

EFEITO DOS TEORES DE Nb E Mn NA PRECIPITAÇÃO DE CARBONETOS E NITRETOS EM AÇO MICROLIGADO AO Nb E Ti.

J. R. Martins (1); H. S. Furtado (1); J. K. Brites (1);
(1) SARD-ArcelorMittal;
E-mail: jbmartins2008@gmail.com

RESUMO: *A precipitação de carbonetos e nitretos de Nb e Ti, assim como a formação do MnS foram analisados criticamente em aços API 5L com Nb+Ti+V ≤0,15% e Mn entre 0,3 e 1,6% wt. Os valores de temperaturas de solubilização foram diferentes usando as equações de solubilidade e o software FactSage™. Por meio dos resultados do FactSage™, aliado à literatura, foram propostas diferentes formas possíveis precipitação dos carbonetos e nitretos de Ti e Nb. As temperaturas de solubilização obtidas permitiram determinar condições de processamento na laminação a quente. Os aços produzidos com a composição estudada atenderam os requisitos mecânicos de tração e impacto Charpy da norma API 5L X65M.*

PALAVRA CHAVE: Aço Microligado, Precipitação, Laminação a Quente, Propriedade Mecânica, FactSage™.

INTRODUÇÃO:

Com as aplicações dos aços API em ambientes cada vez mais agressivos, como em “sour service”, faz-se necessária a redução e o controle de inclusões metálicas como o MnS, e também o aumento da resistência mecânica⁽²⁾, que pode ser feita via mecanismos de endurecimento tradicionais: refino de grão, solução sólida e precipitação⁽³⁾. Para o primeiro, realizam-se adições de elementos formadores de carbonetos e nitretos como o nióbio, que atuam no controle da recristalização estática da austenita, e o titânio, que é mais usado para controle do tamanho de grão austenítico. Estes dois mecanismos conjugados durante a laminação a quente promovem uma redução significativa no tamanho de grão ferrítico. Por outro lado, no endurecimento por solução sólida, o principal elemento usado é o manganês e em menor escala o silício, devido a restrições operacionais de uso. Por fim, no

endurecimento por precipitação tem-se principalmente o efeito de carbonetos, nitretos e carbonitretos de nióbio e/ou titânio.

Para aplicação “sour service” também se faz necessário uma redução drástica da segregação central e de inclusões nos produtos semiacabados (placas, por exemplo). Isto demanda práticas de controle da limpidez do aço, tanto na aciaria como no lingotamento contínuo, como por exemplo, o uso do “soft reduction” e a redução dos teores de manganês e enxofre como forma de limitar a formação de sulfetos prejudiciais ⁽⁵⁾.

O objetivo desse artigo é de fazer uma análise crítica da influência dos elementos de liga Mn, Nb e Ti na resistência mecânica dos aços API utilizando-se informações de literatura, ensaios mecânicos (tração e impacto Charpy) e resultados de cálculos termodinâmicos do software FactSage™.

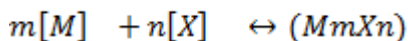
PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS:

As composições dos aços API utilizados seguem conforme a Tabela 1. Os demais elementos atendem a norma API 5L e não serão objetos de estudo neste trabalho. Os parâmetros de laminação a quente considerados foram: temperatura de desenformamento; temperatura de acabamento; e temperatura de bobinamento. Após laminação a quente, foram retiradas amostras a um quarto da largura no topo da tira e realizados ensaios mecânicos conforme recomendado pela norma API 5L X65.

Tabela 1 – Composição química dos aços utilizados (em wt%)

Composição	C	Si	Mn	S	Nb + Ti + V
A	≤ 0,12	≤ 0,45	0,30	0,0010	≤ 0,15
B	≤ 0,12	≤ 0,45	1,60	0,0030	≤ 0,15

As equações de solubilidade utilizadas se encontram no trabalho de Radis⁽⁶⁾, onde o autor compilou diversas equações. Estas apresentam a forma geral como se segue:



$$\log k_s = A - \frac{B}{T} = \log \frac{(a_M^m \cdot a_X^n)}{a_{M_mX_n}} \quad (1)$$

Onde: A e B são obtidos na Tabela; m são coeficientes estequiométricos e *a* são as atividades químicas dos “M”; “X” e M_mX_n o precipitado formado.

Neste caso, o estado de referência das atividades foi o Henryano para os componentes em solução e Raoultiano para precipitado. Ainda, como se trata de análises em ligas diluídas, as atividades Henryanas foram aproximadas pelas concentrações em peso. Por outro lado, a Raoultiana foi considerada igual à unidade, considerando precipitados como sendo puros.

Na Tabela 2 os valores de A e de B foram obtidos a partir da aproximação de que os precipitados de Ti apresentam uma estequiometria 1:1 e os de Nb 1:0,85

Tabela 2 – Produto de solubilidade do TiN e TiC⁽⁶⁾

NbC			NbN			TiN			TiC		
Equação	A	B	Equação	A	B	Equação	A	B	Equação	A	B
2	2,06	6700	6	2,80	8500	9	4,35	14890	13	5,33	10475
3	3,11	7520	7	3,70	10800	10	5,15	13925	14	2,75	7000
4	2,96	7510	8	2,86	7927	11	4,94	14400	15	5,12	10300
5	3,40	7200				12	5,40	15791	16	4,03	8720

Fonte: Radis⁽⁶⁾

Para as simulações termodinâmicas utilizou-se o banco de dados do FactSage™ (versão 7.0) denominado FSteel. Estabeleceu-se etapas de 10°C para a variação da temperatura a partir do líquido sempre na pressão de 1 atm.

Nos ensaios mecânicos, os de tração seguiram a norma API 5L, conforme a ISO 6892 na direção longitudinal. Neste caso, foram medidas as propriedades de limite de escoamento (LE), limite de resistência (LR), alongamento total e redução de área. Por outro lado, ensaio impacto Charpy foi realizado conforme norma API 5L e ISO 148-1. Por fim, na análise metalográfica (ótica e eletrônica de varredura) promoveu-se o ataque com Nital 2%. O tamanho de grão ferrítico foi definido por contagem de três interceptos circulares de uma amostra longitudinal à direção de laminação. A norma consultada foi a ASTM E112 e o programa utilizado foi o *Leica Application Suite* - LAS v4.1.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

ANÁLISE TERMODINÂMICA

Fazendo uso da Equação 1, foram calculadas as temperaturas de solubilização para o TiN e TiC, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Temperaturas de solubilidade obtidas para o TiN e TiC

NbN		NbC		TiN		TiC	
Equação	T (°C)	Equação	T (°C)	Equação	T (°C)	Equação	T (°C)
1	1412	5	1536	8	1800	12	1258
2	1347	6	1365	9	1535	13	1217
3	1412	7	1448	10	1625	14	1268
4	1429			11	1694	15	1240
Média	1400	Média	1450	Média	1664	Média	1246

Numa primeira observação desses resultados fica evidente que as equações apresentam resultados muito discrepantes. Não obstante, todos os modelos reportaram uma mesma tendência: o TiN apresenta a maior temperatura de precipitação, seguida do NbC, NbN e por último TiC. Esses resultados sugerem que os precipitados de maior temperatura formados ao longo da solidificação do aço deverão ter maior dificuldade de solubilização na matriz durante o reaquecimento das placas na laminação a quente e, portanto, menor efeito no controle microestrutural e nas propriedades finais.

Como visto, a temperatura estimada de precipitação do TiC, é menor do que a do TiN. Assim, uma vez consumido todo o Ti na formação do TiN a precipitação do TiC pode não ocorrer ou ocorrer em uma fração muito reduzida. Desta forma, deve-se ter cautela ao empregar os produtos de solubilidade isoladamente. O tratamento correto deve incluir um balanço de massa dos elementos.

A variabilidade apresentada pelos resultados reportados na Tabela 3 pode ser decorrente da limitada variedade de elementos de liga utilizados para definir os parâmetros, descritos na Tabela 2, associada às aproximações adotadas para as atividades químicas. Por consequência, cálculos mais precisos poderiam ser obtidos utilizando a termodinâmica computacional que em geral possuem banco de dados mais completos. Isto posto, nos gráficos das Figura 1 e Figura 2 pode-se observar os resultados obtidos pelo *software* FactSage™.

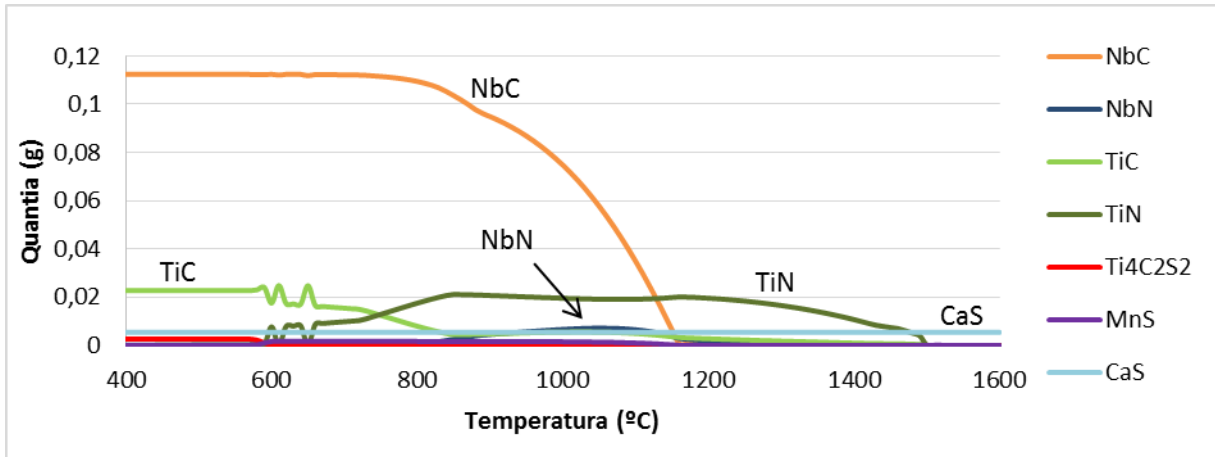


Figura 1 – Simulação realizada para a composição A

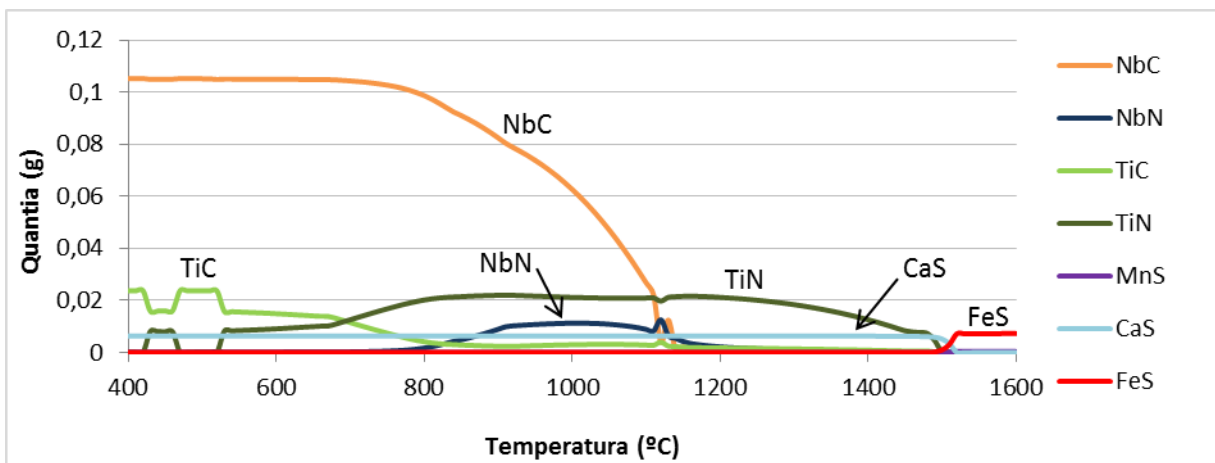


Figura 2 – Simulação realizada para a composição B

Cada temperatura representa um estado termodinâmico de equilíbrio e será interpretado a variância da temperatura como um resfriamento sob condição de equilíbrio. O que mais se aproxima disto seria um resfriamento extremamente lento, onde os átomos teriam tempo suficiente para difundirem para os seus estados de menor energia. Entretanto essa condição é claro uma idealidade, visto que nos processos reais não há este tempo e, como resultado, os átomos tendem a assumir condições de meta equilíbrio, ou seja, as fases precipitadas dificilmente sofrerão solubilização. Num caso extremo de solidificação rápida os precipitados podem inclusive serem inibidos, retendo os elementos em solução.

Na Figura 3 detalha-se a precipitação de TiC e TiN em equilíbrio para os dois aços do presente estudo. Observa-se claramente que a temperatura estimada de início de precipitação massiva do TiN e do TiC são diferentes entre os aços A e B. Isso pode ser devido aos maiores teores de Mn e Ti presentes no aço B. Através também da

análise dessa figura observa-se que a temperatura de início de precipitação ficou entre 1400 e 1500°C, ou seja, menores dos que as calculadas pela Equação 9.

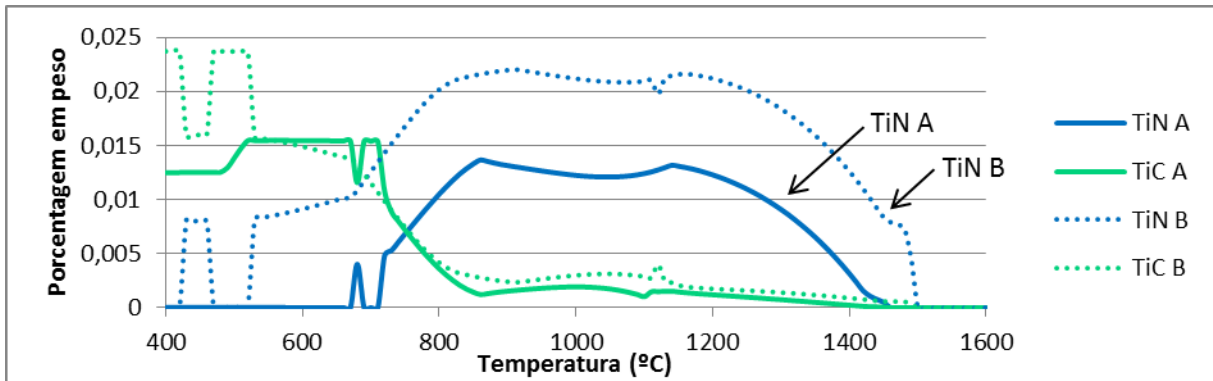


Figura 3 - Precipitação do TiN e TiC obtidos por simulação

A dissolução do TiN com a redução de temperatura observada na Figura 3 não é esperada no processo real após a formação de núcleos estáveis ^(4,8,9), pelos motivos apresentados anteriormente. Assim, a formação em temperaturas menores de TiC ficaria limitada a disponibilidade de Ti em solução sólida para reagir.

Na Figura 4 não se observa uma distinção significativa dos resultados para NbN entre os aços A e B. Isto pode ser decorrente da semelhança dos conteúdos de Nb e ao fato de que o Mn não apresenta efeito significativo na formação destes precipitados. Pelo mesmo motivo apresentado anteriormente, a disponibilidade de N em solução seria o limitante para a precipitação do NbN, o que explica sua menor fração nessa figura.

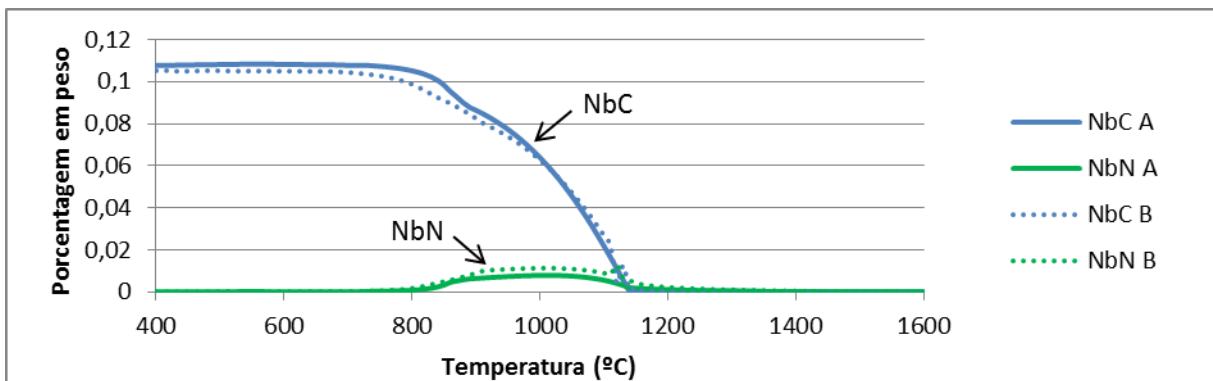


Figura 4 - Precipitação do NbC e NbN

Embora o FactSage™ e a Equação 1 trate o equilíbrio considerando que os precipitados sejam fases binárias, existem diferentes abordagens ⁽¹⁾. De fato, uma delas seria a existência de uma fase com estrutura cristalina tipo NaCl onde a

solubilidade destes elementos variaria com a temperatura. Diversos autores se referenciam a ela como uma fase tipo cabonitreto de Nb e Ti (Nb, Ti)(C, N) ou como Ti(C,N) e Nb(C,N)^(8,9,10).

Olhando a formação dessa fase (tipo NaCl), e não mais precipitados isolados, assim como considerando os cálculos obtidos por simulação, pode –se inferir que ela seria rica em Ti e N até 1200°C, com pouco Nb dissolvido na fase e pouco C nos intersticiais que não foram preenchidos pelo N. Já os precipitados formados abaixo dessa temperatura seriam ricos em Nb e C, com uma pequena fração de Ti dissolvido e pouco N disponível.

Outra abordagem é considerar o precipitado (Nb, Ti)(C, N) como um aglomerado de precipitados⁽⁴⁾. Este caso é análogo ao primeiro, onde fases (precipitados) diferentes formariam um conglomerado iniciados por núcleos de TiN, que adquiriam camadas de TiC, NbC e NbN ao seu redor devido a baixa desorientação do reticulado cristalino.

Uma análise termodinâmica da precipitação de sulfetos pode ser observada na Figura 5. As diferenças entre os dois tipos de aço são significantes, devido a diferença nos conteúdos de S.

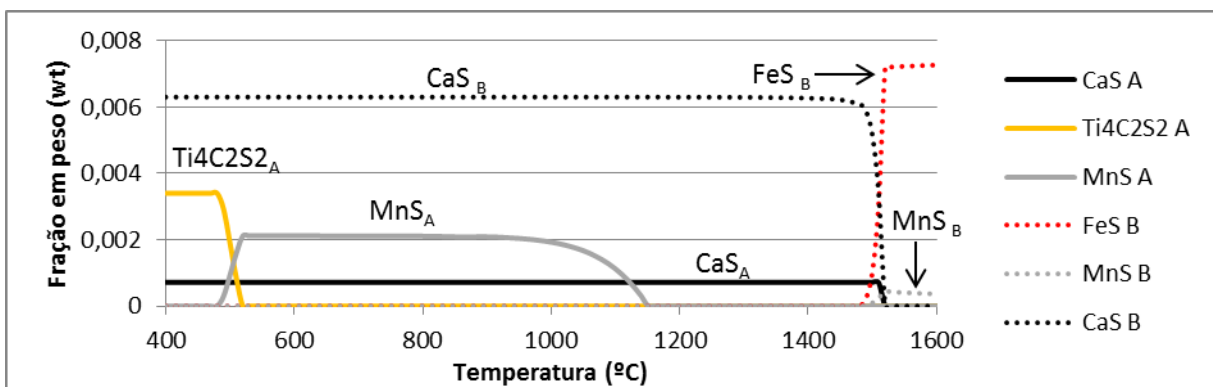


Figura 5 – Precipitação de sulfetos nas composições A e B

Pelos cálculos do FactSage™, o MnS formaria em altas temperaturas no aço B (maior teor de S) e abaixo de 1150°C para o caso do aço A. Ao que parece, a redução da formação do CaS implica na precipitação de MnS. Se isto for o caso, a ser avaliado em futuras simulações, a oxidação do Ca em altas temperaturas formaria aluminatos de cálcio ávidos por S, favorecendo a precipitação de MnS em baixas temperaturas. A fração desse sulfeto de Mn será então proporcional a disponibilidade de S em solução.

No equilíbrio, prevê-se a dissolução do MnS e formação do $Ti_4C_2S_2$; Entretanto não se espera no processo real tal fenômeno pelos mesmos motivos apresentados anteriormente: limitada mobilidade atômica. Portanto, empiricamente a dissolução total do precipitado não é esperada.

Com base nos resultados de simulação termodinâmica foi possível estabelecer os parâmetros de laminação a quente para a sequencia dos trabalhos. Os resultados das temperaturas de dissolução são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Temperatura de dissolução dos precipitados usada para set up do laminador de tiras a quente.

Aço	Temperatura de dissolução (°C)		
	TiN	MnS	NbC
A	1500	1160	1170
B	1490	1250	1160

ANÁLISE DO COMPORTAMENTO MECÂNICO

Os resultados dos ensaios de tração são apresentados na Tabela 5 e Figura 6, onde os valores mínimo e máximo da norma API 5L com a composição X65M são indicados pelas linhas tracejadas.

Tabela 5 – Resultados obtidos por meio dos ensaios de tração

Amostra	Direção	LE (MPa)	LR (MPa)	Alongamento (%)	Tamanho de grão (ASTM)
A	L	479	597	40	11
B	L	561	629	38	10

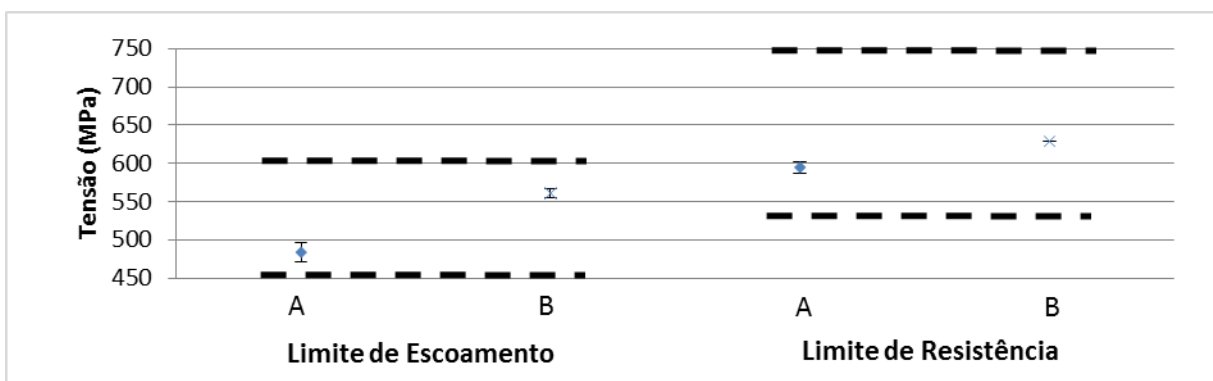


Figura 6 – Limite de escoamento e de resistência médios para amostras longitudinais dos aços A e B. As linhas pontilhadas indicam as faixas de tensão limite de escoamento e de resistência conforme a norma API 5L X65M.

Comparando os dados da Tabela 5 e Figura 6 com a norma API 5L, as composições estudadas atendem aos requisitos para o grau X65M. Entretanto, vale ressaltar que esta norma assegura as propriedades do material já conformado como tubo.

Outra propriedade a ser avaliada é a razão LE/LR. O valor máximo de 0,93 conforme norma é devido ao efeito causado pela conformação do tubo, que gera encruamento e conseqüentemente poderá ocasionar efeito Bauschinger ⁽³⁾.

A Figura 7 apresenta as microestruturas encontradas nos aços A e B, onde se observa acicularidade na ferrita em ambos os aços, porém maior no aço A. A fração de perlita é de 1% para as duas composições, com o tamanho de grão ferrítico (10 ASTM) similar em ambos.

Embora o teor de Ti(C,N) estimado por simulação termodinâmica fosse menor para a composição A, não houve diferença significativa no resultado final, sendo efetivo em ambos casos. Isto sugere que fatores de processo outros tenham sido mais significativos ou aspectos cinéticos induziram precipitações semelhantes nestes aços.

Ainda, dado os baixos valores de S em ambos os aços, a baixa fração estimada de MnS pode ser um indicativo para o fato deste elemento ter permanecido em solução sólida, favorecendo assim as propriedades mecânicas dos dois aços.

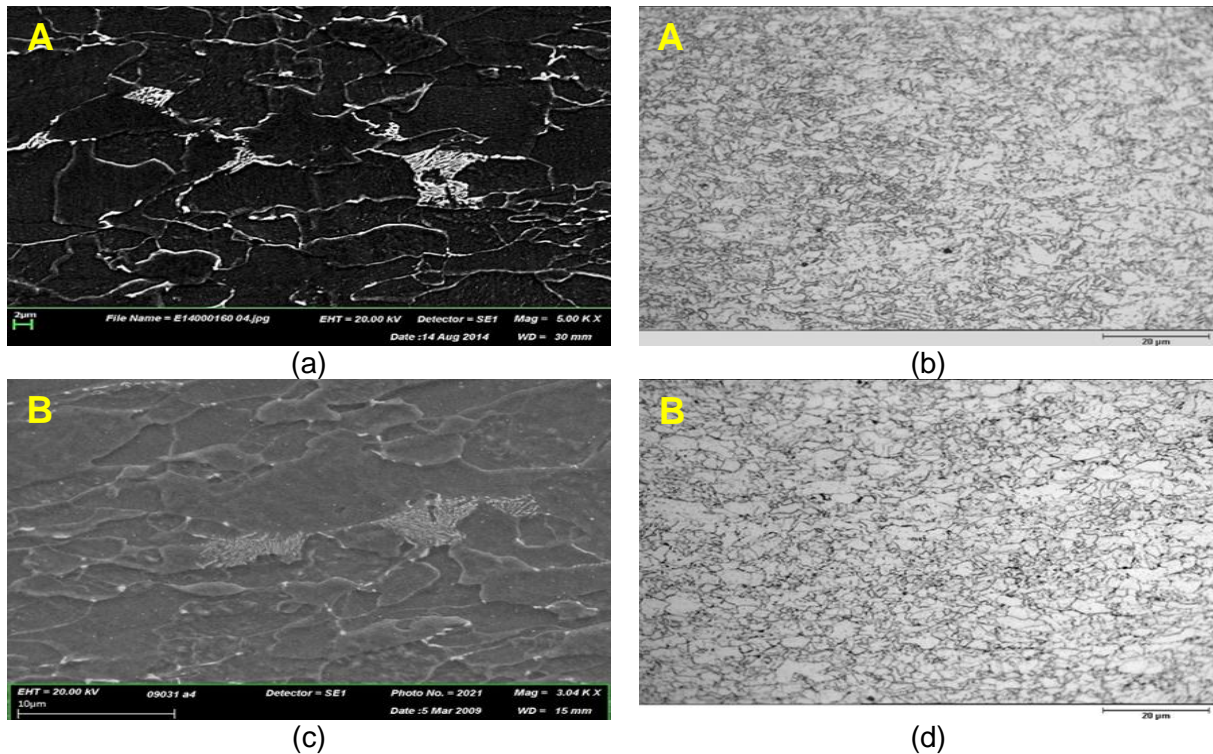


Figura 7 – Microestruturas observadas nos aços A e B. Em (a) e (b) são observadas a microestrutura do aço A e em (c) e (d) do aço B

Os resultados obtidos pelo teste de impacto Charpy são apresentados nas Figura 8. Os aços A e B apresentaram valores de energia absorvida elevados, superando bastante os limites mínimos estabelecidos pela norma API, com a composição A apresentando resultados ainda mais elevados. A composição B apresentou uma transição dúctil-frágil mais suave do que a A, e, novamente, os valores da temperatura de transição dúctil-frágil estão bem abaixo do requisito de norma de uso a -20°C , situando os resultados entre -80 e -70°C . Ambos aços apresentaram porcentagem de fratura dúctil de 100% na temperatura acima de -60°C , o que atende a norma. A diferença de comportamento entre as composições pode ser atribuída ao efeito da elevação do teor Mn e a presença do Nb, em conjunto com a acicularidade da ferrita. Porém o entendimento deste comportamento é objeto de outro estudo não relatado neste trabalho.

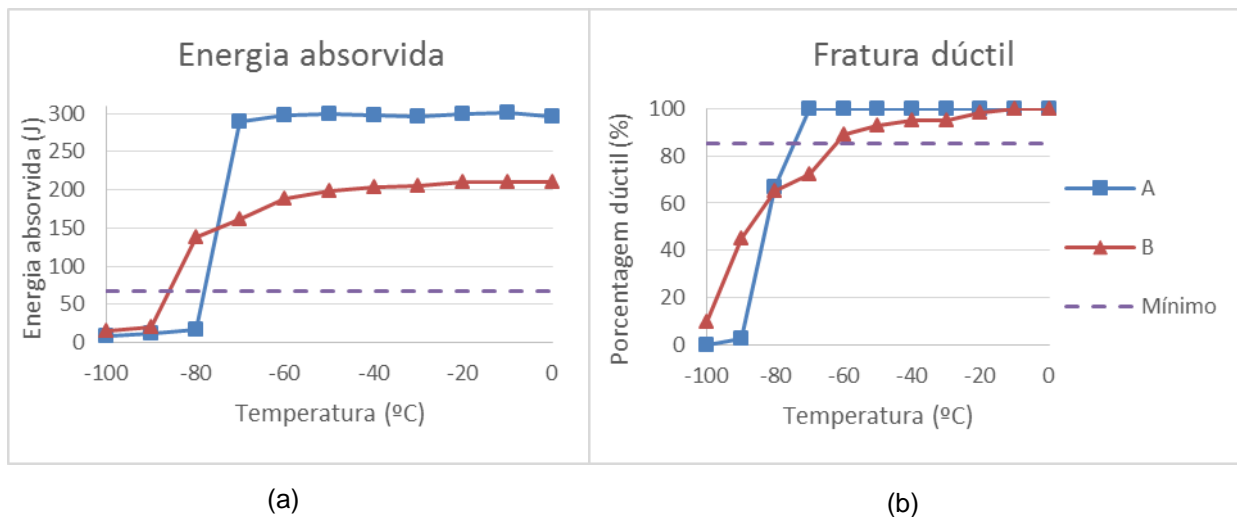


Figura 8 – (a) Energia absorvida (J) versus temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e a linha mínimo mostra a energia absorvida mínima de 68J a -20°C conforme norma API 5L X65M e (b) Aspecto da fratura (%) versus temperatura ($^{\circ}\text{C}$), com o mínimo de 85% a -20°C conforme norma

CONCLUSÕES

Os valores das temperaturas de início de precipitação apresentadas pela equação de solubilidade e com o FactSage™ apresentaram resultados dispersos, porém com uma mesma tendência.

As diferenças entre os resultados de temperaturas de início de precipitação podem ser devidas às simplificações utilizadas nos cálculos. Neste caso, os valores reportados pelo FactSage™ apresentam maior confiabilidade por utilizar um banco de dados mais completo.

Os valores encontrados pela simulação termodinâmica auxiliaram o entendimento sobre os possíveis processos de dissoluções e precipitações, permitindo assim determinar as condições de reaquecimento processamento na laminação a quente. Todos os resultados de propriedades mecânicas encontrados atenderam a norma API X65, com os valores de energia Charpy muito superiores aos exigidos pela norma. As temperaturas de transição dúctil-frágil estão entre -80 e -70°C, com porcentagem de fratura dúctil de 100% na temperatura acima de -60°C para ambos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CBMM pelo suporte técnico dados na operacionalização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- (1) GLADMAN, T. **The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels**. London: The Institute of Materials, 1997. p 1-260.
- (2) GRAY, J. M. **LOW MANGANESE SOUR SERVICE LINEPIPE STEEL**. Proceedings of the Microalloyed Steels for Sour Service International Seminar. São Paulo: [s.n.]. 2012.
- (3) LLEWELLYN, D. T.; HUDD, R. C. **Steels: Metallurgy and Applications**. 3ª. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2000. p 137-198.
- (4) CRAVEN, A. J. et al. Complex Heterogeneous Precipitation in Titanium - Niobium Microalloyed Al-Killed HSLA Steels - I. (Ti, Nb)(C, N) Particles. **Acta Materialia**, 48, 2000. 3857-3868.
- (5) AMINORROAYA, S.; DIPPENAAR, R. TEM characterization of precipitates in the segregated regions of a low-carbon, low-manganese, titanium-added steel. **Journal of Microscopy**, 227, 2007. p 92–97.
- (6) RADIS, R. **Numerical Simulation of the Precipitation Kinetics of Nitrides and Carbides in Microalloyed Steel**. Graz: [s.n.], 2010. p 7-36 p. Disponível em: <http://matcalc.tuwien.ac.at/images/stories/publications/phd_thesis_radis_2010.pdf>. Acesso em: 07 Jul 2016.
- (7) KUNZE, J. **Solubility Product of Titanium Nitride in -Iron**. Metal Science, 16, 1982. p 217-218.

- (8) HONG, S. G.; KANG, K. B.; PARK, C. G. Strain-Induced Precipitation of NbC in Nb and Nb-Ti Microalloyed HSLA Steels. **Scripta Materialia**, 46, 2002. p 163-168.
- (9) KEJIAN, H.; BAKER, T. N. The Effects of Small Titanium Additions on the Mechanical Properties and the Microstructures of Controlled Rolled Niobium-bearing HSLA Plate Steels. **Materials Science and Engineering**, A169, 1993. p 53-65.
- (10) SAIKALY, W. *et al.* The Effects of Thermomechanical Processing on the Precipitation in an Industrial Dual-Phase Steel Microalloyed with Titanium. **Metallurgical and Materials Transactions A**, 32A, 2001. p 1939-1947.
- (11) NISHIOKA, K.; ICHIKAWA, K. Progress in thermomechanical control of steel plates and their commercialization. **Science and Technology of Advanced Materials**, 13, 2012. p 1-20.

EFFECT OF Nb AND Mn ON CARBIDES AND NITRIDES PRECIPITATION IN STEEL MICROALLOYED Nb AND Ti.

ABSTRACT: *Precipitation of Nb and Ti carbides and nitrides, as well as MnS formation, were analysed in API 5L microalloyed steels with Nb+Ti+V≤0,15% and Mn between 0,3 e 1,6% wt. Solubilisation temperatures obtained were different while using solubility products and FactSage™ software. Using this program, allied to already published studies, different approaches were proposed for describing the precipitation of Ti and Nb carbonitrides. Solubilisation temperatures obtained allowed determining hot rolling conditions. Both compositions used on this research satisfied mechanical conditions of tensile and Charpy impact testing for API 5L requirements.*

Keywords: Microalloyed Steels, Precipitation, Hot Rolling, Mechanical Properties, FactSage™.