

# PRECIPITAÇÃO EM AÇOS DE ULTRA-BAIXO CARBONO<sup>1</sup>

*Roberto Ribeiro de Avillez<sup>2</sup>*

*André Luiz Vasconcellos da Costa e Silva<sup>3</sup>*

## **Resumo**

Aços de ultra-baixo carbono e aços livres de intersticiais (IF) tem sido desenvolvidos para aumentar as propriedades de conformação mecânica após o recozimento contínuo. A concentração residual dos solutos intersticiais carbono e nitrogênio é reduzida pelo emprego de microadições de elementos fortes formadores de carbeto e nitreto, em particular, titânio e nióbio. A precipitação dos carbonitretos começa em temperaturas muito elevadas, quase que simultaneamente com o processo de solidificação. Ainda que o cálculo de equilíbrio mostre a possibilidade de obter concentrações extremamente reduzidas de solutos intersticiais pelo emprego de microadições de Ti, ou Nb, a precipitação é efetivamente um processo controlado pela difusão e, portanto, depende da taxa de resfriamento do aço durante o lingotamento contínuo, ou posteriormente, durante o reaquecimento e a laminação a quente. O estudo apresentado emprega um modelo simples com DICTRA® para explorar o crescimento do carbonitreto em dois aços IF microligados com titânio e nióbio em função da taxa de resfriamento e do tamanho do campo difusional. Mostra-se que o crescimento do carbonitreto pode ocorrer sob condições muito afastadas do equilíbrio para as taxas normalmente empregadas da solidificação até a completa transformação da austenita em ferrita. Discute-se, então, as implicações destes resultados sobre o processamento destes aços.

**Palavras-chaves:** Crescimento de carbonitretos; Aços IF; Nióbio; Titânio; Difusão.

## **PRECIPITATION IN ULTRA-LOW CARBON STEELS**

### **Abstract**

The IF-interstitial free steels have been developed to increase the formability properties after continuous annealing. The residual carbon and nitrogen solutes are gettered using strong carbide and nitride formers, such as Nb and Ti. The precipitation of the carbonitrides starts at very high temperature, almost together with the solidification process. Even though equilibrium calculation shows that very low concentration values of interstitial solutes are possible to be attained by microalloying with Ti, or Nb, the precipitation is a diffusion controlled process and, therefore, depends on the rate of cooling of the steel during continuous casting, or afterwards, during reheating and hot rolling. The present research employs a simple model with DICTRA® to explore the growth of carbonitride in two typical IF-steels microalloyed with titanium and niobium as a function of the cooling rate and the size of diffusional field. It is shown that the carbonitride growth can be far from equilibrium conditions for normal cooling rates that might be used from solidification until the complete austenite transformation to ferrite. The implications of the results of the present kinetic model to the processing of these in steels is discussed.

**Key words:** Carbonitride growth; IF steels; Niobium; Titanium; Diffusion.

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

<sup>2</sup> Engenheiro Metalúrgico, Ph. D., Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 22451-900 Rio de Janeiro, RJ.

<sup>3</sup> Engenheiro Metalúrgico, Ph. D., EEIMVR-Universidade Federal Fluminense, 27260-740 Volta Redonda, RJ

## 1 INTRODUÇÃO

Aços de ultra baixo carbono e aços livres de intersticiais (interstitial free-IF) tem tido uma aplicação crescente na indústria automobilística por sua facilidade de conformação e possibilidade de um pequeno aumento da resistência mecânica pela precipitação de carbonitreto durante a secagem da pintura das carrocerias dos veículos. Nestes aços, os teores dos solutos intersticiais são tão pequenos que se equivalem aos teores das impurezas, em particular enxofre e fósforo, favorecendo o aparecimento de novas fases dificilmente observáveis em aços comuns. A inclusão destas fases em um banco de dados termodinâmicos apropriado para aços IF foi realizada alguns anos atrás com uma discussão da importância destas novas fases sobre o processo de retirada de intersticiais.<sup>(1-4)</sup> No entanto, a abordagem foi fundamentalmente da termodinâmica de equilíbrio, condição distante da realidade de um processo de lingotamento contínuo, ou de um processo de reaquecimento para posterior laminação. Assim sendo, o presente estudo teórico analisa o efeito das taxas de resfriamento possíveis durante um processo de lingotamento contínuo, ou num processo de laminação, sobre a precipitação dos carbonitretos formados pela presença de titânio, ou nióbio, num aço de ultra-baixo carbono. Os resultados mostram que mesmo com taxas de resfriamento relativamente baixas, a precipitação não alcança a condição de equilíbrio, deixando uma quantidade apreciável de intersticiais em solução sólida na austenita.

## 2 A SIMULAÇÃO

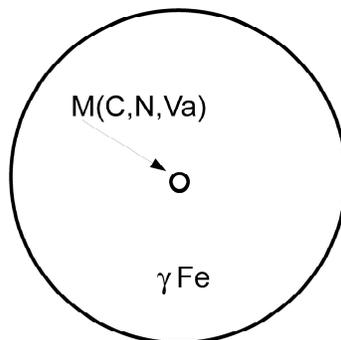
O programa empregado para o cálculo do equilíbrio termodinâmico foi o Thermo-Calc, versão R, e a difusão foi estudada com o Dictra, versão 2.4.<sup>(5)</sup> O banco de dados termodinâmico é um subconjunto do TCFE3 com adições das fases Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, FeTiP e FeNbP para as condições de equilíbrio.<sup>(2-4)</sup> Os dados difusionais para o ferro e os solutos presentes na austenita, fase cúbica de face centrada, foram obtidos da base de dados MOB2, que modela a difusividade em função da composição local.<sup>(5)</sup> Não foi possível descrever a difusividade dos elementos presentes nos carbonitretos, portanto, esta fase foi considerada sem difusão. Assim sendo, a composição calculada desta fase depende somente da temperatura e do equilíbrio na interface entre o carbonitreto e a austenita.

As simulações foram realizadas com a composição de dois aços IF, um microligado com Ti e outro com Nb e Ti<sup>(6)</sup> pois uma análise termodinâmica deste aço já tinha sido realizada.<sup>(2)</sup> A composição destes aços está apresentada na Tabela 1. O teor de fósforo significativamente maior presente de um dos aços somente causa a precipitação do FeTiP em temperaturas abaixo de 750°C e, portanto, fora da região de interesse do presente trabalho. O teor de enxofre ainda que baixo é suficiente para causar o aparecimento de um carbosulfeto na região austenítica, Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>,<sup>(2)</sup> no entanto, a cinética de precipitação deste composto não pode ser analisada devido a problemas de convergência do programa empregado. Um sulfeto contendo titânio, manganês e ferro também pode se precipitar na região austenítica mas também causou problemas de convergência na simulação difusional. Assim sendo, somente o carbonitreto de nióbio e titânio foi objeto desta pesquisa. Este carbonitreto possui uma estrutura tipo NaCl com os átomos de metal ocupando uma sub-rede e os átomos de carbono e nitrogênio ocupando uma outra sub-rede que também contem vacâncias, isto é, ausência de qualquer tipo de átomo.

**Tabela 1** – Composição química (% em massa) dos aços discutidos neste trabalho.

Aço	C	N	S	Ti	Nb	Mn	P
Rege 0.06Ti	0,0036	0,0035	0,008	0,06	-	0,16	0,014
Rege 0.03TiNbP	0,0038	0,0030	0,007	0,03	0,03	0,16	0,060

O modelo geométrico empregado para estudar a precipitação do carbonitreto está desenhado na Figura 1. Consiste de uma esfera de fase austenita com composição uniforme com a possibilidade de formar um carbonitreto, também esférico, no centro da esfera de austenita. O raio da esfera representa aproximadamente a região em que a difusão causada pela nucleação e o crescimento do carboneteo apresenta simetria esférica causada pela interação entre os núcleos em crescimento dentro da austenita. Desta maneira, este raio pode ser associado com o número de carbonitretos precipitados por unidade de volume da austenita e o estudo pode ser restrito a um único carbonitreto. Esta hipótese equivale a afirmar que todos os carbonitretos nuclearam no mesmo instante e crescem na mesma taxa e a superfície externa da esfera é impermeável, impedindo qualquer tipo de fluxo de átomos. Foram empregados raios de 1  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$  e 10  $\mu\text{m}$  para a esfera de austenita.



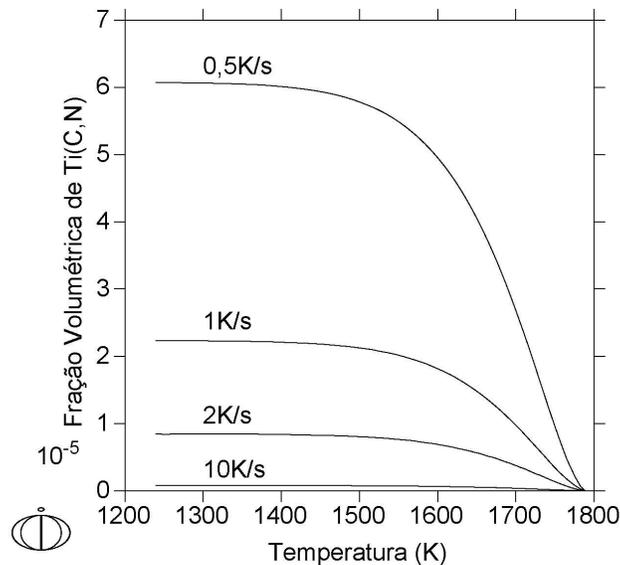
**Figura 1.** Esquema geométrico do modelo difusional: uma esfera de austenita com a formação de um carbonitreto esférico no centro da austenita.

O estudo foi dividido em duas partes: a precipitação do carbonitreto de titânio e a precipitação do carbonitreto de titânio e nióbio. A composição dos aços estudados por Rege et al impede a precipitação de carbonitretos na fase líquida. Eles somente possuem força motriz para se formar com nucleação direta da austenita, ou na interface austenita/líquido. Isto permitiu não considerar a fase líquida no estudo da precipitação e arbitrou-se uma temperatura abaixo da menor temperatura de solidus para início da simulação (1.589K). A menor temperatura de simulação foi escolhida um pouco acima da temperatura de formação da ferrita (1239K). A força motriz para a nucleação de ferrita foi mantida constante e igual a  $10^{-5}$ . Foram empregadas taxas constantes de resfriamento de 0,5 K/s, 1 K/s, 2 K/s e 10 K/s que cobrem a faixa típica de resfriamentos de um processo de lingotamento, ou laminação.

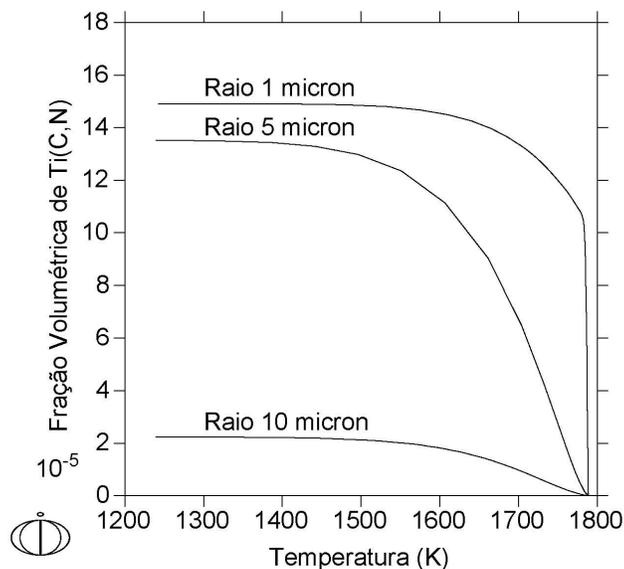
### 3 RESULTADOS

Um dos efeitos mais marcantes da taxa de resfriamento sobre a precipitação do carbonitreto é reduzir seu crescimento e, portanto, impedir que a precipitação alcance a condição de equilíbrio. Figura 2 mostra a fração volumétrica de carbonitreto de titânio precipitado no aço 0.06Ti para as diferentes taxas de

resfriamento. Fica claro que a redução da taxa de resfriamento favorece o crescimento do carbonitreto e, portanto, aumenta a fração precipitada do mesmo. O aumento do número de núcleos por unidade de volume da austenita pode ser avaliado pela correspondente redução do tamanho do grão austenítico, conforme apresentado na Figura 3. A fração volumétrica aumenta com a redução do tamanho de grão austenítico, resultado que pode ser explicado pelas menores distâncias para a difusão do titânio, elemento que apresenta a menor difusividade. Finalmente, convém frisar que o crescimento do carbonitreto praticamente já terminou quando a temperatura atinge 1.500 K (1.227°C) para qualquer taxa de resfriamento empregada neste estudo.

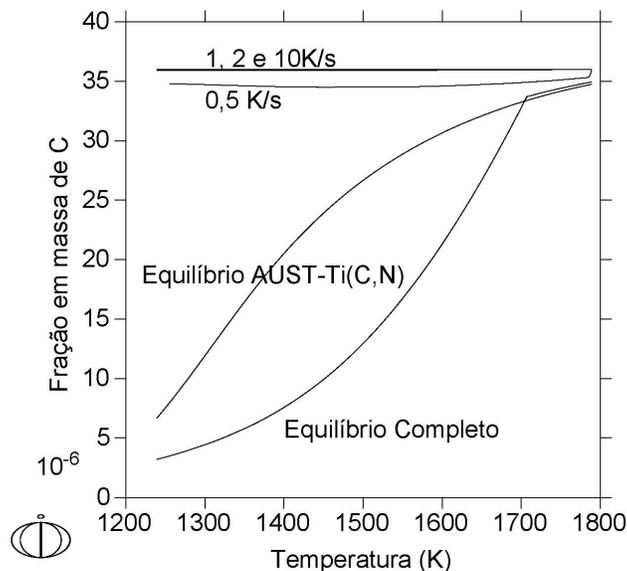


**Figura 2.** Fração Volumétrica do carbonitreto de titânio precipitado do aço 0.06Ti, no centro de uma austenita com 10 μm de raio, para diferentes taxas de resfriamento.

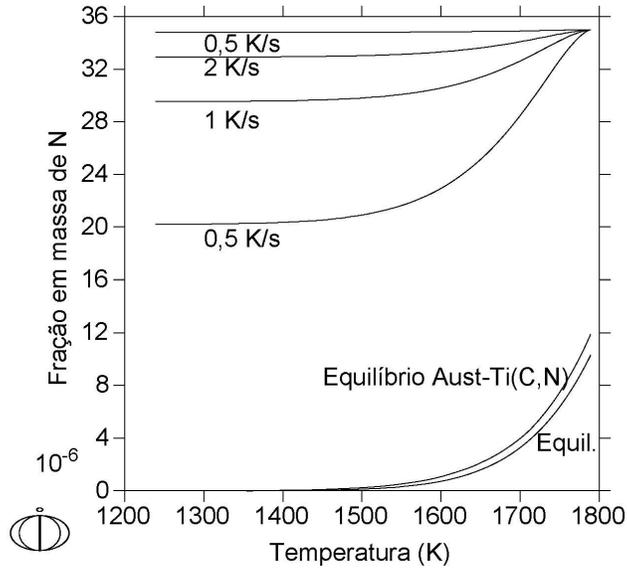


**Figura 3.** Fração volumétrica do carbonitreto de titânio precipitado do aço 0.06Ti a uma taxa de resfriamento de 1 K/s para diferentes raios da região austenítica.

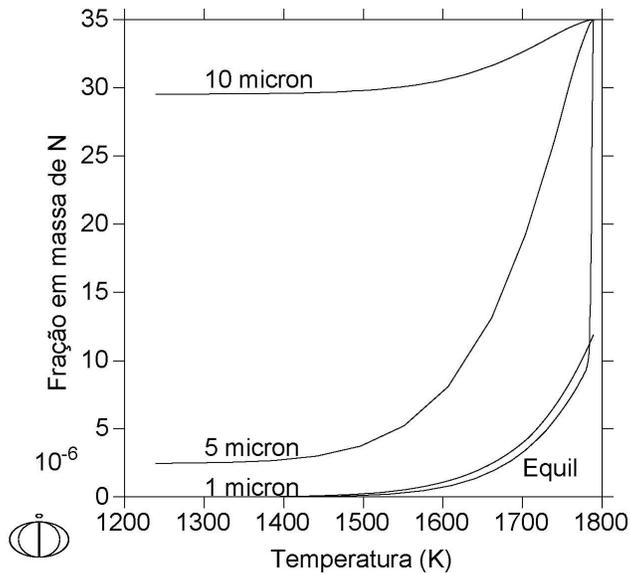
A quantidade residual de solutos intersticiais em solução é particularmente importante para alguns aços IF que podem sofrer um tratamento térmico de precipitação em baixas temperaturas. A Figura 4 apresenta a concentração média de carbono em solução sólida na austenita em função da temperatura e da taxa de resfriamento. Para permitir uma avaliação da quantidade de carbono disponível para uma precipitação posterior, a figura inclui duas curvas que descrevem a solubilidade máxima do carbono em equilíbrio estável, incluindo as fases carbonitreto de titânio, sulfeto de titânio, manganês e ferro e carbosulfeto de titânio,<sup>(2)</sup> e em equilíbrio metaestável, incluindo somente o equilíbrio com o carbonitreto de titânio. Observa-se que mesmo com a menor taxa de resfriamento, a quantidade de carbono não sofre uma redução significativa devido a precipitação do carbonitreto. Na prática, isto implica a existência de uma quantidade ainda apreciável de carbono intersticial durante tratamentos térmicos posteriores deste tipo de aço e, portanto, favorece tratamentos térmicos para endurecimento por precipitação. A Figura 5 apresenta a concentração média de nitrogênio em solução sólida na austenita em função da temperatura para diferentes taxas de resfriamento. Observa-se que o nitrogênio sofre uma influência muito mais acentuada em função do titânio ser um forte formador de nitretos. No entanto, ainda existe muito nitrogênio em solução sólida após a precipitação do carbonitreto de titânio. A concentração de nitrogênio na austenita sofre uma redução apreciável quando o campo difusional é reduzido (redução do raio da austenita) e o valor se aproxima do equilíbrio para um raio de 1  $\mu\text{m}$  (Figura 6). Este comportamento também se repete para o carbono, mas a concentração de carbono na austenita ainda permanece longe do equilíbrio para o menor raio empregado para a austenita (Figura 7).



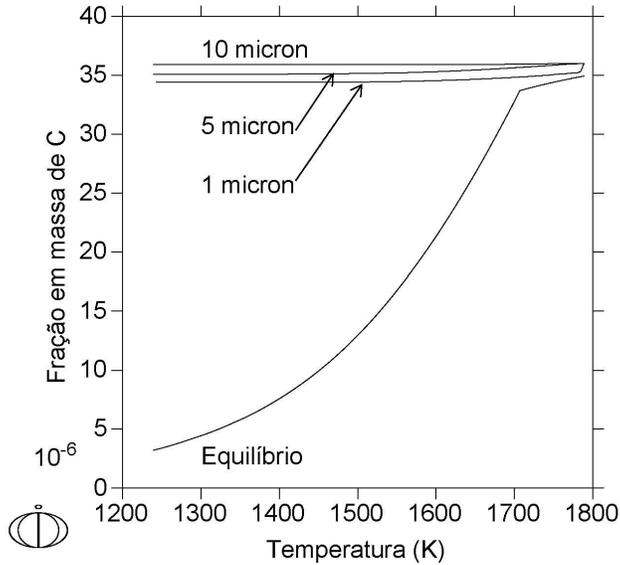
**Figura 4.** Fração em massa de carbono residual presente na austenita no aço 0.06Ti em função da temperatura de resfriamento para três taxas distintas de resfriamento. Para fins de comparação foi incluída a solubilidade do carbono em equilíbrio estável e metaestável (AUS-Ti(C,N)).



**Figura 5.** Fração em massa de nitrogênio residual presente na austenita com raio de 10  $\mu\text{m}$  no aço 0.06Ti em função da temperatura de resfriamento para três taxas distintas de resfriamento. Para fins de comparação foi incluída a solubilidade do nitrogênio em equilíbrio estável e metaestável (AUS-Ti(C,N)).

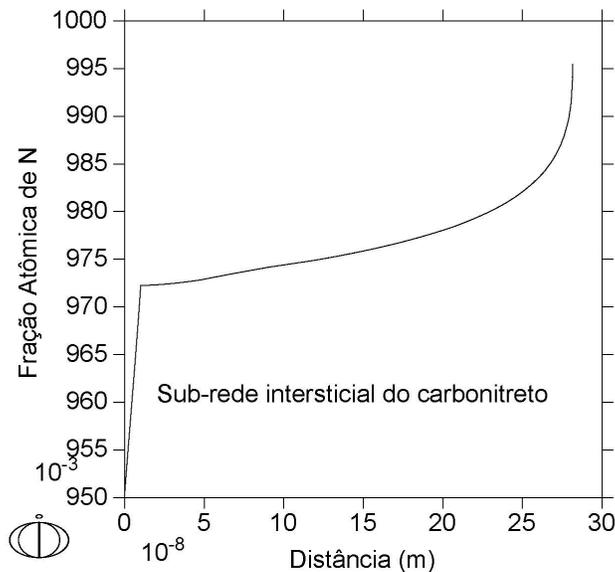


**Figura 6.** Fração em massa de nitrogênio residual presente na austenita com três raios distintos no aço 0.06Ti em função da temperatura de resfriamento, para a taxa de resfriamento de 1 K/s. Para fins de comparação foi incluída a solubilidade do nitrogênio em equilíbrio estável.



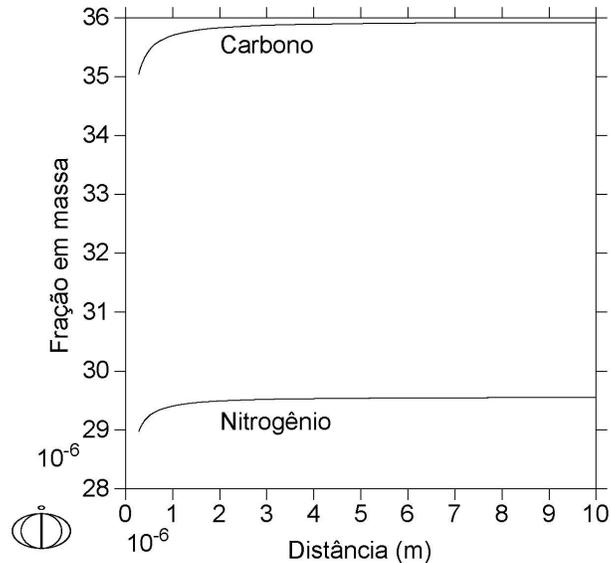
**Figura 7.** Fração em massa de carbono residual presente na austenita com três raios distintos no aço 0.06Ti em função da temperatura de resfriamento, para a taxa de resfriamento de 1 K/s. Para fins de comparação foi incluída a solubilidade do carbono em equilíbrio estável.

A competição entre o carbono e o nitrogênio na formação do carbonitreto está apresentada na Figura 8 que mostra a fração de nitrogênio em função da distância no carbonitreto formado no centro de uma austenita com 10  $\mu\text{m}$  de raio, após o resfriamento completo com uma taxa de 1 K/s até a menor temperatura, 1239K. Convém lembrar que o modelo não considera a possibilidade de difusão no interior do carbonitreto, portanto, a fração de nitrogênio corresponde ao equilíbrio na interface quando este soluto era adicionado ao carbonitreto. O precipitado é tão rico em nitrogênio que pode ser considerado como um nitreto.



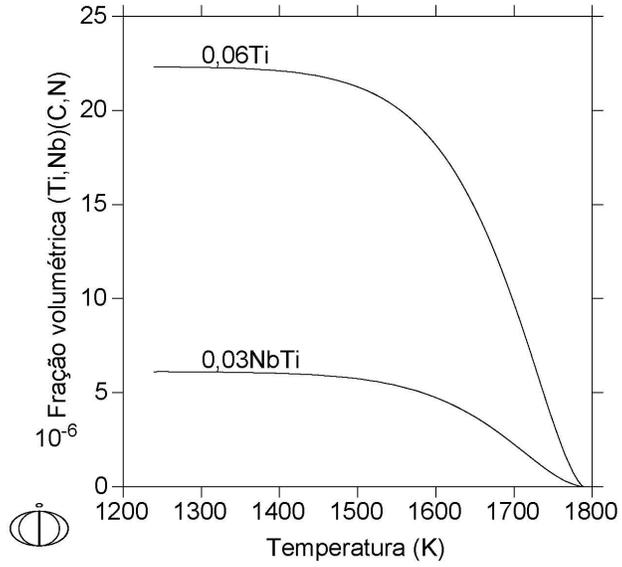
**Figura 8.** Fração atômica de nitrogênio ocupando o sítio dos solutos intersticiais no carbonitreto de Titânio ao término de um resfriamento até 1.239K a uma taxa de 1 K/s, austenita com raio de 10  $\mu\text{m}$ , no aço 0,06Ti.

A Figura 9 mostra os perfis de composição do carbono e do nitrogênio na austenita que circunda o carbonitreto após um resfriamento a uma taxa de 1K/s até a temperatura de 1.239 K. O nitrogênio sofre uma redução muito maior que o carbono, consistente com o fato que o precipitado é praticamente um nitreto.

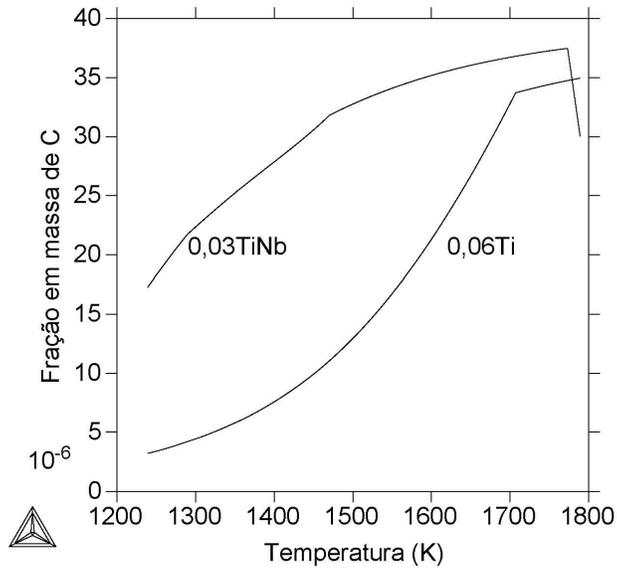


**Figura 9.** Fração em massa de carbono e nitrogênio na austenita com raio de 10  $\mu\text{m}$  em função da distância ao término de um resfriamento até 1239K a uma taxa de 1 K/s, no aço 0,06Ti

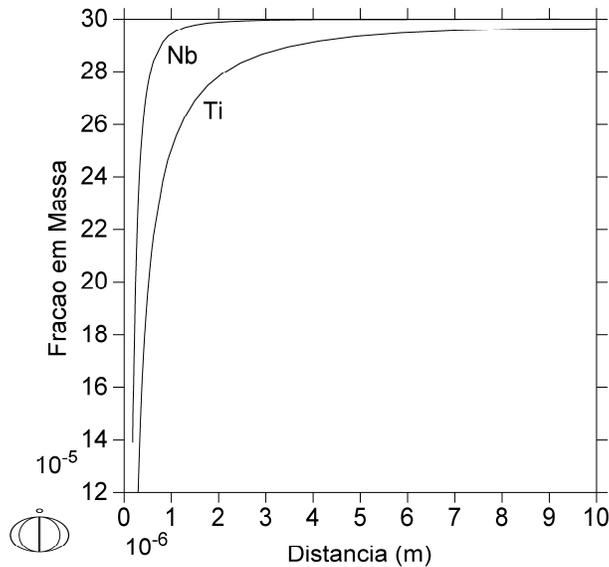
O efeito do nióbio pode ser analisado comparando alguns resultados anteriores com as simulações realizadas para o aço 0,03TiNb. A substituição de metade da massa do titânio por uma massa similar de nióbio causa uma redução substancial da quantidade de carbonitreto precipitado (Figura 10). De fato, a adição de nióbio aumenta bastante a solubilidade do carbono (Figura 11) que irá reduzir a quantidade de carbonitreto precipitado. Além disso, a difusividade do nióbio é muito menor que a do titânio conforme pode ser observado pelo perfil de difusão do nióbio na austenita (Figura 12) e, portanto, também terá um impacto sobre a cinética de crescimento do carbonitreto.



**Figura 10.** Comparação das frações volumétricas do carbonitreto precipitado no aço 0,06Ti e 0,03TiNb para uma austenita com raio de 10  $\mu\text{m}$  e um taxa de resfriamento de 1 K/s.



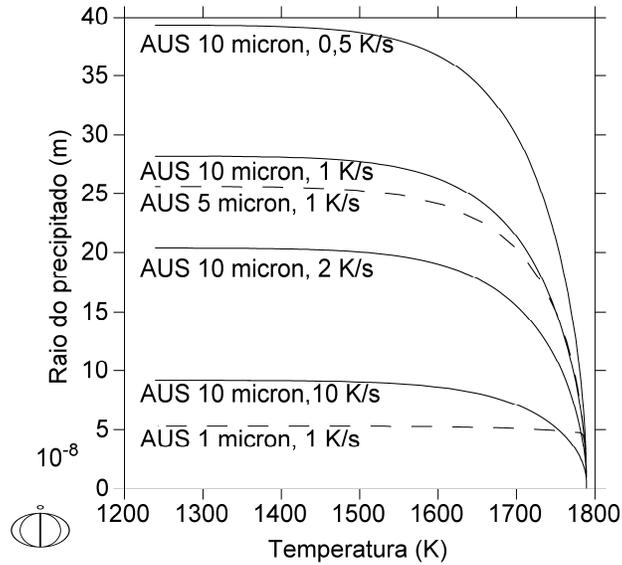
**Figura 11.** Comparação da solubilidade de equilíbrio do carbono na austenita em função da temperatura para os aços 0,06Ti e 0,03TiNb.



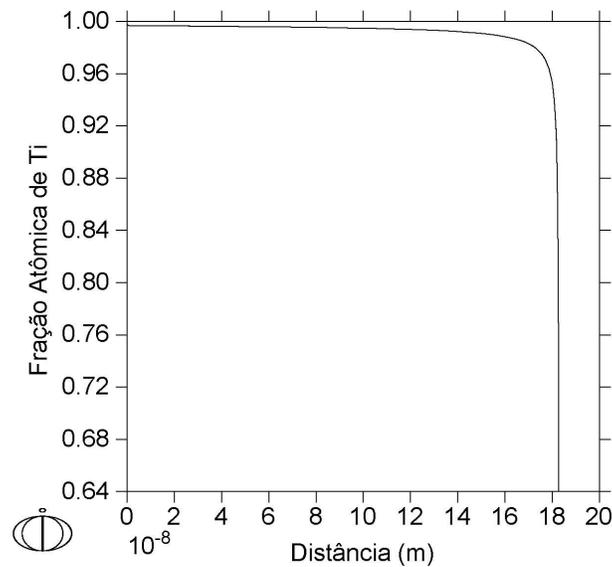
**Figura 12.** Concentração de nióbio e titânio na austenita com raio de 10  $\mu\text{m}$  em função da distância ao término de um resfriamento até 1239K a uma taxa de 1 K/s , no aço 0,03TiNb

#### 4 DISCUSSÃO

Rege et al.<sup>(6)</sup> observaram nitretos de titânio com dimensões entre 0,1  $\mu\text{m}$  até 1  $\mu\text{m}$  nos aços 0,06Ti e 0,03TiNb. Apesar de não terem caracterizado os aços imediatamente após o lingotamento contínuo, as dimensões destes nitretos estão consistentes com os simulados neste trabalho, conforme pode ser observado na Figura 13. Luo et al.<sup>(7)</sup> estudaram especificamente a formação de carbonitretos durante o lingotamento contínuo e seu impacto sobre a formação de trincas transversais na região subsuperficial dos lingotes. As composições empregadas são similares aos aços do presente estudo e as taxas de resfriamento foram de 4 K/s e 0,4 K/s. Um estudo extensivo por microscopia eletrônica de réplicas mostrou três tipos de precipitados nos aços contendo Ti e Nb. Precipitados grosseiros (30 nm a 120 nm) contendo Nb nos prováveis contornos de grãos ou subgrãos austeníticos, precipitados com várias pontas arredondadas contendo Ti e Nb (diâmetro máximo entre 40 nm e 250 nm), mas com maior concentração de Ti no centro dos precipitados, e precipitados extremamente finos (5 nm a 20 nm), com forma arredondada ou quadrada. Estes resultados são também consistentes com os cálculos feitos neste trabalho, inclusive com o titânio como o principal elemento no começo da formação do precipitado, conforme mostra a Figura 14.



**Figura 13.** Raio do carbonitreto em função da temperatura de resfriamento para diferentes taxas de resfriamento e raios do campo austenítico.



**Figura 14.** Fração atômica de titânio na sub-rede metálica do carbonitreto em função da distância do centro do carboneto para o aço 0,03TiNb, austenita de 10  $\mu\text{m}$  e taxa de resfriamento de 1 K/s.

## 5 CONCLUSÕES

A simulação do crescimento de carbonitreto em aços IF microligados com Ti e Nb mostrou resultados que são qualitativamente e quantitativamente similares aos resultados experimentais disponíveis. O titânio forma inicialmente um nitreto cuja taxa de crescimento é reduzida pela adição de Nb. O crescimento dos carbonitreto está quase completo por volta dos 1.500 K (1.227°C), retirando grande parte do nitrogênio da solução sólida mas ainda deixando uma quantidade apreciável de carbono em solução, que poderá sofrer uma precipitação durante tratamentos termomecânicos posteriores.

## Agradecimentos

RRA agradece ao CNPq pelo apoio através do Proc. 306776/2006-5.

## REFERÊNCIAS

- 1 COSTA e SILVA, A. L. V. ; AVILLETZ, R. R. . Avaliação de precipitados em aços baixo carbono e IF (interstitial free) através da termodinâmica computacional. In: 56 Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2001, Belo Horizonte. 56 Congresso Anual da ABM Internacional. São Paulo : Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2001, v. CDROM, 293-302.
- 2 COSTA e SILVA, A. L. V. ; AVILLETZ, R. R. . Avaliação de Precipitados em Aços Baixo Carbono e IF(Interstitial Free) através da Termodinâmica Computacional. Metalurgia e Materiais, São Paulo, v. 58, n. 522, 56-61, 2002.
- 3 COSTA e SILVA, A. L. V. ; AVILLETZ, R. R. . Um Banco de Dados Termodinâmicos para Aços IF (Interstitial Free). In: 58 Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2003, Rio de Janeiro. Anais do 58º Congresso Anual da ABM. São Paulo : Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2003, v. CDROM. 933-942.
- 4 COSTA e SILVA, A. L. V. ; AVILLETZ, R. R. . Uma avaliação preliminar da região rica em Fe do sistema Fe-Nb-P e suas implicações sobre o processamento de aços IF. In: 59 Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2004, São Paulo. Anais do 59 Congresso Anual da ABM. São Paulo : Associação Brasileira de Material e Metalurgia e Materiais, 2004, v. CDROM. 930-939.
- 5 ANDERSSON, J. O., HELANDER, T., HÖGLUND, L., SHI, P. F., SUNDMAN B., Thermo-Calc and Dictra, computational tools for materials science, Calphad 26, 2002, 273-314.
- 6 REGE, J.S., HUA, M., GARCIA, C.I., DEARDO, A. J., *The segregation behavior of phosphorous in Ti and Ti+Nb stabilized Interstitial-Free Steel*. ISIJ International, 2000, 40(2), 191-199.
- 7 LUO, H., KARJALAINEN, L. P., PORTER, D. A., LIIMATAINEN, H.-M., ZHANG, Y., The influence of titanium on the hot ductility of Nb-bearing steels in simulated continuous casting process. ISIJ International, 2002, 42(3), 273-282.