

# TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL APLICADA AO ESTUDO DA PRECIPITAÇÃO EM AÇOS DE ALTA RESISTÊNCIA E BAIXA LIGA<sup>1</sup>

Meire Guimarães Lage<sup>2</sup>  
Carlos Salaroli de Araújo<sup>3</sup>

## Resumo

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de uma metodologia para estudar a precipitação em aços ARBL microligados ao Ti, Nb e V, visando dar subsídios ao desenvolvimento de projetos de liga e às etapas de processamento termomecânico. Para isso, foram realizados cálculos no programa computacional Thermo-Calc, versão 4, obtendo-se diagramas de equilíbrio, nos quais foram avaliadas a precipitação de compostos, as condições de solubilização de elementos na austenita e a influência dos elementos C, N, Nb e V sobre a precipitação. A metodologia de estudo forneceu informações qualitativas importantes sobre o fenômeno da precipitação, fundamentais para o estabelecimento de rotas de processamento termomecânico de aços ARBL.

**Palavras-chave:** Aços ARBL; Termodinâmica computacional; Precipitação.

## COMPUTATIONAL THERMODYNAMIC APPLIED IN STUDY OF PRECIPITATION IN HIGH STRENGTH LOW ALLOY STEEL

## Abstract

The purpose of present work was to develop a methodology to study the precipitation in Ti, Nb and V microalloyed HSLA steels, aimed to provide subsidies for alloy design and thermomechanical processing. Calculations were performed using the Thermo-Calc software, version 4. The precipitation of compounds, the conditions for dissolution of elements in the austenite and the influence of the elements C, N, Nb and V on precipitation were evaluated using equilibrium diagrams. The methodology of the study provided important qualitative information about the phenomenon of precipitation, which are fundamental to establish routes of HSLA thermomechanical process.

**Key words:** HSLA steels; Computational thermodynamics; Precipitation.

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

<sup>2</sup> Membro da ABM, Engenheira Química, Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Minas pela UFMG, Centro de Tecnologia USIMINAS – Unidade Ipatinga.

<sup>3</sup> Membro da ABM, Engenheiro Metalurgista, Mestre em Engenharia Metalúrgica pela UFRJ, Centro de Tecnologia USIMINAS – Unidade Ipatinga.

## 1 INTRODUÇÃO

Aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) são materiais estruturais tecnologicamente importantes devido às características que apresentam, como boa soldabilidade e elevadas resistência mecânica e tenacidade. Eles abrangem uma ampla faixa de produtos, com vasto emprego nos setores naval, *offshore* e de tubos, e apresentam distintas propriedades que são dependentes da composição química e da rota de processamento termomecânico empregada.<sup>(1,2)</sup>

Os requisitos de propriedades mecânicas dos aços ARBL podem ser alcançados através do refino de grão e do endurecimento por precipitação, que são obtidos pela combinação da adição de elementos microligantes e do processamento termomecânico. Geralmente, esses aços são microligados com Ti, Nb e V, que se combinam com C e N para formar carbonetos e nitretos ou um complexo destes precipitados, os carbonitretos.<sup>(1)</sup> Dependendo da composição química do aço e também do processamento termomecânico, esses precipitados podem apresentar diferentes tamanhos, formas e distribuição, precipitando-se de modos distintos: no aço líquido; na austenita supersaturada, anterior à transformação desta em ferrita; na interface austenita/ferrita, durante a transformação de fase e na ferrita supersaturada.<sup>(3)</sup>

O conhecimento da sequência de precipitação é importante para que as condições de processamento termomecânico sejam adequadas, visando alcançar os requisitos de propriedades mecânicas desejadas ao material.<sup>(4)</sup> Por exemplo, a temperatura de reaquecimento é determinada para se garantir que todo ou grande parte do Nb adicionado permaneça em solução sólida na austenita e que o tamanho de grão desta fase seja impedido de crescer, pela presença de precipitados de TiN.<sup>(5)</sup> Neste contexto, insere-se o emprego da termodinâmica computacional que permite a avaliação de reações de precipitação em um amplo espectro de composições e temperaturas.<sup>(6)</sup>

Atualmente, a termodinâmica computacional está sendo utilizada no cálculo de diagramas de equilíbrio de fases de sistemas complexos, como por exemplo, ligas compostas por vários elementos químicos. Um dos programas computacionais mais utilizados é o Thermo-Calc, que calcula a energia livre de Gibbs mínima para as fases mais estáveis, usando funções ajustadas de vários dados termodinâmicos experimentais<sup>(7)</sup>. Os cálculos desse programa computacional estão baseados no modelo de precipitação de fases  $(M_1; \dots; M_n)(C, N, V_a)$ , no qual  $M_1$  e  $M_n$  são os átomos localizados na sub-rede substitucional e C e N são os átomos localizados na sub-rede intersticial. A existência de lacunas,  $V_a$ , também é considerada nos cálculos<sup>(8)</sup>. A termodinâmica computacional tem, pois, auxiliado no desenvolvimento de projetos de ligas e na otimização de condições de processamento termomecânico, através de informações relativas às temperaturas de transformação de fases e de precipitação. O presente trabalho teve como objetivo o emprego da termodinâmica computacional para desenvolver uma metodologia de estudo da precipitação em sistemas de liga de aços ARBL microligados ao Ti, Nb e V, visando dar subsídios ao desenvolvimento de projetos de liga e, também, às etapas de processamento termomecânico.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

Foram avaliados distintos sistemas de ligas de aços ARBL que diferem entre si pelos teores de C, N, Nb e pela adição de V. Na Tabela 1, estão mostrados os sistemas e suas respectivas composições químicas.

**Tabela 1.** Composição química dos sistemas de liga de aços ARBL estudados

Sistema	Composição química (%)								
	C	Mn	Si	Al	Nb	Ti	V	N	Outros
A	0,05	1,60	0,30	0,030	0,045	0,013	-	0,0050	Mo, Cu, Cr, Ni
B	0,10	1,60	0,30	0,030	0,045	0,013	-	0,0050	Mo, Cu, Cr, Ni
C	0,05	1,60	0,30	0,030	0,015	0,013	-	0,0050	Mo, Cu, Cr, Ni
D	0,05	1,60	0,30	0,030	0,045	0,013	0,050	0,0050	Mo, Cu, Cr, Ni
E	0,10	1,60	0,30	0,030	0,045	0,013	0,050	0,0050	Mo, Cu, Cr, Ni
F	0,05	1,60	0,30	0,030	0,045	0,013	0,050	0,0080	Mo, Cu, Cr, Ni

Para se obter os diagramas de cada sistema de liga, foram realizados cálculos de equilíbrio termodinâmico no Thermo-Calc, versão 4, utilizando-se o banco de dados TCFE5 (relativo a aços e ferro-ligas).

## 3 RESULTADOS

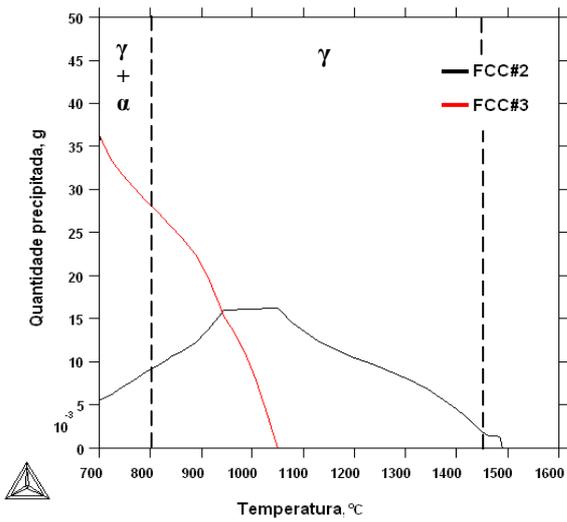
A partir dos cálculos termodinâmicos foram obtidos diagramas dos sistemas de liga analisados. Neles foram avaliadas a precipitação de compostos, as condições de solubilização de elementos na austenita e a influência dos elementos C, N, Nb e V sobre a precipitação.

Na Figura 1 estão mostrados os diagramas que apresentam a quantidade de precipitados formados, em gramas, em função da temperatura para os sistemas A a F. Nesses diagramas estão mostrados também os campos monofásico da austenita e bifásico austenita e ferrita. O cálculo da quantidade dos precipitados formados é relativo ao balanço de massa para 1g de aço produzido. Nessa figura, FCC#2, FCC#3 e FCC#4 se referem aos precipitados ricos em Ti, Nb e V, respectivamente. A variação da fração mássica dos elementos C, N, Ti, Nb e V em solução sólida na austenita em função da temperatura pode ser visualizada na Figura 2.

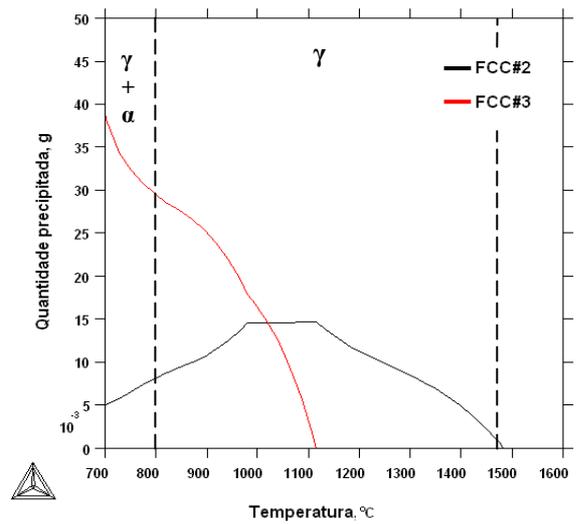
Na Tabela 2 estão apresentadas as sequências de solidificação contendo as temperaturas críticas de transformação de fase e as temperaturas de início de precipitação dos compostos formados nos sistemas A a F.

**Tabela 2.** Sequência de solidificação e temperaturas de início da precipitação dos compostos FCC#2, FCC#3 e FCC#4 para os sistemas A, B, C, D, E e F

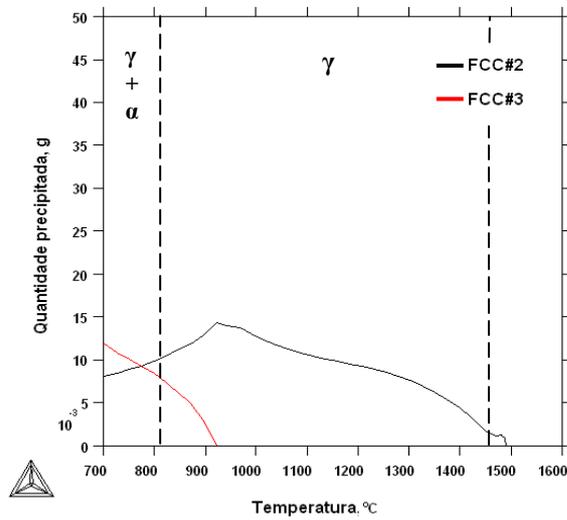
Sistema	Sequência de solidificação	Temperatura de precipitação, °C		
		FCC#2	FCC#3	FCC#4
A	$L \xrightarrow{1511^{\circ}C} L + \delta \xrightarrow{1487^{\circ}C} \delta \xrightarrow{1464^{\circ}C} \delta + \gamma \xrightarrow{1450^{\circ}C} \gamma$	1485	1049	-
B	$L \xrightarrow{1512^{\circ}C} L + \delta \xrightarrow{1482^{\circ}C} L + \delta + \gamma \xrightarrow{1481^{\circ}C} \delta + \gamma \xrightarrow{1476^{\circ}C} \gamma$	1481	1115	-
C	$L \xrightarrow{1519^{\circ}C} L + \delta \xrightarrow{1487^{\circ}C} \delta \xrightarrow{1472^{\circ}C} \delta + \gamma \xrightarrow{1452^{\circ}C} \gamma$	1486	922	-
D	$L \xrightarrow{1518^{\circ}C} L + \delta \xrightarrow{1484^{\circ}C} \delta \xrightarrow{1471^{\circ}C} \delta + \gamma \xrightarrow{1447^{\circ}C} \gamma$	1487	1052	759
E	$L \xrightarrow{1512^{\circ}C} L + \delta \xrightarrow{1481^{\circ}C} L + \delta + \gamma \xrightarrow{1480^{\circ}C} \delta + \gamma \xrightarrow{1473^{\circ}C} \gamma$	1479	1117	778
F	$L \xrightarrow{1517^{\circ}C} L + \delta \xrightarrow{1485^{\circ}C} \delta \xrightarrow{1471^{\circ}C} \delta + \gamma \xrightarrow{1450^{\circ}C} \gamma$	1496	1009	759



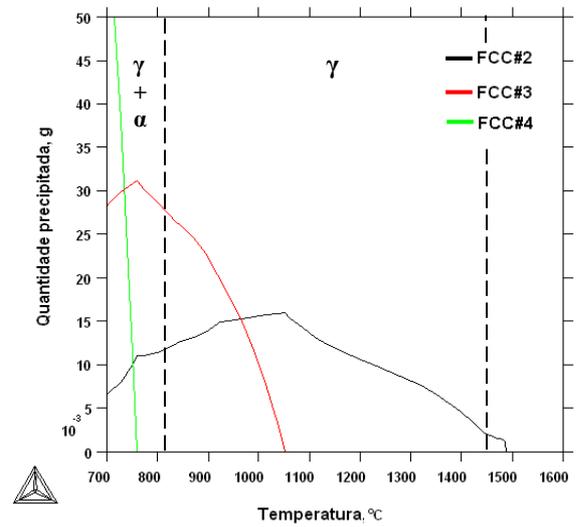
(a) Sistema A



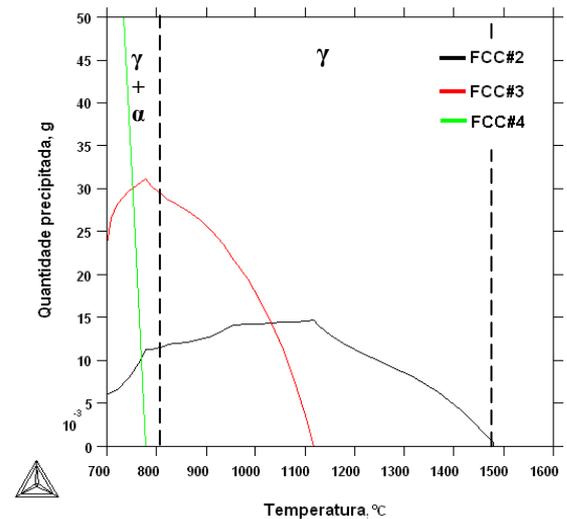
(b) Sistema B



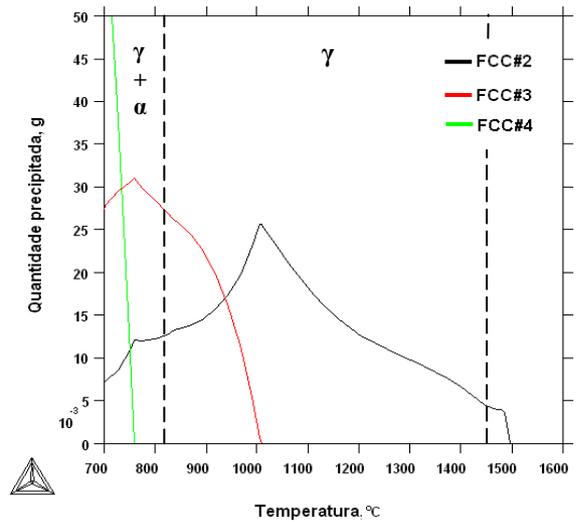
(c) Sistema C



(d) Sistema D

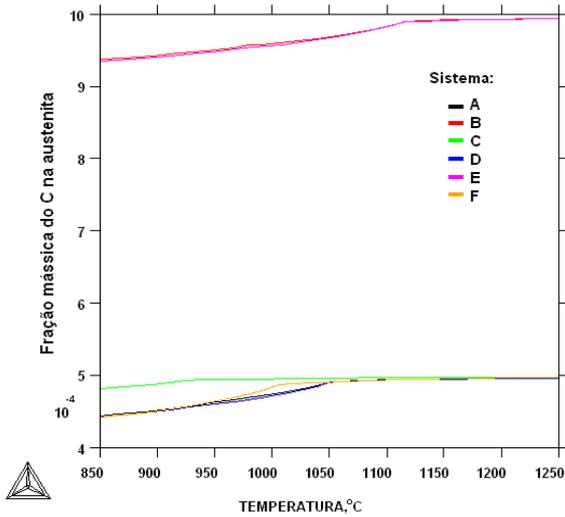


(e) Sistema E

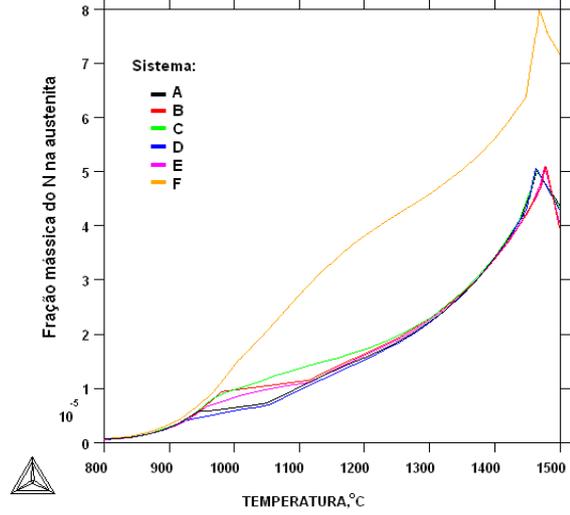


(f) Sistema F

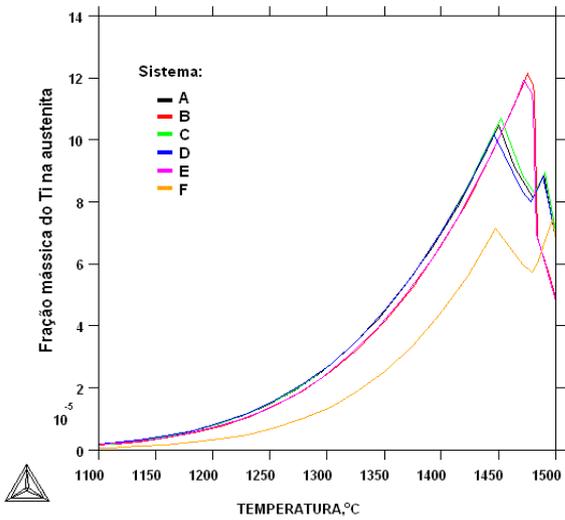
**Figura 1.** Diagrama quantidade de precipitado formada em função da temperatura para os sistemas de liga (a) A; (b) B; (c) C; (d) D; (e) E e (f) F.



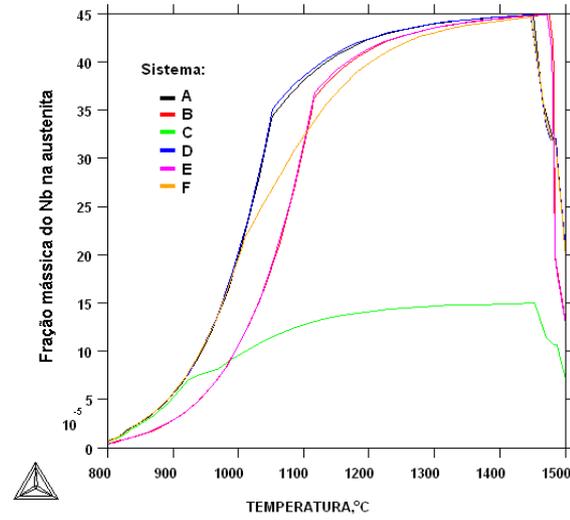
(a) C em solução sólida



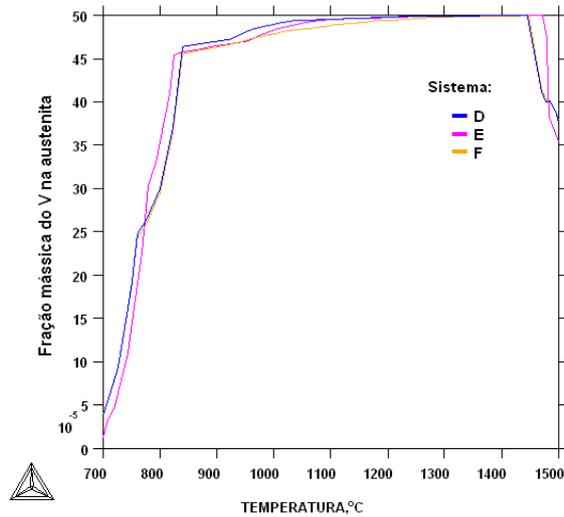
(b) N em solução sólida



(c) Ti em solução sólida



(d) Nb em solução sólida



(e) V em solução sólida

**Figura 2.** Diagrama fração mássica do componente em solução sólida na austenita em função da temperatura: (a) C; (b) N; (c) Ti; (d) Nb e (e) V.



## 4 DISCUSSÃO

De acordo com a Figura 1, nos sistemas A, B e C estão presentes os precipitados FCC#2 e FCC#3, ricos em Ti e Nb respectivamente. Para os sistemas D, E e F, além da presença de FCC#2 e FCC#3, também há possibilidade de formação de FCC#4, rico em V. Os cálculos do Thermo-Calc mostram que nas temperaturas do campo austenítico a quantidade de FCC#2 e FCC#3 (este último para os sistemas D, E e F) atinge um valor máximo, a partir do qual diminui com a redução da temperatura. A quantidade máxima da fase FCC#2 corresponde ao início de precipitação da fase FCC#3; deste ponto em diante, há uma incorporação do Nb ao reticulado do precipitado FCC#2, rico em Ti, para formar FCC#3, rico em Nb. O mesmo raciocínio é válido quando se observa a curva referente ao FCC#3, para os sistemas D, E e F, ou seja, há uma incorporação de átomos de V à rede cristalina do precipitado FCC#3. Isto ocorre porque o modelo de precipitação de fases utilizado nos cálculos do Thermo-Calc considera a mesma estrutura cristalina para os carbonetos e nitretos de Ti, Nb e V, ou seja, (Ti,Nb,V),(C,N,Va).<sup>(8)</sup>

Os sistemas de liga analisados diferem entre si pelos teores de C, Nb, N e V. O sistema B apresenta o dobro do teor de C do sistema A, sendo que o teor de Nb deles é três vezes maior que o do sistema C. Os sistemas D e E diferem dos sistemas A e B pela adição de V. O sistema F apresenta a mesma composição química base do sistema D, com exceção do teor de N que é 1,6 vezes maior. Conforme os dados das Tabelas 1 e 2, verifica-se que a adição de C abaixa a temperatura de início de precipitação do FCC#2, rico em Ti. Isto é comprovado na figura 2.c na qual está mostrado que para os sistemas B e E a solubilidade do Ti na austenita é mais elevada, comparativamente aos demais sistemas. Por outro lado, o aumento do teor de C diminui a quantidade de Nb dissolvido na austenita (Figura 2.d), elevando a temperatura de precipitação do FCC#3, rico em Nb. A precipitação de FCC#2 a elevadas temperaturas é favorecida pelo aumento do teor de N, que também diminui a temperatura de precipitação do FCC#3, pois promove a incorporação de átomos de Nb ao precipitado rico em Ti, diminuindo assim, a quantidade de Nb em solução sólida. As adições de N não têm efeito sobre a temperatura de precipitação do FCC#4, visto que não há mais N disponível em solução sólida na austenita. A diminuição do teor de Nb não exerce influência sobre a temperatura de início de precipitação do FCC#2, entretanto, diminui consideravelmente a do FCC#3. A adição de V não altera as temperaturas de precipitação do FCC#2 e do FCC#3.

Na Figura 2.a, verifica-se a diminuição do C dissolvido na austenita a temperaturas que correspondem ao início da precipitação de precipitados ricos em Nb, o que indica a formação de NbC. Analisando-se os diagramas relativos ao N e Ti em solução sólida na austenita (Figuras 2.b e 2.c, respectivamente), observa-se que praticamente todo Ti se precipita em temperaturas superiores a 1.100°C e a quantidade de N presente na austenita diminui consideravelmente a temperaturas elevadas. Essas evidências sugerem que em todos os sistemas de liga estudados não há formação de TiC, mas sim, de TiN. Este resultado é factível, pois quando a solubilidade de nitretos e carbonetos são significativamente diferentes, como a do TiN e a do TiC, os precipitados formados na austenita podem ser considerados puros até que todo N seja consumido.<sup>(9)</sup>

A precipitação de nitreto de titânio normalmente inicia em temperaturas muito altas, devido à sua baixa solubilidade, e é determinada pela composição química do aço, principalmente, pelos teores de C e N.<sup>(10,11)</sup> Pelos dados da sequência de



precipitação da Tabela 2 e pelo diagrama da Figura 2.c, pode-se inferir que a probabilidade de formação de TiN no aço líquido é maior no sistema F, pois este apresenta menor fração mássica de Ti na austenita, indicando que parte deste elemento já se precipitou em temperaturas muito elevadas, próximas da fase líquida. Para impedir o crescimento dos grãos austeníticos durante a etapa de reaquecimento, é necessária a presença de precipitados finos, que se formarão quando a composição química do aço for adequada para que o TiN se precipite na fase sólida.<sup>(11)</sup> Assim, uma razão Ti/N hipoestequiométrica é requerida para formar precipitados finos de TiN.<sup>(12)</sup> Para uma quantidade fixa de Ti, o aumento do teor de N diminui a solubilidade das partículas de TiN, o que pode favorecer a formação de precipitados no aço líquido.<sup>(11)</sup> Esta precipitação foi comprovada nos cálculos do Thermo-Calc, conforme já discutido. Entretanto, nos sistemas de liga estudados, a razão Ti/N do sistema F é cerca de 1,6 vezes menor do que a dos outros sistemas, e, segundo os cálculos termodinâmicos, a probabilidade de formar precipitados grosseiros de TiN é maior neste sistema, visto que pode ocorrer precipitação na fase líquida. Essa contradição é explicada pela cinética, que atua sobre a distribuição e tamanho dos precipitados. Por exemplo, no estudo realizado por Choi<sup>(13)</sup> em aços microligados para aplicação naval, aqueles com razão Ti/N = 3 foram menos efetivos em impedir o crescimento do grão austenítico devido ao tamanho dos precipitados do que os aços com razão Ti/N = 1,6.

Devido ao baixo teor de Nb do sistema C, a precipitação deste elemento é mais uniforme, ou seja, a curva que representa a concentração do Nb na austenita não apresenta uma queda acentuada como a dos outros sistemas. A partir das análises das curvas de C, N e Nb em solução sólida na austenita, pode-se inferir que uma parcela do Nb adicionado (principalmente para os sistemas A, B, D, E e F) se precipitará junto aos precipitados de TiN, visto que há indícios de precipitação do Nb a altas temperaturas. O Nb restante se combinará com o C para formar NbC, pois praticamente não há mais N disponível em solução sólida, exceto para o sistema F. É desejável que grande parte do Nb esteja disponível para o refino de grão e endurecimento por precipitação durante o processamento a quente do aço, ou seja, ele não deve precipitar durante o encharque. Pelos cálculos no Thermo-Calc (Figura 2.d), pode ser observado que em temperaturas entre 1.100°C e 1.200°C (faixas de temperatura de encharque) a quantidade de Nb já precipitada será maior nos sistemas B, E e F e menor no sistema C. Portanto, parte do Nb adicionado aos sistemas B, E e F já estará precipitado e, assim, não ficará mais disponível para impedir a recristalização da austenita.

Com relação ao comportamento do V em solução sólida na austenita (Figura 2.e), observa-se que o início da precipitação deste elemento ocorre a temperaturas inferiores a 1.200°C, indicando o enriquecimento do precipitado de Nb, já existente, com uma parcela do V. Pela Figura 2.b, verifica-se que a quantidade de N disponível em solução sólida na austenita é muito baixa em temperaturas a partir das quais ocorre uma precipitação acentuada de V (aproximadamente 830°C). Portanto, a formação de VN é pouco provável, ficando assim o V em solução sólida. Este fato foi verificado experimentalmente no trabalho de Xiong *et al.*<sup>(14)</sup> em aços ARBL contendo 0,065% de V e teores variados de N (30 ppm e 108 ppm). Nesse estudo, grande parte do V ficou em solução sólida no aço que continha menor teor de N e no outro, cujo teor de N era elevado, houve considerável formação de precipitados ricos em V. Portanto, a quantidade de N disponível em solução sólida é um fator relevante para a precipitação do V. Pode-se inferir a possibilidade de precipitação de VC com o V restante, pois os cálculos do Thermo-Calc mostram que a temperatura de início de



formação dos precipitados ricos em V ocorre a temperaturas inferiores a 800°C (Tabela 2).

Para maximizar o efeito das microadições, é necessário prever a evolução dos precipitados durante o processamento do aço. As relações de produto de solubilidade disponíveis na literatura descrevem de forma simplificada as curvas solvus de sistemas ternários, além de não considerarem as interações entre os solutos.<sup>(6,9)</sup> A utilização da termodinâmica computacional permite prever, com maior exatidão do que as equações de produto de solubilidade, as condições de precipitação de elementos microligantes em sistemas de liga multicomponentes, pois nesses cálculos as interações dos solutos são consideradas. Portanto, é um importante método de otimização para a definição de projetos de liga e das condições de processamento termomecânico. Todavia, ressalta-se que, na prática, as informações sobre a formação de fases calculadas termodinamicamente dependem de uma cinética favorável para serem procedentes.

## 5 CONCLUSÕES

A metodologia de estudo da sequência de precipitação em sistemas de liga de aços ARBL com adições de Ti, Nb e V, feita no Thermo-Calc, forneceu informações qualitativas importantes sobre o fenômeno da precipitação. De acordo com os cálculos termodinâmicos, existe a possibilidade de formação de precipitados complexos entre Ti, Nb e V nos sistemas de liga estudados, sendo a precipitação determinada pela composição química do aço, principalmente pelos teores de C e N. Nos sistemas analisados, não há formação de TiC, mas sim, de TiN. A formação de VN é pouco provável de ocorrer, entretanto há possibilidade de precipitação de VC. A termodinâmica computacional se constitui, pois, em importante ferramenta ao desenvolvimento de projetos de liga, permitindo o estudo do comportamento termodinâmico de sistemas que auxiliará na definição de parâmetros para etapas de processamento termomecânico. Entretanto, a análise termodinâmica de sistemas não deve ser considerada isoladamente, visto que a formação de fases depende de uma cinética favorável.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao Prof. Dr. André Luiz Vasconcellos da Costa e Silva, da EEIMVR-UFF pelo apoio dado durante a elaboração do presente trabalho.

## REFERÊNCIAS

- 1 LIU, Z. K. Thermodynamic Calculation of Carbonitrides in Microalloyed Steels. *Scripta Materialia*, vol.50, n.5, p.601-606, mar 2004.
- 2 IISI – High Strength Low Alloy Steels, Brussels, 1987.
- 3 BALLIGER, N. K., HONEYCOMBE, W. K. The Effect of Nitrogen on Precipitation and Transformation Kinetics in Vanadium Steels. *Metallurgical Transactions A*, vol.11A, p.421-429, mar 1980.
- 4 KEOWN, S. R., WILSON, W. G. Prediction of Precipitate Phases in Microalloy Steels Containing Niobium, Carbon, Nitrogen and Aluminum. p.343-359. In: *Thermomechanical Processing of Microalloyed Austenite*, p.343-359, 1982.
- 5 NAGAI, Y., INOUE, H., NAKASHIMA, T., et al. YS 500Nmm<sup>2</sup> High Strength Steel for Offshore Structures with Good CTOD Properties at Welded Joints. *Nippon Steel Technical Report*, n.90, p.14-19, jul 2004.

- 6 SILVA, A. L. V. C., AVILLETZ, R. R., CORDEIRO, N. B. Modelos para a Solubilidade de Precipitados Relevantes para a Laminação a Quente de Aços. In: 54<sup>o</sup> Congresso da ABM, 1999, São Paulo.
- 7 ANDERSSON, J. O., HELANDER, T., HÖGLUND, L., SHI, P., SUNDMAN, B. THERMO-CALC & DICTRA, Computational Tools for Materials Science, *Calphad*, v.26, n.2, p.273-312, jun 2002.
- 8 PINDOR, L., MATEJKA, V., KOZELSKY, P., et al. Investigation into Secondary Phases in Steels Microalloyed with Vanadium and Nitrogen. *Ironmaking and Steelmaking*, vol.35, n.2, p.124-128, 2008.
- 9 ZAJAC, S., LAGNEBORG, R., SIWECKI, T. The Role of Nitrogen in Microalloyed Steels. In: Microalloying '95 Conference Proceedings. Iron and Steel Society Inc, p.321-338, 1995, Pittsburgh.
- 10 ADRIAN, H. Thermodynamic Calculation of Carbonitride Precipitation as a Guide for Alloy Design of Microalloyed Steels. In: Microalloying '95 Conference Proceedings. Iron and Steel Society Inc, p.285-305, 1995, Pittsburgh.
- 11 HERMAN, J. C., MESSIEN, P., GRÉDAY, T. HSLA Ti – Containing Steels. In: Thermomechanical Processing of Microalloyed Austenite, p.655-671, 1982.
- 12 VERVYNCKT, S., VERBEKEN, K., THIBAUUX, P., et al. Austenite Recrystallization-Precipitation Interaction in Niobium Microalloyed Steels. *ISIJ International*, vol.49, n.6, p.911-920, fev 2009.
- 13 CHOI, J. K. Development of High Strength and High Performance Steels at Posco Through HIPERS-21 Project. POSCO, Pohang, Korea.
- 14 XIONG, Y., YONGCHUN, J., QUANLI, W., et al. Study on High Tensile Heavy Plate with V-N Microalloying Technology. In: International Seminar 2005 on Application Technologies of Vanadium in Flat – Rolled Steels, p.64-68, 2005.