

# EFEITO DE ADIÇÕES DE Ti, Nb e S SOBRE A DECOMPOSIÇÃO DA AUSTENITA E A PRECIPITAÇÃO EM AÇOS IF (*Interstitial Free*)

Roberto Ribeiro de Avillez<sup>1</sup>  
 André Luiz Vasconcelos da Costa e Silva<sup>2</sup>  
 Adriana da Cunha Rocha<sup>3</sup>

## Resumo

Nos aços IF (*Interstitial Free*), o controle dos elementos em solução e precipitados é crítico para a obtenção dos melhores resultados de propriedades. A precipitação de carbossulfetos deve ocorrer em temperaturas elevadas, durante o enformamento do aço, e este precipitado seria substituído por um sulfeto simples contendo Ti a temperaturas abaixo de 900 °C. Esta retirada de Ti da solução sólida de austenita é particularmente importante quando se deseja a presença de nióbio em solução para controlar a recristalização e a formação de textura. Esse trabalho modela as precipitações que ocorrem durante um processo de resfriamento contínuo, empregando os programas Dictra, para modelagem difusional, e Thermo-Calc, para modelagem termodinâmica. As premissas básicas são: a condição de equilíbrio local entre as fases, a presença de precipitados distribuídos na forma aproximadamente esférica na matriz de austenita, uma força motriz mínima para a formação da ferrita e de um banco de dados termodinâmicos específico para aços IF com Ti, Nb, C, N e S.

**Palavras-chave:** aços livres de intersticiais, termodinâmica computacional, decomposição da austenita

## The Influence of Ti, Nb and S on the Austenite Decomposition and the Precipitation in if (“Interstitial Free”) Steels

### Abstracts

In IF steels (*Interstitial Free steels*), the control of the elements in solid solution and precipitated is very critical to obtain the best results. The carbo-sulfite precipitation will occur at high temperatures, during the austenitization of the steel, and this precipitate would be substituted by a simple sulfide with Ti at temperatures below 900 °C. The loss of Ti from the solid solution is particularly important when the presence of Nb in solution is required to control the recrystallization and the texture formation. This work models the precipitations that occur during a continuous cooling process, using the programs Dictra, for diffusional modeling, and Thermo-Calc, for thermodynamic modeling. The basic premises are: local equilibrium among the phases, spherical precipitates distributed in the austenite matrix, a minimum driving force for the formation of ferrite and a specific thermodynamic database for IF steels with Ti, Nb, C, N and S.

**Key-words:** interstitial free steels, computational thermodynamics, austenite decomposition

### INTRODUÇÃO

Um dos fatores críticos para a obtenção das propriedades desejadas em aços para a conformação é o controle dos elementos intersticiais. Carbono e nitrogênio são responsáveis por diversos problemas, desde o aparecimento do escoamento nítido e, conseqüentemente, do envelhecimento, até a degradação da formação da textura cristalográfica adequada à conformação, ou o aumento indesejável das propriedades mecânicas, dificultando a

conformação e aumentando o retorno elástico (*spring back*).

As estratégias clássicas para a obtenção de elevados níveis de coeficiente de anisotropia, alongamento e coeficiente de encruamento passam por medidas que minimizem a presença de carbono e nitrogênio em solução e pelo controle da textura desejada após recozimento. Os aspectos termodinâmicos no controle deste processo

<sup>1</sup>Engenheiro metalúrgico, Membro da ABM, PhD, Professor Associado; Pontifícia Universidade Católica, Rua Marques de São Vicente, 225-DCMM, 22453-900 Rio de Janeiro, RJ; avillez@dcm.puc-rio.br.

<sup>2</sup>Engenheiro metalúrgico, Membro da ABM, PhD, Diretor Técnico do Instituto Brasileiro da Qualidade Nuclear e Professor da EEMVR-UFF, Av. Gen Justo 365, 4º andar, 20021-130 Rio de Janeiro, RJ; andreecs@ibqn.com.br

<sup>3</sup>Engenheiro Metalúrgico, D.Sc., Pesquisadora, Pontifícia Universidade Católica, Rua Marques de São Vicente, 225-DCMM, 22453-900 Rio de Janeiro, RJ

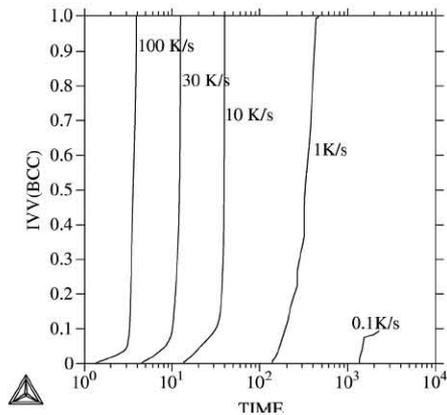


Figura 1. Fração de ferrita formada em função do tempo, para diferentes taxas de resfriamento em uma liga Fe-0,15C-1Mn.

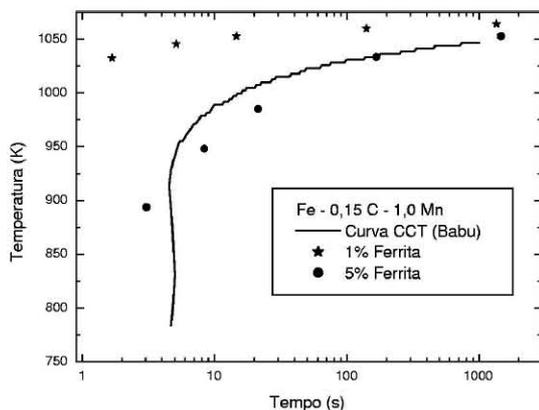


Figura 2. Curva CCT de um aço Fe-0,15C-1Mn [6].

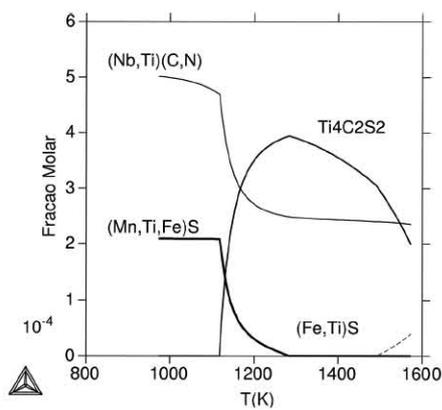


Figura 3. Fração molar de precipitados formados na austenita em condições de equilíbrio estável (acima de 1185 K) e meta-estável (abaixo de 1185K) no aço IF da Tabela I.

foram discutidos em outros trabalhos [1,2].

Ciclos de produção mais curtos com valores elevados de coeficientes de anisotropia e outras características associadas a elevada conformabilidade levaram ao desenvolvimento dos aços *Interstitial Free* (IF). O tratamento

desses aços, sob vácuo, permite atingir teores totais de carbono da ordem de 20 ppm (em peso). O controle rigoroso de todas as etapas do processo, do conversor até o lingotamento permite que se atinja teores totais de nitrogênio inferiores a 40 ppm. As limitações impostas por esses valores são de ordem cinética e requerem uma melhoria significativa dos processos desenvolvidos na aciaria.

Por esse motivo, a adição de elementos que se combinem com esses intersticiais, formando precipitados que os retirem de solução na maior extensão possível, é crítica para o sucesso dos aços IF. Além disso, é necessário conhecer a própria cinética de precipitação dessas fases que começa ocorrer logo após o lingotamento e perdura até o final da laminação. Os elementos escolhidos para a formação desses precipitados foram nióbio, titânio e, ainda, o alumínio. Todos os aços dessa família são completamente desoxidados por alumínio até níveis de oxigênio em solução da ordem de 3 ppm, de forma que pode haver excesso de alumínio suficiente para a precipitação de nitretos.

Esse trabalho avança além das condições de equilíbrio termodinâmico e modela as precipitações que ocorrem durante um processo de resfriamento contínuo. Os programas Dictra, para modelagem difusional, e Thermo-Calc, para modelagem termodinâmica, são empregados para modelar a transformação da austenita em ferrita e a precipitação de carbonetos, sulfetos e carbossulfetos. As premissas básicas são: a condição de equilíbrio local entre as fases, a presença de precipitados distribuídos na forma aproximadamente esférica na matriz de austenita, uma força motriz mínima para a formação da ferrita e de um banco de dados termodinâmicos específico para aços IF com Ti, Nb, C, N e S.

A viabilidade do modelo termodinâmico-cinético é confirmada por comparação com uma curva CCT de um aço 0,15C-1Mn e, em seguida, o mesmo modelo é aplicado para um aço IF já estudado na literatura.

## O MODELO PROPOSTO

Um modelo de difusão unidimensional com uma *interface* em movimento é empregado para descrever a transformação da austenita em ferrita através do programa de simulação Dictra [3,4]. O coeficiente de difusão de cada espécie é descrito por uma expansão de Redlich-Kister das mobilidades atômicas, de sorte que efeitos cruzados podem ser incorporados. Essas mobilidades são ajustadas empiricamente aos dados experimentais pelo método de mínimos quadrados e os resultados armazenados num banco de dados. Os coeficientes de interdifusão para cada fase são calculados a partir das mobilidades.

Todos os elementos presentes podem difundir livremente nas fases ferrita e austenita, mas não existe difusão no interior das demais fases formadas (carbonetos, nitretos, sulfetos, etc). A formação da fase ferrita depende da existência de uma força motriz mínima para sua nucleação. O valor dessa força motriz foi

determinado empiricamente pelo ajuste do modelo aos dados da curva CCT de um aço ao carbono. A primeira camada de fase ferrita possui uma espessura de 10 nm. Os precipitados são considerados como fases aproximadamente esféricas que se espalham no interior da austenita. A influência desses precipitados sobre a difusão é considerada de forma indireta através do volume total que eles ocupam, sendo proporcional ao quadrado da fração volumétrica. Foram incluídos somente os precipitados que poderiam estar presentes de forma estável na fase austenita, conforme determinados em trabalho anterior [2]. As composições dos aços empregados estão na Tabela I.

Na avaliação da viabilidade do modelo foi empregada uma temperatura de austenitização de 1200 K e taxas de resfriamento de 0.01, 0.1, 1, 10, 30 e 100 K/s. O tamanho de grão da austenita foi simulado com um comprimento total de difusão de 50  $\mu\text{m}$  para o aço ao carbono e um comprimento total de 100  $\mu\text{m}$  para o aço IF. O maior valor do tamanho de grão austenítico do aço IF foi empregado para manter consistência com a temperatura de austenitização empregada, de 1573 K. Na avaliação das precipitações no aço IF foi empregado somente uma única taxa de resfriamento de 1 K/s.

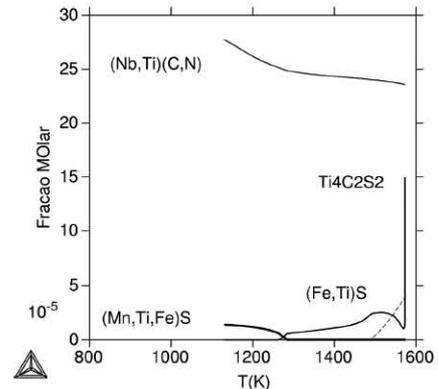
**Tabela I.** Composição química dos aços citados neste trabalho (% em massa)

Aço	C	N	S	Ti	Nb	Mn
IF com Nb+Ti [5]	0,0026	0,003	0,006	0,06	0,003	0,11
Aço ao Carbono	0,15	-	-	-	-	1,0

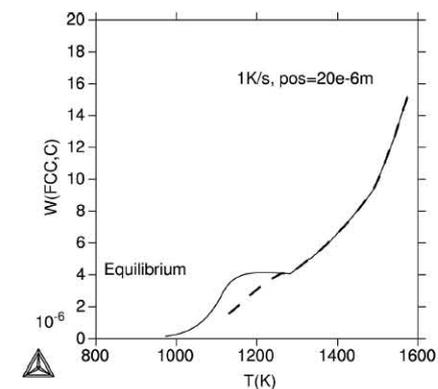
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra as frações volumétricas de ferrita transformadas para as diferentes taxas de resfriamento do aço Fe-0.15C-1Mn austenitizado a 1200 K. O único carboneto admitido no cálculo da transformação da austenita em ferrita foi a cementita. A Figura 2 apresenta a curva CCT desse aço, determinada pelo programa de Babu [6] disponível pela internet, juntamente com os valores de tempo e temperatura para a formação de 1% e 5% de ferrita por volume total da amostra. O melhor ajuste dos valores de 5% de volume transformado parece estar associado a menor velocidade de transformação que ocorre nesse aço nos instantes iniciais da decomposição da austenita, fato marcante nas maiores taxas de resfriamento. Apesar das simplificações presentes no cálculo difusional, esse parece apresentar valores compatíveis com os resultados calculados de maneira semi-empírica [7]. Por isso, essas mesmas simplificações foram empregadas na modelagem do efeito das taxas de resfriamento sobre a decomposição da austenita em ferrita no aço IF da Tabela I.

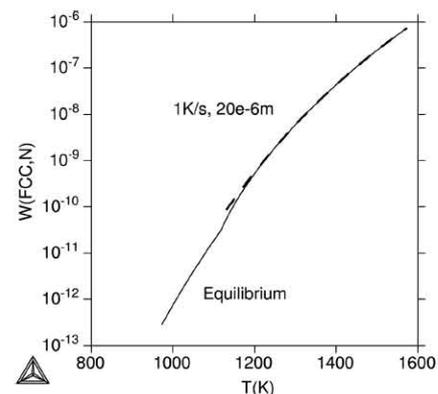
A Figura 3 mostra a fração molar de cada um dos precipitados presentes na fase austenita em função da temperatura. Esse resultado é similar ao apresentado em trabalho anterior [2]. No presente trabalho, entretanto, a possibilidade de



**Figura 4.** Fração volumétrica de precipitados formados na austenita em condições de resfriamento contínuo de 1 K/s no aço IF da Tabela I.



**Figura 5.** Fração em massa do carbono na austenita em condições de equilíbrio meta-estável abaixo de 1185 K e durante um resfriamento contínuo a 1K/s.



**Figura 6.** Fração em massa do Nitrogênio na austenita em condições de equilíbrio meta-estável abaixo de 1185 K e durante um resfriamento contínuo a 1K/s.

formação de ferrita abaixo de 1185 K (911,9 °C) (temperatura em que essa fase se forma em condições de equilíbrio) foi eliminada. A opção de eliminar a fase ferrita do cálculo do equilíbrio foi feita para permitir a comparação com os

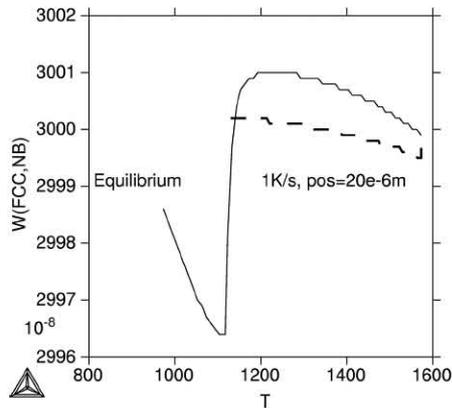


Figura 7. Fração em massa do Nióbio na austenita em condições de equilíbrio meta-estável abaixo de 1185 K e durante um resfriamento contínuo a 1K/s.

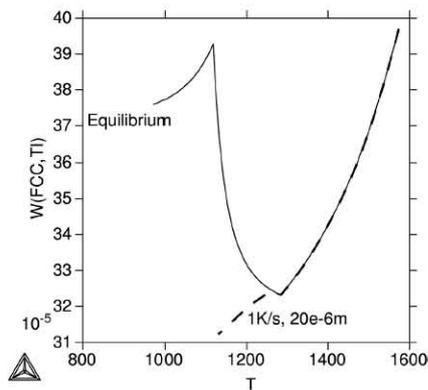


Figura 8. Fração em massa do Titânio na austenita em condições de equilíbrio meta-estável abaixo de 1185 K e durante um resfriamento contínuo a 1K/s.

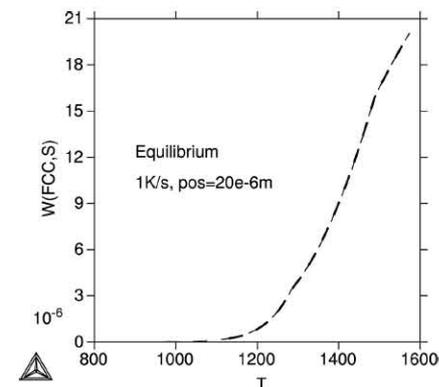


Figura 9. Fração em massa do enxofre na austenita em condições de equilíbrio meta-estável abaixo de 1185 K e durante um resfriamento contínuo a 1K/s.

dados de resfriamento contínuo do aço IF. A transformação austenita em ferrita somente começa ocorrer a temperatura de 1130,7 K (857,6 °C) com a taxa de resfriamento empregada na modelagem (1K/s), cerca de 54 K abaixo das condições de equilíbrio. A fração molar de

cada um dos precipitados durante o resfriamento contínuo está apresentada na Figura 4. Pode-se observar que a quantidade total de (Nb, Ti)(C, N) precipitada durante o resfriamento contínuo da austenita é aproximadamente a mesma encontrada numa condição de equilíbrio para temperaturas maiores que a temperatura de início da formação da ferrita.

Muito importante observar que o carbonitreto é o composto com maior precipitação em temperaturas elevadas e, portanto, deve controlar a quantidade de nióbio e titânio livres em solução sólida na austenita. No entanto, uma comparação entre as Figuras 3 e 4 mostra que a condição de resfriamento contínuo reduz drasticamente a quantidade dos demais tipos de precipitados, em particular do carbossulfeto de titânio, liberando o titânio, carbono e enxofre para participarem de outros compostos.

No trabalho anterior [2] argumentou-se que seria pouco provável a formação de sulfeto (Mn, Ti, Fe)S a temperaturas baixas durante o processo de resfriamento contínuo. O presente trabalho confirma a dificuldade desse sulfeto se formar, cuja quantidade precipitada durante o resfriamento contínuo chega ser uma ordem de grandeza menor que sob condições de equilíbrio meta-estável. A precipitação dos sulfetos e do carbossulfeto deve estar sendo controlada pela difusão do enxofre em solução sólida na austenita.

As Figuras 5 e 6 mostram as quantidades de carbono e nitrogênio em solução na austenita na condição de equilíbrio meta-estável (sem formação de ferrita) e de resfriamento contínuo na austenita antes da transformação em ferrita. As quantidades de carbono e nitrogênio foram determinadas a 20 μm da origem, situada a esquerda da fatia de austenita. Esse valor não se altera, no entanto, com a posição dentro da austenita para a faixa de tempo simulada. A quantidade de nitrogênio não sofre nenhuma alteração significativa para toda a faixa de temperaturas, entretanto, a concentração de carbono fica abaixo da condição de equilíbrio meta-estável do sistema.

Os principais elementos empregados como microligantes, Nb e Ti, apresentam comportamento bem distintos durante o processo de resfriamento contínuo. A Figura 7 mostra que a concentração de nióbio na austenita efetivamente não varia em função da temperatura, enquanto a concentração de titânio decresce acompanhando os valores encontrados para o equilíbrio termodinâmico da liga até o início da formação da ferrita e, depois, continua na mesma tendência de decréscimo acompanhando o comportamento do carbono em solução sólida na austenita. Assim sendo, o titânio se torna o principal responsável pela retirada de carbono da solução sólida nas temperaturas mais baixas, quando o carbossulfeto de titânio deixa de existir. Além disso, como a concentração de nióbio independe da taxa de resfriamento (pelo menos para a taxa de 1K/s empregada nesse trabalho), essa condição pode ser efetivamente calculada empregando as condições de equilíbrio, confirmando a proposta feita no trabalho anterior [2].

Finalmente cabem alguns comentários sobre as limitações do modelo cinético empregado nesse trabalho. A difusão é ao longo de uma única dimensão, portanto, o grão de austenita é uma placa

com a espessura do tamanho de grão e infinita nas outras duas dimensões. Não foram considerados os efeitos do tamanho de grão e dos contornos intergranulares sobre o processo difusional. Não foi empregado nenhum modelo para a difusão dos elementos substitucionais e intersticiais da matriz austenita para os precipitados formados. A quantidade de precipitado é calculada somente com as condições locais de equilíbrio e sem considerar a eventual necessidade de uma força motriz inicial para a precipitação. Essa condição contrasta com o modelo empregado para a formação de ferrita que considera a força motriz para a primeira nucleação conforme discutido no texto. Não foi avaliado se a redução da temperatura de transformação da austenita em

ferrita é causada unicamente pela taxa de resfriamento ou sofre influência da presença dos microligantes Nb e Ti.

Apesar dessas limitações, o modelo apresenta resultados coerentes com curvas de resfriamento contínuo de aços e pode ser aplicado com certa facilidade para a produção de aços IF.

A Figura 9 mostra que a concentração de enxofre na austenita não é afetada pela taxa de resfriamento empregada no presente estudo apesar de terem ocorrido algumas alterações significativas nas quantidades de sulfetos precipitados.

## CONCLUSÕES

Um modelo simplificado de difusão e o programa Dictra permitem o cálculo aproximado das curvas de resfriamento contínuo de aços e, em particular, pode ser empregado para compreender o efeito da adição de microligantes no controle do carbono residual em aços *Interstitial Free*.

Num aço IF contendo Nb e Ti, o carbonitreto de nióbio e titânio é o principal responsável pelo controle de carbono e nitrogênio em solução sólida na austenita.

A taxa de resfriamento de 1K/s não modifica as concentrações de nitrogênio e enxofre encontradas em solução sólida na austenita sob condições de equilíbrio.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio durante a realização dessa pesquisa.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] RENNÓ, R. T.; MONTEIRO, B. O.; NOVAES, C. A. L.; COSTA E SILVA, A. L. V. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 54., 1999, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. 1 CD-ROM.
- [2] SILVA, A. L. V.C; DE AVILLEZ, R. R. Avaliação de precipitados em aços baixo carbono e IF (interstitial free) através da termodinâmica computacional. CONGRESSO ANUAL DA ABM, 56., 2001, Belo Horizonte. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2001. 1 CD-ROM.
- [3] BORGSTAM, A.; ENGSTRÖM, A.; HÖGLUND, L.; AGREN, J. DICTRA: a tool for simulation of diffusional transformations in alloys. **Journal of Phase Equilibria**, Materials Park, v.21, n.3, p. 269-280, 2000.
- [4] LI, J.-B., YANG, C. e DONG, H. Computer simulations of phase transformation in steels. **Materials and Design**, Materials Park, v. 22, n. 1, p. 39-43, Feb. 2001.
- [5] HUA, M., GARCIA, C. I.; DeARDO, A. J. Precipitation behavior in ultra-low-carbon steels containing titanium and niobium. **Metallurgical and Materials Transactions A**, Materials Park, v. 28A, n.9, p.1769-1780, Sep. 1997.
- [6] BABU, S. Acicular ferrite and bainite in steels. 1992. Thesis (Ph.D. – Ciência dos Materiais e Metalurgia) - University of Cambridge, 1992. Programa computacional disponível em: <<http://engm01.ms.ornl.gov/TTTCCTPlots.HTML>>. Acesso em 25 mar 2004.
- [7] BHADOSHIA, H.K.D.H. Thermodynamic analysis of isothermal transformation diagrams. **Metal Science**, Londres, v.16, n.3, p. 159-165, Mar. 1982.