

MODELOS PARA A SOLUBILIDADE DE PRECIPITADOS RELEVANTES PARA A LAMINAÇÃO A QUENTE DE AÇOS¹

André Luiz Vasconcellos da Costa e Silva²
Roberto Ribeiro de Avillez³
Nilber Behring Cordeiro⁴

Resumo

A presença de precipitados durante os tratamentos termomecânicos dos metais tem grande importância na evolução microestrutural decorrente destes tratamentos. No caso dos aços, em particular, nitretos, carbonetos, carbonitretos e, em casos especiais, sulfetos e óxidos desempenham importante papel no controle da microestrutura. A distribuição destas partículas precipitadas depende de diversos fatores termodinâmicos e cinéticos. A compreensão da formação destas distribuições passa, necessariamente, pelo conhecimento da termodinâmica do sistema em questão.

Neste trabalho, são discutidos os principais modelos empregados para descrever o comportamento termodinâmico de sistemas a base de ferro em que a precipitação de compostos é relevante. Assim, modelos para a descrição da solubilidade de nitretos, carbonetos e carbonitretos são revistos e comentados, com ênfase nos modelos simples de produto de solubilidade, satisfatoriamente aplicáveis a precipitação de nitreto de alumínio, e no modelo da energia dos compostos, adequado a descrição de carbonetos e carbonitretos.

Os resultados da aplicação dos diferentes modelos a casos relevantes para a laminação a quente de aços (baixo carbono e Interstitial Free, principalmente) são apresentados e discutidos, sendo identificadas as vantagens e limitações de cada método, assim como áreas em que dados adicionais ou melhoria da formulação dos modelos são requeridos.

Palavras-chave: Termodinâmica, precipitação, laminação

¹ Contribuição a ser apresentada no 54º Congresso da ABM, 25 a 29 de julho de 1999, São Paulo, SP.

² Membro da ABM, PhD, Professor da EEIMVR-UFF, Av. dos Trabalhadores 420, Volta Redonda RJ

³ Membro da ABM, PhD, Professor da PUC-RJ, DCMM, Rua Marquês de São Vicente, 255, Rio de Janeiro, RJ

⁴ Membro da ABM, M.C., Engenheiro da SGLQ, CSN, Volta Redonda, RJ

1 . Introdução

Na busca de vantagens competitivas em um mercado de concorrência cada vez mais acirrada, a indústria automobilística tem investido no desenvolvimento de produtos cada vez mais sofisticados e que requerem maior suporte dos fornecedores no sentido de atendê-los com materiais com características capazes de satisfazer suas necessidades de produção. Os automóveis seguem-se em modelos cujo design cada vez mais avançado e moderno requer um nível de complexidade de conformação mecânica das peças elevado, exigindo materiais de grande conformabilidade e mantendo o nível de qualidade superficial.

Tradicionalmente, aços submetidos ao recozimento em caixa (descontínuo) eram aplicados para a obtenção de elevada formabilidade. Nestes aços, o controle da precipitação do nitreto de alumínio, principalmente, é crítico para a obtenção das propriedades desejadas. A Figura 1 [1], por exemplo, indica a importância crítica dos teores de Al e N em aços para deformações elevadas. É evidente que o controle dos teores de Al e N em solução durante todo o processamento só pode ser adequadamente obtido com conhecimento da termodinâmica do sistema Al-Fe-N.

Nas últimas décadas os aços IF (interstitial free), adequados a obtenção de propriedades para conformação através do recozimento contínuo, vem sendo desenvolvidos [1]. Nestes aços, a redução do teor de intersticiais na aciaria, aliada ao controle da precipitação de carbonitretos ou sulfetos, visa remover o carbono e nitrogênio da solução sólida. A remoção do C e N da solução sólida é feita pela precipitação de Ti e/ou Nb sob a forma de nitretos, carbonetos e/ou carbonitretos.

O emprego das reações de precipitação de carbonitretos em aços não é recente, tendo os aços estruturais ARBL e os aços inoxidáveis estabilizados precedido os aços IF no emprego destas reações, quer para a execução de laminação controlada, endurecimento por precipitação ou, simplesmente, para evitar a presença de carbono em solução sólida [2].

O comportamento do Nb e do Ti na precipitação tem sido exaustivamente investigado por diversos autores [3]. Diferenças entre estes comportamentos tem sido indicadas. Assim, por exemplo, aparentemente a remoção do nitrogênio de solução se daria, principalmente, pela formação de nitretos de alumínio e titânio [4], ocorrendo em temperaturas relativamente mais elevadas que os carbonetos. A remoção do carbono da solução ocorreria durante tratamentos termomecânicos a mais baixa temperatura, exigindo assim uma atenção maior. Há indicações ainda que o carbono pode ser removido pela formação de compostos com enxofre, como carbosulfetos ($Ti_4C_2S_2$) [5] [4], que podem preceder a formação de carbonetos.

Por outro lado, a importância do efeito destas reações de precipitação sobre a evolução da microestrutura tem, também, sido objeto de diversos estudos. Najafi-Zadeh e colaboradores [6], por exemplo avaliaram aços IF contendo Ti, Nb e Nb-Ti sob condições de desbaste e acabamento na laminação a quente observando comportamentos distintos da tensão média de deformação com a temperatura. É evidente que o conhecimento do nível de precipitação nas condições de processo é fundamental, uma vez constatado que este afeta sensivelmente os mecanismos de recristalização estática e dinâmica. Okamoto e colaboradores [7], por sua vez, observaram que para uma mesma temperatura de acabamento o uso de Nb resulta em uma granulação mais fina que o Ti e atribuíram este resultado ao fato de que a precipitação de TiN e TiC se dá em temperaturas mais elevadas que a precipitação de NbN e NbC, sendo que desta forma os precipitados de Nb seriam mais finos e mais

efetivos no retardamento do crescimento de grão. A miscibilidade destes nitretos e carbonetos é um fator adicional que deveria ser considerado, como discutido por Akamatsu e colaboradores [3].

É evidente que, de forma geral, estes estudos apresentam resultados verdadeiros, para as condições em que foram realizados. Entretanto, é freqüente a frustração do engenheiro de processo ao tentar aplicar tais resultados a composições e ciclos térmicos que não sejam exatamente iguais aqueles empregados nos estudos. Esta dificuldade decorre do fato que parte significativa destes estudos apresenta resultados experimentais sem uma racionalização e generalização termodinâmica dos processos em questão. Assim, é especialmente interessante o desenvolvimento de modelos termodinâmicos que permitam a avaliação de reações de precipitação em um amplo espectro de composições e temperaturas. Este conhecimento, aliado a uma estratégia de processamento que leve em consideração as questões cinéticas pode conduzir, de forma rápida, a otimização das características dos aços em questão.

2. Os Modelos

2.1 Produto de Solubilidade

2.1.1 Compostos puros

O enfoque clássico para descrever a solubilidade de um composto no aço consiste em verificar sua estabilidade, quando os elementos estão dissolvidos no aço, empregando o formalismo de Wagner. Tomando como exemplo o carboneto de nióbio, tem-se:



$$\Delta G_{NbC}^0 = {}^0G_{NbC} - {}^0G_{Nb,S} - {}^0G_{C,S} = A_0 + B_0T \quad (2)$$

A variação de energia livre associada a formação da solução C-Fe-Nb é:

$$\Delta G_m = x_{Fe} \Delta \bar{G}_{Fe} + x_C \Delta \bar{G}_C + x_{Nb} \Delta \bar{G}_{Nb} \quad \text{onde } \Delta \bar{G}_i = RT \ln a_i$$

A contribuição do ferro é considerada nula, para soluções infinitamente diluídas.

Em geral, aplicando o formalismo de Wagner, sem coeficientes de interação, e considerando-se que os solutos seguem a lei de Henry, tem-se:

$$\Delta \bar{G}_i = RT \ln a_i = RT \ln \frac{0,5585 \gamma_i^0}{M_i} \%i = A_i + B_i T + RT \ln \%i \quad (3)$$

Logo, para o equilíbrio entre o carboneto puro e os elementos em solução no ferro (γ por exemplo), tem-se:



$$0 = \Delta G_{NbC} = \Delta G_{NbC}^0 - \Delta G_m \quad (5)$$

Assim, pode-se obter uma relação da forma da equação 6, para o carboneto puro, isto é, com atividade igual a unidade:

$$\ln(\%C \%Nb) = \frac{A}{T} + B \quad (6)$$

Esta forma de relação é denominada produto de solubilidade. A tabela I apresenta o valor de produtos de solubilidade para diferentes compostos relevantes para o processamento de aços. É evidente que estas relações descrevem, de forma simplificada as curvas solvus de sistemas ternários, como discutido em trabalho anterior [8].

Algumas simplificações são inevitáveis neste tipo de tratamento e podem conduzir a imprecisões. Assim, por exemplo, a interação entre os solutos não pode ser considerada, por introduzir termos que variam linearmente com a composição na equação (6), impedindo sua solução analítica. Da mesma forma, se o comportamento do soluto no ferro desvia da lei de Henry significativamente, este tratamento simplificado não pode ser aplicado.

2.1.2 Compostos miscíveis

Um complicador adicional para este tratamento aparece quando existe solubilidade entre os compostos formados, como no caso do carboneto e do nitreto de nióbio, por exemplo. Hudd e colaboradores [9] propuseram uma solução para este tipo de problema assumindo que a formação de um carbonitreto de fórmula $NbC_xN_{(1-x)}$ poderia ser descrita pela equação 7, em que o carbonitreto seria uma solução ideal do carboneto e do nitreto:

$$\underline{Nb} + x\underline{C} + (1-x)\underline{N} = NbC_xN_{(1-x)} \quad (7)$$

Neste caso, a atividade do carboneto no carbonitreto será x , e a atividade do nitreto, $(1-x)$. Considerando os equilíbrios aço-carboneto e aço-nitreto, e os produtos de solubilidade dos dois compostos, é possível determinar o valor de x para uma dada composição de aço. Além das limitações referentes ao comportamento dos solutos no aço, já discutidas acima, uma limitação adicional é introduzida ao se assumir o comportamento ideal das fases precipitadas. Resultados recentes [3] confirmam que não existe miscibilidade completa no pseudo-quaternário TiN-TiC-NbN-NbC, por exemplo, de forma que o modelo proposto por Hudd certamente não se aplicará, com exatidão, a este sistema.

2.2 Modelo da Energia dos Compostos

O modelo da energia dos compostos também conhecido como modelo de solução regular com sub-redes foi desenvolvido por Hillert [10] e encontra ampla aplicação em soluções sólidas intersticiais e compostos (intermetálicos) ordenados que admitem alguma variação de estequiometria.

Hillert supôs que, em determinadas soluções, a mistura entre as espécies presentes não ocorre de forma irrestrita, como considerado no caso de uma solução substitucional. Assim, enquanto numa solução substitucional a entropia configuracional seria decorrente da mistura dos diversos átomos ocupando os diferentes sítios da rede, neste modelo de solução, a mistura somente ocorre em redes específicas. O modelo foi inicialmente concebido por Hillert para misturas de sais (apesar de que os resultados são válidos para outras soluções e são equivalentes, por exemplo, aos obtidos por Wagner e Schotky [11]). Assim, se um composto que pode dissolver elementos nas diferentes sub-redes, tendo uma fórmula geral $(A,B)_a(C,D)_c$ (Figura 2) pode-se adotar como coordenadas de composição mais convenientes as frações de sítios:

$$y_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}; y_A + y_B = 1 \quad (8a)$$

$$y_C = \frac{n_C}{n_C + n_D}; y_C + y_D = 1 \quad (8b)$$

Assim, para um composto hipotético (A,B)_p(C,D)_q é razoável estimar a entropia configuracional como:

$$-\frac{S_m^{ideal}}{R} = p(y_A \ln y_A + y_B \ln y_B) + q(y_C \ln y_C + y_D \ln y_D) \quad (9)$$

onde y_i representa a fração de sítios ocupados por i em sua sub-rede.

Para expressar a energia livre da composto formado, é necessário escolher um estado de referência. Em geral, escolhe-se os estados de referência mais simples. Uma vez que:

$$G_m^\varphi = \sum_i x_i {}^0G_i^\varphi + \Delta G_m^{ideal} + \Delta G_m^{excesso} \quad (10)$$

Pode-se escolher os compostos (reais ou hipotéticos) A_aC_c, A_aD_c, B_aC_c e B_aD_c como estados de referência e, portanto:

$$G_m^\varphi = y_A y_C {}^0G_{A_a C_c}^\varphi + y_A y_D {}^0G_{A_a D_c}^\varphi + y_B y_C {}^0G_{B_a C_c}^\varphi + y_B y_D {}^0G_{B_a D_c}^\varphi + \Delta S_m^{ideal} + \Delta G_m^{xs} \quad (11)$$

Usando este modelo, é possível descrever a energia livre do carbonitreto de titânio e nióbio como:

$$G_m^\varphi = y_{Nb} y_C {}^0G_{NbC}^\varphi + y_{Nb} y_N {}^0G_{NbN}^\varphi + y_{Ti} y_C {}^0G_{TiC}^\varphi + y_{Ti} y_{ND} {}^0G_{TiN}^\varphi + \Delta S_m^{ideal} + \Delta G_m^{xs} \quad (12)$$

Onde o termo referente a entropia segue a equação (9) e o termo que descreve a energia de excesso é, em geral descrito por um polinômio de Redlich-Kister [12] [8]. A Figura 3 apresenta uma visualização da energia livre da mistura neste modelo.

Valores para os coeficientes das equações que descrevem a energia livre deste carbonitreto foram ajustados por Akamatsu [3], Sundman [13] e Saunders [14], utilizando as técnicas descritas em [8]. Com estes dados, análises interessantes podem ser realizadas sobre a precipitação de carbonetos e carbonitretos, além daquelas realizadas para o nitreto de alumínio, apresentadas em outro trabalho, nesta publicação [15].

3. Exemplos de Aplicação

Os exemplos a seguir utilizaram o bancos de dados desenvolvido por Saunders [14], no programa Thermo-calc.

3.1 Precipitação em Aço Microligado

Zou e Kirkaldy [16] avaliaram a precipitação em diversos aços microligados, e formularam um modelo termodinâmico para a previsão do equilíbrio de precipitação e mediram as composições dos precipitados. A Figura 4 apresenta resultados calculados para a precipitação em um dos aços experimentais. Os resultados calculados estão de acordo com os dados experimentais de Zou e Kirkaldy [16] mostrados na Figura 5.

3.2 Precipitação em aço IF

A seqüência de precipitação e a fração volumétrica precipitada em aços IF são fatores críticos, como discutido, para definir suas propriedades. A Figura 6 apresenta a seqüência de precipitação de carbonitreto em um aço IF. Observa-se a variação da composição média dos precipitados e a variação significativa da solubilidade destes compostos, durante a transição austenita-ferrita. Além disto, os cálculos demonstram que, para este aço, nas temperaturas do campo ferrítico, ocorre a separação de duas composições de carbonitreto: uma mais próxima ao TiN e outra mais próxima ao NbC, como observado experimentalmente por vários autores [16][17][18][3]. É evidente que a aplicação de um modelo de solução ideal, como proposto por Hudd [9], não poderá conduzir a resultados realistas, neste caso. Para o tratamento dos aços IF, ainda é necessário incluir, no banco de dados termodinâmico empregado, a descrição dos carbosulfetos de titânio [4][5] tendo em vista a importância destes compostos.

4. Conclusões

Diversos modelos tem sido formulados para descrever a solubilidade de fases empregadas como precipitados em aços. Estes modelos, durante vários anos, visavam a simplicidade máxima, de modo a facilitar a execução de avaliações com os recursos computacionais disponíveis, mesmo que com precisão limitada. Com o desenvolvimento de programas para cálculos termodinâmicos mais sofisticados, estas simplificações somente se justificam em casos onde o fenômeno envolvido é relativamente simples. Assim, a precipitação de AlN, por exemplo, pode ser avaliada utilizando formulas simplificadas de produto de solubilidade, com resultados satisfatórios. Já a precipitação de carbonitretos complexos, em aços como os IF, requer o emprego de modelos mais sofisticados, capazes de considerar o comportamento termodinâmico do carbonitreto de forma realística. Caso contrário, estimativas pouco confiáveis serão realizadas. Por outro lado, o objetivo final deve ser o desenvolvimento de bancos de dados capazes de levar em consideração todos as reações de precipitação relevantes para os aços em estudo.

Agradecimentos

ACS e NBC agradecem o apoio da CSN na execução deste trabalho. ACS e RRA agradecem o apoio do CNPq e da CAPES.

Bibliografia

1. D.T. Llewellyn e R.C. Hudd, *Steels: Metallurgy and Applications*. 1998, Woburn, MA, USA: Butterworth-Heinemann.
2. A. Costa e Silva e P.R. Mei, *Aços e Ligas Especiais*. 2 ed. 1988, Sumaré, Brasil: Eletrometal. 528.
3. S. Akamatsu, M. Hasebe, T. Senuma, Y. Matsumura, e O. Akisue, *ISIJ International*,**34** (1994) p. 9-16.
4. M. Hua, C.I. Garcia, e A.J. DeArdo. *Precipitation studies in Ti and Ti+Nb stabilized interstitial-free steels*. in *International symposium on low carbon steels for the 90's*. 1993: TMS-AIME, Warrendale, PA.
5. W.J. Liu e J.J. Jonas, *ISIJ International*,**34** (1994) p. 761-763.
6. A. Najafi-Zadeh, S. Yue, e J.J. Jonas, *ISIJ International*,**32** (1992) p. 213-221.
7. A. Okamoto e N. Mizui. . in *Metallurgy of Vacuum-Degassed Steel Products*. 1989. Indianapolis, IN: TMS-AIME, Warrendale, Pa.

8. A. Costa e Silva. *Representação de dados termodinâmicos de soluções em siderurgia*. in *51 Congresso Anual da ABM*. 1996. Porto Alegre: ABM, São Paulo, Brasil.
9. R.C. Hudd, A. Jones, e J. Kale, *Journal of the Iron and Steel Institute*, **209** (1971) p. 121.
10. M. Hillert e L.-I. Staffansson, *Acta Chemica Scandinavica*, **24** (1970) p. 3618-3626.
11. C. Wagner e W. Schottky, *Zeitschrift fuer Physicalische Chemie*, **11B** (1930) p. 163-210.
12. O. Redlich e A.T. Kister, *Ind. Eng. Chem.*, **40** (1948) p. 345-348.
13. B. Sundman, *TCFE- Database*. 1993, Stockholm, Sweden: KTH.
14. N. Saunders, *FEDATA- Database*. 1997, Stockholm, Sweden: KTH-Thermotech.
15. C. Renno e A. Costa e Silva, neste congresso.
16. H. Zou e J.S. Kirkaldy, *Metallurgical Transactions A*, **23A** (1992) p. 651-657.
17. C. Zhou e R. Priestner, *ISIJ International*, **36** (1996) p. 1397-1405.
18. H. Zou e J.S. Kirkaldy, *Metallurgical Transactions A*, **22A** (1992) p. 1511-1524.
19. E.T. Turkdogan, *Iron and Steelmaker I&SM*, (1989) p. 61-74.
20. W.C. Leslie, R.L. Rickett, C.L. Dotson, e C.S. Walton, *Transactions of ASM*, **46** (1954) p. 1470.

TABELA I- Produtos de solubilidade de carbetos, nitretos e carbonitretos [19] [20], sulfetos e carbosulfetos na austenita [1].

Produto de Solubilidade	$\log_{10}k$	Produto de Solubilidade	$\log_{10}k$
%B%N	-13970/T+5,24	%V%N	-7700/T+2,86
%Nb%N	-10150/T+3,79	%V%C	-6500/T+4,45
%Nb%C ^{0,87}	-7020/T+2,81	%Ti%S	-16550/T+6,92
%Nb% C ^{0,7} %N ^{0,2}	-9480/T+4,12	%Ti%C ^{0,5} %S ^{0,5}	-15350/T+6,32
%Ti%N	-15790/T+5,40	%Mn%S	-9020/T+2,93
%Ti%C	-7000/T+2,75	%Al%N	-6770/T+1,033

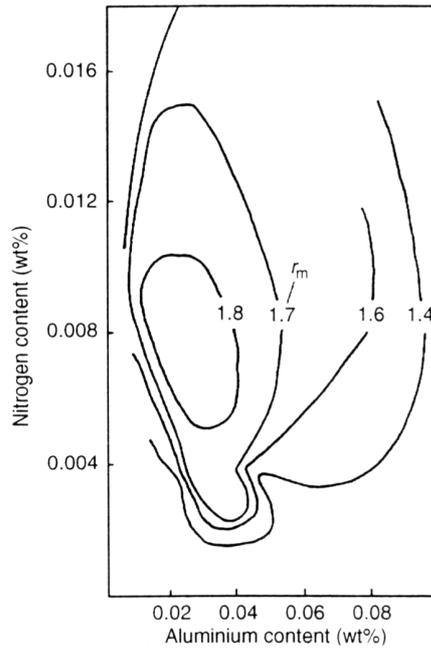


Figura 1. Efeito dos teores de Al e N sobre o coeficiente r de Lankford. [1]

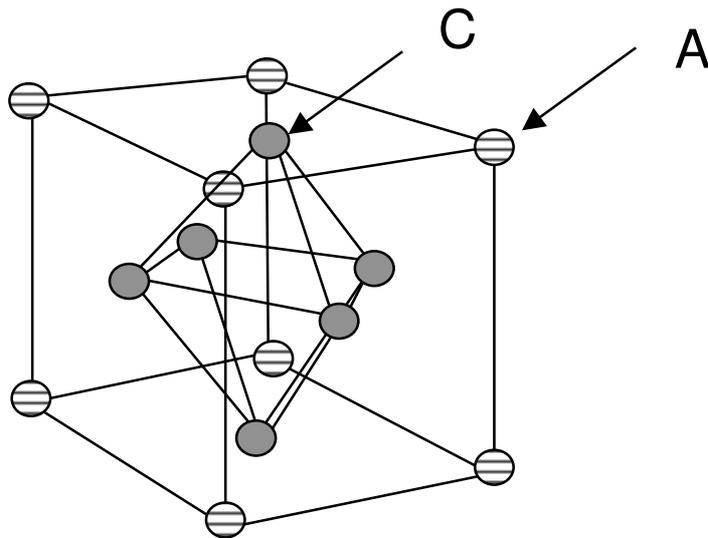


Figura 2. Esquema de um composto A_aC_c com duas sub-redes

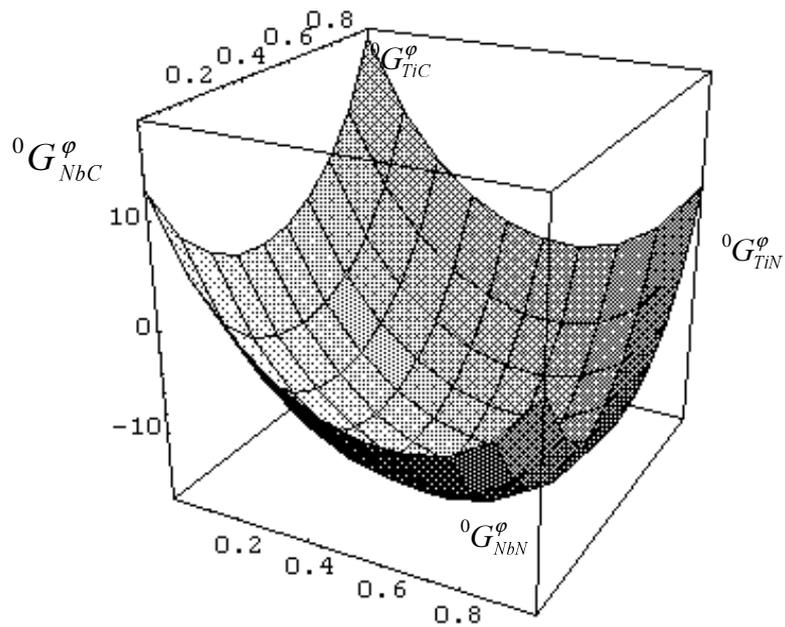


Figura 3. Energia livre (esquemática) do composto (Nb,Ti)(C,N) empregando o modelo da energia dos compostos

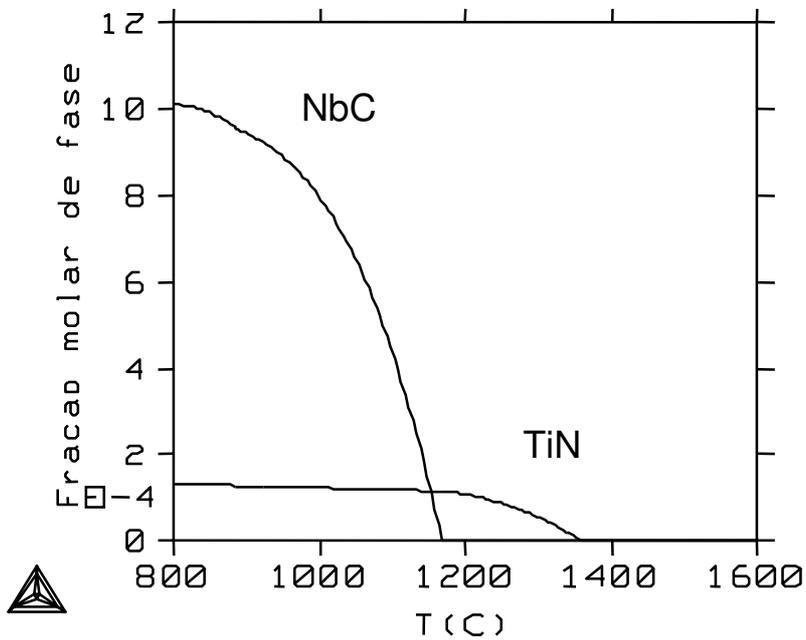


Figura 4. Fração molar precipitada de carboneto e nitreto em um aço experimental com 0,075%C, 0,0016%N, 0,013%Ti e 0,070%Nb [16]

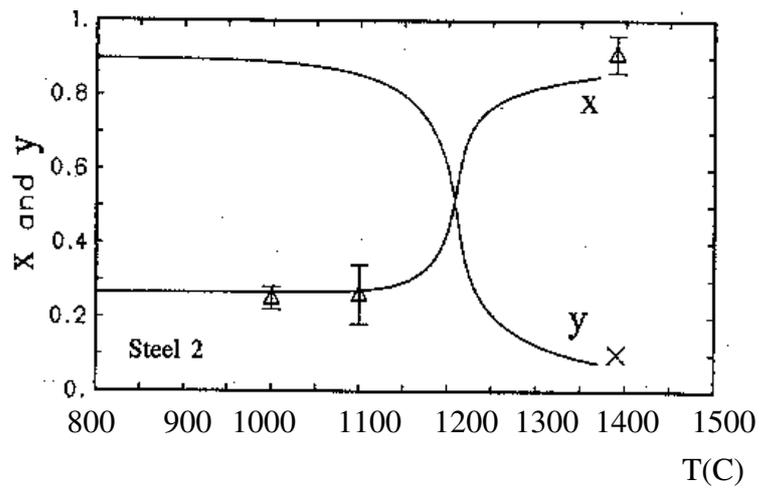


Figura 5. Resultados experimentais de Zou e Kirkaldy [16] para o aço calculado na Figura 4. Valores de x e y no carbonitreto $Ti_xNb_{1-x}C_yN_{1-y}$

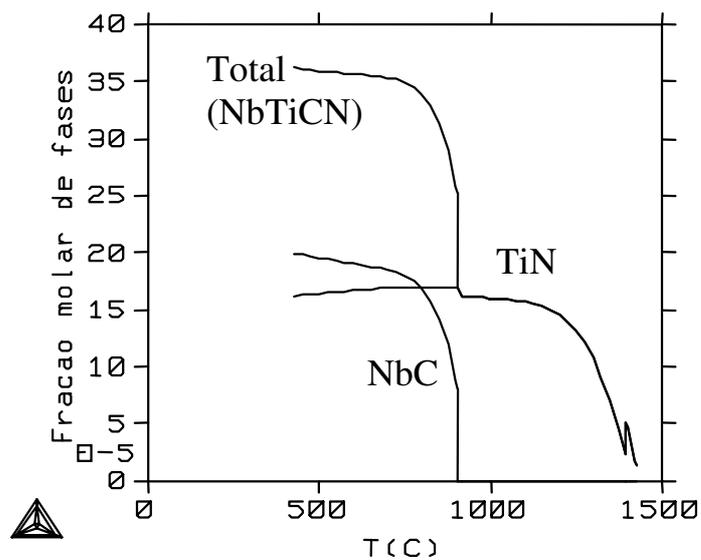


Figura 6. Sequência de precipitação de carbonitreto em aço IF com 0,002% C, 0,002% N, 0,02% Nb e 0,02% Ti. Matriz é austenítica acima de 900°C e ferrítica abaixo desta temperatura.