

PREDIÇÃO DA PRECIPITAÇÃO COM BASE NA TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL PARA AÇOS BAIXO CARBONO MICROLIGADOS

Flávia Tereza dos Santos Fernandes Tolomelli²

Andersan dos Santos Paula³

Ivaldo de Sousa Leão⁴

Fábio Moreira da Silva Dias⁵

Resumo

Esse trabalho tem por objetivo mostrar os tipos de precipitados formados em aços baixo carbono microligados ao Nb com adição de manganês e também a sequência de precipitação desses compostos. Para a realização dos mapas de precipitação foi utilizado o programa thermocalc na versão 5 do windows (TCFW5) com banco de dados do Fe na versão 6 do programa (TCFE6). Com base nos estudos termodinâmicos, são previstos os seguintes precipitados nas ligas estudadas: nitreto de titânio (TiN), sulfeto de manganês (MnS), carbonetos de titânio (TiC), carboneto de nióbio (NbC), nitreto de boro (BN), nitreto de alumínio (AlN), carbo-sulfeto de titânio (Ti₄C₂S₂), carboneto de cromo (Cr₃C₂), cementita (Fe₃C) com composição normal e modificada e carboneto de vanádio (VC). O composto TiN será precipitado em temperaturas elevadas (acima de 1400°C) ao passo que o composto VC precipitará em temperaturas de aproximadamente 245°C. O estudo mostrou ainda que o primeiro composto a precipitar-se na maioria das ligas desse estudo foi o sulfeto de manganês (MnS), com exceção de duas ligas onde essa ordem foi alterada pelo carboneto de nióbio (NbC) e pelo carbosulfeto de titânio (Ti₄C₂S₂). Os últimos compostos a precipitarem-se nas ligas avaliadas foram: cementita (Fe₃C), carboneto de cromo (Cr₃C₂) e uma cementita com composição modificada na faixa de temperatura de 80 a 260°C.

Palavras-chave: Thermocalc; Precipitados; Termodinâmica.

DETERMINATION OF TRANSFORMATION TEMPERATURES A1 AND A3 BY COMPUTATIONAL THERMODYNAMICS AND EMPIRICAL EQUATIONS

Abstract

This work aims to show the types of precipitates formed in low carbon steels microalloyed with Nb addition to manganese and also the sequence of precipitation of this compounds. For the realization of precipitation maps Thermocalc was used in version 5 of Windows (TCFW5) with database Fe in version 6 program (TCFE6). Based on thermodynamic studies, are provided in the following precipitates studied alloys: titanium nitride (TiN), manganese sulfide (MnS), titanium carbide (TiC), niobium carbide (NbC), boron nitride (BN), aluminum nitride (AlN), titanium carbo-sulfide (Ti₄C₂S₂), chromium carbide (Cr₃C₂), cementite (Fe₃C) with normal and modified composition and vanadium carbide (VC). The compound TiN Will precipitate at elevated temperature above 1400°C) whereas the compound VC precipitate at temperatures of approximately 245°C. The study also showed that the first compound to precipitate in most alloys this study was the manganese sulfide (MnS), except for two alloys where that order was modified by niobium carbide (NbC) and carbosulfide titanium (Ti₄C₂S₂). The latter compounds to precipitate on the alloy were evaluated: cementite (Fe₃C), chromium carbide (Cr₃C₂) and cementite with modified composition at the temperature range 80-260°C

Keywords: Thermocalc; Precipitates; Thermodynamic.

¹ *Contribuição técnica ao 50º Seminário de Laminação – Processos e Produtos Laminados e Revestidos, 18 a 21 de novembro de 2013, Ouro Preto, MG, Brasil.*

² *Engenheiro Metalúrgico. MSc, Especialista em Desenvolvimento de Produtos da Companhia Siderúrgica Nacional. Volta Redonda, Rio de Janeiro, Brasil.*

³ *Engenheira Metalúrgica. DSc Professor adjunto II da Universidade Federal Fluminense. Volta Redonda, Rio de Janeiro, Brasil.*

⁴ *Engenheiro Mecânico. DScs Professor DE da Universidade Federal Fluminense. Volta Redonda, Rio de Janeiro, Brasil.*

⁵ *Engenheiro Metalúrgico. MSc Engenheiro de Desenvolvimento Sênior da Companhia Siderúrgica Nacional. Volta Redonda, Rio de Janeiro, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

A utilização de aços microligados é destaque nos principais segmentos de mercado que utilizam aços estruturais. O conhecimento de sua microestrutura assim como dos precipitados presentes em sua matriz ferrítica, não somente ajudam a maximizar os efeitos de aumento de resistência mecânica como também ajudam a definir de forma mais apropriada o seu uso. Como exemplo desses usos, podemos citar os segmentos automotivo, naval, de auto-peças e petrolífero, dentre outros. A composição química dos aços microligados (função do nível de resistência mecânica objetivada) aliada às condições de processamento, garantirão no produto final alta resistência mecânica aliada a alta tenacidade e soldabilidade, principais características desses aços. Uma combinação desses dois fatores irá colocar em operação mecanismos de endurecimento adicionais, complementando, assim, o nível de resistência mecânica a ser obtido no produto final. Dessa maneira, cada elemento de liga adicionado ao aço, combinado com a condição de processamento mais adequada, exercerá um papel fundamental no aumento da resistência mecânica do aço. Esse aumento de resistência mecânica pode ser obtido por meio de solução sólida (substitucional ou intersticial), por meio do fenômeno de precipitação (de carbonetos, nitretos ou carbonitretos), por meio de refino de grão ou ainda por meio de uma combinação desses mecanismos. Nesse trabalho daremos enfoque aos precipitados formados nesses aços durante a laminação a quente controlada, ou mesmo durante o processo de lingotamento contínuo que a antecede. No caso específico desse trabalho, foram avaliadas 7 composições químicas diferentes levando-se em consideração os teores de carbono e a adição dos elementos manganês, nióbio e molibdênio. Todos os outros elementos serão considerados como residuais.

1.1 Aços de Alta Resistência e Baixa Liga (ARBL)

Os aços de Alta Resistência e Baixa Liga (ARBL), são mundialmente conhecidos por apresentarem alta resistência mecânica aliada à boa tenacidade e soldabilidade. Altos percentuais de carbono implicavam em dificuldades no processo de soldagem, por isso o percentual desse elemento veio sofrendo diminuição ao longo dos anos, sendo compensado pelo aumento dos percentuais de manganês e outros elementos de liga de forma a garantir o nível de resistência mecânica objetivado, sem detrimento da característica de soldabilidade.^(1,2) A classificação dos aços ARBL é feita em função do seu limite de escoamento (LE) podendo variar de 290 a 550 MPa. Por causa de seu baixo teor de carbono, esses aços apresentam excelente soldabilidade. Seu desenvolvimento foi impulsionado pela demanda por aços resistentes, tenazes e soldáveis para tubulações de transporte de óleo e gás, navios e plataformas de perfuração no mar. Também podem ser usados para reduzir o peso de componentes automotivos e assim reduzir o consumo de combustível dos veículos. Na produção desses aços, a adição de elementos de liga com forte afinidade pelo carbono e/ou nitrogênio, como titânio (Ti), nióbio (Nb) e vanádio (V), juntamente com um processo termomecânico controlado apropriado, proporciona a esses aços elevados níveis de resistência mecânica e tenacidade.⁽³⁾ Somado a isso são ainda utilizados o resfriamento controlado e também o controle de forma de inclusões. De forma resumida, as seguintes características são objetivadas nos aços baixo carbono microligados ao nióbio: microestrutura de ferrita e perlita, alto limite de escoamento, baixa temperatura de transição de impacto, menor custo, boa

conformabilidade e fácil soldagem. Na seção seguinte será feito um detalhamento a respeito do comportamento dos elementos de liga nos aços.

1.2 Influência dos Elementos de Liga nos Aços

Os elementos de liga adicionados aos aços desempenham um importante papel no fenômeno de precipitação e aumento de resistência mecânica dos aços ARBL. Dentre estes podemos destacar a ação dos elementos Nb, Ti, Mn dentre outros. Com intuito de verificar a importância desses elementos na formação de precipitados faremos uma breve revisão de literatura a respeito dos mesmos a saber: o carbono pode combinar-se com outros elementos como nitrogênio, nióbio, vanádio, titânio e cromo, dentre outros, formando carbonetos e carbonitretos que irão promover o aumento de resistência mecânica pelo mecanismo de precipitação. Uma vez que esses precipitados tendem a se localizar preferencialmente nas regiões de contornos de grãos, eles irão controlar o crescimento de grão austenítico, de maneira que o carbono combinado dessa forma também contribui para o aumento da resistência mecânica pelo mecanismo de refino de grão. A resistência mecânica do aço está diretamente ligada ao seu percentual de carbono. O manganês forma preferencialmente com o enxofre (S), inclusões globulares de sulfeto de manganês (MnS) no lugar das inclusões alongadas de sulfeto de ferro (FeS) responsáveis pela fragilidade a quente nos aços. Além de reduzir a temperatura de transformação (γ - α), ele também reduz o percentual de carbono do ponto eutetóide, sendo que o percentual de perlita aumenta com o aumento da concentração de Mn para um dado percentual de carbono. Dessa maneira tem-se um aumento de resistência mecânica sem comprometimento da soldabilidade. O Mn também abaixa a temperatura M_s (de início de formação de martensita) e aços com alto percentual de manganês tenderão a conter austenita residual à temperatura ambiente. O Mn atua ainda na estabilização de carbonetos, apresentando maior tendência a formar carbonetos do que o ferro. Em média a cada 1% de manganês adicionado ao aço, corresponde um aumento de 100 MPa no limite de resistência.^(1,4-6) O enxofre considerado como uma impureza nos aços, normalmente é fixado em percentuais máximos de até 0,030%. De maneira geral, a tendência é que o percentual de enxofre nos aços de aplicação comercial seja reduzido para que não ocorra interferência com as propriedades mecânicas. Para tanto, visando a obtenção de sulfeto de manganês (MnS) em lugar de sulfeto de ferro (FeS), a relação ideal de Mn/S é de 1/8. As inclusões de MnS são globulares e interferem menos nas propriedades de tenacidade dos aços quando comparado às inclusões alongadas de sulfeto de ferro (FeS). A forma das inclusões de MnS e sua orientação, juntamente com a de outras inclusões não metálicas de aço, dão origem a uma textura característica que se reflete na ductilidade direcional e nas propriedades de impacto.^(1,4,5) O alumínio tem como principais funções a desoxidação e o controle do tamanho de grão. O alumínio, a exemplo do silício e do manganês, é um excelente desoxidante utilizado no processo de fabricação dos aços e, em combinação com o nitrogênio, forma o nitreto de alumínio (AlN), que restringe o crescimento de grão austenítico, funcionando como um excelente refinador de grão. No caso dos aços de alta resistência e baixa liga, em virtude do alumínio ter forte afinidade pelo nitrogênio para a formação do nitreto de alumínio e promoção do refino do grão ferrítico, esses aços apresentam elevada tenacidade especialmente em baixas temperaturas.^(1,4,5) É notório o aumento de resistência mecânica conferido aos aços pela adição de nióbio (Nb). Esse aumento de resistência ocorre através do mecanismo de precipitação de

carbonetos, nitretos e carbonitretos. Uma vez que os carbonitretos de nióbio são estáveis em temperaturas mais baixas que as temperaturas de reaquecimento de placas e conseguem precipitar durante o processo de laminação a quente, consegue-se obter elevada resistência mecânica no produto final. Muitos dos atuais esquemas de laminação controlada dependem da precipitação de carbonitretos de nióbio (NbCN) durante a laminação a quente onde o grau de deformação e a taxa de resfriamento são ajustados à composição química do aço. Durante o reaquecimento de placas (etapa que antecede o processo de laminação quente), o nióbio está parte em solução sólida e parte parcialmente precipitado como finos carbonitretos. Esses precipitados residuais ajudam a manter um tamanho de grão austenítico fino antes da laminação. A regra geral é que partindo-se de uma microestrutura de grãos mais finos, a precipitação de carbonitretos de nióbio durante a laminação a quente atrasa a recristalização e crescimento dos grãos austeníticos deformados e, como consequência tem-se uma microestrutura de grãos de ferrita e perlita muito finos ou uma estrutura acicular dependendo da composição química do aço. Em função das propriedades finais que se deseja obter nos aços, podem ser utilizadas temperaturas de reaquecimento que variam de 1100-1150°C quando deseja elevada tenacidade ou acima de 1200°C para dissolver todos os carbonitretos de nióbio quando o objetivo é tirar proveito do mecanismo de precipitação de nióbio durante a laminação.^(1,4,5) O molibdênio (Mo) é um forte agente de endurecimento nos aços e por isso retarda o amolecimento em temperaturas elevadas pela formação de precipitados estáveis. Nos aços ARBL, além de produzir uma estrutura de ferrita acicular, também é a base para a produção de vários aços dual-phase na condição de laminados, usados em aplicações automotivas. O molibdênio pode ser utilizado de maneira isolada ou em combinação com cromo e vanádio, possuindo maior tendência à formação de carbonetos do que o cromo, formando assim, partículas que contribuem para um aumento na resistência à abrasão. Para os aços ARBL contendo manganês, molibdênio e nióbio a etapa de desbaste na laminação a quente deve iniciar próximo 1205°C o que proporciona os melhores tamanhos de grãos austeníticos para a entrada no trem acabador. A laminação de acabamento pode iniciar em temperatura controladas abaixo 980°C, embora os aços Mn-Mo-Nb não tenham laminação controlada da mesma forma que os aços Mn-V-Nb. Resfriamento controlado, utilizando água do lamina flow e/ou sprays de alta pressão, podem ser usados para fornecer uma faixa de temperatura de 550-575°C na bobinadeira. Isso impede a formação de grãos grosseiros de ferrita prejudiciais. Os aços dual phase, microligados ao molibdênio (como laminados), não requerem tratamentos térmicos intercríticos após laminação (como requerido para os aços dual phase microligados ao vanádio), e podem desenvolver a estrutura dual phase (ferrita + martensita) direto do laminador. O percentual de molibdênio utilizado nos aços ARBL é menor do que 1%. O limite de resistência desses materiais pode ser tão alto quanto 960MPa para maiores percentuais de liga. Esses aços são amplamente utilizados em aplicações navais, construção civil, terraplanagem, automóveis e petróleo.

1.3 Produtos de Solubilidade dos Principais Precipitados Presentes nos Aços Microligados ARBL

Quando nos referimos aos mecanismos de endurecimento por precipitação e refino de grão, é importante enfatizar que a etapa que antecede a precipitação dos elementos de liga é a solubilização desses elementos no aço. Essa solubilização

está diretamente associada à capacidade que as fases presentes nos aços, em especial a austenita e a ferrita, têm de aceitar, em determinadas temperaturas, máximos percentuais desses elementos em solução sólida. A quantidade de soluto que exceder esse valor máximo, apresentar-se-á, nos aços, sob a forma de precipitados. Com a finalidade de ressolubilizar os precipitados formados durante a etapa de lingotamento, pratica-se o reaquecimento das placas em uma faixa de temperaturas que, tanto mais alta será, quanto maior for a temperatura de solubilização dos precipitados presentes no aço. Mais eficazes serão os mecanismos de precipitação e refino de grão se a solubilização for completa ou quase completa. São observados nas placas de aços ARBL, precipitados de várias formas, tamanhos e com composição química variada ao longo de sua espessura. Os precipitados podem apresentar-se nas formas esféricas, cúbica ou em formato de estrelas. Seus tamanhos podem variar de 1 a 590 nm. E o tempo de solubilização é função do tamanho desses precipitados. Dentre os elementos de ligas adicionados aos aços, aqueles que apresentam forte tendência à formação de carbonetos, nitretos e carbonitretos são: Nb, Ti, Cr, V, Mo e Al. Essa solubilidade também pode ser afetada pela presença de outros elementos de liga como: Si, Ni e Mn. Dessa maneira, foram desenvolvidas empiricamente diversas equações para descrever os produtos de solubilidade dos precipitados presentes nos aços. Essas equações são do tipo $\log_{10} [M][X] = B - A/T$, onde M é o elemento microligante adicionado ao aço, X (são os elementos C, N), A e B são constantes levantadas para a equação de solubilidade (dados tabelados),⁽⁷⁾ T é a temperatura de solubilização dos precipitados. A seguir, apresentaremos algumas dessas equações, as quais fornecem valores aproximados das temperaturas em que se completam a dissolução dos precipitados. Análises utilizando o software thermocalc têm mostrado que a dissolução dos precipitados se inicia em temperaturas bem abaixo daquela prevista pelo produto de solubilidade e avança com o aumento da temperatura. Os precipitados de vanádio se dissolvem em temperaturas da ordem de 800°C, enquanto os precipitados de Nb se dissolvem na faixa de temperatura de 1050 e 1250°C. Os precipitados de Ti não se dissolvem nas temperaturas usuais de processo. Eles somente se dissolverão em temperaturas da ordem de 1400°C.^(8,9) As equações empíricas podem ser vistas nas equações 1 a 16 dos itens 1.3.1 e 1.3.2.

1.3.1 Equações de limite de solubilidade na austenita

$$\text{NbC}_{0,87} : \log_{10} [\text{Nb}] [\text{C}]^{0,87} = -7520/T + 3,11 \text{ (Eq.1)}$$

$$\text{NbC} : \log_{10} [\text{Nb}] [\text{C}] = -6700/T + 2,06 \text{ (Eq.2)}$$

$$\text{NbN} : \log_{10} [\text{Nb}] [\text{N}] = -10150/T + 3,79 \text{ (Eq.3)}$$

$$\text{NbN} : \log_{10} [\text{Nb}] [\text{N}] = -8500/T + 2,80 \text{ (Eq.4)}$$

$$\text{NbCN} : \log_{10} [\text{Nb}] [\text{C} + (12/14)\text{N}] = -6770/T + 2,26 \text{ (Eq.5)}$$

$$\text{NbC}_{0,83}\text{Nb}_{0,14} : \log_{10} [\text{Nb}] [\text{C}]^{0,83} [\text{N}]^{0,14} = -9800/T + 4,46 \text{ (Eq.6)}$$

$$\text{TiN} : \log_{10} [\text{Ti}] [\text{N}] = -15020/T + 3,82 \text{ (Eq.7)}$$

$$\text{TiC} : \log_{10} [\text{Ti}] [\text{C}] = -7000/T + 2,75 \text{ (Eq.8)}$$

$$\text{TiC} : \log_{10} [\text{Ti}] [\text{C}] = -7000/T + 1,71 \text{ (Eq.9)}$$

$$\text{V}_4\text{C}_3 : \log_{10} [\text{V}]^4 [\text{C}]^3 = -10800/T + 7,05 \text{ (Eq.10)}$$

$$\text{VC} : \log_{10} [\text{V}] [\text{C}] = -9500/T + 6,72 \text{ (Eq.11)}$$

$$\text{VN} : \log_{10} [\text{V}] [\text{N}] = -8330/T + 3,46 \text{ (Eq.12)}$$

$$\text{AlN} : \log_{10} [\text{Al}] [\text{N}] = -7400/T + 1,95 \text{ (Eq.13)}$$

$$\text{MnS} : \log_{10} [\text{Mn}][\text{S}] = -11625/T + 5,02 \text{ (Eq.14)}$$

1.3.2 Equações de limite de solubilidade na ferrita

$$\text{NbC: } \log_{10} [\text{Nb}] [\text{C}] = -10960/T + 5,43 \text{ (Eq.15)}$$

$$\text{NbN: } \log_{10} [\text{Nb}] [\text{N}] = -12230/T + 4,96 \text{ (Eq.16)}$$

Na equação empírica do tipo $\log_{10} [M][X] = B - A/T$, os dados de entrada para a solução desse sistema de equações são: a composição química da liga, a temperatura de austenitização, T, (em graus Kelvin) e os produtos de solubilidade $K_{(MX)}$ correspondentes aos compostos binários MX. O valor dessa constante $K_{(MX)}$ foi calculado por vários pesquisadores ao longo dos anos a saber: Johansen e Meyer 1967, Smith e Narita 1966 e Kazinczy 1963, sendo calculado por regressão linear em meados de 1968 por Nordberg o qual utilizou para isso todas as equações já publicadas na literatura.⁽¹⁰⁾ Tomando-se como exemplos as equações 1 e 2, observa-se e que elas são diferentes entre si. Em geral essas equações se diferenciam devido à maneira pela qual cada uma foi determinada e alguns dos parâmetros que podem influenciar nos resultados são: considerações utilizadas na realização dos cálculos termodinâmicos (em geral desprezando a interação entre os elementos químicos), utilização de separação química e isolamento dos precipitados (em geral não contabilizando precipitados finos prejudicando a determinação da composição química exata do precipitado ou no caso do equilíbrio assumindo-se a presença ou não de compostos estequiométricos ou não estequiométricos), dentre outros. Assim, o que se aplica na prática, é adotar aquele conjunto de equações onde haja similaridade com a composição química do estudo que se pretende desenvolver. No caso desse trabalho, os cálculos foram feitos de forma empírica e com utilização do programa Thermocalc.

1.4 Uso da Termodinâmica Computacional na Determinação dos Mapas de Fases

O mapa de fases é uma importante ferramenta na previsibilidade das fases presentes em um determinado tipo de aço em função da sua composição química. As transformações de fases ocorrem devido à instabilidade do sistema que busca sempre atingir um valor mínimo de energia, valor esse correspondente à sua maior estabilidade. Através dos mapas de fases consegue-se observar a evolução das transformações de fases num dado intervalo de temperaturas ou numa temperatura determinada. Os passos para obtenção do mapa de fases são semelhantes aos passos para obtenção do diagrama de fases diferenciando-se deste último pela forma como são plotados os diagramas. No caso do mapa de fases utiliza-se em um eixo a temperatura e no outro a fração em massa. Dentre os programas computacionais disponíveis damos ênfase ao Thermocalc o qual, por sua vez, possui um banco de dados relativo ao equilíbrio de fases, diagramas de fases e transformações de fases.⁽¹¹⁾ Esse programa foi utilizado para a construção dos diagramas de fases desse estudo.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Composição Química

Para a realização desse trabalho e estabelecimento das comparações apropriadas, foram escolhidas 7 composições químicas representadas pelas ligas A, B, C, D, E, F e G as quais podem ser vistas na Tabela 1. As ligas foram produzidas em escala industrial.

Tabela 1 – Composição química das ligas

Ligas	C	Mn	Mo	Al	Ti	Nb	V
A	>0,05	<0,5	0,01	0,035	X	X	0,004
B	<0,080	>0,5	0,01	0,04	X	0,025	0,015
C	< 0,080	>1,00	0,04	0,035	0,025	0,0305	X
D	>0,10	>0,5	0,01	0,05	X	>0,04	X
E	<0,080	>1,00	<0,10	0,03	X	X	X
F	>0,080	<0,5	0,04	0,035	0,025	0,025	0,035
G	0,080	<1,5	0,025	0,03	0,025	>0,04	0,015

A Liga A corresponde a um aço baixo carbono comum com adição de Mn, as ligas B,C,D,F,G correspondem a aços microligados ao Nb com variados percentuais de Mn e Nb. A liga E corresponde a um aço microligado ao Nb com alto percentual de Mn e adição de Mo para um maior aumento de resistência mecânica.

2.2 Mapas de Precipitação

Para a elaboração dos mapas de precipitação foi utilizado o programa Thermocalc para Windows na versão número 5. Para a determinação do mapa de fases, foi utilizado o banco de dados TCFE na versão número 6. Daremos maior ênfase às ligas A, C, E e G.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Composição Química x Produto de Solubilidade na Austenita

Para as ligas utilizadas nesse estudo dirigido, cujas composições químicas são mostradas na Tabela 1, foram calculadas empiricamente as temperaturas de solubilização dos precipitados em função das equações de produto de solubilidade (itens 3.1.1 e 3.1.2). Os resultados são mostrados a título de exemplo nas figuras 1 a 3 com os respectivos comentários.

3.1.1 Equações de produto de solubilidade para os precipitados de NbC

a) $\log[\text{Nb}][\text{C}]^{0,87} = -7520/T + 3,11$

b) $\log[\text{Nb}][\text{C}] = -6700/T + 2,06$

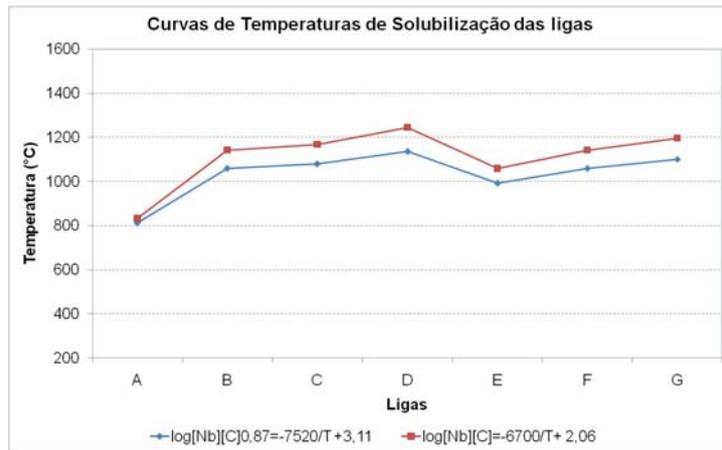


Figura 1 – Temperaturas de solubilização do precipitado NbC.

Comparando-se as ligas A, B, C, D, E, F e G, verificou-se que a liga A apresentou a menor temperatura de solubilização para o precipitado de NbC (812°C/833°C) e a liga D apresentou a maior temperatura de solubilização para o referido precipitado (1137°C/1246°C). Observando-se as duas ligas em termos de composição, verificou-se que os elementos carbono e nióbio estão em menores percentuais na liga A (0,04%C e 0,0025%Nb) e em maiores percentuais na liga D (0,105%C e 0,0425%Nb). Nas ligas B, C, F e G onde os percentuais de carbono e nióbio são praticamente os mesmos (0,085%C e 0,030%Nb) estas apresentaram pequenas variações na temperatura de solubilização para os precipitados de NbC (1060°C-1100°C). Na liga E, onde o percentual de carbono é praticamente igual ao desse grupo mas, o percentual de nióbio é menor que a do grupo (0,082%C e 0,013%Nb), foi observada menor temperatura de solubilização dos precipitados de NbC comparativamente a esse grupo (993°C). Ao comparar-se as duas equações de produto de solubilidade, propostas no item 3.1.1. (a e b), observa-se que, embora difiram entre si, há uma constância nos resultados, ou seja uma menor temperatura de solubilização dos precipitados de NbC para a liga A (812/833 °C) e uma maior temperatura de solubilização dos precipitados de NbC (1137/1246°C) para a liga D.

3.1.2 Equações de produtos de solubilidade para os precipitados de MnS

a) MnS: $\log_{10}[\text{Mn}][\text{S}] = -11625/T + 5,02$

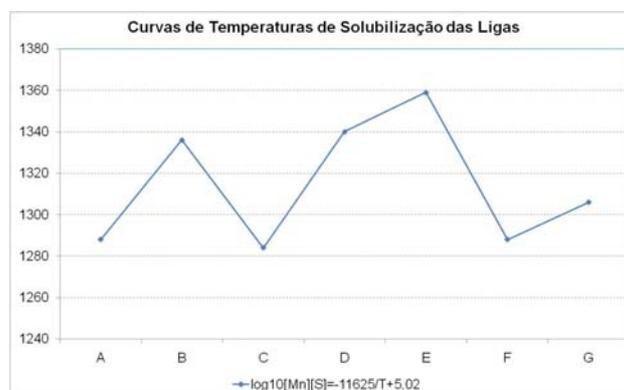


Figura 2 - Temperaturas de solubilização do precipitado MnS

A menor temperatura de solubilização foi observada na liga C (1284°C) ao passo que a maior temperatura de solubilização foi observada na liga E (1359°C). As ligas

A (1288°C) e F (1288°C) apresentaram temperaturas de solubilização idênticas. As ligas B (1336°C) e D(1340°C) apresentaram temperaturas de solubilização semelhantes. A liga G apresentou temperatura de solubilização de 1306°C.

3.1.3 Equações de produtos de solubilidade para os precipitados de AlN

a) AlN: $\log_{10} [Al] [N] = -7400/T + 1,95$

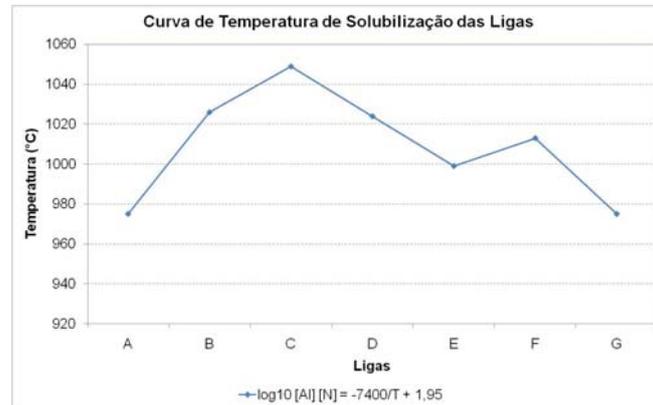


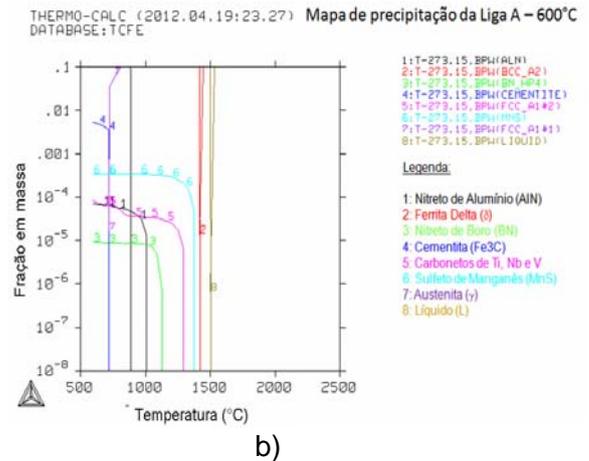
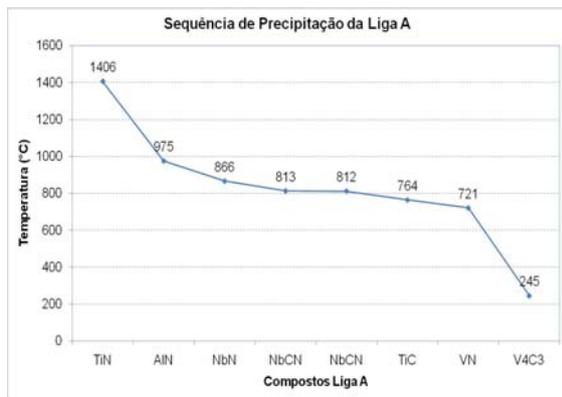
Figura 3 – Temperaturas de solubilização do precipitado de AlN.

Para o caso de solubilização do composto AlN, as menores temperaturas de solubilização do nitreto de alumínio foram encontradas nas ligas A e E (975°C), seguidas da liga G (999°C). As ligas B e C apresentaram temperatura de solubilização de 1026°C e 1024°C e a liga D apresentou a maior temperatura de solubilização (1049°C). Com relação à composição química observou-se que as ligas A e E apresentaram os menores percentuais de Al(0,035%) e nitrogênio (0,0030%). A liga D apresentou os maiores percentuais de Al(0,050%Al) e nitrogênio (0,0045%N) comparativamente às demais ligas.

3.2 Temperaturas de Solubilização e Mapas de Precipitação das Ligas

Para as ligas utilizadas nesse estudo, em função da temperatura de solubilização, caso todos os compostos fossem formados, teríamos a seqüência de precipitação mostrada nas Figuras 4 a 7 (a). Nas Figuras 4 a 7 (b) podem ser vistos os mapas de precipitação relativos a cada liga, obtidos por meio do Thermocalc.

3.2.1 Temperaturas de solubilização e mapas de precipitação das liga A

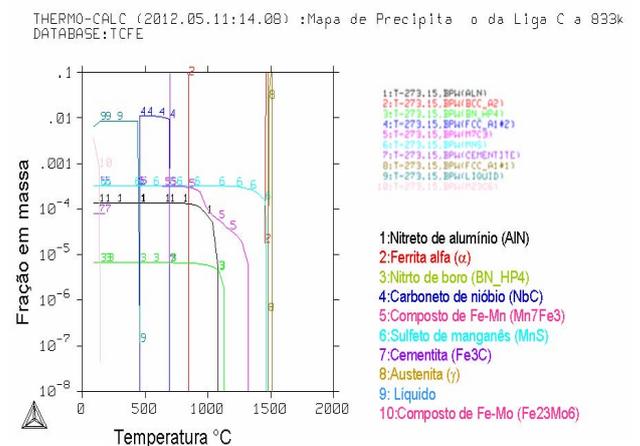
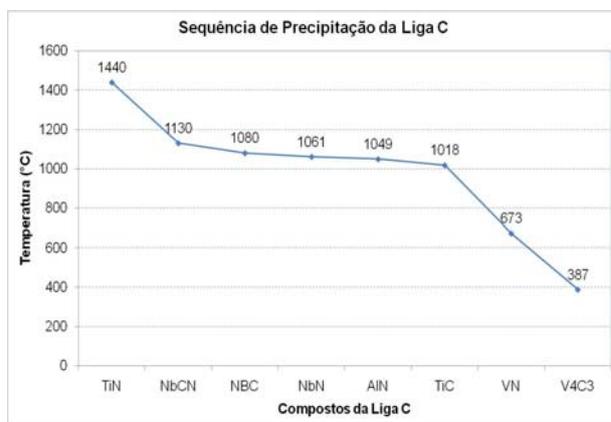


a)

Figura 4- Temperaturas de Solubilização dos compostos da Liga A (a) e Mapas de Precipitação dos compostos da Liga A a 600°C(b).

Na Figura 4a pode ser observado que pelos cálculos teóricos, utilizando as equações de produto de solubilidade, o composto que se precipitaria inicialmente seria o nitreto de titânio (TiN) à temperatura de 1406°C e o último composto a precipitar-se seria o carboneto de vanádio (V4C3) à temperatura de 245°C. No mapa de precipitação (figura 4b), obtido com auxílio do programa thermocalc, verificou-se que o primeiro composto a precipitar-se, em função da composição química é o sulfeto de manganês (MnS) na faixa de temperatura correspondente a 1352°C-1139°C e o último composto a precipitar-se é a cementita (Fe3C) na faixa de temperatura de 724°C-555°C. A seqüência de precipitação observada foi: MnS, NbC, BN, AlN e Fe3C. Foi observado também que à temperatura de 600°C (Figura 4b) estarão presentes, na liga A, os seguintes constituintes: ferrita alfa (α), nitreto de alumínio (AlN), sulfeto de manganês (MnS), cementita (Fe3C) e um carboneto complexo de titânio, nióbio e vanádio (Ti, Nb, V)C.

3.2.2 Temperaturas de solubilização e mapas de precipitação das liga C



a)

b)

Figura 5- Temperaturas de Solubilização dos compostos da Liga C (a) e Mapa de Precipitação dos compostos da Liga C a 560°C (b).

Na Figura 5a o nitreto de titânio (TiN) precipitaria primeiro a 1440°C e o carboneto de vanádio precipitaria por último a 387°C. Nos mapas de precipitação (figura 5b), verificou-se que à temperatura de 560°C (Figura 5b) estarão presentes, na liga C: ferrita alfa (α), nitreto de boro (BN_HP4), nitreto de alumínio (AlN), sulfeto de manganês (MnS), carboneto de nióbio (NbC), cementita (Fe₃C) e cementita com composições modificadas (M₇C₃) e M₂₃C₆). A sequência de precipitação seria: MnS, M₇C₃, BN, AlN, NbC, Fe₃C e M₂₃C₆.

3.2.3 Temperaturas de solubilização e mapas de precipitação das liga E

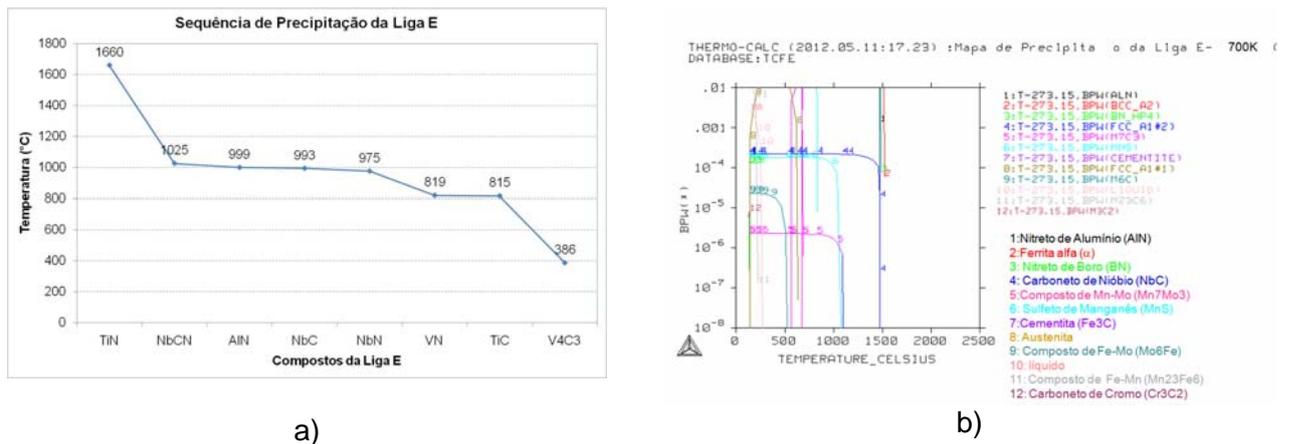


Figura 6- Temperaturas de Solubilização dos compostos da Liga E (a) e Mapa de Precipitação dos compostos da Liga E a 427°C (b).

Na Figura 6a o nitreto de titânio (TiN) precipitaria inicialmente a 1660°C e o carboneto de vanádio precipitaria por último a 386°C. Nos mapas de precipitação (Figura 6b), verificou-se que à temperatura de 427°C estarão presentes, na liga E: ferrita alfa (α), nitreto de boro (BN_HP4), nitreto de alumínio (AlN), sulfeto de manganês (MnS), carboneto de nióbio (NbC), cementita (Fe₃C), carboneto de cromo (Cr₃C₂) e mais dois compostos sendo um à base de Fe-Mn (Mn₂₃Fe₆) e outro à base de Fe-Mo (Mo₆Fe). A sequência de precipitação seria: AlN, BN, NbC, Fe₃C, Mn₇Mo₃, MnS, Mo₆Fe, Mn₂₃Fe₆, Cr₃C₂.

3.2.4 Temperaturas de solubilização e mapas de precipitação das liga G

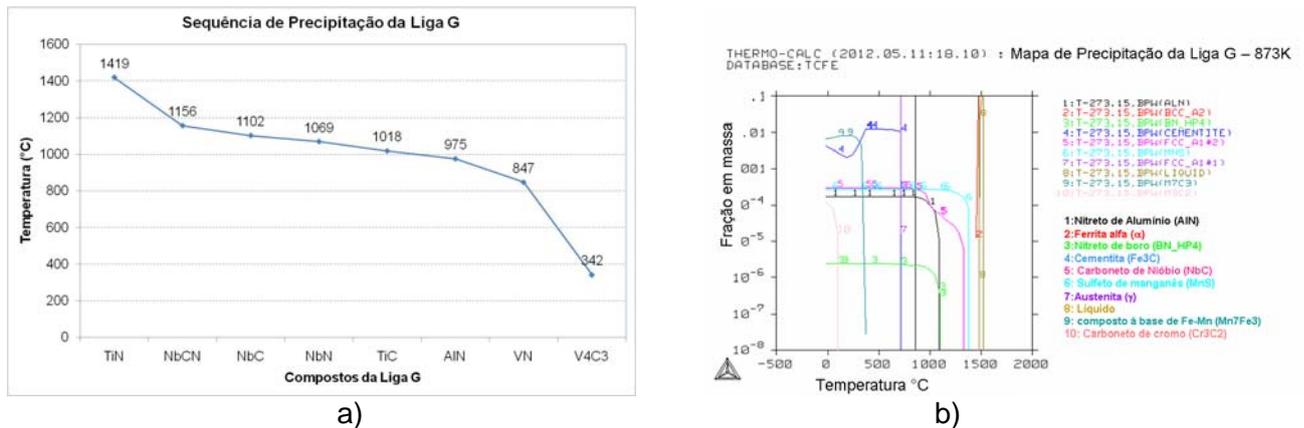


Figura 7- Temperaturas de Solubilização dos compostos da Liga G (a) e Mapa de Precipitação dos compostos da Liga G a 600°C (b).

Na Figura 7a observa-se que o nitreto de titânio (TiN) precipitaria inicialmente a 1419°C e o carboneto de vanádio (V4C3) precipitaria por último a 342°C. No mapa de precipitação (Figura 7b), verificou-se que à temperatura de 600°C estarão presentes, na liga E: ferrita alfa (α), nitreto de boro (BN_HP4), nitreto de alumínio (AlN), sulfeto de manganês (MnS), carboneto de nióbio (NbC), cementita (Fe3C) e carboneto de cromo. A seqüência de precipitação seria: MnS, NbC, AlN, BN, Fe3C, Mn7Fe3 e Cr3C2.

4 CONCLUSÃO

Foi observado através de cálculos empíricos, utilizando-se as equações de produto de solubilidade, que o aumento ou diminuição na temperatura de solubilização das ligas está diretamente associado ao percentual dos elementos de liga adicionados aos aços bem como aos valores das constantes utilizadas em cada equação. Do ponto de vista termodinâmico, o estudo realizado com o programa thermocalc na elaboração dos diagramas de precipitação das ligas, mostrou que o primeiro composto a precipitar-se na maioria das ligas desse estudo foi o sulfeto de manganês (MnS), com exceção da liga E onde essa ordem foi alterada pelo NbC e da liga F onde a ordem foi alterada pelo carbo-sulfeto de titânio (Ti4C2S2). Os últimos compostos a precipitarem-se nas ligas avaliadas foram: cementita (Fe3C), nas ligas A e F (nas faixas de temperaturas de 500 a 800°C); carboneto de cromo (Cr3C2), nas ligas E e G (nas faixas de temperaturas de 60 a 140°C) e uma cementita com composição modificada na faixa de temperatura de 80 a 260°C. Ainda com base nos estudos termodinâmicos, são previstos os seguintes precipitados nas ligas estudadas: nitreto de titânio (TiN), sulfeto de manganês (MnS), carbonetos de titânio (TiC), carboneto de e nióbio (NbC), nitreto de boro (BN), nitreto de alumínio (AlN), carbo-sulfeto de titânio (Ti4C2S2), carboneto de cromo (Cr3C2), cementita (Fe3C) com composição normal e modificada e carboneto de vanádio (VC). O composto TiN será precipitado em temperaturas elevadas (acima de 1400°C) ao passo que o composto VC precipitará em temperaturas de aproximadamente 245°C. Foi observado que as temperaturas de precipitação dos compostos MnS, AlN e NbC calculadas com auxílio do thermocalc ficaram ligeiramente acima das temperaturas calculadas empiricamente o que, não está em conformidade com a literatura. Este fato pode estar associado ao fato de não terem sido considerados todos os

elementos (Cu, Ni e Cr) da composição química na elaboração do diagrama de fases utilizando o programa termocalc.

REFERÊNCIAS

- 1-William C. Leslie, The Physical Metallurgy of Steels, McGraw – Hill Book Company, Nw York, 1981, p. 189 - 201.
- 2 F.B. Pickering, Physical Metallurgy and the Design of Steels, Applied Science Publishers Ltd., London, 1978, p. 60 – 88.
- 3 GLADMAN, T. The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels. The Institute of Materials, 1997, London, England.
- 4 GORNI, A. A. e CAVALCANTI, C.G. apresentado no LI Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, Porto Alegre, RS, Agosto 1996.
- 5 Romeiro, S.B.B, Química na Siderurgia - Porto Alegre: Área de Educação Química do Instituto de Química da UFRGS, 1997. - (série química e tecnologia)
- 6 Effects of Alloying Elements in Steel. Chase Alloys Ltd. Littleton Business Park, Cocksparrow Lane, Huntington, Cannock, Staffs, WS12 4TR, UK
- 7 ADRIAN, H. Materials Science and Technology, May 1992, 406-20.
- 8 Gorni, Antonio Augusto. Cinética da dissolução de precipitados durante o reaquecimento de Placas de Aço Microligado. Tecnol. Metal. Mater., São Paulo, v.8,n.1,p.19-23, jan.-mar.2011.
- 9 Schiavo, Camila Pessanha e outros. Influência dos parâmetros de solubilização temperatura e tempo e encharque na T_{nr} de um aço microligado ao Nb, V, e Ti. Tecnol. Metal. Mater. Miner., São Paulo, v.8,n.1,p.14-18, jan.-mar.2011.
- 10 MORI T ET all – Tetsu to Hagane, vol.51,1965, p 2031.
- 11 -Lage, Meire Guimarães. Microestrutura e Deformação a Quente de um Aço DIN X20Cr13 na Laminação de Tubos sem Costura. Dissertação de mestrado, dezembro 2008 p 21.