



ASPECTOS METALÚRGICOS DA SOLUBILIZAÇÃO DE MICROLIGANTES DURANTE O REAQUECIMENTO DE PLACAS DE AÇO¹

Antonio Augusto Gorni²

Resumo

Foi desenvolvido um modelo matemático para determinar a cinética de solubilização de elementos microligantes durante o reaquecimento de placas de aço para a laminação a quente. O modelo permitiu verificar que, sob condições práticas de reaquecimento de placas, precipitados eutetóides com tamanho superior a 250 nm não serão completamente dissolvidos, reduzindo o teor de Nb solubilizado na austenita. Também foi verificado que a eficiência da solubilização varia em função de pequenas oscilações na composição química de aços microligados, fato que é particularmente importante nas chamadas "marcas de skid" (regiões mais frias) das placas reaquecidas.

Palavras-chave: Solubilização; Cinética; Aço microligado; Modelo matemático.

METALLURGICAL ASPECTS OF THE SOLUBILIZATION OF MICROALLOYING ELEMENTS DURING STEEL SLAB REHEATING

Abstract

This work describes a mathematical model for the calculation of the solution kinetics of microalloying elements during steel slab reheating previous to hot rolling. That model showed that, under the industrial practical conditions of slab reheating, eutectoid precipitates with size greater than 250 nm are not completely dissolved, decreasing the free Nb content in austenite. It was also verified that the solution efficiency varies according to small oscillations in chemical composition of the microalloyed steels, a situation that is particularly important in the so called "skid marks" (colder regions) in the reheated slabs.

Keywords: Solution; Kinetics; Microalloyed steel; Mathematical model.

¹ Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Membro da ABM. Engenheiro de Materiais, M. Eng., Dr. Eng., Analista de Processos da Coordenadoria de Gestão da Laminação a Quente, USIMINAS-Cubatão, Cubatão SP. E-Mail: Antonio.Gorni@usiminas.com.



1 INTRODUÇÃO

A solubilização plena do Nb e de outros elementos microligantes durante a austenitização é uma condição essencial para que os aços estruturais ARBL (Alta Resistência e Baixa Liga) respondam adequadamente à laminação controlada e desenvolvam as propriedades mecânicas esperadas. Ao longo das últimas décadas foram desenvolvidos inúmeros estudos sobre a solubilidade dos elementos microligantes, particularmente sobre as equações que permitem calcular os teores de equilíbrio dos microligantes solubilizados na austenita em função da temperatura.⁽¹⁾

Por outro lado, muito poucos estudos foram feitos sobre a cinética de dissolução dos precipitados de elementos microligantes nos aços, muito provavelmente devido às grandes dificuldades experimentais envolvidas em sua análise metalográfica. Na prática assume-se geralmente que são necessários de 10 minutos a 30 minutos sob a temperatura mínima prevista pelas equações termodinâmicas de solubilidade para que ocorra a solução completa dos precipitados na austenita. Contudo, é muito conveniente ter uma idéia mais precisa do tempo mínimo necessário para a solubilização, pois neste caso pode-se minimizar o tempo de reaquecimento dos aços microligados, reduzindo seu custo de produção e aumentando a produtividade da linha.

A microestrutura das placas de aços ARBL produzidas por lingotamento contínuo apresenta precipitados de elementos microligantes com vários tamanhos, formatos e composições químicas ao longo da espessura do semi-produto.^(2,3) No caso específico de um aço microligado ao NbTiV² foi verificado que 80% dos precipitados são esféricos e medem entre 1 nm e 150 nm; 10% são cúbicos, medindo entre 60 nm e 300 nm; e os restantes 10% apresentam formato de estrela ou asa, apresentando tamanhos entre 150 nm e 300 nm. A região interdendrítica apresenta maior concentração de precipitados, uma vez que o Nb apresenta forte tendência à segregação devido a seu alto índice de partição: o aço líquido interdendrítico apresenta teor desse elemento sete vezes superior à composição química nominal da liga. Essa distribuição irregular de precipitados provoca variações locais na eficácia dos precipitados em conter o crescimento de grão (o chamado efeito de *Zener pinning*) e na velocidade de sua dissolução durante o reaquecimento da placa.

De fato, o tempo necessário para a dissolução de precipitados está diretamente associado ao tamanho. Uma análise microestrutural de bobinas a quente de aços microligados nacionais⁽⁴⁾ revelou a presença de precipitados eutéticos grosseiros com tamanho superior a 500 nm. A fração e composição química desses precipitados permitiram estimar que apenas de 51% a 67% dos elementos microligantes foram solubilizados, restando portanto de 33% a 49% na forma combinada, inertes do ponto de vista metalúrgico. Obviamente isto constitui um significativo desperdício.

Essa situação motivou o desenvolvimento de um modelo matemático para calcular a cinética de solubilização dos elementos microligantes sob as condições típicas de reaquecimento das placas de aços estruturais, com o objetivo de se caracterizar melhor os possíveis efeitos decorrentes de variações do tamanho de precipitados, da composição química e da temperatura na solubilização desses elementos.



2 DESENVOLVIMENTO DO MODELO DE CINÉTICA DE SOLUBILIZAÇÃO

O modelo matemático aqui desenvolvido baseou-se na proposta de Andersen & Grong,⁽⁵⁾ onde foram assumidas as seguintes condições: precipitados esféricos, fluxo de solução controlado pela difusão do átomo mais lento e precipitados suficientemente distantes de forma que não houvesse interação entre seus fluxos de difusão. Foi adotada a formulação de cinética de dissolução não-isotérmica, que é a situação representativa para o reaquecimento de placas. Neste caso a evolução do raio r do precipitado ao longo do tempo é dada pela fórmula

$$r^2 = r_0^2 - 2 \int_{t_0}^t D_m \left(\frac{C_i - C_m}{C_0 - C_m} \right) dt \quad (1)$$

onde r_0 é o raio inicial do precipitado, D_m é a difusividade do elemento que está sendo solubilizado e α é um fator que define o potencial termodinâmico para o processo através da supersaturação do elemento que está sendo solubilizado:

$$\alpha = \frac{C_i - C_m}{C_0 - C_m} \quad (2)$$

onde C_i é a concentração de equilíbrio do soluto na interface precipitado/matriz, C_m é a concentração de soluto na matriz e C_0 é a composição química nominal da liga. Já a evolução da fração f dos precipitados ao longo do tempo é dada pela fórmula:

$$f = f_0 \left(1 - \frac{2}{f_0} \int_{t_0}^t D_m \left(\frac{C_i - C_m}{C_0 - C_m} \right) dt \right)^{3/2} \quad (3)$$

onde f é a fração inicial de precipitados presente na microestrutura.

A dissolução não-isotérmica implica numa complicação adicional, já que a fração de precipitados e sua composição química (e, conseqüentemente, da matriz) são função da temperatura. Neste caso é necessário usar um modelo matemático para calcular o equilíbrio termodinâmico entre os precipitados de elementos microligantes e a austenita, o qual já havia sido desenvolvido em outra oportunidade.⁽⁶⁾

Essa formulação matemática foi implementada num programa em Visual Basic, permitindo interação amigável com o usuário, inclusive com a geração de gráficos.

3 APLICAÇÕES DO MODELO DE CINÉTICA DE SOLUBILIZAÇÃO

Os relativamente poucos estudos sobre a cinética da dissolução de precipitados geralmente mantiveram seu foco na microestrutura, ou seja, eles analisaram a evolução do diâmetro e da fração dos precipitados ao longo do tempo. As aplicações descritas neste trabalho expressam a dissolução através do teor de Nb solubilizado na austenita, um parâmetro muito mais significativo do ponto de vista industrial.

A curva de aquecimento adotada nos cálculos é típica de condições industriais, tendo sido considerada aqui a pior situação em termos de encharque térmico. Ou seja: foi considerada a evolução da temperatura na metade da espessura da placa e no ponto de seu comprimento onde ela se encontra apoiada

sobre o *skid* do forno de reaquecimento. Esse *skid* é refrigerado a água, roubando calor da placa nesse ponto específico e reduzindo localmente sua temperatura.

3.1 Efeito do Tamanho do Precipitado

Para esta análise foi considerado um aço microligado hipotético, comercialmente representativo, o qual apresenta a seguinte composição química: 0,11% C, 0,050% Nb, 0,016% Ti e 0,0043% N. Foram considerados três tamanhos de precipitado: médio (17 nm, conforme Borggren⁽³⁾ para aço ao NbTi) e eutetóides (250 e 500 nm).⁽²⁻⁴⁾

Conforme mostrado na Figura 1, os precipitados de tamanho médio apresentam dissolução do Nb na austenita quase que imediata a partir de aproximadamente 975°C para a pior condição de reaquecimento industrial da placa. Já os precipitados eutéticos com 250 nm apresentam cinética bem mais lenta, havendo uma defasagem entre os teores solubilizados previstos pelo modelo termodinâmico e pelo modelo cinético durante quase todo o tempo de reaquecimento, exceto em seus momentos finais, quando finalmente ocorre a solubilização plena do Nb. Já no caso dos precipitados eutetóides de 500 nm o modelo de cinética de solubilização prevê que não haverá solubilização total desse elemento ao final do reaquecimento da placa. Portanto, para esta liga específica, as condições de solidificação durante o lingotamento contínuo devem, tanto quanto possível, evitar a formação de precipitados eutetóides com tamanho superior a 250 nm.

Estes resultados são confirmados por modelos industriais usados para prever as propriedades mecânicas de laminados planos feitos com aços microligados, tais como o Structura (IRSID)⁽⁷⁾ e Tacsí (ArcelorMittal).⁽⁸⁾ Eles desconsideram a cinética de solubilização dos elementos microligantes durante o reaquecimento da placa, calculando o teor solubilizado de elementos microligantes a partir do modelo termodinâmico de equilíbrio, exclusivamente em função da composição química do aço e da temperatura por ele alcançada.

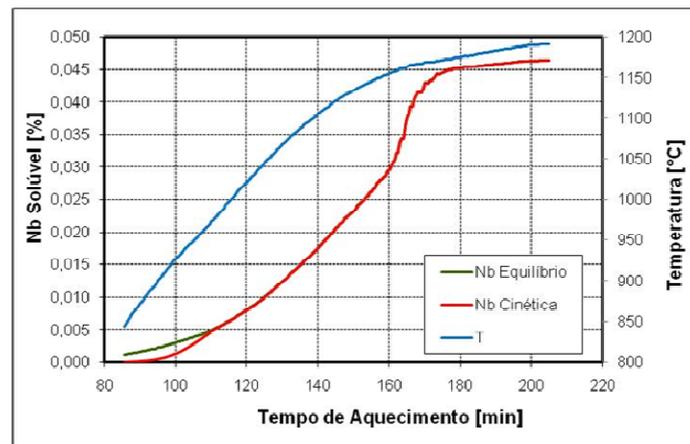
3.2 Efeito da Composição da Liga

Será estudado a seguir o efeito que pequenas variações na composição química dos aços microligados poderiam exercer na solubilização do Nb na austenita. Foram então propostos casos relevantes de flutuação de composição química, tomando-se como base o aço estudado no item anterior, os quais estão mostrados na tabela I. A liga **Média** corresponde ao aço já citado. As ligas **Mínima** e **Máxima** correspondem às composições químicas com os teores de todos os elementos no valor mínimo ou máximo, respectivamente, dentro da faixa aqui estudada. A liga **ProMicr** possui teores mínimos de elementos intersticiais e teores máximos de elementos microligantes, enquanto que na liga **ProInt** ocorre exatamente o contrário.

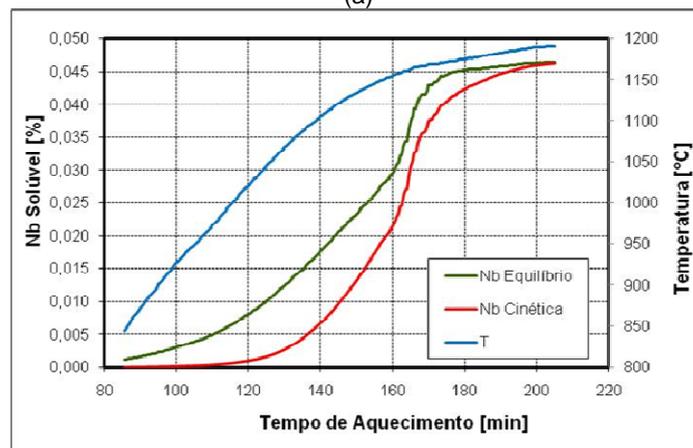
A Figura 2 mostra a evolução do teor de Nb e da taxa de sua solubilização ao longo da temperatura para as ligas apresentadas na Tabela 1. Como se pode observar, a evolução do teor desse elemento microligante ao longo da temperatura apresentou variações conforme a composição química específica do aço. A liga **ProInt** apresentou a pior evolução de solubilidade ao longo da temperatura: lenta e limitada, apresentando teor mínimo de Nb solúvel (0,042%) a 1.250°C. A liga **Média** é a mais conveniente e confiável do ponto de vista industrial, tendo apresentado rápida



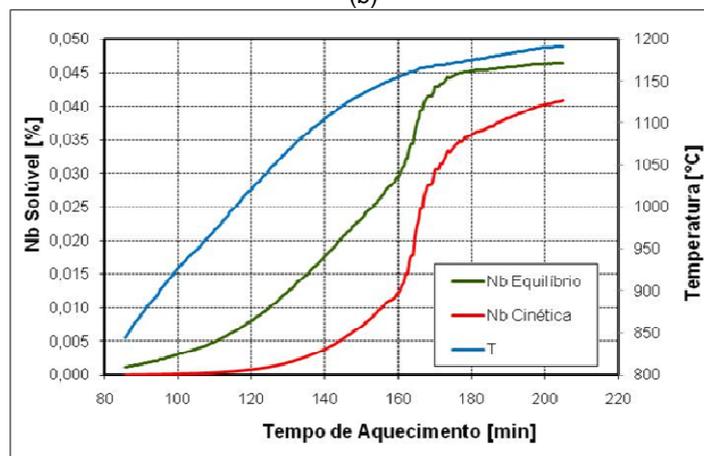
solubilização em faixa de temperaturas relativamente baixas (1.150°C-1.170°C), seguida de leve crescimento no teor de Nb solubilizado para maiores temperaturas. As ligas **Máxima** e **ProMicr** exigiram maiores temperaturas para atingir os mesmos níveis de solubilização relativos à liga **Média**, mas permitem a obtenção de maiores teores de Nb solúvel em relação a ela desde que a temperatura de rea aquecimento seja superior a 1.210°C, já que o teor de Nb total é maior para as duas primeiras ligas. A liga **Mínima** apresentou solubilização mais rápida do Nb até 1.150°C, mas foi ultrapassada a partir dessa temperatura por todas as demais, exceto a **ProInt**.



(a)



(b)

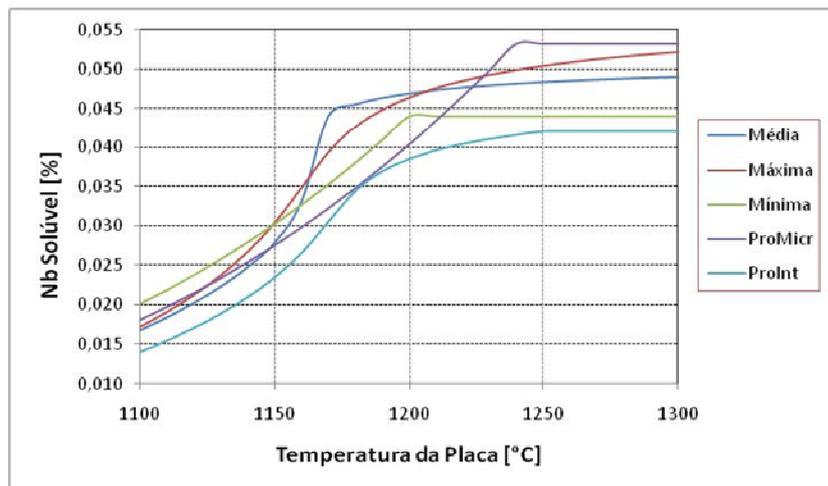


(c)

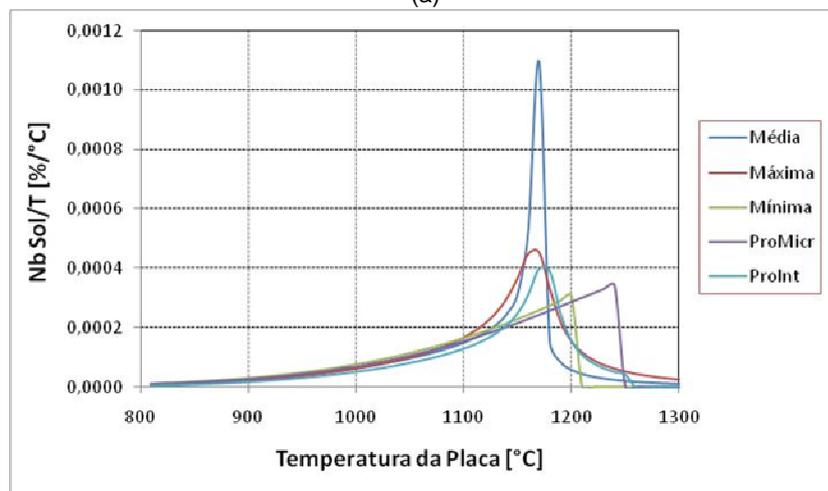
Figura 1: Evolução da solubilização prevista do Nb e da temperatura no interior da placa ao longo do tempo de rea aquecimento para o aço aqui estudado. Tamanho de precipitado: a) 17 nm; b) 250 nm; c) 500 nm.

Tabela 1: Ligas consideradas para o estudo do efeito de flutuações na composição química sobre a solubilização do Nb em aços microligados. Teores expressos em porcentagem em peso

Liga	C	Nb	Ti	N
Média	0,11	0,050	0,016	0,0043
Mínima	0,09	0,045	0,010	0,0005
Máxima	0,12	0,055	0,022	0,0080
ProMicr	0,09	0,055	0,022	0,0005
ProInt	0,12	0,045	0,010	0,0080



(a)



(b)

Figura 2: (a) Evolução do teor de Nb solubilizado ao longo da temperatura e b) taxa de sua solubilização em relação à temperatura para as ligas mostradas na Tabela 1.

Como se pode observar, variações relativamente pequenas nos teores dos elementos envolvidos nos precipitados de elementos microligantes (Nb, Ti, C e N) podem conduzir a alterações significativas na evolução da solubilização do Nb ao longo do reaquecimento da placa, o que se pode refletir na resposta do aço à laminação controlada e, conseqüentemente, nas propriedades mecânicas do produto final.

3.3 Efeito das Marcas de *Skid* em Função da Composição Química

Durante o reaquecimento industrial de placas de aço é inevitável que elas apresentem menores temperaturas nas regiões onde elas se encontram apoiadas nos *skids* refrigerados a água do forno. As diferenças de temperatura ao longo da placa podem ser significativas: por exemplo, no momento do desenformamento, o núcleo da placa pode estar a 1.225°C, enquanto que o mesmo local na região dos *skids* apresenta temperatura de 1.195°C – portanto, uma diferença de 30°C.

A Tabela 2 mostra os teores calculados de Nb solubilizado no momento do desenformamento para esses dois pontos da placa (na região do *skid* e longe dela) considerando as ligas apresentadas na Tabela 1. Como já se poderia imaginar, a diferença no teor de Nb solubilizado na austenita entre esses dois pontos da placa é função da composição química da liga. A diferença observada foi mínima no caso da liga **Média** e máxima no caso da liga **ProMicr**, cujo grau máximo de solubilização só é alcançado para temperaturas muito altas, da ordem de 1.240°C. A liga **ProInt** também apresentou flutuação significativa nos teores de Nb solúvel entre as regiões da placa fora e dentro da região do *skid*.

Tabela 2: Diferença nos teores de Nb solubilizado no núcleo da placa em função da variação na temperatura de desenformamento causada pelas marcas de *skid* e por oscilações na composição química do aço

Liga	Nb _{sol}		ΔNb _{sol} [% peso]	ΔNb _{sol} [% peso]
	1225°C	1195°C		
Média	0,048	0,046	-0,002	-4
Mínima	0,044	0,042	-0,002	-5
Máxima	0,049	0,045	-0,004	-8
ProInt	0,041	0,037	-0,004	-10
ProMicr	0,050	0,038	-0,012	-24

3.4 Efeito na Composição Química no Tamanho Máximo de Precipitado Solubilizável

As variações na solubilidade do Nb ao longo da temperatura em função da composição química da liga, vistas nos itens anteriores, também acabam alterando o tamanho máximo de precipitado que pode ser dissolvido na austenita durante o reaquecimento da placa. Já foi visto no item 3.1 que, no caso da liga **Média** e considerando as condições de reaquecimento lá descritas, podem ser dissolvidos precipitados eutéticos de até 250 nm. Mais uma vez esta liga mostra um comportamento muito adequado, pois este é o melhor caso dentre todas as ligas mostradas na Tabela 1. De acordo com o modelo cinético aqui desenvolvido, o tamanho máximo de precipitado que pode ser solubilizado para as condições de reaquecimento industrial consideradas aqui é decrescente conforme a seqüência de ligas a seguir: **Máxima** (225 nm), **ProMicr** (200 nm), **Mínima** (175 nm) e **ProInt** (150 nm).

Este resultado indica que ligas com teores mais baixos e menos balanceados de Nb, Ti, C e N tendem a apresentar menor potencial de difusão na austenita, retardando a solubilização de seus precipitados.



4 CONCLUSÕES

A análise dos aspectos cinéticos e termodinâmicos da solubilização dos elementos microligantes durante o reaquecimento de placas de aço mostrou que diversos parâmetros devem ser levados em conta para se conseguir um teor consistente de Nb solúvel no momento do desenformamento:

- Composição química balanceada. Ela deve propiciar rápida solubilização do Nb sob as menores temperaturas possíveis através da maximização do potencial termodinâmico de difusão desse elemento;
- Morfologia dos precipitados na microestrutura bruta de fusão da placa. Os precipitados eutéticos grosseiros devem ser refinados e sua fração volumétrica minimizada;
- Condições de reaquecimento. O processo de reaquecimento industrial deve garantir que o núcleo da placa atinja a temperatura mínima para solubilização plena do Nb, inclusive nas regiões das marcas de *skid*. Além disso, deve ser minimizado o gradiente de temperatura entre essas regiões e o restante da placa.

A otimização da solubilização dos elementos microligantes durante o reaquecimento de placas é uma medida fundamental para garantir maior confiabilidade do processo de laminação controlada, levando à fabricação de produtos com menor dispersão em suas propriedades mecânicas. Este é um ponto vital para o atendimento ao cliente e para a garantia da competitividade das usinas.

REFERÊNCIAS

- 1 GLADMAN, T. **The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels**. Ashgate Publishing, London, 1997, 240 p.
- 2 CHAKRABARTI, D. e outros. Development of Bimodal Grain Structures in Nb-Containing High-Strength Low-Alloy Steels during Slab Reheating. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 39A, n. 8, p. 1963-1977, August 2008.
- 3 BORGGREN, U. e outros. A Model for Particle Dissolution and Precipitation in HSLA Steels. **Advanced Materials Research**, v. 15-17, p. 714-719, 2007.
- 4 GALLEGO, J. e outros. Carbonitretos Eutéticos em Aços Microligados Comerciais. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECIMAT. **Anais...** Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2002, p. 2380-2386.
- 5 ANDERSEN, I. & GRONG, O. Analytical Modelling of Grain Growth in Metals and Alloys in the Presence of Growing and Dissolving Precipitates – I. Normal Grain Growth. **Acta Metallurgica et Materialia**, v. 43, n. 7, p. 2673-2688, 1995.
- 6 GORNI, A.A. Spreadsheet Applications in Materials Science. In: **Spreadsheets in Science and Engineering**. Springer-Verlag, Berlin, p. 229-260, 1997.
- 7 PIETTE, M. & PERDRIX, C. An Integrated Model for Microstructural Evolution in the Hot Strip Mill and Tensile Properties Prediction of Plain and Microalloyed C-Mn Hot Strip. **Materials Science Forum**, v. 284-286, p. 361-368, 1998.
- 8 HUIN, D. e outros. Microstructural Modelling for NbTi Micro-Alloying Adjustment on Hot Rolled HSLA Steels. In: 3rd International Conference on Thermomechanical Processing of Steels – TMP 2008. **Proceedings**. Associazione Italiana di Metallurgia, Padua, 2008, 12 p.