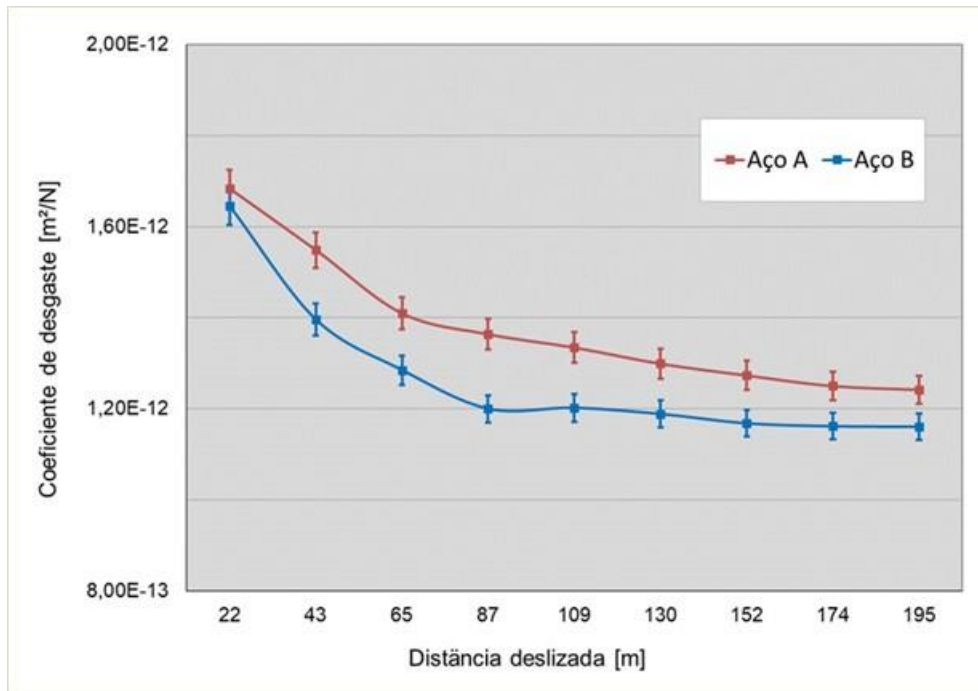


Figura 8. Evolução do coeficiente de desgaste.

Após o ensaio o diâmetro da calota, aproximadamente 2,3 mm, e a profundidade de aproximadamente 60 µm, foram semelhantes nos dois aços (Figura 9).

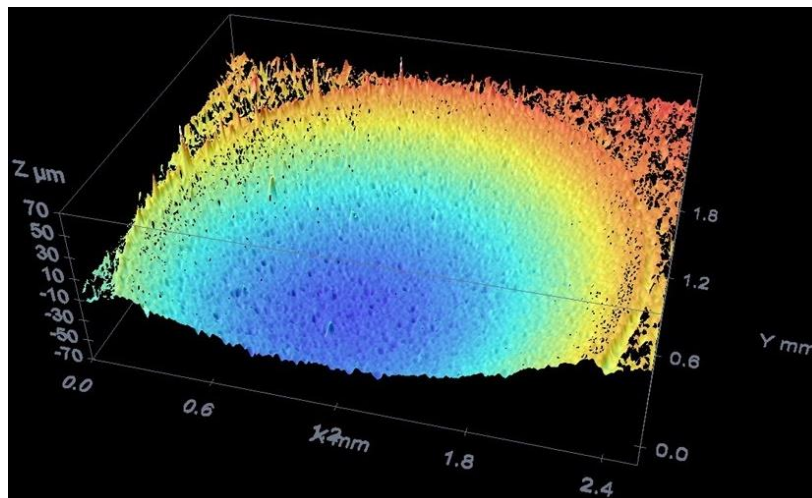


Figura 9. Parte da calota formada após o ensaio de desgaste (MOC).

Resultados da literatura para um aço microligado com nióbio e molibdênio com microestrutura ferrítica-perlítica, mostra um coeficiente de desgaste de $1,8 \times 10^{-12}$ N/m² em condições de ensaio similar [18]. Isto indica o efeito da microestrutura ferrítica-bainítica no aumento da resistência ao desgaste dos aços microligados.

3 CONCLUSÃO

- O aumento do teor de nióbio promove o refino de grão e dificulta o crescimento das estruturas bainíticas;
- O tamanho dos feixes da bainita não influenciou a dureza da fase;
- É possível que o tamanho dos feixes da bainita apresente efeito similar ao refino de grão no valor do alongamento dos aços microligados;
- O refino de grão e a quantidade de carbonetos de nióbio são mais influentes nas propriedades mecânicas do que o tamanho dos feixes da bainita.

Agradecimentos

Agradecemos ao Grupo Metal pelas amostras dos aços e à Fapes pela bolsa de mestrado referente ao convênio ArcelorMittal, processo nº 72305312, Edital 05/2018.

REFERÊNCIAS

- 1 Piercea D, Haynes A, Hughes J, Graves R, Maziasz P, Muralidharana G et al. High temperature materials for heavy duty diesel engines: Historical and future trends. *Progress in Materials Science*. 2019; 103(2019):109-179.
- 2 Kumar BVR. A review on importance of microalloying in steel. *International Journal of Mechanical Engineering and Technology (IJMET)*. 2014; 5(2):187-193.
- 3 ASM HANDBOOK. Vol. 01 Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys, ASM International The Materials Information Company; 1991.
- 4 ISASTI N, BADIOLA DJ, TAHERI ML, URANGA P. Phase Transformation Study in Nb-Mo Microalloyed Steels Using Dilatometry and EBSD Quantification. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2013; 44(8):3552-3563.
- 5 Huang BM, Yang JR, Huang CY. The synergistic effect of niobium-molybdenum additions on the microstructure of low-carbon Bainitic steel. *Fundamentals and Applications of Mo and Nb Alloying in High Performance Steels*. 2015; 2:39 -50.
- 6 Militzer M, Fazeli F, JIA T. Effect of niobium and molybdenum on phase transformations in advanced low-carbon steels. *Fundamentals and Applications of Mo and Nb Alloying in High Performance Steels*. 2014; 1:23-36.
- 7 Chen Y, Zhang D, Liub Y, Lib H, Xu D. Effect of dissolution and precipitation of Nb on the formation of acicular ferrite/bainite ferrite in low-carbon HSLA steels. *Materials Characterization*. 2013; 84:232-239.
- 8 Maalekian M. *The Effects of Alloying Elements on Steels*. CDL/ESOP - Institute of Materials Science, Joining and Forming. 2007.
- 9 Xu G, Liu F, Wang L, Hu H. A new approach to quantitative analysis of bainitic transformation in a superbainite steel. *Scripta Materialia*. 2013; 68(11):833-836.
- 10 Hu F, Hodgson PD, Wu KM. Acceleration of the super bainite transformation through a coarse austenite grain size. *Materials Letters*. 2014; 122(1 May 2014):240-243.
- 11 Batista JCA, Joseph MC, Godoy C, Matthews A. Micro-abrasion wear testing of PVD TiN coatings on untreated and plasma nitrided AISI H13 steel. *Wear*. 2001; 249(10-11):971-979.
- 12 Cozza RC, Tanaka DK, Souza RM. Friction coefficient and abrasive wear modes in ball-cratering tests conducted at constant normal force and constant pressure—Preliminary results. *Wear*. 2009; 267(1-4):61-70.
- 13 Wu H, Ju B, Tang D, Hu R, Guo A, Kang Q et al. Effect of Nb addition on the microstructure and mechanical properties of an 1800 MPa ultrahigh strength steel. *Materials Science and Engineering: A*. 2015; 622 (12 January 2015):61-66.

- 14 Chen Y, Zhang D, Liu Y, Li H, Xu D. Effect of dissolution and precipitation of Nb on the formation of acicular ferrite/bainite ferrite in low-carbon HSLA steels. *Materials Characterization*. 2013; 84(October 2013):232-239.
- 15 Silva RA, Souza LFG, Morales EV, Rios PR, Bott IS. Formation of Microphases and Constituents from Remaining Austenite Decomposition in API X80 Steel Under Different Processing Conditions. *Materials Research*. 2015; 18(5):908-917.
- 16 Hu H, Xua G, Li W, Xue Z, Zhang Y, Liu G. The effects of Nb and Mo addition on transformation and properties in low carbon bainitic steels. *Materials and Design*. 2015; 84(2015):95-99.
- 17 Sundström A, Rendón J, Olsson M. Wear behaviour of some low alloyed steels under combined impact/abrasion contact conditions. *Wear*. 2001; 250(1-12):744–754.
- 18 Cesconetto MCRL, Franco Jr AR, Vieira EA. Improving the Abrasive Wear Resistance of a Microalloyed Steel by Plasma Nitriding. *Materials Research*. 2015; 18(2):334-340.