

ESTUDO TERMODINÂMICO DA INFLUÊNCIA DE MN, NB, S E TI NA PRECIPITAÇÃO EM AÇOS HSLA*

Joelma Krugel Brites¹
João Batista Ribeiro Martins²
Mariane Gonçalves de Miranda³
Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando⁴
Estéfano Aparecido Vieira⁵

Resumo

Com a perspectiva do uso de aços API em ambientes *sour service*, o controle de inclusões e precipitados é essencial para bom desempenho. A precipitação de carbonetos e nitretos de Nb e Ti, assim como a formação do MnS foram analisados criticamente em aços de alta resistência e baixa liga – HSLA- com Mn entre 0,3 e 1,6%, Nb 0,02-0,1%, S 0,001-0,005% e Ti 0-0,02% em peso. Os valores da temperatura de precipitação do MnS, Nb(C,N) e Ti(C,N) foram obtidos por meio do software ThermoCalc™. A partir desses resultados, possíveis tendências da precipitação foram discutidas e relacionadas com a temperatura de não-recristalização, traçando um comparativo entre temperaturas de processo e precipitação. Três aços produzidos com a composição estudada atenderam os requisitos mecânicos de tração da norma API 5L X65M.

Palavras-chave: ThermoCalc™; Precipitação; Aços HSLA.

THERMODYNAMICS STUDY OF THE INFLUENCE FROM MN, NB, S AND TI ON HSLA PRECIPITATION

Abstract

Precipitation of Nb and Ti carbonites and nitrides, as well as MnS precipitation, were analysed in high strength low alloy steels – HSLA – with Mn between 0,3-1,6%, Nb 0,02-0,1%, S 0,001-0,005% and Ti 0-0,02%wt. ThermoCalc™ software were used to obtain precipitation temperature from MnS, Nb(C,N) and Ti(C,N). From this data, possible precipitation behaviours were considered and related with non-recrystallization temperature (T_{nr}), and therefore tracking a comparison between process temperature and precipitation. Three steels produced with the studied composition filled the requirements of the API 5L X65M standard

Keywords: ThermoCalc™; Precipitation; HSLA steels.

¹ Mestranda em Eng. Metalúrgica de Materiais, PROPEMM, IFES, Vitória, ES, Brasil.

² Doutorando em Eng. Metalúrgica – UFF-VR, Pesquisador ArcelorMittal-Global R&D / Professor IFES, Vitória, ES, Brasil

³ Mestranda em Engenharia Mecânica, PPGEM, UFES, Vitória, ES, Brasil.

⁴ Doutor em Física, Professor PPGEM, UFES, Vitória, ES, Brasil.

⁵ Doutor Eng. Materiais, PROPEMM, IFES, Vitória, ES, Brasil..

1 INTRODUÇÃO

Os aços de alta resistência e baixa liga (*high strength low alloy - HSLA*) são empregados na indústria petrolífera devido a sua resistência mecânica aliada à resistência a corrosão[1]. Com o uso desses aços em ambientes cada vez mais agressivos, o controle de inclusões e precipitados formados é essencial para o bom desempenho do produto em *sour service* [2]. Para tanto, adiciona-se elementos de liga como Mn, Nb e Ti que, embora exerçam diferentes mecanismos nos aços, coletivamente colaboram para o aumento da resistência mecânica dos HSLA.

Dentre os diversos mecanismos que esses elementos desenvolvem, são citados: controle do tamanho de grãos austeníticos no forno de reaquecimento de placas pelo Ti; por meio do Mn, o endurecimento por solução sólida; e por fim o Nb, que exerce endurecimento por precipitação, aumento da temperatura de não-recristalização – T_{nr} – e o refino do grão ferrítico [3,4]. Entretanto, a maximização do desempenho desses mecanismos é dependente da adequação das temperaturas de processo à precipitação. Com esse objetivo, o estudo da termodinâmica se faz necessário para prever o comportamento dos precipitados em função da temperatura.

Por meio do ThermoCalc™, simulou-se diversas combinações variando os teores de Mn, Nb, Ti e S. A partir desse levantamento, as temperaturas de formação foram comparadas entre si e com a temperatura de não-recristalização – T_{nr} , visando estimar os parâmetros ideais de laminação e composição química. Por fim, para comparar as simulações com dados experimentais, ensaios de tração e micrografias foram feitos a fim de estudar o efeito dos elementos de liga no aço.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para obter um parâmetro de comparação da influência dos elementos de liga nas temperaturas de precipitação do MnS, Nb(C,N) e Ti(C,N), simulações termodinâmicas foram realizadas no software ThermoCalc™, permutando Mn, Ca, Nb, S e Ti conforme dado na Tabela 1. A versão utilizada foi a 2017a, com banco de dados TCFE8. Já na Tabela 2 estão descritas as composições dos aços usados no ensaio de tração uniaxial.

Tabela 1 – Composições utilizadas no software ThermoCalc™

Elemento	Ti	Nb	Mn	S	C	Si	Ca
% peso	0.0-0.2	0.02-0.10	0.3-1.8	0.001-0.003	≤ 0,12	≤ 0,45	0-0,002

Tabela 2 – Composições químicas dos aços empregados

Aço	Elementos (% em peso)					
	C	Mn	N máximo	S máximo	Nb	Ti
A	0,05	0,40	0,0050	0,0030	0,100	0,020
B	0,05	1,70	0,0050	0,0030	0,100	0,020
C	0,05	1,70	0,0050	0,0030	0,065	0,020

Os ensaios de tração seguem a norma API 5L, conforme a ISO 6892. A base do corpo media 50,8 mm de largura, com espessura de chapa 14,00mm. O corpo de prova foi retirado a ¼ da largura da bobina na direção transversal de laminação. Foram medidas as propriedades de limite elástico (LE) a 0,5%. A análise por Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada na seção longitudinal, no

equipamento da marca Jeol de modelo JSM-7100F após polimento com alumina 1 μ m e ataque com nital 2%.

A equação de T_{nr} foi obtida por Boratto 1988 [5], como mostrado na Equação 1, em que as porcentagens dos elementos estão em fração em massa. Essa equação é válida para o intervalo de: 0.04% \leq C \leq 0.17%; 0.41% \leq Mn \leq 1.90; 0.15% \leq Si \leq 0.50%; 0.002% \leq Al \leq 0.650; Nb \leq 0.060%; V \leq 0.120%; Ti \leq 0.110%; Cr \leq 0.67%; Ni \leq 0.45.

$$T_{nr} = 887 + 464[\%C] + 6645[\%Nb] - 644\sqrt{[\%Nb]} + 732[\%V] - 230\sqrt{[\%V]} + 890[\%Ti] + 363[\%Al] - 357[\%Si] \quad (1)$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Temperatura de formação do MnS

Como esperado, o Mn e S são de grande influência na formação do MnS. Quanto maior o teor desses elementos, maior será a temperatura de formação dessa inclusão de acordo com as simulações obtidas no ThermoCalc™ (Figura 1). Mesmo com baixo teor de S e Mn haverá potencial termodinâmico para a formação do MnS. A presença do Ca e O foi desconsiderada nas simulações, sendo analisada apenas a formação de precipitados a partir do estado sólido da matriz. Caso o Ca fosse considerado, haveria um aumento na temperatura de precipitação da inclusão MnS, como mostra a Figura 2 (Ca = 20ppm).

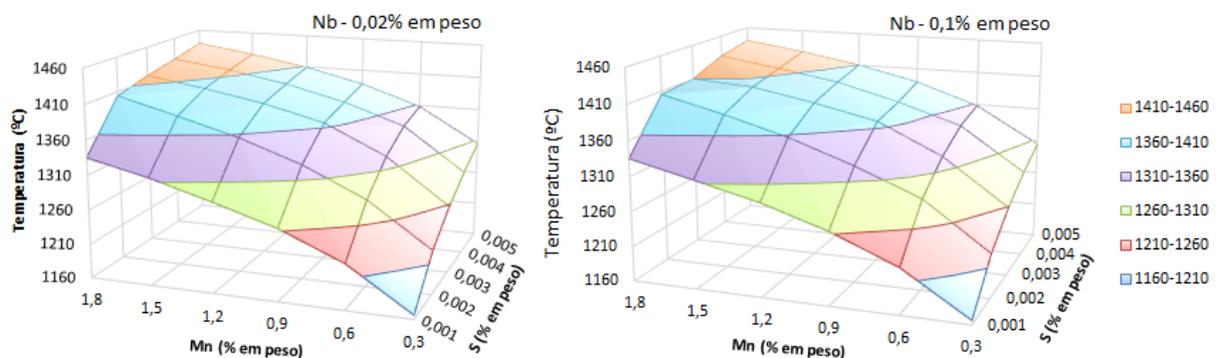


Figura 1 – Formação do MnS com a) Nb = 0,02% e b) Nb = 0,1%, ambos com Ti = 0,02% em peso.

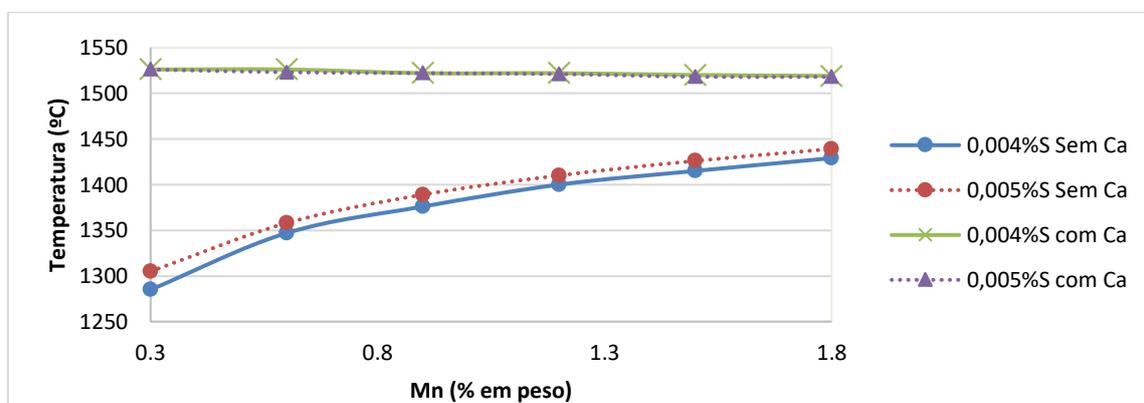


Figura 2 – Temperatura de formação do MnS ao considerar a presença de Ca

O software considera uma fase única MnS composta de (Ca,Mn)S, cuja temperatura de formação aumenta na presença de Ca, sendo irrelevante para os demais precipitados não-sulfurosos como Ti(C,N) e Nb(C,N). Caso o O também seja considerado, a temperatura de formação do (Ca,Mn)S reduziria devido à concomitante redução do Ca disponível. Desta forma, o (Ca, Mn)S possui a maior temperatura de formação, seguida do (Ca,Mn)S com O disponível na liga e MnS sem Ca e O.

A partir dessas informações, observou-se que a temperatura de formação para a maioria das composições está acima da utilizada em forno de reaquecimento de placas ($T > 1220^{\circ}\text{C}$). Desta forma, para teores de Mn acima de 0,9% em peso e 30 ppm de S, a ressolubilização do MnS será nula ou baixa após a solidificação, estando essa inclusão não globulizada. É importante ressaltar que ainda são necessárias maiores informações sobre a cinética de dissolução do MnS/(Ca,Mn)S, para comprovar se essa é ágil suficiente para dissolver o MnS na temperatura de reaquecimento de placas.

Pela Figura 3, para baixo teor de S (10 ppm), o Ti passa a ser influente apenas acima de 0,03%. Isso ocorre devido à formação do $\text{Ti}_4\text{S}_2\text{C}_2$, o qual também é responsável pelo declínio da curva, cujo valor de S é 50 ppm. Tendo em vista que a formação desse carbossulfeto decorre apenas para $\text{S} > 30$ ppm ou $\text{Ti} > 0,02\%$ em peso ele foi desconsiderado nesse estudo.

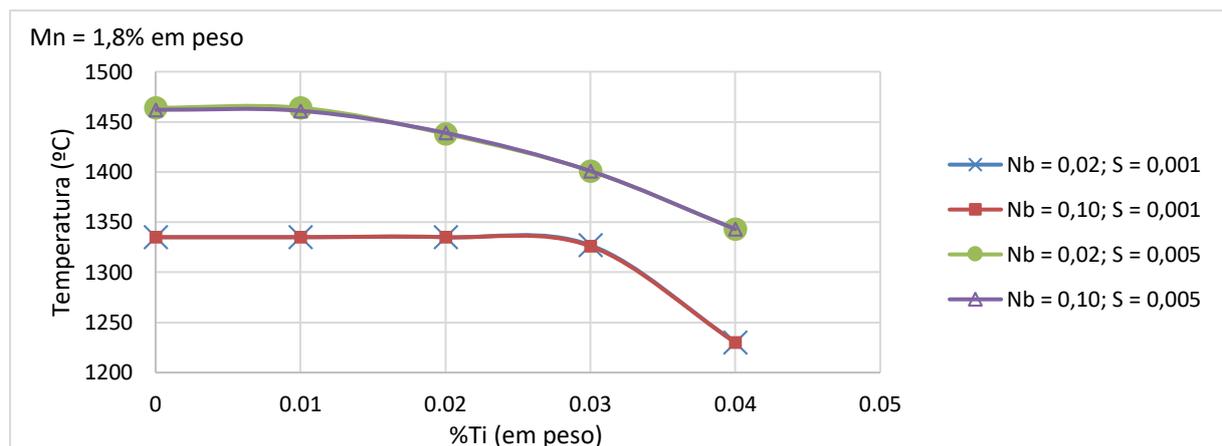


Figura 3 – Curva de precipitação para o Mn

3.2 Temperatura do Ti(C,N)

Os elementos de maior impacto na formação do TiN são o Mn e Ti. Para baixos teores de Ti ($< 0,02\%$), a fase Ti(C,N) apresenta menor estabilidade, precipitando em menores temperaturas (Figura 4). Embora o TiN seja estável a altas temperaturas ($T > 1250^{\circ}\text{C}$), observa-se que o Mn possui influência significativa sobre sua temperatura de formação, reduzindo-a em mais de 30°C , por exemplo, quando $\text{Ti} = 0,01\%$ (Figura 5).

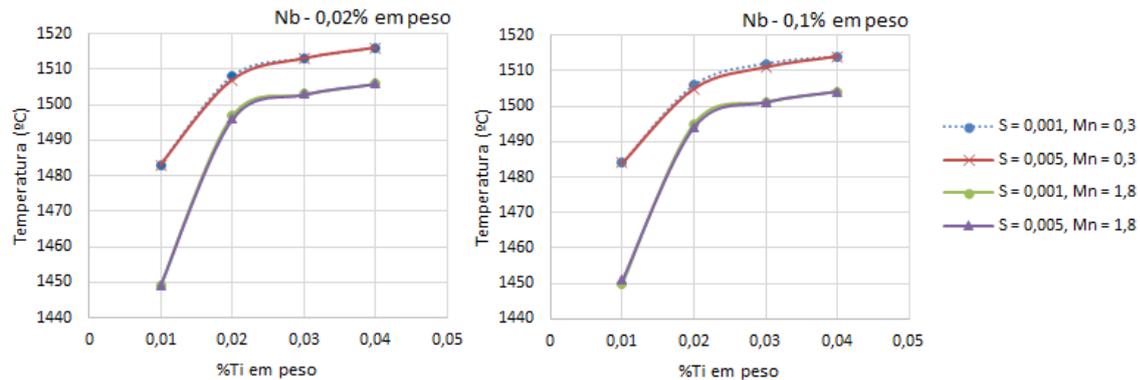


Figura 4 – Formação do Ti(C,N) com a) 0,02%Nb e b) 0,1%Nb

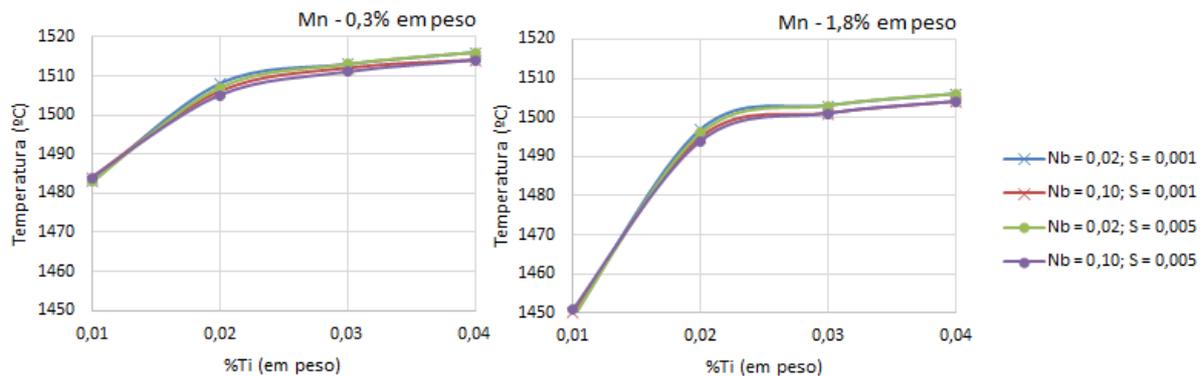


Figura 5 - Formação do Ti(C,N) com a) Mn=0,3% e b) Mn=1,8% em peso

Apesar de se encontrar Nb dissolvido no Ti(C,N), sua atividade não interfere de forma representativa na formação desse precipitado. É observado também que esse carbonitreto de Ti é estável acima da temperatura de reaquecimento de placas, portanto a ressolubilização é inviabilizada.

3.3 Temperatura de formação do Nb(C,N) e a T_{nr}

A Figura 6 mostra a capacidade de estabilização do Nb no seu carbonitreto, mantendo-se Ti constante. Ao variar o teor de Nb de 0,02% a 0,10%, é possível aumentar a temperatura de formação do Nb(C,N) em mais de 150°. Observa-se também que, tanto o Mn quanto o S são de baixa relevância na temperatura de formação desse precipitado.

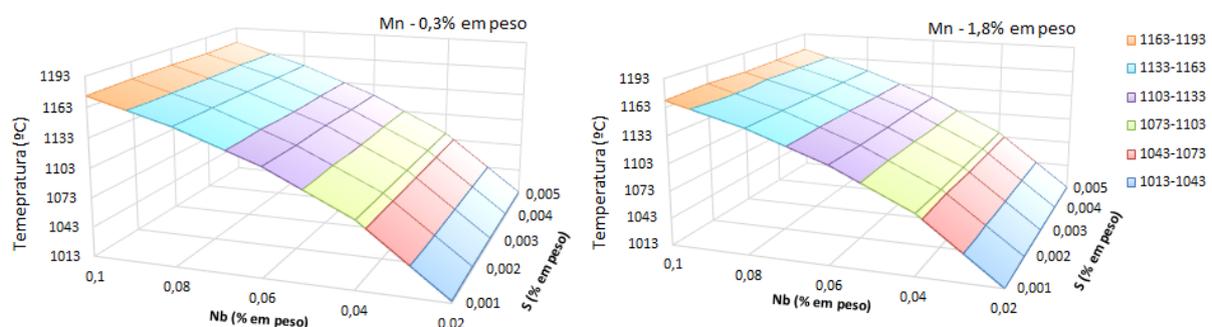


Figura 6 - Temperaturas de formação do Nb(C,N) a) Mn= 0,3% e b) Mn = 1,8% em peso

Outro elemento relevante na formação do Nb(C,N) é o Ti. Diversos autores relatam o precipitado como rico em Nb, por conter também Ti, C e N [1,6,7]. Isso é possível

pois o TiN e Nb(C,N) possuem estrutura cristalina idêntica CFC. Como pode ser visto na Figura 7, para teores constantes de Nb o Ti é capaz de reduzir a temperatura de formação do precipitado, alcançando um valor mínimo a Ti = 0,02%.

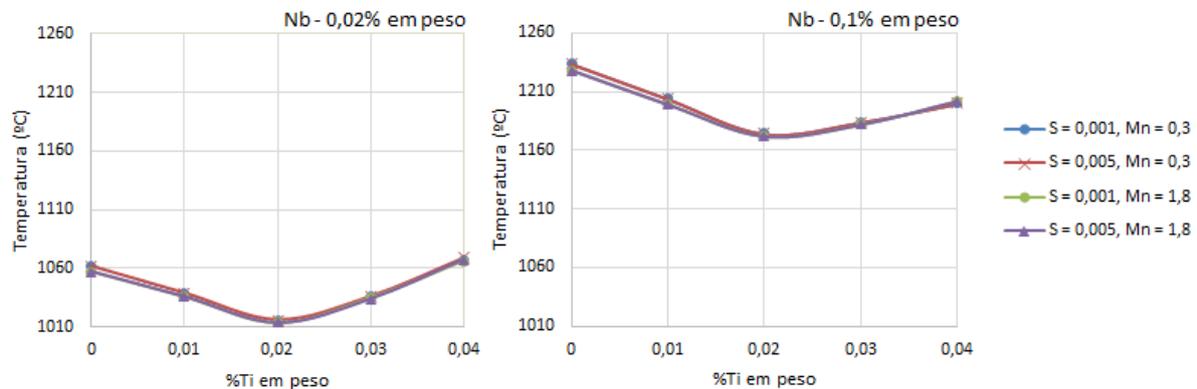


Figura 7 – Temperaturas de formação do Nb(C,N) a) Nb = 0,02% e b) Nb = 0,1% em peso

Tomando a composição Nb = 0,02%, Mn = 0,3%, N = 0,006% e S=0,001% em peso, obteve-se a variação da composição inicial do Nb(C,N) na Figura 8, com a temperatura de precipitação em pontilhado.

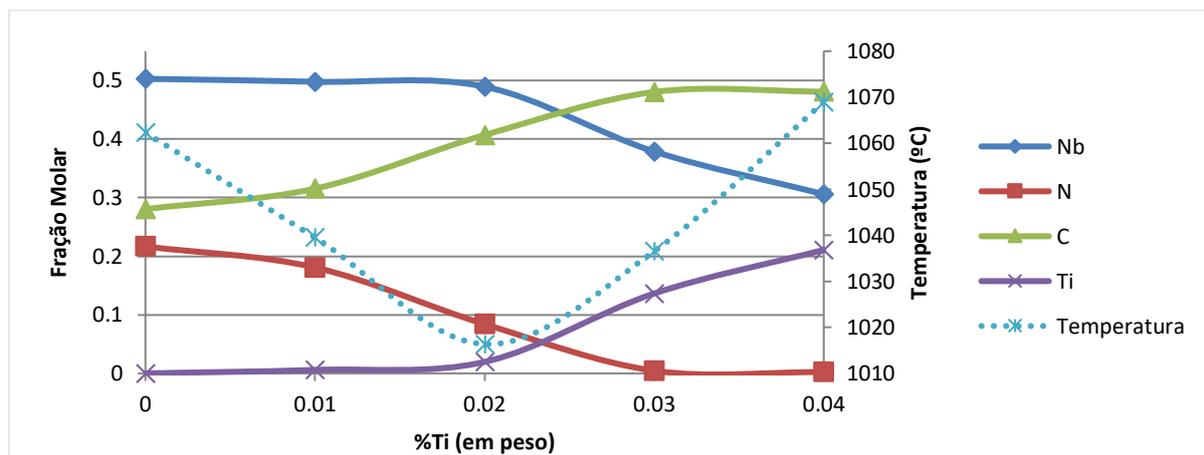


Figura 8 – Composição molar da fase Nb(C,N), com a temperatura de precipitação em pontilhado

Como visto na Figura 8, quanto maior a fração de N e Ti inicial, maior é temperatura de precipitação do complexo de Nb. Baseado nos resultados de Craven *et al*, 2000 [7], primeiramente é formado o Ti(C,N) e apenas o N restante estará disponível para formar o Nb(C,N). Ao aumentar o teor de Ti até aproximadamente 0,03% em peso, todo o N estaria preferencialmente ligado ao Ti na temperatura de formação do Nb(C,N). Prosseguindo com o aumento de Ti, esse estaria em excesso, tornando-se assim (Nb,Ti)C.

O aumento da temperatura de formação do Nb(C,N), quando esse é rico em N (Ti<0,02%), é devido à maior estabilidade dos nitretos comparados aos respectivos carbonetos de Nb/Ti. O Ti também estabiliza esse complexo de Nb(C,N). Desta forma, conclui-se que, para a redução da temperatura de formação, termodinamicamente é mais recomendado o teor de 0,02% de Ti para 0,006% em peso de N.

Dentre as diversas funções do Nb para laminados a quente, cita-se aumentar a temperatura de não-recristalização (T_{nr}) e endurecer por precipitação [4,8]. Para tais

condições, deseja-se o retardo da recristalização durante o acabamento e que, concomitantemente, a precipitação ocorra entre os passes. Desta forma, quanto menor a $T_{\text{precipitação Nb(C,N)}}$ e maior a T_{nr} , maior a garantia de que haverá precipitação máxima induzida por deformação. Por consequência, a melhor composição baseada no equilíbrio é de $Ti = 0,02\%$ para $N = 0,006\%$ conforme Figura 9. Como a equação da T_{nr} foi extrapolada para o uso nesse estudo, são necessários estudos adicionais para $Nb > 0,06\%$ a fim de se saber se, de fato, a T_{nr} possui tal comportamento em alto Nb. A temperatura de transformação austenita-ferrita no equilíbrio é superior à do resfriamento, portanto haveria tempo suficiente para a não-recristalização da austenita antes da transformação de fase.

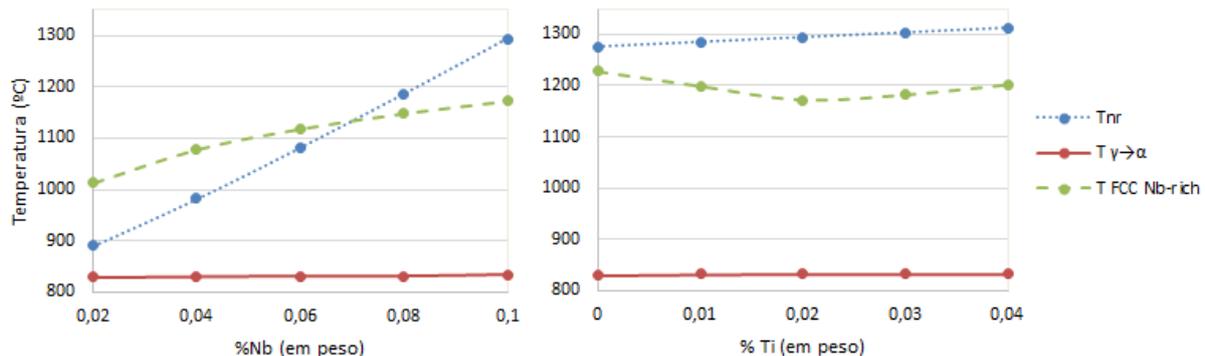


Figura 9 – Temperaturas de precipitação do Nb(C,N), T_{nr} e Ae_3 , variando a) Nb e b) Ti

3.4– Ensaio mecânicos e micrografia

Os resultados de ensaios mecânicos e do tamanho de grão são apresentados na Tabela 3, e a partir dela conclui-se que a norma API 5L é atendida. É importante frisar que essa norma assegura o produto já conformado, portanto os aços estudados não sofreram o Efeito Bauschinger embora ainda sirvam de parâmetro de comparação.

O Efeito Bauschinger é a diminuição do limite de resistência mecânica devido à aplicação de uma tensão em sentido oposto ao previamente conformado, como ao aplainar um corpo de prova retirado de um tubo, por exemplo [5]. A razão entre o limite de escoamento (LE) e o limite de resistência (LR) é menor que 0,90, o que está abaixo do que a norma estabelece como máximo de 0,93.

Tabela 3 – Resultados dos ensaios de tração uniaxial

Amostra	Direção	LE (MPa)	LR (MPa)	LE/LR	Alongamento Total (%)	Redução Área (%)
A	L	523±6	606±5	80	40±1	76±1
B	L	572±5	641±6	89	37±1	75±1
C	L	521±6	641±4	83	37±1	73±1
Norma	Mínimo	450	535			
	Máximo	600	760	0,93		

Com maior teor de Nb e Mn (amostra B) a resistência mecânica é aumentada. Desconsiderando a influência de outros elementos, a diferença no limite de escoamento entre A e B é proporcional ao teórico, o qual, para cada 1% em peso de

Mn pode ocorrer o aumento de 32 MPa na ferrita [4]. Já entre B e C a queda do LE pode ser devido à redução do Nb contido na liga.

Pela Figura 10 é visto que foi obtida estrutura ferrítica em todos os aços. Entretanto, na amostra A há um alto grau de acicularidade e de carboneto de Fe. Já a composição B apresenta ferrita poligonal e C poligonal e acicular, com uma pequena fração de perlita.

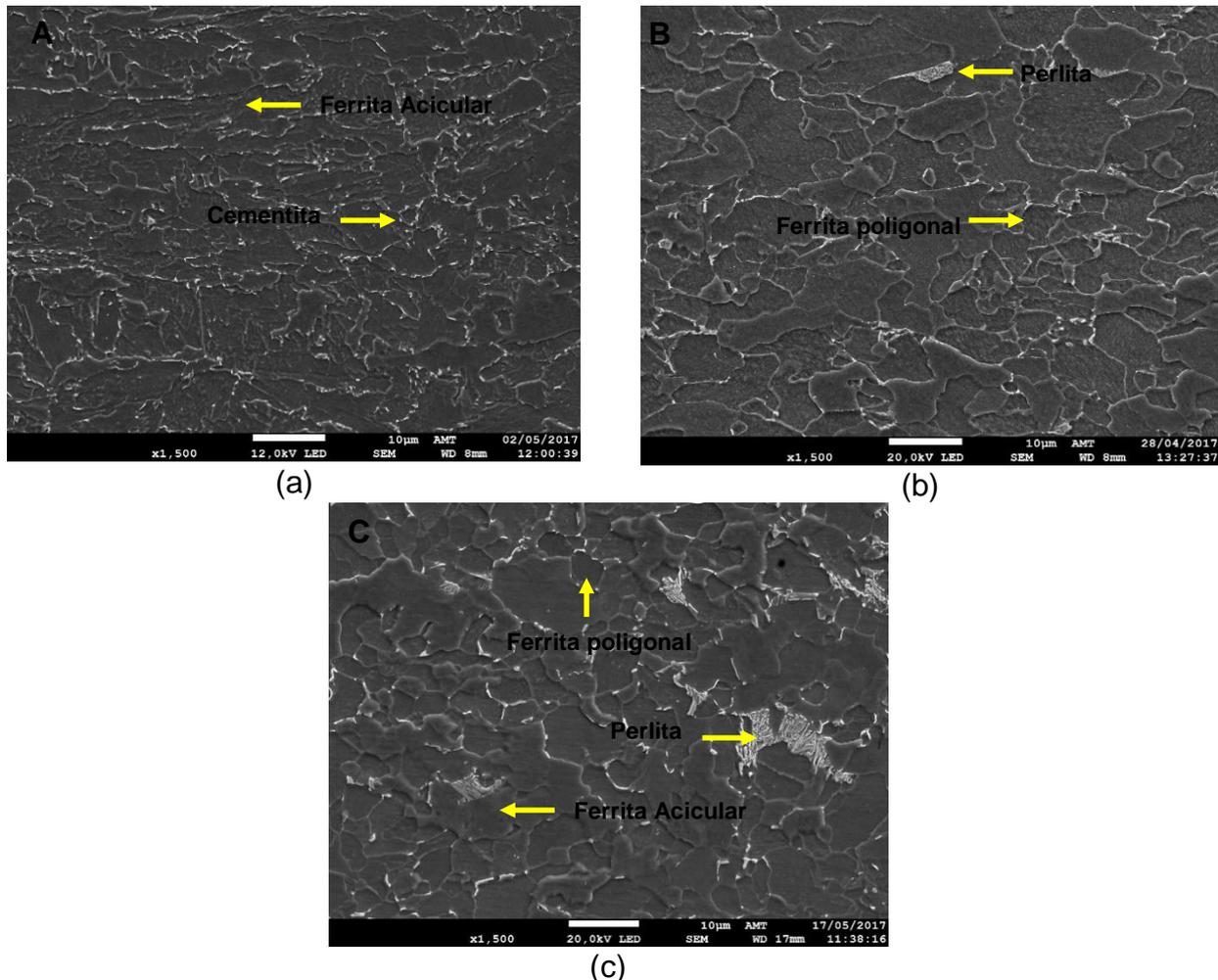


Figura 10 – Micrografias obtidas no MEV, com ataque Nital 2%, indicando: (a) aço A com 100% de ferrita acicular, (b) aço B, ferrita poligonal e (c) aço C, com ferrita poligonal e acicular, além de uma pequena fração volumétrica de perlita.

A partir da comparação entre precipitação termodinâmica, ensaios mecânicos e micrografia, a combinação de alto Mn e Nb igual a 0,1% (B) resultou em microestrutura mais homogênea e efeito cumulativo no aumento da resistência mecânica. São necessárias análises posteriores por microscopia de transmissão para correlacionar a presença e o tamanho de precipitados formados com as propriedades mecânicas.

4 CONCLUSÃO

Por meio desse estudo, pode concluir-se que, ao manter constante o N, C, Si, Cr e Ni:

- O MnS é proporcional com o teor de Mn e S da liga, com pouca influência do teor de Nb nessa inclusão. Mesmo que haja baixo teor de Mn e S, há condição termodinâmica para a formação do MnS, que poderá ser solubilizado no forno de reaquecimento de placa para $Mn > 0,9\%$ e $S > 0,003\%$ em peso. A presença de Ca aumenta a temperatura de formação dessa inclusão; Já o O, combinado com o cálcio, reduz a temperatura do (Mn,Ca)S devido à redução do Ca disponível para reação dessa inclusão;
- O Ti(C,N) é influenciado pela presença de Ti e Mn, principalmente quando há razão sub-estequiométrica de Ti. Porém as temperaturas de formação estão acima daquela de reaquecimento de placas ($T_{precipitação} > 1220^{\circ}C$). Portanto é esperado baixa re-solubilização nesse processo;
- Já o Nb(C,N) é dependente do Nb e Ti. Quanto maior a porcentagem de Nb na liga, maior a temperatura de formação. Ao variar o Ti, há uma queda na temperatura de formação quando o Ti alcança aproximadamente relação 1:1. Isso se deve à baixa fração de N e Ti remanescente para o estabilizar. Portanto, para que se precipite Nb(C,N) em menores temperaturas é recomendável manter a relação Ti:N aproximadamente estequiométrica;
- Para relacionar a temperatura de precipitação do Nb(C,N) e a T_{nr} , é possível a análise somente até $Nb = 0,065\%$, sendo esse o limite de validade de equação. Ainda assim é possível ver que, quanto maior o teor de Nb, maior é a T_{nr} e a temperatura de precipitação, então maior será a precipitação de Nb(C,N) induzida por deformação;
- As amostras atenderam a norma API 5L na condição de *as-rolled*, e com alto Nb e Mn, o aumento da resistência mecânica foi cumulativa pela adição desses elementos. Em todas as amostras há a estrutura ferrítica: A possui alto grau de acicularidade e de carboneto de Fe; B é poligonal; e C poligonal e acicular, com uma pequena fração de perlita. São necessárias análises posteriores no microscópio de transmissão para correlação entre tamanho de precipitado e as temperaturas de precipitação, não sendo possível por análise via MEV.

Agradecimentos

Os autores agradecem à ArcelorMittal Global R&D Brazil pelo uso do software ThermoCalc™ e caracterização do material, à FACTO, ao Ifes e à Ufes pela estrutura fornecida.

REFERÊNCIAS

- 1 Gladman T. The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels. London: The Institute of Materials; 1997. p 1-260.
- 2 Gray JM. Low Manganese Sour Service Linepipe Steel. In: Proceedings of the Microalloyed Steels for Sour Service International Seminar. São Paulo: [s.n.]. 2012.
- 3 Morrison WB. Overview of Microalloying in Steel. In: The Proceeding of The Vanitec Symposium. Guilin: [s.n.]. 2000. p.25-35
- 4 Nishioka K, Ichikawa K. Progress in thermomechanical control of steel plates and their commercialization. Science and Technology of Advanced Materials, 2012;13,. p 1-20.

- 5 Llewellyn DT, Hudd RC. Steels: Metallurgy and Applications. 3^a. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann; 2000. p 137-198.
- 6 Boratto F, Barbosa R, Yueand S, Jonas JJ. Effect of Chemical Composition on Critical Temperatures of Microalloyed Steels. THERMEC-88, Vol. 1, ed. by I. Tamura, ISIJ, Tokyo, 1988. 383
- 7 Craven, AJ. et al. Complex Heterogeneous Precipitation in Titanium - Niobium Microalloyed Al-Killed HSLA Steels - I. (Ti, Nb)(C, N) Particles. Acta Materialia. 2000,48. 3857-3868.
- 8 Hong SG, Kang KB, Park, CG. Strain-Induced Precipitation of NbC in Nb and Nb-Ti Microalloyed HSLA Steels. Scripta Materialia. 2002,46. p 163-168.
- 9 Nishioka K, Ichikawa K. Progress in thermomechanical control of steel plates and their commercialization. Science and Technology of Advanced Materials. 2012,13. p 1-20
- 10