

# AVALIAÇÃO DO EFEITO DA TEMPERATURA E DO TEMPO DE ENCHARQUE NA SOLUBILIZAÇÃO DOS ELEMENTOS Nb, V, E Ti EM AÇOS MICROLIGADOS<sup>1</sup>

Camilla Pessanha Schiavo<sup>2</sup>  
Berenice Mendonça Gonzalez<sup>3</sup>  
Antônio Adel dos Santos<sup>4</sup>  
Kleiner Marques Marra<sup>5</sup>

## Resumo

Foi investigado o efeito da temperatura e do tempo de encharque na solubilização de elementos Nb, V e Ti em aços microligados, utilizando-se análise termodinâmica e determinação experimental da temperatura de não-recristalização,  $T_{nr}$ . Verificou-se que a solubilização é dependente da temperatura e do tempo, e dentre os três elementos, o Nb é que controla a solubilização em condições usuais do reaquecimento de placa. A determinação da  $T_{nr}$  também pode ser uma forma indireta de avaliação da solubilização.

**Palavras-chave:** Aços microligados; Temperatura de não recristalização; Dissolução; Precipitados.

## EVALUATION OF THE EFFECTS OF TEMPERATURE AND SOAKING TIME ON THE DISSOLUTION OF V, NB AND Ti IN MICROALLOYED STEELS

## Abstract

In this study the effect of soaking temperature and time in the dissolution of elements Nb, V and Ti in microalloyed steels was investigated, using thermodynamic analysis and experimental determination of  $T_{nr}$ . It was found that the dissolution is dependent on temperature and time, Nb being the controlling factor of the solubility in usual conditions of slab reheating, and also that the  $T_{nr}$  can be used as an indirect evaluation of solubilization.

**Key words:** Microalloyed steels; Non-recrystallization temperature; Dissolution; Precipitates.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 47º Seminário de Laminação – Processos e Produtos Laminados e Revestidos, 26 a 29 de outubro de 2010, Belo Horizonte, MG.

<sup>2</sup> Membro da ABM, Engenheira Metalurgista, Diretoria de Pesquisa e Inovação da Usiminas, Belo Horizonte, MG. [camilla.schiavo@usiminas.com](mailto:camilla.schiavo@usiminas.com)

<sup>3</sup> Membro da ABM, Engenheira Metalurgista, D.Sc., UFMG; Belo Horizonte, MG. [gonzalez@demet.ufmg.br](mailto:gonzalez@demet.ufmg.br)

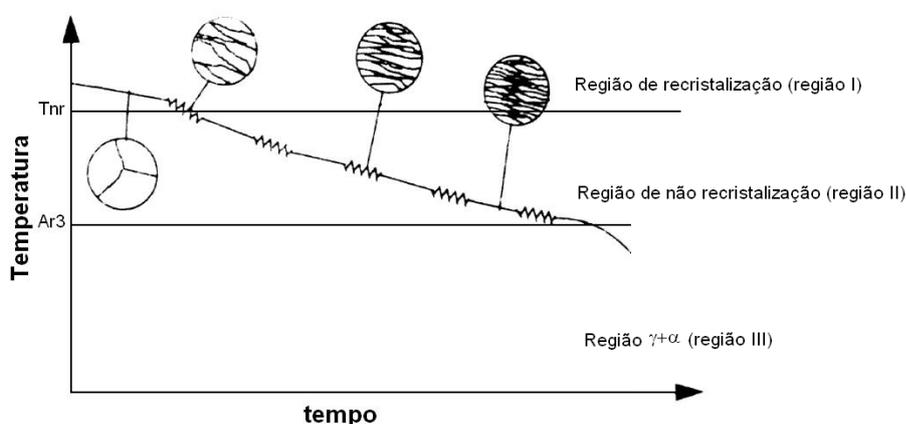
<sup>4</sup> Membro da ABM, Engenheiro Metalurgista, D.Sc., Superintendência de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas; Belo Horizonte, MG. [antonio.adel@usiminas.com](mailto:antonio.adel@usiminas.com)

<sup>5</sup> Membro da ABM, Engenheiro Metalurgista, D.Sc., Diretoria de Pesquisa e Inovação da Usiminas, Belo Horizonte, MG. [kleiner.marra@usiminas.com](mailto:kleiner.marra@usiminas.com)

## 1 INTRODUÇÃO

Aços de alta resistência mecânica processados em linhas de chapas grossas são usualmente microligados ao Nb, Ti e V e normalmente destinados à fabricação de tubos para transporte de óleo e gás. Além de alta resistência mecânica, adequada resistência ao impacto e boa soldabilidade, esses materiais devem ainda apresentar resistência à fragilização por hidrogênio.

A alta resistência mecânica dos materiais microligados é obtida por endurecimento por precipitação propiciado por seus microligantes e, também, pelo refino de grão obtido por laminação a quente controlada, que é realizada em duas etapas: desbaste e acabamento. Na etapa de desbaste ocorre o refino de grão devido à recristalização da austenita. A etapa de acabamento também é realizada na região austenítica, porém em temperaturas abaixo da temperatura de não recristalização ( $T_{nr}$ ). Nessa etapa da laminação, a austenita não recristaliza no tempo entre passes, acumula deformação a cada passe, aumentando assim o número de sítios para nucleação da ferrita, conforme esquematizado na Figura 1.



**Figura 1.** Os estágios da laminação controlada e suas respectivas mudanças microestruturais após cada estágio de deformação.<sup>1</sup>

O valor da  $T_{nr}$  depende principalmente do teor dos elementos microligantes Nb, Ti, e V em solução na austenita,<sup>2</sup> sendo o efeito decrescente nesta ordem. Como a dissolução destes elementos durante o processo de aquecimento depende da temperatura e da composição química inicial do aço, também a  $T_{nr}$  será função destas variáveis. Adicionalmente, Bai<sup>3</sup> mostrou que a  $T_{nr}$  depende da escala de deformações e taxas de deformação por passe.

Os elementos microligantes adicionados ao aço retardam o processo de recristalização da austenita durante a laminação controlada. A efetividade desse atraso depende do elemento e da forma como ele se encontra no aço, em solução sólida ou sob a forma de precipitados. Para que os mecanismos de endurecimento por precipitação e por refino de grão tenham sua efetividade maximizada é necessário que a solubilização dos elementos microligantes, especialmente Nb e V, seja completa ou quase completa. Assim, intensifica-se a precipitação de finas partículas de segunda fase nos contornos de grão austeníticos durante a laminação a quente e alcançam-se adequados valores de  $T_{nr}$ .

Portanto, um fator chave para o processamento de aços microligados de alta resistência por laminação controlada é a solubilização dos elementos de microliga, a qual ocorre durante a etapa de aquecimento de placas. Tradicionalmente, calcula-se a temperatura de solubilização por equações de produtos de solubilidade

para a definição da temperatura de reaquecimento, mas isto representa apenas uma condição termodinâmica, ou seja, não considera o efeito do tempo. Além disso, verifica-se que existem divergências significativas entre os resultados de cálculo do produto de solubilidade de acordo com a equação aplicada.

Assim, foi objetivo deste trabalho avaliar as condições de tempo e temperatura na solubilização dos elementos microligantes Nb, Ti e V, em um aço microligado de alta resistência, aplicando-se duas metodologias: (a) análise termodinâmica; (b) avaliação indireta por meio de determinações da  $T_{nr}$ .

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Material

Foram estudadas três amostras de placas industriais de aços microligados ao Nb, Ti e V, normalmente processadas em linhas de chapas grossas. As amostras foram retiradas de diferentes corridas que atendem a mesma classe de aço, antes do processo de reaquecimento, na extremidade das placas, compreendendo toda a sua espessura e largura. As composições químicas são mostradas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Composição química das amostras dos aços avaliadas, % em massa

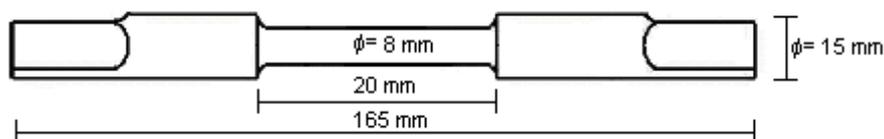
Aço	C	Mn	Si	Nb	V	Ti	N
Aço 1	0,13	1,50	0,28	0,052	0,032	0,017	0,0046
Aço 2	0,12	1,52	0,30	0,058	0,035	0,019	0,0062
Aço 3	0,13	1,50	0,28	0,049	0,037	0,016	0,0073

### 2.2 Análise Termodinâmica

Foram aplicadas equações de produto de solubilidade para cálculo da temperatura de solubilização, utilizando-se dois grupos de equações, um apresentado por Palmiere, Garcia e DeArdo<sup>4</sup> e outro por Gladman.<sup>5</sup> Estes autores compilaram um conjunto de equações de produto de solubilidade para dissolução de cada tipo de precipitado de Nb, Ti e V. Também foi usado o *software* Thermo-Calc para análise da dissolução.

### 2.3 Determinação da $T_{nr}$

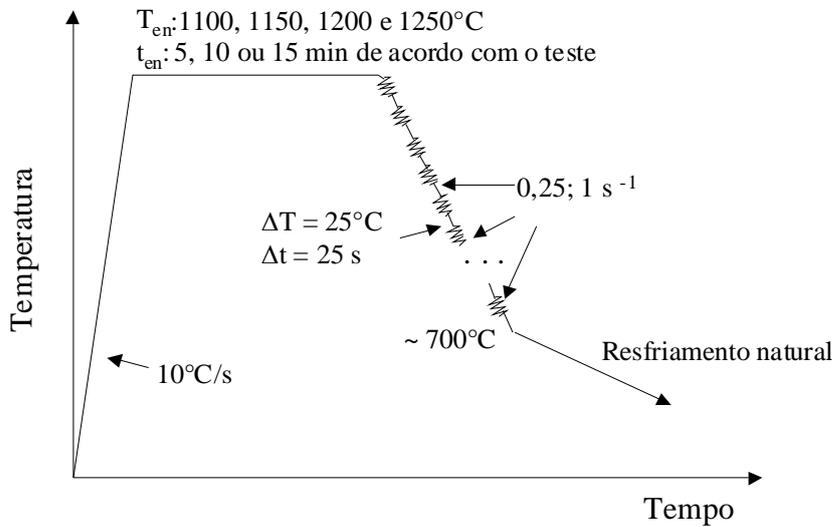
Para determinação da  $T_{nr}$  foram realizados ensaios de torção de acordo com a metodologia proposta por Boratto et al.<sup>(6)</sup> na máquina de torção Gleeble 3500. As amostras que deram origem aos corpos de prova para os ensaios de torção foram retiradas a aproximadamente  $\frac{1}{4}$  da espessura das amostras de placas. As dimensões e geometria dos corpos de prova são mostradas na Figura 2.



**Figura 2.** Dimensões dos corpos de prova utilizados nos ensaios de torção.

O ciclo termomecânico aplicado para determinação da  $T_{nr}$  é mostrado na Figura 3. Na primeira etapa, foi avaliado o efeito da temperatura na  $T_{nr}$ , sendo para isso mantido o tempo de encharque em 5 min. Após o encharque foram aplicados

passos de deformação, com deformações de 0,25 por passo e velocidade de deformação de  $5 \text{ s}^{-1}$ . Os testes foram realizados com taxa de deformação ( $\dot{\epsilon}$ ) igual a  $1 \text{ s}^{-1}$  e tempo do passo de 0,25 s.



**Figura 3.** Representação esquemática dos ciclos de torção realizados na Gleeble.

Para verificar o efeito do tempo na dissolução, as temperaturas de encharque escolhidas foram  $1.100^\circ\text{C}$  e  $1.200^\circ\text{C}$ , variando-se o tempo de encharque em 10 min e 15 min.

No ensaio de torção é medido o ângulo de rotação e o torque, em cada passo aplicado.<sup>(7)</sup> A deformação verdadeira é obtida pela equação (1), onde os símbolos  $\theta$ ,  $r$  e  $L$  representam o ângulo de torção em radianos, o raio da seção útil do corpo de prova em metros e o comprimento útil do corpo de prova em metros, respectivamente.

$$\epsilon = \frac{\theta}{\sqrt{3}} \frac{r}{L} \quad (1)$$

A tensão equivalente,  $\sigma$ , dada em MPa, é então calculada pela equação (2), onde  $T$  é o torque medido no ensaio (N.m).

$$\sigma = \frac{3,3\sqrt{3}}{2\pi r^3} \frac{T}{1 \times 10^6} \quad (2)$$

Assim, foram geradas curvas tensão-deformação para todos os ensaios realizados. Foi, então, calculada a tensão média em cada passo, e esta representada em gráficos em função do inverso da temperatura do passo. Estes gráficos permitem a determinação da  $T_{nr}$ .

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Análise Termodinâmica

Aplicando-se os produtos de solubilidade para as composições químicas mostradas na Tabela 1, obtêm-se as temperaturas de dissolução dos diferentes precipitados de Nb, V e Ti mostradas na tabela 2. Os valores se referem à média e ao desvio padrão dos resultados de cálculos com a aplicação do conjunto de equações apresentada para cada precipitado.

**Tabela 2.** Ordem de dissolução dos precipitados baseada nos valores médios calculados pelas equações de produto de solubilidade

Ref. Ppt.	T <sub>média</sub> , °C					
	Aço 1		Aço 2		Aço 3	
	4	5	4	5	4	5
VC	-	(853±68)	-	(852±68)	-	(859±68)
VN	-	(879±11)	-	(909±12)	-	(922±13)
NbN	(1.074±73)	(1.034±26)	(1.097±74)	(1.060±31)	(1.106±74)	(1.069±32)
TiC	-	(1.159±174)		(1.146±168)	-	(1.148±169)
NbC	(1.215±61)	(1.179±62)	(1.198±59)	(1.164±61)	(1.205±59)	(1.170±61)
Nb(CN)	(1.238±71)	-	(1.229±64)	-	(1.237±66)	-
TiN	-	(1.587±58)	-	(1.630±42)	-	(1.639±39)

Legenda:

- Ref.: referência;
- Ppt.: precipitado;
- (4): segundo Palmiere, Garcia e Deardo;<sup>4</sup>
- (5): segundo Gladman;<sup>5</sup>
- -: valor não calculado devido ausência de equações disponíveis para esse tipo de precipitado na referência.

Na Tabela 3 é mostrado, esquematicamente, quais os precipitados estariam dissolvidos em cada temperatura de encharque, para o Aço 2 tomado como exemplo, considerando-se o produto de solubilidade apenas. Nota-se que os precipitados de V são aqueles que se dissolvem em temperaturas mais baixas, os de Nb em temperaturas intermediárias, e os de Ti praticamente não são dissolvidos em temperaturas usuais de reaquecimento de placas.

Os resultados da Tabela 3 mostram que os precipitados de V (VC e VN) e Nb (NbN) não são determinantes na condição de reaquecimento, uma vez que a temperaturas da ordem de 1.100°C já estariam dissolvidos. A condição de reaquecimento é determinada pela dissolução dos precipitados de Ti (TiC e TiN) e dos precipitados de Nb (NbC, Nb(CN)) e também pela equação de solubilidade que se está considerando. Como, de maneira geral, os precipitados de Ti se dissolvem a temperaturas bem superiores aos dos dois outros microligantes, e considerando-se os precipitados ricos de Nb presentes nas tabelas supracitadas, a melhor condição de solubilização seria obtida a 1250°C para as temperaturas e equações testadas.

**Tabela 3.** Estimativa de dissolução dos precipitados formados na placa após reaquecimento a diferentes temperaturas para o Aço 2

Ref.	T <sub>en</sub> , °C							
	1.100		1.150		1.200		1.250	
	5	4	5	4	5	4	5	4

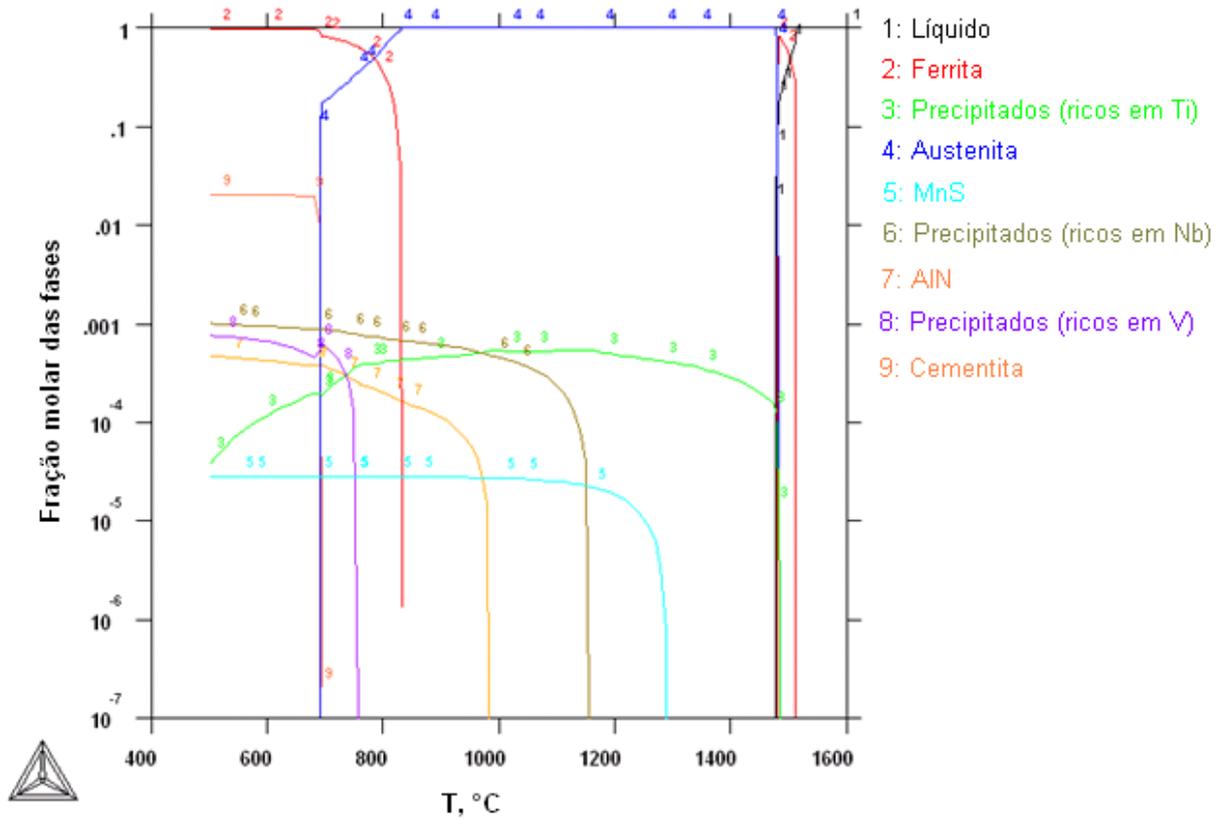
Ppt.								
VC	✓	-	✓	-	✓	-	✓	-
VN	✓	-	✓	-	✓	-	✓	-
NbN	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
TiC	▪	-	✓	-	✓	-	✓	-
NbC	▪	▪	▪	▪	✓	✓	✓	✓
Nb(CN)	-	▪	-	▪	-	▪	-	✓
TiN	▪	-	▪	-	▪	-	▪	-

Legenda:

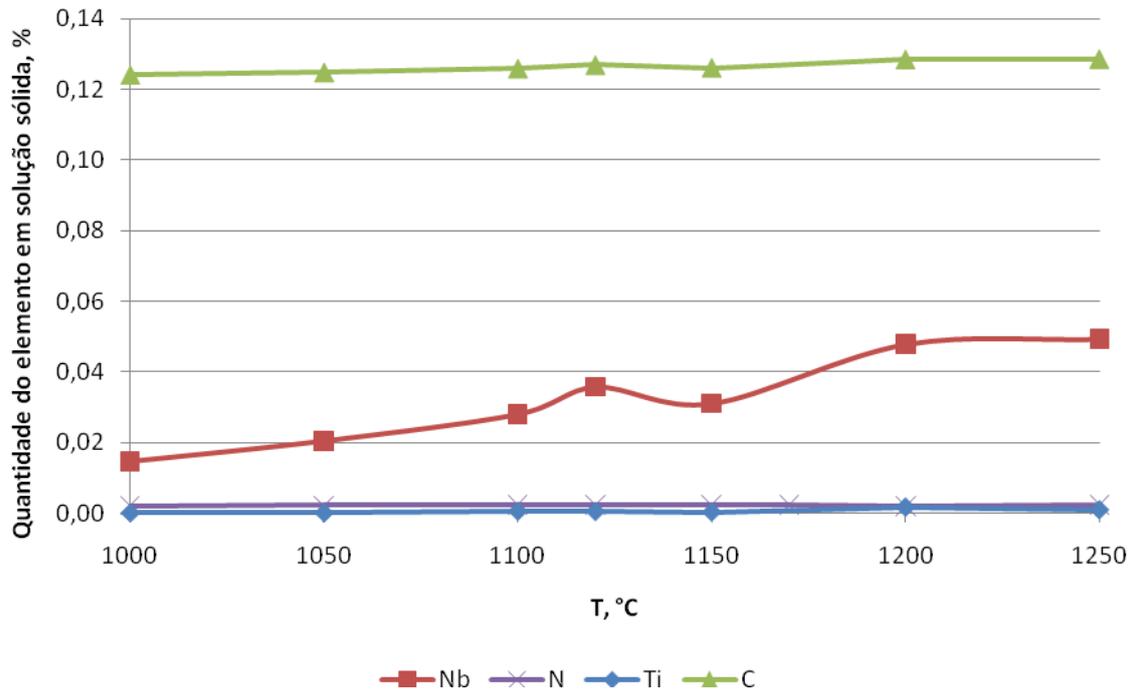
- (4): segundo Palmiere, Garcia e Deardo;<sup>4</sup>
- (5): segundo Gladman;<sup>5</sup>
- -: valor não calculado devido ausência de equações disponíveis para esse tipo de precipitado na referência;
- ✓: haverá dissolução do precipitado segundo o autor referenciado;
- ▪: Não haverá dissolução do precipitado.

A análise da dissolução de precipitados utilizando o *software* Thermo-Calc mostra resultados interessantes conforme mostrado na Figura 4 e utilizando como exemplo o Aço 2. Ao contrário do produto de solubilidade, que prevê precipitados clássicos, de estequiometria fixa em toda faixa de temperatura, o Thermo-Calc prevê precipitados complexos com estequiometria variável ao longo da faixa de temperatura. Além disso, a solubilização é um processo que se inicia em temperaturas bem abaixo daquelas previstas pelo produto de solubilidade.

Conhecendo-se a fração molar dos precipitados e a fração molar dos elementos que os compõem a diferentes temperaturas, ambos fornecidos pelo Thermo-Calc, calculou-se a quantidade de Ti, Nb, C e N que estaria presente na forma de precipitados complexos e a quantidade que restaria em solução sólida após reaquecimento. Na Figura 5 é mostrada, como exemplo para o Aço 2, a evolução dos elementos em solução sólida em função da temperatura. Observa-se que a dissolução avança como o aumento da temperatura. No Aço 2, o teor de Nb foi 0,058%. Após encharque a 1.200°C, ficarão 0,048% desse elemento em solução sólida significando que o restante, 0,010%, estará na forma de precipitado. Esse mesmo raciocínio pode ser estendido para os outros elementos e para as outras temperaturas. A quantidade de Ti dissolvida não chega a 50% de seu teor inicial. Apenas pequena parte do C inicial encontra-se na forma de precipitado, e o teor de N é menor que dos demais elementos. Assim, o Nb exerce o papel dominante no processo de solubilização.



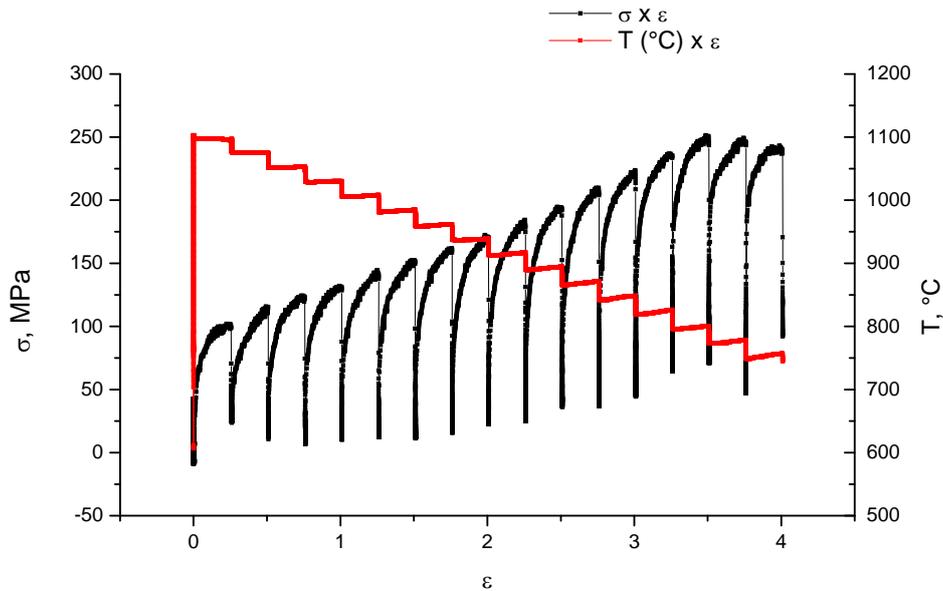
**Figura 4.** Gráficos obtidos com o software Thermo-Calc para o Aço 2.



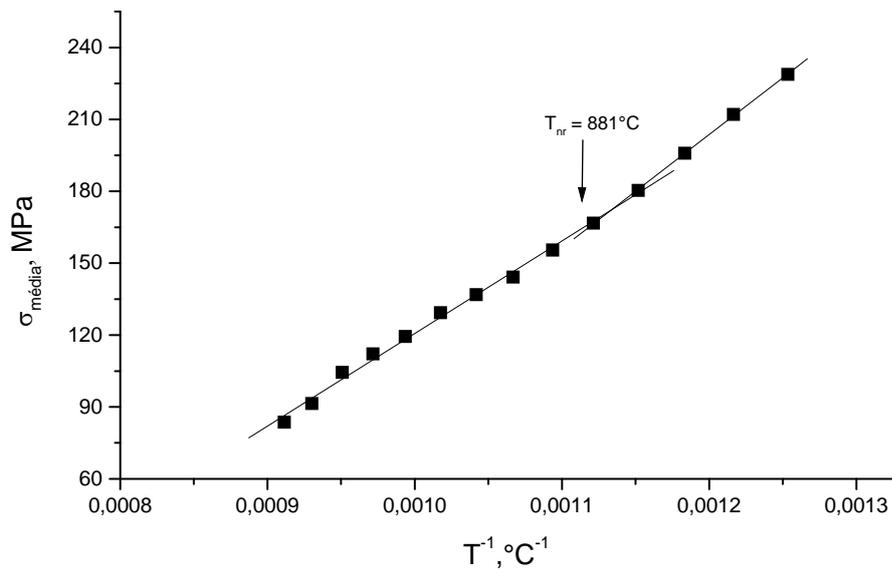
**Figura 5.** Evolução da quantidade dos elementos presentes em solução sólida com a temperatura de encharque para o Aço 2, prevista pelo Thermo-Calc.

### 3.2 Análise da $T_{nr}$

Nas Figuras 6 e 7 são mostrados os gráficos de tensão-deformação e tensão média em função do inverso da temperatura para ensaios com o Aço 2, nas temperaturas de 1.100°C e 1.250°C. Os últimos dois passes de deformação, onde houve queda da tensão de escoamento, não foram considerados, pois se referem à região de transformação de fase.

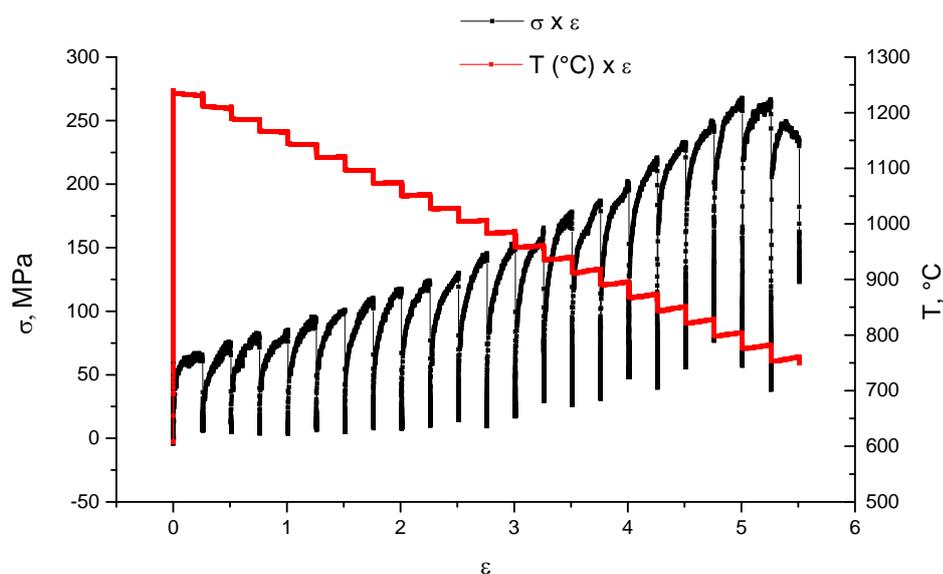


(a)

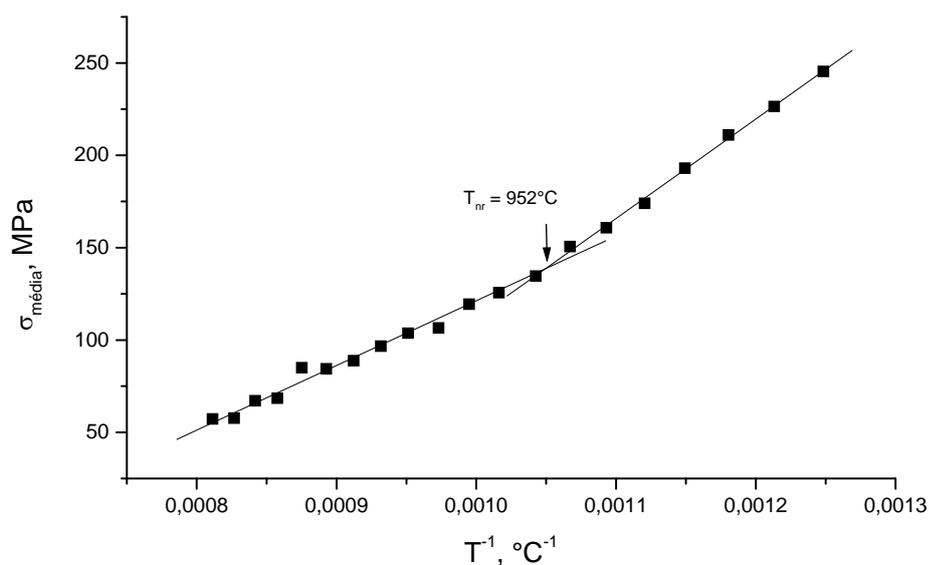


(b)

**Figura 6.** Exemplo de resultados dos ensaios de  $T_{nr}$  para o Aço 2, temperatura de encharque igual a 1.100°C. Em (a) curva tensão-deformação; em (b) curva tensão média em função do inverso da temperatura.



(a)



(b)

**Figura 7.** Exemplo de resultados dos ensaios de  $T_{nr}$  para o Aço 2, temperatura de encharque igual a  $1.250^{\circ}\text{C}$ . Em (a) curva tensão-deformação; em (b) curva tensão média em função da do inverso da temperatura.

Na temperatura de  $1.100^{\circ}\text{C}$  é quase imperceptível a mudança de inclinação da curva de tensão média com a temperatura, ficando não muito fácil a determinação da  $T_{nr}$ . Isto é consistente com a análise termodinâmica (Tabela 3 e Figura 5), em que a  $1.100^{\circ}\text{C}$  quase não houve dissolução do Nb. Portanto, não haveria precipitação induzida por deformação, nem mesmo quantidade suficiente de Nb em solução sólida, para retardar a recristalização.

Por outro lado, a  $1.250^{\circ}\text{C}$  quase todo o Nb estará em solução, e isto refletiu, claramente, na forma da curva de tensão média em função da temperatura (Figura 7

(b). Observa-se nitidamente a mudança da inclinação da curva, gerando duas retas, o que possibilitou a fácil definição da  $T_{nr}$ .

O efeito da temperatura, entre 1.100°C e 1.250°C, na  $T_{nr}$  para as três amostras é apresentado na Tabela 4, para tempo de encharque de 5 min. Nota-se que o aumento da temperatura de encharque acarreta significativo aumento da  $T_{nr}$ . Isto pode ser explicado pela maior dissolução dos precipitados, conforme mostrado pela análise termodinâmica. O aumento da dissolução gera maior força motriz para a precipitação durante a deformação, induzindo o retardo da recristalização em temperaturas mais elevadas.

**Tabela 4.** Valores de  $T_{nr}$  determinados nos ensaios de torção para as amostras com tempo de encharque de 5 min

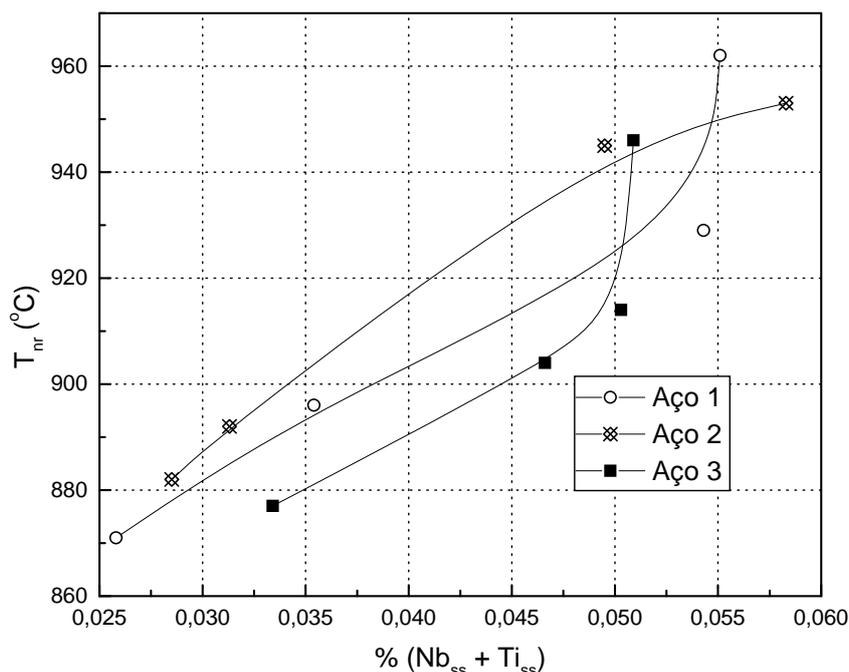
Amostra	$T_{en}, ^\circ C$	$T_{nr}, ^\circ C$		
		Aço 1	Aço 2	Aço 3
	1.100	871	882	877
	1.150	896	892	904
	1.200	929	945	914
	1.250	962	953	946

O efeito do tempo de encharque na  $T_{nr}$  é mostrado na tabela 5, para as condições estudadas. Não se consegue perceber a mesma tendência observada na tabela 4, onde houve aumento da  $T_{nr}$  com a temperatura. Mesmo que os resultados obtidos apresentassem essa tendência, poderia-se afirmar que o efeito do tempo é, proporcionalmente, muito menos significativo que o da temperatura.

**Tabela 5.** Efeito do tempo de encharque nos valores de  $T_{nr}$  para as condições estudadas.

Tempo	$T_{nr}, ^\circ C$					
	1.100°C			1.200°C		
	5 min	10 min	15 min	5 min	10 min	15 min
Aço 1	871	869	905	929	928	963
Aço 2	882	892	884	945	918	937
Aço 3	877	905	896	914	929	932

A Figura 8 sumariza o efeito combinado dos elementos Nb e Ti em solução sólida na  $T_{nr}$ . A quantidade destes elementos foi determinada com o auxílio do Thermo-Calc, partindo-se das fases e de suas quantidades presentes em cada temperatura. Por meio de cálculos estequiométricos, foram determinadas as quantidades remanescentes dos elementos Nb, Ti, C e N presentes em solução sólida nas temperaturas utilizadas nos ensaios de torção,<sup>(8)</sup> de forma similar à realizada na Figura 5. Não se observou um padrão único de variação da  $T_{nr}$  com os elementos em solução sólida para os três aços, mas é evidente que ela aumenta à medida que a quantidade em solução sólida aumenta.



\*SS: solução sólida.

Figura 8. Evolução de  $T_{nr}$  com os teores de Nb e Ti em solução sólida.

#### 4 CONCLUSÕES

Existem muitas equações de produto de solubilidade para prever a temperatura de dissolução de precipitados de elementos de Nb, V e Ti durante o encharque de aços microligados. Pelas análises realizadas, compreende-se que tais equações fornecem valores aproximados da temperatura em que praticamente se completa a dissolução do precipitado. Verifica-se ainda considerável variabilidade entre os valores fornecidos por estas equações, para um mesmo precipitado.

A análise termodinâmica usando-se o Thermo-Calc mostrou que a dissolução se inicia em temperatura bem abaixo daquela prevista pelo produto de solubilidade, e avança com o aumento da temperatura. O V se dissolve em temperaturas relativamente baixas, da ordem de 800°C. Os precipitados ricos em Nb se dissolvem em temperaturas intermediárias, entre 1.050°C e 1.250°C, e exercem papel determinante na solubilização. Os precipitados ricos em Ti praticamente não se dissolvem em temperaturas usuais de processo, sendo atingindo a dissolução somente em temperaturas de cerca de 1.400°C.

Os resultados obtidos permitem concluir que a  $T_{nr}$  está associada à solubilização dos elementos de microliga. Na temperatura de 1.100°C, quase não foi perceptível a mudança de inclinação da curva de tensão média em função da temperatura, de forma consistente com a ausência de dissolução dos microligantes prevista pela termodinâmica. À medida que a temperatura de encharque foi mais elevada, percebeu-se claramente a mudança de inclinação, permitindo a definição experimental da  $T_{nr}$ .

Além disso, foi mostrado que a temperatura de encharque, entre 1.100°C e 1.250°C, exerce efeito significativo na  $T_{nr}$ , aumentando este valor. Por outro lado, o tempo de encharque parece ter apenas ligeira influência ao aumentar a  $T_{nr}$ , embora alguns resultados tenham contrariado esta tendência.

Estes resultados são importantes para o cálculo da  $T_{nr}$  pela aplicação de equações algébricas, pois esta depende, além da composição química do aço, da temperatura e do tempo de encharque e, ainda das condições de deformação. Além disso, quando se considera as equações da literatura para o cálculo da  $T_{nr}$  deve-se levar em conta o teor dos elementos de microliga em solução sólida, e não os valores de composição nominal.

## REFERÊNCIAS

- 1 PADILHA, A., SICILIANO, F. JR. Recristalização durante a deformação. In: Encruamento, Recristalização, Crescimento de Grão e Textura, ABM Livros, 2005. p. 132-167.
- 2 BARBOSA, R. A. N. M., BORATTO, F. J. M., SANTOS, D. B. Fundamentos da laminação controlada. Belo Horizonte, 1989.
- 3 BAI, D. Q., YUE, S., SUN, W. P., JONAS, J. J. Effect of deformation parameters on the no-recrystallization temperature in Nb-bearing steels. Metallurgical and Materials Transactions A, Pittsburgh, v.24A, p. 2151-2159, 1993.
- 4 PALMIERE, E. J., GARCIA, C. I., DeARDO, A. J. Compositional and microstructural changes wich attend reheating and grain coarsening in steels containing niobium. Metallurgical and Materials Transactions A, Pittsburgh, v.25A, n.2, p. 277-285, February, 1994.
- 5 GLADMAN, T. The Physical metallurgy of microalloyed steels. London: The Institute of Materials, 1997. 363 p.
- 6 BORATTO, F; et al. Efeito da composição química nas temperaturas críticas para laminação controlada de aços microligados. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 43, 1988, Belo Horizonte. 43º Congresso Anual – 88. São Paulo: Édile Serviços Gráficos e Editora Ltda, 1988, p. 183-196.
- 7 SICILIANO, F. JR. Mathematical modeling of the hot strip rolling of Nb microalloyed steels. 1999. 187p. Tese (Doutorado) – Department of Mining and Metallurgical Engineering. McGill University, Montreal.
- 8 SCHIAVO, C. P. Estudo da solubilização do Nb em aços microligados durante o reaquecimento de placas. 2010. 148 p. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Metalúrgica. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.