

# PRECIPITAÇÃO DE CARBONITRETOS EM AÇO ARBL LAMINADO COMO TIRA A QUENTE

**Juno Gallego\* e Vicente Afonso Ventrella**

UNESP/Ilha Solteira - Departamento de Engenharia Mecânica - Ilha Solteira/SP

\*Doutorando – Engenharia Materiais – DEMa/UFSCar – e-mail: pjuno@iris.ufscar.br

## **Resumo**

Os aços de Alta Resistência e Baixa Liga (ARBL) constituem uma importante classe dos materiais de engenharia. A microadição de elementos químicos como nióbio, titânio e/ou vanádio proporcionam significativos efeitos tanto na microestrutura quanto nas propriedades mecânicas desses aços. Investigou-se a precipitação de carbonitretos desses elementos microligantes em um aço comercial com baixo teor de carbono, cujo processamento no regime de laminação para tiras a quente resultou em limite de escoamento de 600 MPa. Verificou-se que uma parcela significativa dos microligantes foi consumida na formação de partículas eutéticas grosseiras, cujo tamanho chegou a 10  $\mu\text{m}$ . Precipitados menores foram analisados por microscopia eletrônica de transmissão (MET). A distribuição dos carbonitretos e sua orientação cristalográfica com a matriz foi estudada, sendo discutida a sua importância no controle sobre o tamanho de grão e o nível de endurecimento por precipitação verificado no aço microligado Nb-Ti-V.

**Palavras-chave:** aços microligados; precipitação de carbonitretos; propriedades mecânicas; microscopia eletrônica de transmissão;

## **1. INTRODUÇÃO**

Os aços de alta resistência e baixa liga, também conhecidos como aços microligados, constituem uma das classes mais importantes dos materiais de engenharia, assumindo um papel de destaque na indústria automobilística, civil, naval e petrolífera (Woodhead & Keown, 1985). A adição de elementos de liga com forte afinidade pelo carbono e/ou nitrogênio como titânio, nióbio e vanádio, juntamente com um processamento termomecânico controlado, proporciona a esses aços elevados níveis de resistência mecânica e tenacidade sem aumentos significativos nos custos de fabricação.

Os microligantes promovem diferentes efeitos sobre a microestrutura. O titânio forma carbonitretos estáveis a altas temperaturas, que contribuem no controle do crescimento de grão austenítico anterior ao processamento termomecânico. O nióbio possui uma solubilidade intermediária e forte influência sobre a cinética de recristalização, que resulta usualmente no refino de grão ferrítico após a transformação de fase. O vanádio é o elemento cujos carbonitretos apresentam maior solubilidade, sendo normalmente adicionado para promover o endurecimento da matriz ferrítica por precipitação (Gladman, 1997).

O presente trabalho investiga a precipitação de carbonitretos de titânio, nióbio e vanádio em um aço microligado comercial, laminado em regime industrial para tiras a quente. Os mecanismos de endurecimento atuantes neste tipo de material são abordados e discutidos, aplicando-se microscopia eletrônica de transmissão para análise de parâmetros microestruturais não resolvidos por microscopia ótica.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

A análise química e alguns dados de resistência mecânica (limites de escoamento e resistência e alongamento) do aço investigado são apresentados na Tabela 1. Trata-se de um aço comercial submetido ao processo de laminação para tiras a quente, no qual a placa foi mantida em um forno a 1523 K. A laminação de desbaste deu-se em passes a alta temperatura, que resultou na completa recristalização da microestrutura austenítica. A seqüência final de passes iniciou-se a 1293 K, caindo para 1168 K ao final da passagem da tira pelo trem de laminação. Uma série de chuveiros permitiu controlar a taxa de resfriamento da tira antes do bobinamento, que ocorreu a 943 K. A espessura final da tira laminada foi 3,2 milímetros.

**Tabela 1.** Composição química e propriedades mecânicas do aço experimental.

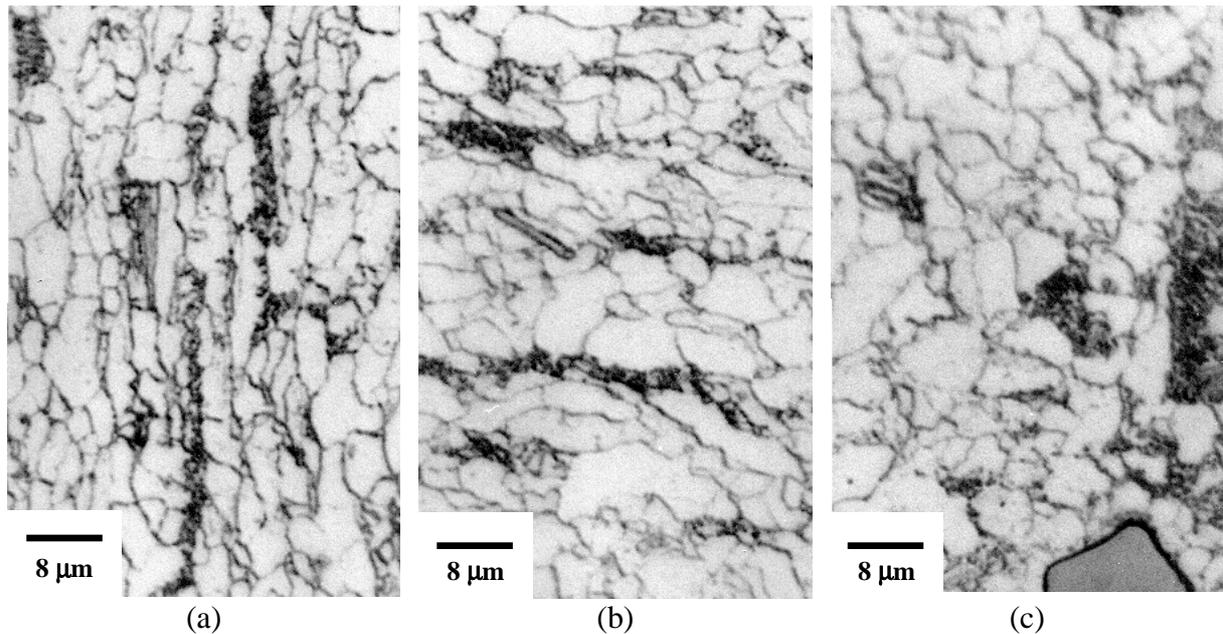
Composição química (% peso)								Propriedades mecânicas		
C	Mn	Si	S	Nb	V	Ti	N	LE (MPa)	LR (MPa)	Along. (%)
0,137	1,35	0,25	0,005	0,041	0,031	0,044	0,0079	600	704	22

Foram preparadas amostras metalográficas das seções longitudinal (L), transversal (T) e normal (N) da tira laminada a quente, segundo o procedimento convencional de desbaste até a lixa #600 e polimento final com alumina de granulometria 0,3  $\mu\text{m}$ . As superfícies polidas foram observadas em um microscópio ótico Olympus BX 60, equipado com câmara digital de alta resolução. As imagens digitalizadas foram tratadas (binarização) e submetidas a um sistema de análise de imagens (Materials-Pro Plus) para o levantamento estatístico de partículas grosseiras de 2ª fase e da estrutura ferrítica. Os detalhes da microestrutura ferrítico-perlítica foram revelados com ataque da superfície polida com nital 2%. Foram analisados mais de 450 campos aleatórios não-repetitivos em amostras do aço laminado, para medidas quantitativas de partículas de 2ª fase e de tamanho de grão ferrítico.

A observação de partículas com tamanho inferior ao poder de resolução do microscópio ótico deu-se em um microscópio eletrônico de transmissão Philips CM 120, operado com 120 kV. Na preparação de amostras para microscopia eletrônica de transmissão foram usinados cilindros com diâmetro nominal 3,0 milímetros, cujo eixo era paralelo à direção de laminação. Após o corte dos cilindros com serra diamantada e posterior lixamento vários discos com espessura aproximada de 100  $\mu\text{m}$  foram conseguidos. Áreas suficientemente finas, transparentes ao feixe de elétrons, foram obtidas através de equipamento próprio para polimento eletrolítico com duplo jato (Tenupol). Empregou-se como eletrólito uma solução de trióxido de cromo em ácido acético à temperatura de 10°C e tensão de 50 volts.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A microestrutura ferrítica-perlítica do aço microligado obtida após o processamento industrial para tiras a quente pode ser visualizada nas micrografias da Figura 1. Pode-se verificar o efeito da laminação controlada sobre a estrutura ferrítica fina. A seqüência de passes no acabamento foi realizada em temperaturas inferiores à de não-recristalização ( $T_{nr}$ ), estimada em 1042°C pelo modelo empírico de Boratto et al. (1988). Assim a austenita deformada e não recristalizada favoreceu a nucleação da ferrita durante a transformação de fase, que resultou no refino de grão. A estrutura ferrítica mostrou-se preponderante (87%, aproximadamente) e uniforme, com grãos de morfologia poligonal de  $6,5 \pm 1,0 \mu\text{m}$ .

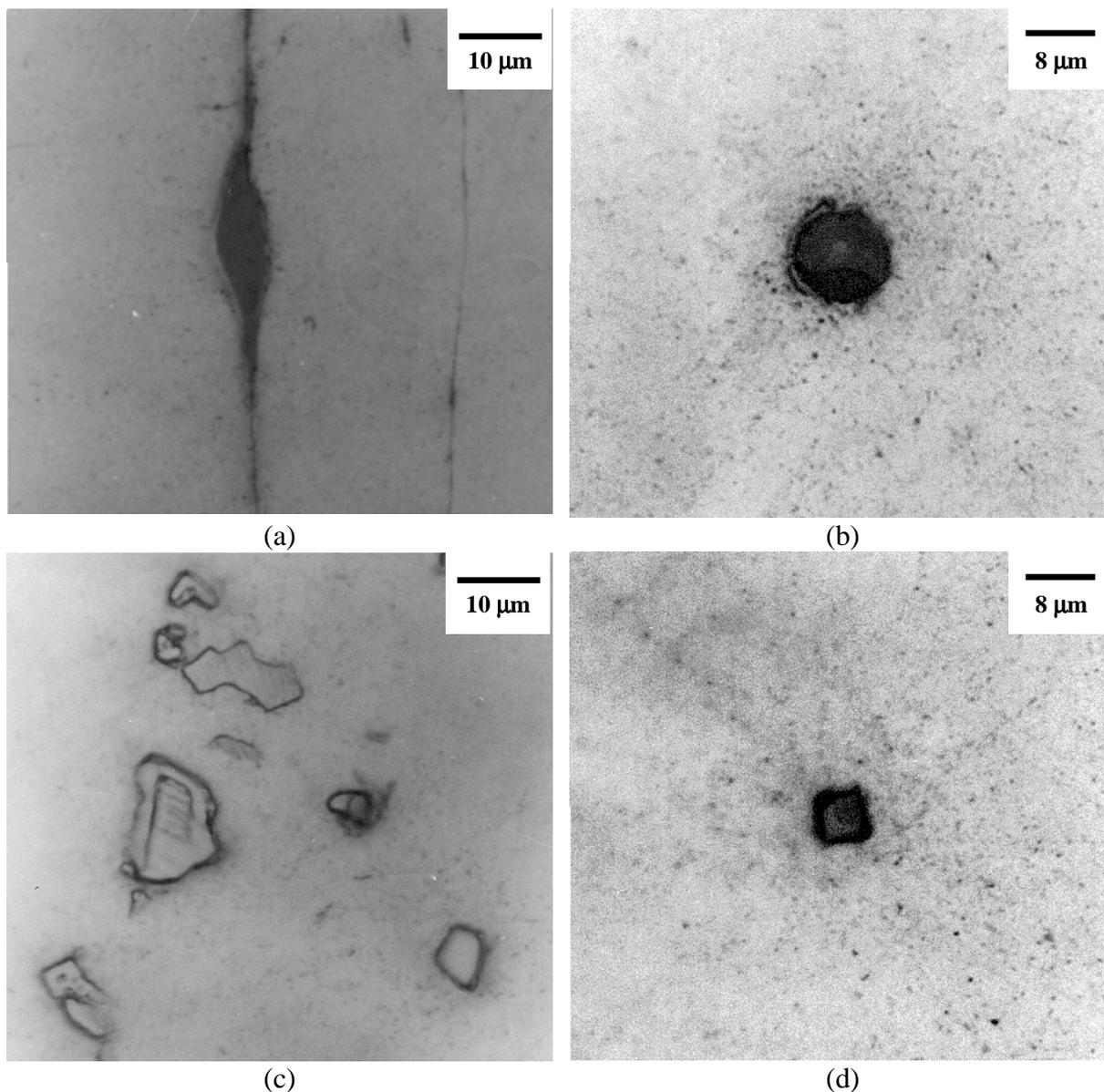


**Figura 1.** Microestrutura revelada pelo ataque com nital 2%, composta de grãos ferríticos heterogêneos e perlita. Seções (a) longitudinal; (b) transversal e (c) normal da tira laminada.

A Figura 2 apresenta alguns tipos de inclusões observados na superfície de amostras polidas. Inclusões alongadas com aspecto cinzento opaco como a mostrada na Figura 2(a), identificadas como sulfeto de manganês, foram contadas em pequeno número na seção longitudinal da tira laminada. Possivelmente a maior parte do enxofre tenha precipitado como carbosulfetos globulares, como o representado na Figura 2(b). Menos prejudiciais ao comportamento mecânico que as inclusões alongadas, as partículas globulares provavelmente sejam compostos de titânio, elemento que além de atuar como microligante pode ser empregado no controle morfológico das inclusões (*sulphide shape control*) (Gladman, 1997).

Agrupadas ou isoladas, as partículas mostradas nas Figuras 2(c) e 2(d) foram encontradas em número significativo e dispersas heterogeneamente em todas as amostras analisadas com o auxílio do microscópio ótico. Estas partículas apresentavam contraste e geometria peculiares, tipicamente aos carbonitreto eutéticos (Kestenbach, 1980). Zhou e Priestner (1996) mostraram que essas partículas são nucleadas no seio do aço líquido, meio que também favorece o seu crescimento. Após a solidificação e o processamento termomecânico do aço os ramos dendríticos são fragmentados devido a grande fragilidade do composto, podendo se mostrar na forma de grupos de partículas quando observados ao microscópio ótico. Pelo tamanho e dispersão apresentados os carbonitreto eutéticos não devem possuir efeito benéfico sobre o refino de grão ferrítico e/ou endurecimento por precipitação.

Estudos complementares com espectroscopia de dispersão de energia (EDS) mostraram que os carbonitreto eutéticos continham nióbio e titânio em sua composição química, levou a supor que na formação desses compostos uma quantidade considerável dos microligantes foi consumida. Deste modo tornou-se importante a determinação da quantidade destes carbonitreto através técnicas de metalografia quantitativa, visando estimar a quantidade de nióbio e titânio disponíveis para precipitação fina. Os resultados extraídos a partir de 450 campos aleatórios e não repetitivos de diversas amostras polidas são apresentados na Tabela 2. Devido a metodologia empregada assumiu-se a fração em área como sendo igual à fração volumétrica dos carbonitreto eutéticos observados.



**Figura 2.** Partículas de 2ª fase encontradas em amostras polidas do aço experimental na condição laminada. (a) Inclusão alongada de sulfeto de manganês; (b) inclusão globular frágil; (c) distribuição de partículas identificadas como carbonitretos eutéticos; (d) detalhe da geometria poliédrica característica dos carbonitretos eutéticos.

**Tabela 2.** Dados estatísticos da distribuição de carbonitretos eutéticos encontrados no aço experimental na condição laminada.

Parâmetro	Medida
Área média da partícula ( $\mu\text{m}$ )	14,13
Diâmetro médio da partícula (Feret) ( $\mu\text{m}$ )	2,87
Razão de aspecto média	1,82
Número de partículas observadas	670
Fração volumétrica das partículas	$10,7 \cdot 10^{-4}$

A interação entre os elementos microligantes com o carbono e o nitrogênio é complexa, podendo ocorrer a formação de carbonitretos complexos mistos de nióbio, titânio e vanádio

(Adrian, 1992). Supondo que apenas carbonetos e nitretos sejam formados uma provável seqüência de precipitação para o aço investigado seria, na ordem TiN; NbN; VN; TiC; NbC e VC. Cálculos estequiométricos permitem determinar que a fração volumétrica máxima dos carbonitretos de titânio, nióbio e vanádio seriam, respectivamente,  $8,8 \cdot 10^{-4}$ ;  $4,6 \cdot 10^{-4}$  e  $5,2 \cdot 10^{-4}$ , totalizando uma fração volumétrica de precipitados correspondente a  $18,6 \cdot 10^{-4}$  (Gladman, 1997). Considerando-se os dados referentes aos carbonitretos eutéticos, estimou-se que cerca de 57,5% dos microligantes não estejam disponíveis para precipitação fina, capaz de atuar tanto no controle do tamanho de grão quanto no endurecimento por precipitação.

As relações entre microestrutura e propriedades mecânicas têm sido investigadas. Uma das mais importantes propriedades usadas na engenharia é o limite de escoamento ( $\sigma_y$ ), cuja grandeza pode ser atribuída aos efeitos dos mecanismos usados para promover o aumento de resistência mecânica (Jian et al., 1990)

$$\sigma_y = \sigma_o + \Delta\sigma_{ss} + \Delta\sigma_p + \Delta\sigma_{tg} + \Delta\sigma_d + \Delta\sigma_{ppt} \quad (1)$$

na qual  $\sigma_o$  é o limite de escoamento intrínseco da ferrita;  $\Delta\sigma_{ss}$  é o incremento de resistência causado por solução sólida;  $\Delta\sigma_p$  é o endurecimento causado pela presença da perlita;  $\Delta\sigma_{tg}$  é a participação do refino de grão ferrítico no limite de escoamento;  $\Delta\sigma_d$  é o endurecimento causado pela geração de discordâncias e  $\Delta\sigma_{ppt}$  pela precipitação de partículas finas na matriz.

Kouwenhoven (1969) destaca uma expressão que calcula as 4 primeiras parcelas de (1), com resultado expresso em MPa:

$$\Delta\sigma_4 = 54f_\alpha + 72(\%Si) + [380 + 94(\%Mn)]f_p + 26f_\alpha d_\alpha^{-1/2} \quad (2)$$

na qual  $f_\alpha$  e  $f_p$  são as frações volumétricas de ferrita e perlita, respectivamente; (%M) é a porcentagem em peso do elemento de liga e  $d$  é o tamanho de grão ferrítico em milímetros. Considerando os parâmetros microestruturais e composição química obtidos, a contribuição dos fatores englobados pela expressão (2) ao limite de escoamento atinge aproximadamente 410 MPa.

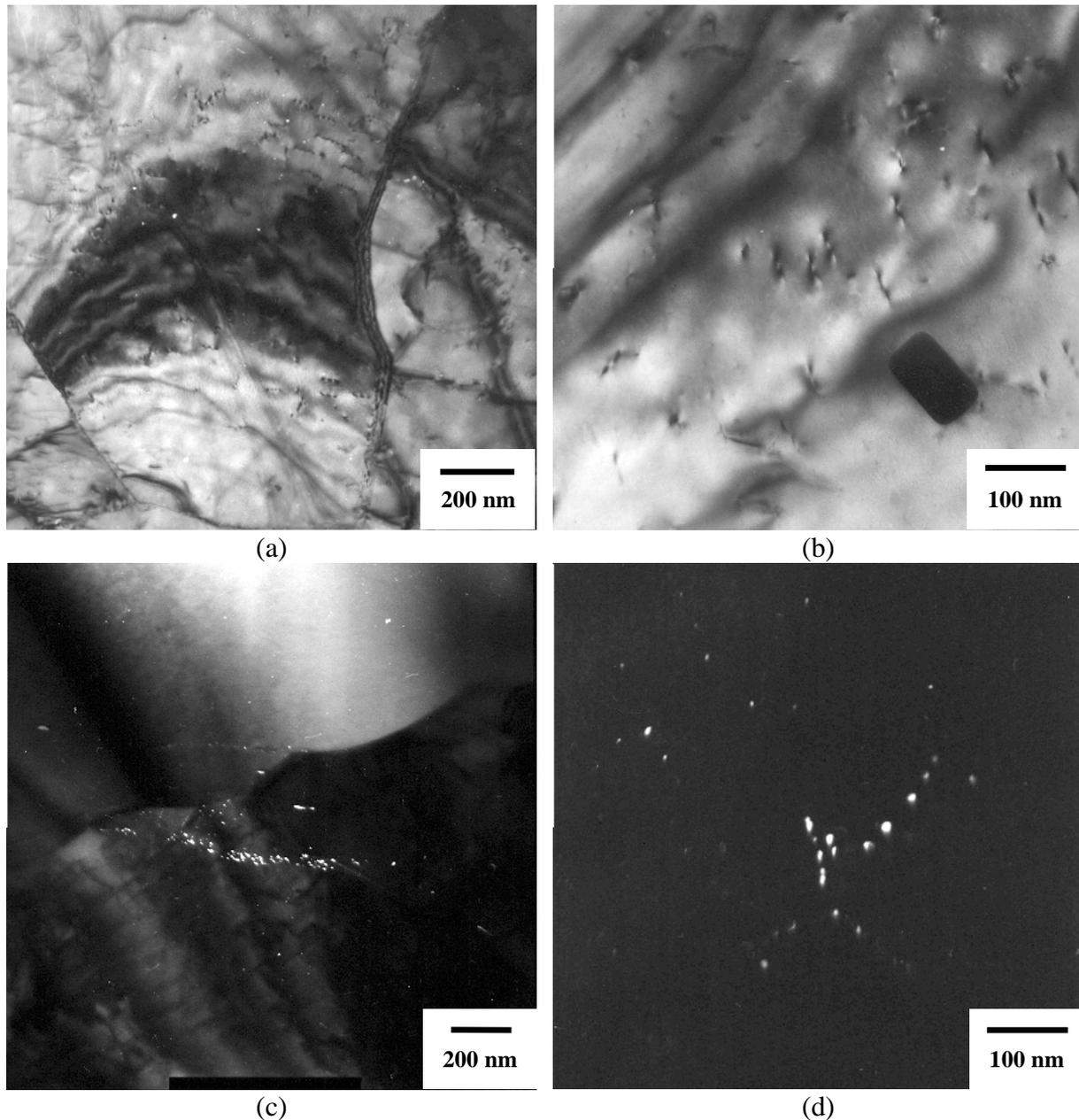
O aumento causado pela geração de discordâncias ( $\Delta\sigma_d$ ) em aços microligados laminados no regime industrial para tiras a quente pode ser estimada por (Campos, 1998)

$$\Delta\sigma_d = 9 \cdot 10^{-4} \cdot \sqrt{\rho} \quad (3)$$

onde  $\rho$  é a densidade de discordâncias em  $\text{cm}^{-2}$ . Apesar de observações de amostras preparadas para lâminas finas terem sido efetuadas no microscópio eletrônico de transmissão não foram obtidos valores experimentais desse parâmetro. No ponto de vista qualitativo a densidade de discordâncias encontrada, apresentada ilustrativamente na Figura 3(a), mostrou-se bastante similar a outros aços da mesma categoria já investigados, cujo valor estimado foi  $5,4 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$  (Campos, 1998). Tal valor também é bastante aproximado ao indicado por Jian e colaboradores (Jian, 1990) em aço microligado submetido a processamentos termomecânicos semelhantes. Deste modo estimou-se em aproximadamente 65 MPa a contribuição das discordâncias no aumento do limite de escoamento.

Deste modo estima-se que seja próxima a 125 MPa a contribuição dos carbonitretos finos ao endurecimento do aço. A observação dos carbonitretos menores que  $0,5 \mu\text{m}$  se deu no microscópio eletrônico de transmissão (MET). A Figura 3 apresenta diversas micrografias das partículas observadas. Partículas insolúveis e não resolvidas por microscopia ótica foram

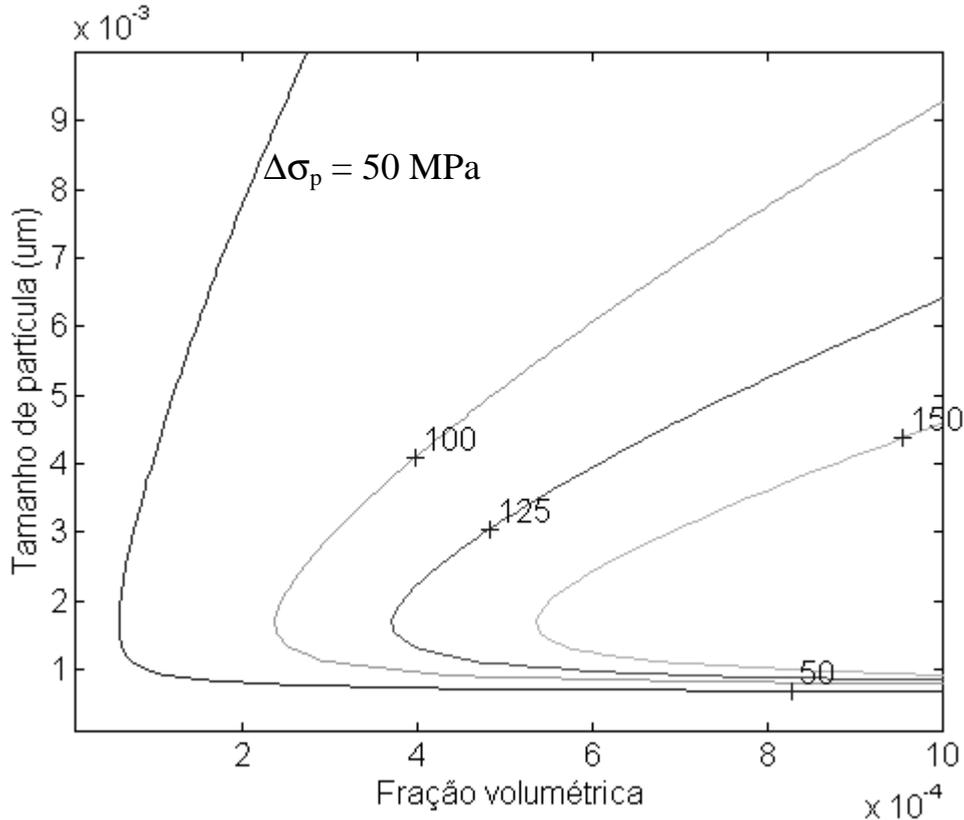
observadas isoladas, como exemplifica a Figura 3(b). Este grupo de partículas era constituído principalmente por nitreto de titânio, com tamanhos compreendidos entre 50 a 200 nm. Carbonitreto com tamanho compreendido entre 4 a 10 nm, identificados por difração de elétrons como compostos de nióbio, foram usualmente encontrados nos contornos da antiga subestrutura como mostram as micrografias (c) e (d) das Figura 3. Os contornos de subgrão constituem um sítio preferencial para a nucleação de precipitados pois há um grande acúmulo de discordâncias e a difusão dos elementos microligantes é facilitada localmente. Deste modo a precipitação induzida pela deformação plástica inibiu a recristalização da austenita deformada nos passes de acabamento.



**Figura 3.** Micrografias MET obtidas em amostras com área fina. (a) imagem em campo claro mostrando a distribuição de discordâncias no interior de um grão de ferrita. (b) imagem em campo claro mostrando detalhe de uma partícula de Ti(C,N) com geometria cuboidal característica. As micrografias (c) e (d) mostram imagens em campo escuro de Nb(C,N) precipitado junto aos antigos contornos de sub-grão austenítico.

A Figura 4 apresenta graficamente o efeito tanto do tamanho das partículas observadas  $X$ , determinado em  $\mu\text{m}$ , quanto da fração volumétrica  $f$  sobre o endurecimento por precipitação previsto por Orowan-Ashby, matematicamente expressa por (GLADMAN, 1997)

$$\Delta\sigma_p = \frac{10,8 \cdot \sqrt{f}}{X} \cdot \ln\left(\frac{X}{6,125 \cdot 10^{-4}}\right) \quad (4)$$



**Figura 4.** Efeito da fração volumétrica e do tamanho das partículas sobre determinados níveis de endurecimento por precipitação segundo o modelo de Orowan-Ashby.

Pode-se constatar pela Figura 4 que partículas não tão pequenas, como as vistas nos subcontornos, podem ter uma contribuição modesta mas efetiva sobre o limite de escoamento. Apesar de não terem sido possíveis medidas quantitativas de fração volumétrica é possível verificar que o aumento projetado para o limite de escoamento é plenamente possível. Durante a análise das amostras não foram observados carbonitretos de vanádio. Devido a elevada solubilidade relativa desse composto aos demais microligantes é bem provável que tenha havido precipitação interfásica durante a transformação de fase  $\gamma \rightarrow \alpha$  ou mesmo após esta ser completada (precipitação na ferrita pro-eutetóide). Estas partículas possuem tamanho extremamente reduzido (2 a 5 nm), o que as torna altamente eficazes no aspecto mecânico mas dificulta sua visualização. De qualquer modo, a expectativa de endurecimento por precipitação fina de carbonitretos de vanádio no aço experimental é grande e requer ainda estudos complementares de microscopia eletrônica de transmissão.

#### 4. CONCLUSÕES

- Estimou-se em 410 MPa a contribuição do tamanho de grão ferrítico e da composição química ao limite de escoamento do aço investigado, adicionando-se mais 65 MPa ao efeito da geração de discordâncias e 125 MPa causado pela precipitação de carbonitretos de nióbio, titânio e vanádio.
- Foi observada uma quantidade significativa de carbonitretos eutéticos grosseiros (0,1 a 10  $\mu\text{m}$ ), compostos principalmente por titânio e nióbio e que podem ser considerados insolúveis aos tratamentos térmicos. A metalografia quantitativa dessas partículas mostrou que a sua formação pode ter consumido aproximadamente 57,5% dos microligantes adicionados ao aço investigado.
- Precipitados do tipo Nb(C,N) foram observados em sítios preferenciais (subcontornos), que provocaram a inibição da recristalização da austenita e contribuíram para o refino de grão ferrítico após a transformação de fase.
- Precipitação fina ( $< 5 \text{ nm}$ ) não foi observada regularmente mas há expectativa que este tipo de distribuição tenha ocorrido e que tenha sido responsável pela maior parcela de endurecimento, requerendo para confirmação análises complementares por microscopia eletrônica de transmissão.

#### 5. BIBLIOGRAFIA

- Adrian, H., 1992, "Thermodynamic Model for precipitation of Carbonitrides in High-Strength Low-Alloy Steels Containing up to three Microalloying Elements with or without Additions of Aluminium", *Materials Science and Technology*, V. 8, May, pp. 406-420.
- Boratto, F. et al., 1988, *Proceedings of THERMEC '88*, Tokyo, Japan, p. 383.
- Campos, S. S., 1998, "Precipitação Fina de carbonitretos em Aço Comercial Microligado ao Nióbio e Titânio, com Processamento Industrial de Laminação para Tiras a Quente", dissertação de mestrado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, Brasil, 58p.
- Gladman, T., 1997, "The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels", *The Institute of Materials*, London, England, 363p.
- Jian, L. et al., 1990, "On the Evaluation of Yield Strength for microalloyed Steels", *Scripta Metallurgica et Materialia*, V. 24, pp. 1393-1398.
- Kestenbach, H.-J. et al., 1980, "Estudo metalográfico de Carbonetos Eutéticos em Aços Microligados ao Nióbio", *Anais do IV CBECIMAT*, Florianópolis, Brasil, pp. 615-624.
- Kouwenhoven, H. J., 1969, *Transactions of American Society for Metals*, V. 62, p.437.
- Woodhead, J. H. and Keown, S. R., 1985, "The History of Microalloyed Steels", *Proceedings of HSLA '85 Steels*, Beijing, China, pp. 15-28.
- Zou, C. and Priestner, R., 1996, "The Evolution of Precipitates in Nb-Ti Microalloyed Steels During Solidification and Post-solidification Cooling", *ISIJ International*, V. 36, n. 11, pp. 1397-1405.