

# SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DA DISSOLUÇÃO DE PRECIPITADOS DURANTE O REAQUECIMENTO DE PLACAS EM AÇOS MICROLIGADOS\*

Elenice Cavichioli Borba<sup>1</sup>  
Thompson Ávila Reis Junior<sup>2</sup>  
André Luis Vasconcellos Costa e Silva<sup>3</sup>  
Kenji Camey<sup>4</sup>  
Ed Juarez Mendes Taiss<sup>5</sup>  
Margareth Spangler Andrade<sup>6</sup>

## Resumo

A dissolução de precipitados ricos em Nb durante o reaquecimento de placas é uma das etapas mais importantes no processamento dos aços microligados. A quantidade de Nb em solução sólida no final do reaquecimento de placas é essencial para o design do tratamento termomecânico do aço. Neste trabalho a termodinâmica computacional foi usada para avaliar a dissolução de precipitados e o teor de Nb dissolvido na austenita no ciclo de reaquecimento de placas em dois tipos de aços microligados. Um deles com 0,09%Nb e 0,55%Mn o outro com 0,039%Nb e 1,04%Mn. A previsão da simulação indicou dissolução parcial de precipitados em regiões mais enriquecidas de soluto e total em regiões empobrecidas. Os resultados mostram que as ferramentas termodinâmicas computacionais podem ser utilizadas para otimizar os ciclos de processamento de aços microligados.

**Palavras-chave:** Nióbio; Aços Microligados; Microsegregação; Dissolução de precipitados; DICTRA

## COMPUTATIONAL SIMULATION OF THE DISSOLUTION OF PRECIPITATES DURING MICROALLOYED STEELS REHEATING

### Abstract

Dissolving the Nb rich precipitates during plate reheating is one of the most important steps in the processing of microalloyed steels. The amount of Nb in solution at the end of reheating is essential to properly design the steel thermomechanical treatment in this work the computational thermodynamics was used to evaluate the dissolution of precipitates and the Nb content dissolved in the austenite in the plate reheating cycle in two compositions of microalloyed steels. The first one with 0.09% Nb and 0.55% Mn and a second with 0.039% Nb and 1.04% Mn. The prediction of the simulation indicated the partial dissolution of precipitates in more enriched regions of solute and total in impoverished regions. The results indicate that computational thermodynamics tools can be profitably used to optimize the processing cycles of microalloyed steels.

**Keywords:** Niobium; Microalloyed steels; Microsegregation; Dissolution of precipitates; DICTRA.

<sup>1</sup> Física, D Sc., Pesquisadora, Instituto SENAI de Inovação em Metalurgia e Ligas Especiais SENAI FIEMG, BH, MG, Brasil]

<sup>2</sup> Engenheiro da Computação, MSc., Pesquisador, Instituto SENAI de Inovação em Metalurgia e Ligas Especiais SENAI FIEMG, BH, MG, Brasil

<sup>3</sup> Eng. Metalúrgico, Ph.D, Prof. Titular, EEIMVR, UFF, Volta Redonda, RJ, Brasil.

<sup>4</sup> Eng. Metalúrgico, Dr. Gerente de P&D, Chapas Grossas, Gerdau Ouro Branco, Ouro Branco, MG, Brasil.

<sup>5</sup> Eng. Metalúrgico, M.Sc., Consultor, CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, Araxá, MG, Brasil.

<sup>6</sup> Metalurgia Física, Dr., Diretora, Instituto SENAI de Inovação em Metalurgia e Ligas Especiais SENAI FIEMG, BH, MG, Brasil

## 1 INTRODUÇÃO

A dissolução de precipitados ricos em Nb no reaquecimento de placas é uma importante etapa no processamento dos aços microligados. O conhecimento da quantidade de nióbio em solução ao fim desta etapa é essencial no processamento termomecânico do aço. Em geral, o objetivo, no reaquecimento, é a dissolução da maior quantidade possível de precipitados ricos em Nb de modo a obter uma matriz austenítica rica em nióbio homogeneamente distribuído. O nióbio em solução retarda a recristalização da austenita durante a conformação a quente tanto por precipitação de finos carbonitretos quanto por arrasto de soluto [1-2]. O resultado é uma microestrutura austenítica encruada com grãos alongados (“pancaking”). Esta é uma microestrutura ideal para a obtenção de grãos ferríticos finos com excelente combinação de resistência mecânica, soldabilidade e tenacidade. Este é um dos efeitos mais notáveis do nióbio nos aços microligados.

O da cinética de precipitação de carbonitretos, desde a solidificação até o esfriamento das placas e sua redissolução no forno de reaquecimento é, ainda, tema de importantes investigações. As investigações vêm ocorrendo desde a década de 1960 [3] até os dias de hoje [1, 4-8]. Inicialmente, o foco era a compreensão da solubilidade dos carbonitretos, uma vez que, existe significativa miscibilidade entre os carbonitretos cúbicos de Nb, Ti e V (p.ex. [9,10]). Posteriormente, modelos semi-empíricos foram estabelecidos para a cinética de precipitação e dissolução destes carbonitretos. Alguns destes modelos obtiveram relativo sucesso, especialmente dentro das condições em que foram desenvolvidos. Contudo, a capacidade de prever o comportamento de novas composições, empregando estes modelos, essencial para o projeto de liga é bastante limitada. Um dos problemas que dificultam as previsões da dissolução é o fato de que parte dos carbonitretos precipita durante a solidificação (p.ex. [11]) e neste caso, parte do nióbio não está disponível na austenita (p.ex. [12]).

Evidentemente mesmo as transformações no estado sólido são complexas, pois nem o processo de reaquecimento da placa, nem, evidentemente, a laminação a quente, se passam de forma isotérmica e as composições dos carbonitretos em equilíbrio termodinâmico com a austenita variam em ampla faixa [13] levando a formação de carbonitretos de diferentes composições e morfologias que, naturalmente, se dissolvem de formas diversas a diferentes temperaturas como demonstrado por [14].

O reaquecimento, tema focal deste trabalho é, normalmente contínuo. Muitos estudos cinéticos empregam como premissa tratamentos isotérmicos. Deve se esperar que o ciclo de aquecimento e as diversas composições dos carbonitretos tenham grande importância no processo de dissolução e premissas simplificadoras como tratamento isotérmico e carbonitretos de composição “simples” possam induzir a resultados pouco confiáveis. Neste estudo, portanto, aplicou-se a termodinâmica computacional para avaliar os efeitos da microsegregação na dissolução de precipitados no ciclo de reaquecimento de placas e da composição realmente esperada dos carbonitretos ricos em Nb sobre o teor de nióbio dissolvido na

austenita em duas composições de aços. Um deles, um aço comercial do tipo ASTM A588 e o outro elaborado com o projeto de liga para processamento a alta temperatura, aqui denominado HTP.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Na simulação utilizaram-se os softwares Thermo-Calc® para os cálculos de equilíbrio e DICTRA para os cálculos de difusão ambos na v.2016a. Empregou-se o banco de dados termodinâmicos TCFE7 e o de mobilidades MOBFE2 [15]. A composição química adotada na simulação foi simplificada para o sistema quaternário Fe-C-N-Nb-Ti, Tabela 1. A dissolução do carbonitreto no reaquecimento de placas foi modelada assumindo uma célula esférica de austenita cercada por um precipitado de carbonitreto de Nb, também esférico. Na simulação os parâmetros de entrada no DICTRA foram o valor do raio médio do precipitado, composição química, taxa de aquecimento e tempo de encharque.

**Tabela 1.** Composição química dos aços obtida a ¼ da espessura da placa, em % massa.

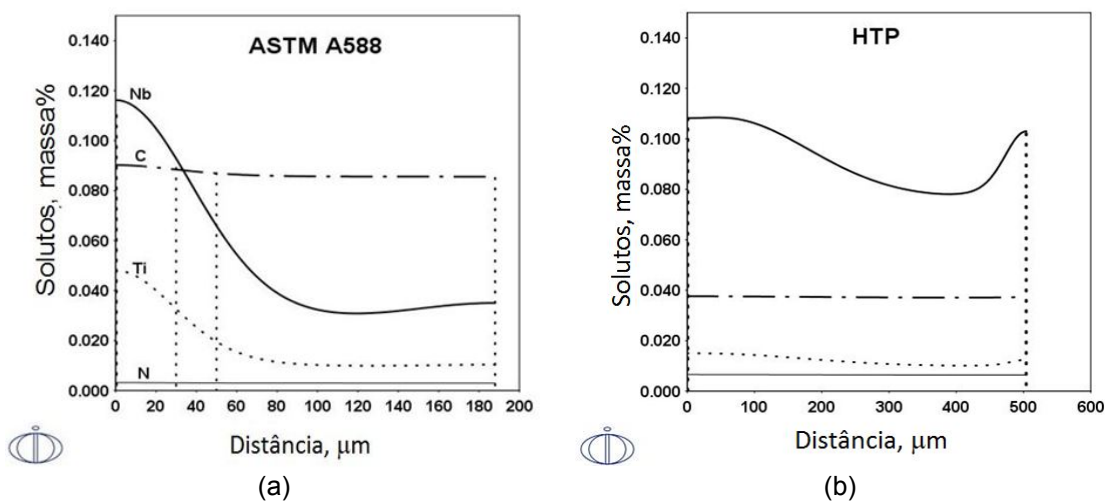
Aço	C	Mn	N	Nb	Ti
ASTM A588	0.086	0.959	0.003	0.039	0.012
HTP	0.037	0.540	0.006	0.088	0.011

A composição química para a simulação de dissolução foi obtida a partir de diferentes posições do meio espaçamento dendrítico [11]. Esta escolha se deve pela observação experimental dos precipitados com diferente distribuição de tamanho e fração volumétrica em diferentes posições da espessura da placa [11]. Neste trabalho os resultados anteriores do estudo de microsegregação da solidificação obtida no DICTRA [11] foram utilizadas para estabelecer o perfil de composição química em diferentes posições ao longo do meio espaçamento dendrítico para prever a cinética de dissolução de precipitados no reaquecimento de placas. O raio médio dos precipitados adotado na simulação foi de 200nm obtido por medidas experimentais de distribuição de tamanho [11]. A simulação iniciou na temperatura de 900°C com aquecimento a taxa de 0,075°C/s até a temperatura do patamar. No aço ASTM A588, o patamar foi de 1200°C e no aço HTP (*High Temperature Process*) de 1250°C. O tempo transcorrido para atingir a temperatura de patamar foi denominado de  $t_0$  e o tempo isotérmico de 30 minutos nesta temperatura foi denominado de  $t_{30}$ .

## 2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

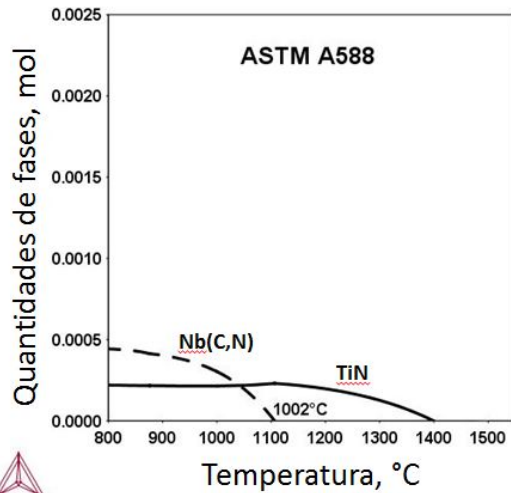
O perfil de composição química, obtido pela simulação da solidificação associado ao meio espaçamento dendrítico é apresentado na Figura 1. É possível observar maior microsegregação no aço tipo ASTM A588, Figura 1 (a) comparada ao aço HTP, Figura 1 (b). Observa-se nesta figura que a pontos distantes a 188  $\mu\text{m}$  no aço ASTM A588 e em torno de 400  $\mu\text{m}$  no aço HTP os valores tendem para a

composição nominal da liga que correspondem a região intradendrítica com menor segregação. Em regiões mais próximas do final da solidificação, na posição interdendrítica, ocorre uma maior microsegregação, mais intensa no aço ASTM A588 comparado ao aço HTP. A segregação mais acentuada no aço tipo ASTM A558 pode estar associada caminho de solidificação que passa pelo campo peritético, enquanto no aço HTP o caminho de solidificação finaliza na ferrita -  $\delta$  [11]. Outros fatores associados ao processamento como superaquecimento, velocidade de lingotamento, etc., não foram estudados neste trabalho e que não podem ser simulados apenas com o uso do DICTRA. O resultado da simulação da fração molar de precipitados em função da temperatura calculada com a composição química indicada pelas linhas verticais tracejadas, Figura 2, coloca em destaque o efeito da microsegregação.

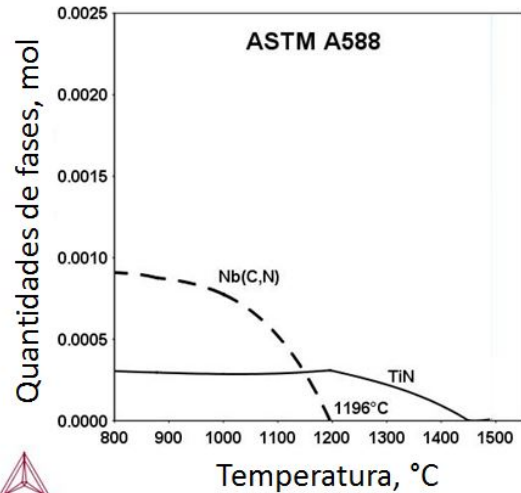


**Figura 1.** Perfil de composição química no meio espaçamento dendrítico, aços (a) ASTM A588 e (b) HTP.

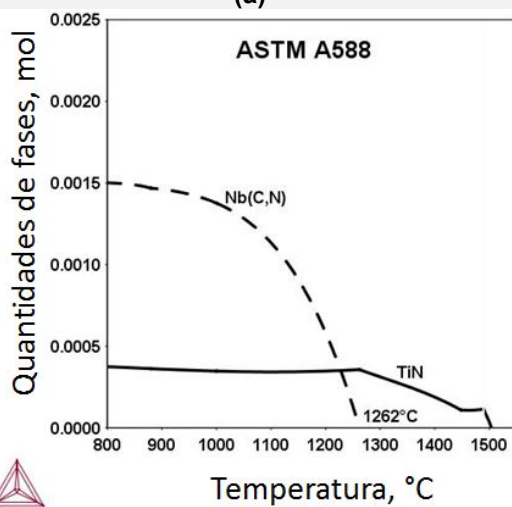
No aço ASTM A588 observa-se a partir nas posições mais distantes da região interdendrítica a 188  $\mu\text{m}$ , Figura 2(a), e a 50  $\mu\text{m}$ , Figura 2 (b), e mais nas regiões mais próximas a 30  $\mu\text{m}$ , Figura 2 (c), e 0  $\mu\text{m}$ , Figura 2 (d), ocorre um crescente aumento na fração volumétrica e na estabilidade térmica dos precipitados revelada pela temperatura em que é formado. No aço HTP não é observado mudança significativa na fração volumétrica e na estabilidade térmica dos precipitados, Figura (e)-(f).



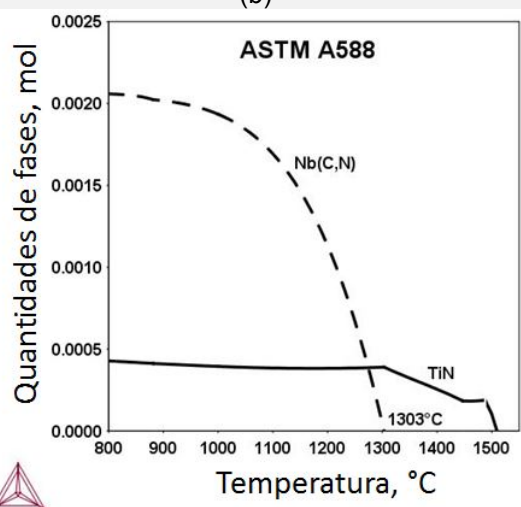
(a)



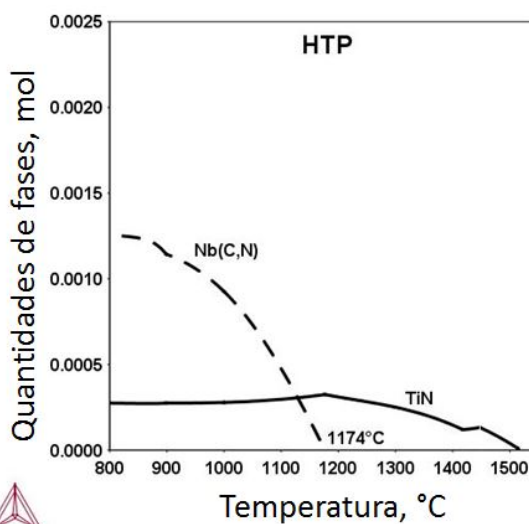
(b)



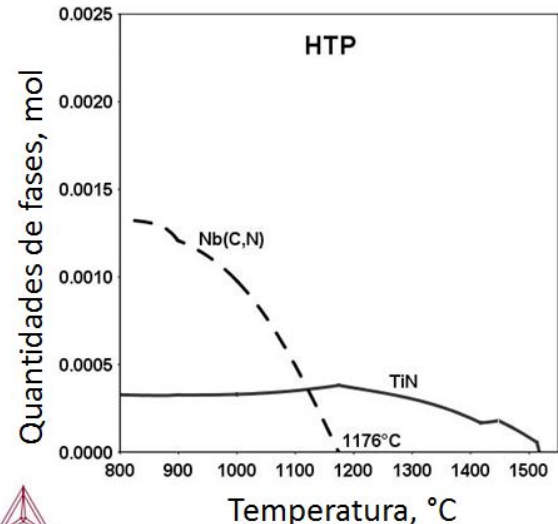
(c)



(d)



(e)

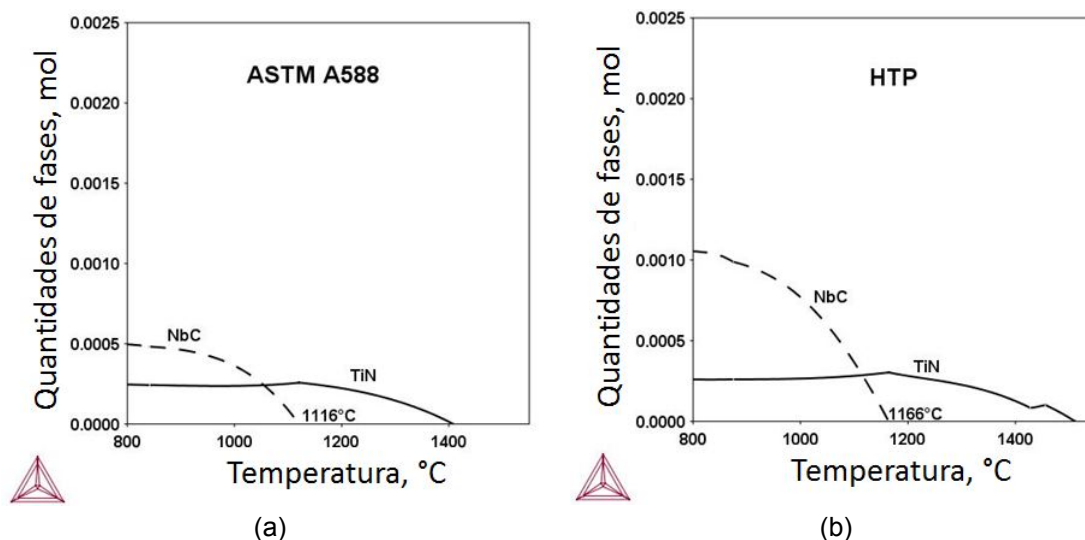


(f)

**Figura 2.** Fração molar de precipitados em função do meio espaçamento dendrítico nos aços ASMT A588 e HTP. Aço ASTM A588 (a) posição intradendrítica primeira região a solidificar, 188  $\mu\text{m}$  da última posição solidificada, (b) posição a 50  $\mu\text{m}$  da última posição solidificada, (c) posição a 30  $\mu\text{m}$  da última região solidificada e (c) última região a solidificar, região interdendrítica. Aço HTP (e) primeira região a solidificar, posição intradendrítica (50 $\mu\text{m}$ ) e (f) última região a solidificar (interdendrítica).

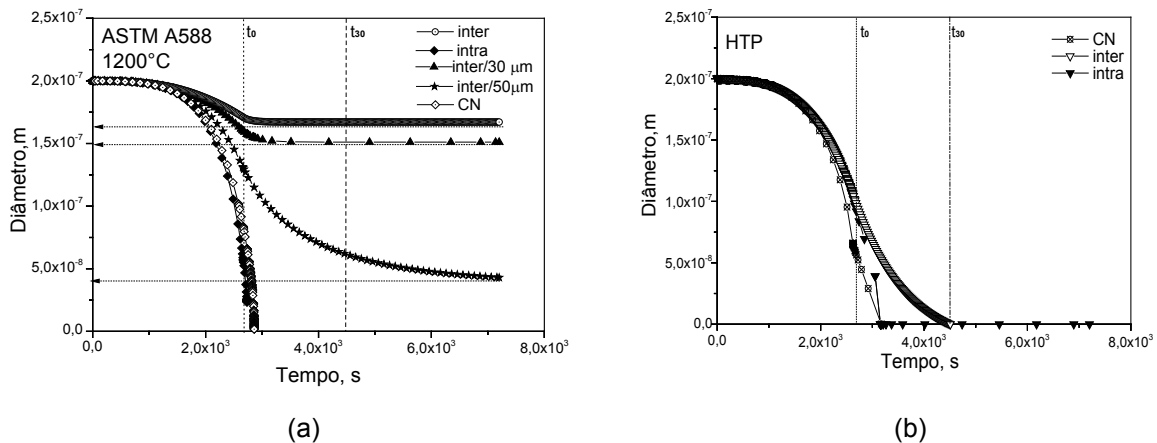


É evidente a partir dos resultados da simulação a influência da microsegregação na estabilidade térmica e na fração volumétrica dos precipitados ricos em nióbio. Observa-se que nas diferentes posições, considerando a primeira posição solidificada (região intradendrítica) até a última região interdendrítica, a dissolução dos precipitados pode ocorrer a diversas temperaturas e frações volumétricas, Figuras 2 (a)-(d). Estes resultados mostram uma discrepância quando comparados com a simulação efetuada com a composição nominal da liga, sem considerar a microsegregação do aço ASTM A588, Figura 3 (a). No aço HTP, Figura 3 (b), a simulação indica uma maior homogeneidade química observada pelas temperaturas de início de precipitação e de fração volumétrica do carbonitreto de nióbio nas posições extremas do espaçamento (inter e intra) Figura 2(e)-(f).



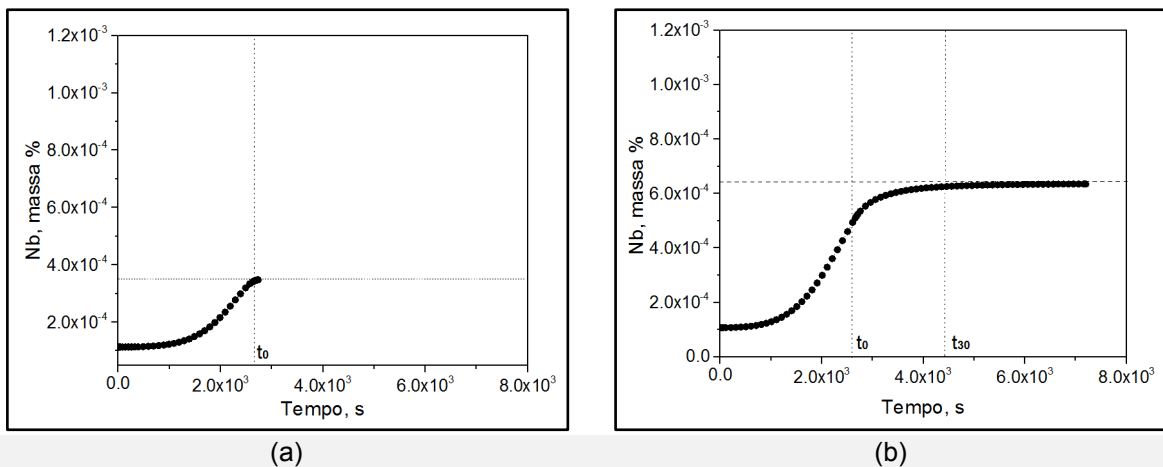
**Figura 3.** Simulação da fração molar de fases em função da temperatura calculada com a composição nominal dos aços (a) ASTM A588 e (b) HTP.

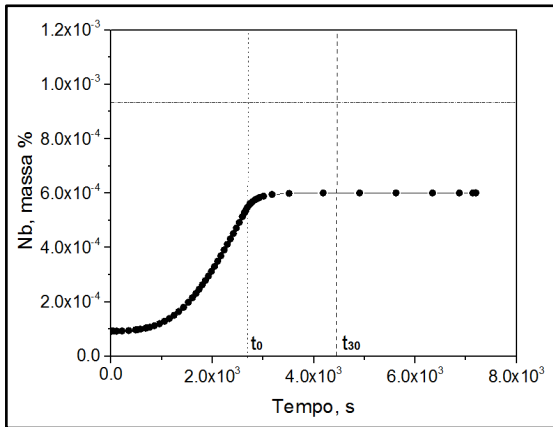
A simulação da dissolução dos precipitados ricos em nióbio durante a etapa de aquecimento de placas indicou a dissolução parcial do carbonitreto de nióbio no aço ASTM A588 Figura 4(a). Contudo, no aço HTP a dissolução ocorreu para todas as duas posições meio espaçamento dendrítico, Figura 4(b). No aço ASTM A588 a 50µm da posição da região mais rica em solutos (interdendrítica), ocorreu a dissolução quase completa do precipitado apresentando uma redução no diâmetro de 75%, o que equivale a mais de 99% de redução de volume. Em posições mais severas de microsegregação, ou seja, posição final de solidificação, indicada pela posição 0 (região interdendrítica) e mais próxima a esta a 30µm a partir desta posição, os precipitados apresentaram uma maior estabilidade térmica e fração volumétrica, tendo seu diâmetro reduzido em menos de 25% durante a rampa de aquecimento (temperatura  $t_0$ ) permanecendo estáveis durante o período de encharque, Figura 4. Contudo, esta pequena redução no diâmetro representa uma diminuição em volume da ordem de 50%, Figura 5 (c) e (d). A dissolução total do precipitado ocorreu apenas no aço ASTM A588 em composições próximas a composição nominal do aço.



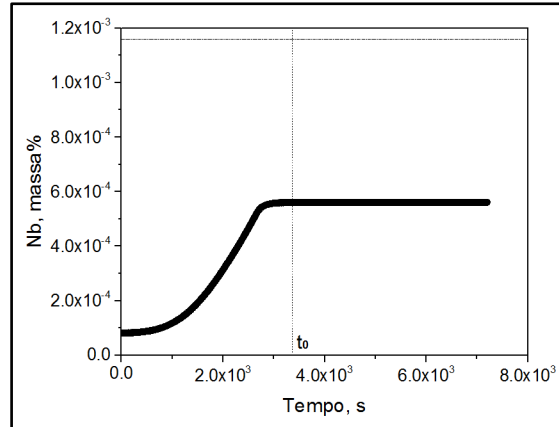
**Figura 4.** Simulação de dissolução do carbonitreto de níbio em diferentes posições do meio espaçamento dendrítico incluindo a simulação com composição nominal indicada por (CN), (a) ASTM A588 e (b) HTP. As linhas verticais pontilhada indicam o tempo final da rampa de aquecimento  $t_0$  e  $t_{30}$  o tempo de encharque.

Os resultados de dissolução simuladas nas posições extremas do meio espaçamento dendrítico no aço HTP mostram a dissolução total do carbonitreto de níbio, Figura 4 (b). Isto implica que os precipitados com diâmetro inferior a 200nm estão todos dissolvidos na matriz. Na simulação efetuada com a composição nominal (CN) dos aços ocorre a dissolução total do precipitado próxima à rampa de aquecimento em ambos os aços, Figura 4 (a) e (b).





(c)



(d)

**Figura 5.** Simulação da variação do teor de Nb na austenita no reaquecimento de placas a 1200°C, aço ASTM A588. Os cálculos foram efetuados com o perfil de composição ao longo do meio espaçamento dendrítico (a) região de início de solidificação (intradendritica), (b) 50µm, (c) 30µm e (d) final de solidificação mais rica em solutos (região interdendritica).

No aço ASTM A588 a dissolução total ocorreu apenas para os precipitados com composições próximas às nominais do aço indicada pela linha horizontal tracejada nas Figuras 5 (a) e (b). Em regiões mais ricas em solutos a dissolução do precipitado é parcial ocorrendo a diferentes temperaturas e frações volumétricas. De uma forma geral a dissolução dos precipitados no reaquecimento de placas irá depender da composição química local e da temperatura de nucleação destes precipitados. Isto é, precipitados localizados em regiões da matriz empobrecidas em soluto, ou próximas da composição nominal, irão dissolver completamente enquanto os precipitados localizados em regiões ricas em soluto terão parcial dissolução. Este resultado irá acarretar em uma austenita com uma distribuição do teor de nióbio solúvel menos homogêneo no qual poderá gerar uma recristalização parcial na etapa do processamento termomecânico do aço.

### 3 CONCLUSÃO

As previsões da simulação computacional auxiliaram na compreensão do efeito na dissolução de precipitados, estabilidade térmica e na homogeneidade do nióbio na austenita em duas condições de aços, um convencional com intensa microsegregação e outro sem significativa alteração na composição química.

Os resultados apresentados neste trabalho mostram que a simulação computacional pode ser utilizada como uma ferramenta robusta em todas as etapas do processamento da liga, desde sua concepção a solidificação como também no controle da estabilidade térmica e fração volumétrica dos precipitados.

### Agradecimentos

Os autores agradecem à Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia-CBMM e à GERDAU Ouro Branco pelo apoio técnico e fornecimento de amostras. M.S.A. e A.C.S. agradecem ao CNPq e CAPES pelas bolsas e apoios concedidos. Em especial, ao prof. Dr. Ronaldo Barbosa pelas discussões.



**REFERÊNCIAS**

- 1 Gladman T. The physical Metallurgy of microalloyed steels. London: Institute of Materials, Maney Publishing; 2002.
- 2 Charleux M., Poole WJ., Militzer M., Deschamps A. Precipitation behavior and its effect on strengthening of an HSLA-Nb/Ti steel. Metall. and Mater. Trans. A. 2000; 32A: 1635-1647.
- 3 Dutta B., Palmiere EJ., Sellars CM. Modeling the kinetics of strain induced precipitation in Nb microalloyed steels. Acta Mater. 2001; 49: 785-794.
- 4 Roy S., Patra S., Neogy S., Laik A., Choudhary SK., Chakrabarti D. Prediction of inhomogeneous distribution of microalloy precipitates in continuous high-strength, low-alloy steel slab. Metall. Mater. Trans. A. 2012; 43A: 1845-1860.
- 5 Perrard F., Deschamps A., Bley F., Donnadieu P., Maugis P. A Small-angle neutron scattering study precipitation kinetics in the  $\alpha$ -Fe-Nb-C system. Appl. Cryst. 2006; 39, 473-482.
- 6 Bhadeshia H. K. D. H. Local brittle zones and the role of niobium. Mater Sci. Forum. 2014; 783-786: 2129-2135.
- 7 Zheng S., Davis C, Strangwood M. Elemental segregation and subsequent precipitation during solidification of continuous cast Nb-V-Ti high-strength low-alloy steels. Mater. Charac. 2014; 95: 94-104.
- 8 Perez M., Courtois E., Acevedo D., Epicier T., Maugis P. Precipitation of niobium carbonitrides in ferrite: chemical composition measurements and thermodynamic modelling. Philos. Mag. Letters. 2014; 87(9):645-656.
- 9 Balasubramanian K, Kirkaldy JS. Experimental investigation of the thermodynamics of Fe-Nb-N austenite and nonstoichiometric Niobium Nitride (1373-1673K). Canadian Metallurgical Quarterly. 1989;28(4):301-15.
- 10 Strid J, Easterling KE. On the chemistry and stability of complex carbides and nitrides in microalloyed steels. Acta Metallurgica. 1985 Nov 1;33(11):2057-74.
- 11 D P Escobar, CS B Castro, E C Borba, K Camei, E Taiss, A Costa e Silva, M S Andrade, Efeito do caminho de solidificação sobre a microestrutura de solidificação e a precipitação de Ti, Nb(C,N) em um aço baixo Mn alto Nb, ABM WEEK 2017.
- 12 G. Larzabal, L. Garcia-Sesma, B. Pereda, P. Uranga, M. Rebellato, B. López, et al. Validation of an indirect technique to quantify the amount of niobium in solution prior to hot rolling In: Contributed Papers from Materials Science and Technology 2016 (MS&T16). Salt Palace Convention Center, Salt Lake City, Utah USA; 2016.
- 13 K. Inoue, N. Ishikawa, I. Ohnuma, H. Ohtani, K. Ishida. Calculation of Phase Equilibria between Austenite and (Nb, Ti, V)(C, N) in Microalloyed Steels. ISIJ International. 2001;41(2):175-82.
- 14 Ruiz-Aparicio A. Evolution of microstructure in Nb-bearing microalloyed steels produced by the compact strip production process, M.Sc. Thesis, University of Pittsburgh; 2004.
- 15 Andersson JO, Helander T, Höglund L, Shi P, Sundman B. Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science. Calphad. 2002;26(2):273-312.
- 16 Kapoor M., O'Malley R., Thompson GB. Metall. Trans. A. 2016; 47: 1984-1995.