

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas**

**Dissertação de Mestrado**

**“Estudo da solubilização do Nb  
em aços microligados durante  
o reaquecimento de placas”**

**Autora: Camilla Pessanha Schiavo**  
**Orientadora: Berenice Mendonça Gonzalez**

**Março de 2010**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas**

**Camilla Pessanha Schiavo**

**ESTUDO DA SOLUBILIZAÇÃO DO Nb EM AÇOS  
MICROLIGADOS DURANTE O REAQUECIMENTO DE  
PLACAS**

**Dissertação de mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em  
Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais**

**Área de concentração: Metalurgia Física**  
**Orientadora: Berenice Mendonça Gonzalez**

**Escola de Engenharia da UFMG**  
**Belo Horizonte**  
**2010**

Aos meus pais, Angelo e Leci,  
pelo amor incondicional e pela oportunidade de estudar.

## **AGRADECIMENTOS**

A autora agradece a todos aqueles que, direta ou indiretamente, colaboraram na preparação deste trabalho e, em particular:

à Usiminas pela oportunidade de realizar este trabalho;

à Professora e amiga Berenice Mendonça Gonzalez pela orientação, dedicação, disponibilidade e ensinamentos durante a elaboração desse trabalho;

ao Diretor de Pesquisa e Inovação, Darcton Policarpo Damiano, aos Eng.<sup>os</sup> Eduardo Avelar Tonelli, Ricardo Miranda Alé, e João Luiz Barros Antunes pela confiança, incentivo e apoio para a realização deste trabalho;

ao colega de trabalho, Eng.<sup>o</sup> Antônio Adel dos Santos, pelas ricas discussões e contribuições deste trabalho;

ao colega de trabalho, Eng.<sup>o</sup> Kleiner Marques Marra, pelo tema desse estudo;

ao colega de trabalho, Eng.<sup>o</sup> Túlio Magno Füzessy, pelas discussões e orientações especialmente durante a realização dos ensaios na Gleeble;

aos técnicos e operadores do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento, especialmente Adirceu de Melo Pereira e Luiz Carlos Mendes Metzker, que foram imprescindíveis para a realização das atividades laboratoriais realizadas nesta dissertação.

## SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS .....	vii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	ix
RESUMO .....	xi
ABSTRACT .....	xiii
1 – INTRODUÇÃO .....	1
2 – OBJETIVOS .....	3
3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
3.1 Aços microligados .....	4
3.2 Precipitados na placa após o lingotamento contínuo.....	6
3.2.1 Características dos precipitados na placa .....	6
3.3 Evolução dos precipitados durante o reaquecimento .....	16
3.3.1 Características morfológicas dos precipitados durante o reaquecimento .....	16
3.3.2 Influência da temperatura de reaquecimento na dissolução dos precipitados.....	20
3.3.3 Aspectos termodinâmicos da dissolução e coalescimento dos precipitados.....	24
3.4 Evolução dos precipitados durante a laminação.....	31
3.4.1 Aspectos gerais da laminação controlada .....	31
3.4.2 Temperatura de não recristalização ( $T_{nr}$ ).....	33
4 – METODOLOGIA.....	39
4.1 Material .....	39
4.2 Determinação da $T_{nr}$ .....	39
4.2.1 Definição das dimensões dos corpos-de-prova .....	40
4.2.2 Ensaio de torção.....	41
4.3 Avaliação da solubilização por produtos de solubilidade .....	43
4.4 Avaliação dos precipitados por microscopia eletrônica de transmissão.....	43
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	45
5.1 Análise química.....	45
5.2 Avaliação da solubilização por equações de produto de solubilidade.....	45
5.3 Avaliação da solubilização pelo Thermo-Calc .....	52
5.4 Determinação da $T_{nr}$ .....	73
5.5 Avaliação dos precipitados por microscopia eletrônica de transmissão.....	124

6 – CONCLUSÕES .....	125
7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	127
8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	128

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 – Evolução do desenvolvimento de aços API <sup>(4)</sup> .....	5
FIGURA 3.2 – Microestrutura típica dos aços API <sup>(4)</sup> . .....	5
FIGURA 3.3 – Réplica de extração de alumínio mostrando em (a) a distribuição e em (b) a morfologia de precipitados da placa de aço. Em (c) e (d), espectros de análises nano-EDS das posições ‘A’ e ‘B’, respectivamente, destacadas no precipitado complexo mostrado em (b) <sup>(5)</sup> .....	7
FIGURA 3.4 – Curvas de equilíbrio termodinâmico de carbonitreto complexos em um aço microligado ao Ti-Nb-V calculadas utilizando o <i>software</i> Thermo-Calc <sup>(5)</sup> .....	8
FIGURA 3.5 – Réplicas de extração de carbono de um aço microligado ao Nb-Ti-V mostrando os três tipos de precipitados observados em uma placa após lingotamento. Em (a) precipitados do tipo cuboidal, (b) dendrítico do tipo I e (c) dendrítico do tipo II <sup>(6)</sup> .....	9
FIGURA 3.6 – Réplicas de extração de alumínio de um aço microligado ao Nb-Ti-V mostrando os três tipos de precipitados observados após lingotamento contínuo. Em (a) precipitados semi-dendrítico, (b) dendrítico e (c) bastões <sup>(7)</sup> .....	10
FIGURA 3.7 – Réplica de extração de carbono de um aço microligado do grupo B, temperado a partir de 1408°C, rico em Nb, mostrando um precipitado interdendrítico co-precipitado a um sulfeto do tipo MnS <sup>(8)</sup> .....	13
FIGURA 3.8 – Réplica de extração de carbono de um aço microligado do grupo D, temperado a partir de 800°C, mostrando precipitados de formato cruciforme, ricos em Nb, sem sulfeto de Mn <sup>(8)</sup> .....	13
FIGURA 3.9 – Réplica de extração de carbono de um aço microligado do grupo A, temperado a partir de 800°C, mostrando carbonitreto rico em Nb, co-precipitado a um sulfeto de Mn <sup>(8)</sup> .....	13
FIGURA 3.10 – Morfologias observadas nos carbonitreto encontrados no aço estudado por Gjengedal e colaboradores <sup>(9)</sup> . Em (a) carbonitreto em forma de estrela com 6 braços obtido após têmpera a partir de 1150°C; (b) carbonitreto em forma de estrela com aparência dendrítica, obtido após têmpera a 950°C e taxa de resfriamento de 0,2 K/s .....	15
FIGURA 3.11 – Réplicas de alumínio exibindo a distribuição dos precipitados em placas de aço reaquecidas durante uma hora a temperaturas de (a, b) 1100°C, (c, d) 1150°C, (e, f) 1200°C e (g, h) 1250°C <sup>(5)</sup> .....	17
FIGURA 3.12 – Réplicas de alumínio exibindo a distribuição dos precipitados em placas reaquecidas durante uma hora. Em (a) precipitados de formato cúbico e temperatura de reaquecimento de 1300°C e em (b) precipitados grandes e de formato cúbico e temperatura de reaquecimento de 1400°C <sup>(5)</sup> .....	17
FIGURA 3.13 – Mudanças nos precipitados dendríticos tipo II em um aço microligado ao Nb-V-Ti durante o reaquecimento a temperaturas de (a) 1050°C, (b) 1100°C e (c) 1150°C <sup>(6)</sup> .....	18

FIGURA 3.14 – Evolução do diâmetro médio dos carbonitretos com a temperatura de reaquecimento observada em aços microligados ao Ti e ao Ti-Nb, estudados por Yoo e colaboradores <sup>(10)</sup> .....	19
FIGURA 3.15 – Relação da temperatura de reaquecimento com a quantidade de precipitados medida por Hong e colaboradores <sup>(5)</sup> . Em (a) quantidade de Nb e Ti observada nos carbonitretos (Ti, Nb)(C, N); (b) razão atômica de Ti e Nb nos carbonitretos (Ti, Nb)(C, N). .....	20
FIGURA 3.16 – Representação esquemática dos ciclos térmicos realizados em forno com atmosfera neutra para amostras de aço API X 70 para investigar a temperatura de dissolução dos precipitados desse aço <sup>(11)</sup> .....	21
FIGURA 3.17 – Influência do teor de Nb do aço na fração molar de precipitados do tipo $Nb_xTi_vV_{(0,5-x-v)}C_yN_{(0,5-y)}$ em função do aumento da temperatura <sup>(12, 13)</sup> .....	22
FIGURA 3.18 – Influência do teor de Nb na fração molar do C na parte intersticial (CN) do carbonitreto complexo $Nb_xTi_vV_{(0,5-x-v)}C_yN_{(0,5-y)}$ em função da temperatura <sup>(12, 13)</sup> .....	23
FIGURA 3.19 – Composição de equilíbrio do carbonitreto $Nb_xTi_vV_{(0,5-x-v)}C_yN_{(0,5-y)}$ , em função do aumento da temperatura <sup>(12, 13)</sup> .....	23
FIGURA 3.20 – Representação esquemática da termodinâmica da dissolução dos precipitados. Em (a) representa-se duas partículas de diferentes diâmetros, adjacentes e dispostas numa matriz; (b) mostra-se, pelas curvas de energia livre que há um gradiente de concentração entre as partículas representadas em (a) e por isso haverá difusão <sup>(15)</sup> .....	29
FIGURA 3.21 – Representação do coalescimento de partículas na matriz mantendo-se a relação número de partículas x volume das partículas constante <sup>(15)</sup> .....	29
FIGURA 3.22 – Representação do efeito da temperatura de reaquecimento de placas em aços microligados ao Nb na dissolução de precipitados do tipo NbC e na quantidade de C em solução sólida <sup>(16)</sup> .....	30
FIGURA 3.23 – Os estágios da laminação controlada e suas respectivas mudanças microestruturais após cada estágio de deformação <sup>(20)</sup> .....	32
FIGURA 3.24 – Variação da temperatura de não recristalização, $T_{nr}$ , com o teor de elementos microligantes em solução sólida na austenita. Aço base utilizado: $0,04 \leq \%C \leq 0,17$ e $0,018 \leq \%N \leq 0,022$ <sup>(1)</sup> .....	34
FIGURA 3.25 – Exemplos de curvas típicas obtidas nos ensaios de torção <sup>(22)</sup> . Em (a) tensão equivalente em função da deformação verdadeira aplicada, (b) tensão média equivalente em função do inverso da temperatura para determinação da $T_{nr}$ .....	35
FIGURA 4.1 – Representação esquemática do local de corte dos corpos-de-prova utilizados nos ensaios para determinação de $T_{nr}$ . .....	41
FIGURA 4.2 – Dimensões dos corpos-de-prova utilizados nos ensaios de torção. ....	41
FIGURA 4.3 – Representação esquemática dos ciclos de torção realizados na Gleeble.....	42
FIGURA 4.4 – Curva típica do processo de aquecimento industrial. ....	44
FIGURA 5.1 – Gráficos obtidos com o software Thermo-Calc para o aço Baixo N.....	53

FIGURA 5.2 – Gráficos obtidos com o software Thermo-Calc para o aço Médio N. ....	58
FIGURA 5.3 – Gráficos obtidos com o <i>software</i> Thermo-Calc para o aço Alto N. ....	63
FIGURA 5.4 – Representação gráfica da evolução da quantidade dos elementos presentes em solução sólida com a temperatura de reaquecimento.....	70
FIGURA 5.5 – Representação esquemática dos ciclos térmicos realizados na Gleeble para aferição do termopar responsável pelo registro da temperatura do ensaio no centro do corpo-de-prova. ....	74
FIGURA 5.6 – Resultados de temperatura versus tempo para aferição do termopar da Gleeble.....	75
FIGURA 5.7 – Resultados da regressão linear entre as temperaturas TC1 e TC4.....	76
FIGURA 5.8 – Investigação do aparecimento de trincas nos corpos-de-prova para determinação da $T_{nr}$ durante ensaios na Gleebe. Em (a) comparação dos corpos-de-prova não utilizado e com deformação após ensaio e aparecimento de trinca; (b) resultado de ensaio não destrutivo de líquido penetrante em amostra de placa; (c) análise metalográfica de cp, seção transversal à trinca, região com defeito e região sem defeito. Corpo-de-prova tratado a 1250°C, encharque de 5 minutos e taxa de deformação de $1\text{ s}^{-1}$ com quebra no primeiro passe de deformação.....	79
FIGURA 5.9 – Representação esquemática das novas condições de ensaio adotadas para os ensaios de torção na Gleebe para determinação da $T_{nr}$ .....	80
FIGURA 5.10 – Resultados do ensaio de torção para a amostra de Baixo N, variando-se temperatura de reaquecimento e tempo de encharque constante, 5 minutos. ....	82
FIGURA 5.11 – Resultados do ensaio de torção para a amostra de Médio N, variando-se temperatura de reaquecimento e tempo de encharque constante, 5 minutos. ....	86
FIGURA 5.12 – Resultados do ensaio de torção para a amostra de Alto N, variando-se temperatura de reaquecimento e tempo de encharque constante, 5 minutos. ....	90
FIGURA 5.13 – Gráficos da evolução de $T_{nr}$ para as condições de encharque utilizadas nos ensaios de torção.....	96
FIGURA 5.14 – Representação gráfica da evolução de $T_{nr}$ com o aumento dos teores de Nb e Ti presentes em solução sólida. ....	98
FIGURA 5.15 – Resultados do ensaio de torção para a amostra de Baixo N, variando-se o tempo de encharque e temperatura de reaquecimento constante, 1100°C.....	99
FIGURA 5.16 – Resultados do ensaio de torção para a amostra de Médio N, variando-se o tempo de encharque e temperatura de reaquecimento constante, 1100°C.....	102
FIGURA 5.17 – Resultados do ensaio de torção para a amostra de Alto N, variando-se o tempo de encharque e temperatura de reaquecimento constante, 1100°C.....	105

FIGURA 5.18 – Resultados do ensaio de torção para a amostra de Baixo N, variando-se o tempo de encharque e temperatura de reaquecimento constante, 1200°C.....	108
FIGURA 5.19 – Resultados do ensaio de torção para a amostra de Médio N, variando-se o tempo de encharque e temperatura de reaquecimento constante, 1200°C.....	111
FIGURA 5.20 – Resultados do ensaio de torção para a amostra de Alto N, variando-se o tempo de encharque e temperatura de reaquecimento constante, 1200°C.....	114
FIGURA 5.21 – Evolução dos valores de $T_{nr}$ com o tempo de encharque.....	118
FIGURA 5.22 – Evolução dos valores de $T_{nr}$ com a %N presente em solução sólida para temperatura de encharque 1200°C e tempo de encharque 15 minutos.....	122
FIGURA 5.23 – Evolução dos valores de temperatura de dissolução obtidas pelo Thermo-Calc com o teor de N total presente nos aços considerando-se que todo N adicionado ao aço está em solução sólida. ....	123
FIGURA 5.24 – Réplica de extração de carbono do aço Médio N, como lingotada, observada no MET. Ensaio realizado na USFCar. ....	124

## LISTA DE TABELAS

TABELA III.1 – Composição química do aço estudado por Hong e colaboradores <sup>(5)</sup> (% em massa). .....	6
TABELA III.2 – Composição química dos aços estudados por Chen e colaboradores <sup>(6)</sup> (% em massa). .....	8
TABELA III.3 – Observações realizadas por Chen e colaboradores <sup>(6)</sup> acerca dos precipitados encontrados nos aços microligados Nb-V-Ti, Nb-Ti e Nb-V após lingotamento. ....	9
TABELA III.4 – Composição química do aço HSLA estudado por Jun e colaboradores <sup>(7)</sup> (% em massa). .....	10
TABELA III.5 – Observações realizadas por Jun e colaboradores <sup>(7)</sup> acerca dos precipitados encontrados nos aços microligados Nb-V-Ti, após lingotamento contínuo. ....	10
TABELA III.6 – Composição química dos aços estudados por Zhou e Priestner <sup>(8)</sup> (% em massa). .....	11
TABELA III.7 – Classificação dos precipitados observados na austenita, após lingotamento, baseada nas observações realizadas por Zhou e colaboradores <sup>(8)</sup> . ....	12
TABELA III.8 – Composição química do aço estudado por Gjengedal e colaboradores <sup>(9)</sup> (% em massa). .....	14
TABELA III.9 – Características dos precipitados observados por Gjengedal e colaboradores <sup>(9)</sup> após resfriamento dos lingotes a partir de 1600°C seguido de têmpera a diferentes temperaturas. ....	14
TABELA III.10 – Tamanho médio dos carbonitretos de Ti e Nb encontrados no aço microligado estudado por Gjengedal e colaboradores <sup>(9)</sup> após reaquecimento a diferentes temperaturas. ....	18
TABELA III.11 – Composição química, % em massa, dos aços analisados no trabalho de González e colaboradores <sup>(12)</sup> . ....	21
TABELA III.12 – Equações de produto de solubilidade para precipitados encontrados na austenita <sup>(2, 18, 19)</sup> . ....	27
TABELA III.13 – Faixas de composição química, % em massa, usadas para o estabelecimento da equação (3.9) <sup>(21)</sup> . ....	37
TABELA III.14 – Composição química, % em massa, dos aços estudados por Bai e colaboradores <sup>(23)</sup> . ....	37
TABELA III.15 – Parâmetros testados no estudo de Bai e colaboradores <sup>(23)</sup> . ....	38
Tabela IV.1 – Composição química das amostras dos aços avaliadas no presente estudo, % em massa. ....	39
Tabela IV.2 – Dimensões e parâmetros utilizados em ciclos termo-mecânicos de torção para determinação da $T_{nr}$ por diferentes autores <sup>(21, 22, 23, 24, 25, 26, 27)</sup> . ....	40
TABELA V.1 – Resultados das análises químicas realizadas nas amostras dos aços em estudo. (% em massa) .....	45

TABELA V.2 – Temperaturas de dissolução calculadas a partir do produto de solubilidade de vários precipitados em aços microligados <sup>(2, 18, 19)</sup> . . . . .	46
TABELA V.3 – Ordem de dissolução dos precipitados baseada nos valores médios calculados pelas equações de produto de solubilidade. . . . .	49
TABELA V.4 – Estimativa de dissolução dos precipitados formados na placa após reaquecimento a diferentes temperaturas para o aço Baixo N. . . . .	50
TABELA V.5 – Estimativa de dissolução dos precipitados formados na placa após reaquecimento a diferentes temperaturas para o aço Médio N. . . . .	50
TABELA V.6 – Estimativa de dissolução dos precipitados formados na placa após reaquecimento a diferentes temperaturas para o aço Alto N. . . . .	51
TABELA V.7 – Valores estimados dos elementos em solução sólida após reaquecimento do aço a diferentes temperaturas, a partir de resultados do Thermo-Calc (% em massa). . . . .	68
Tabela V.8 – Razão entre o teor de Nb e Ti em solução sólida para cada temperatura de reaquecimento e o teor total. . . . .	69
TABELA V.9 – Comparação das temperaturas de dissolução e do tipo de precipitado calculados pelo <i>software</i> Thermo-Calc e pelas equações de produto de solubilidade. . . . .	72

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\beta$ : constante utilizada na equação de Bai e colaboradores<sup>(23)</sup> na determinação da  $T_{nr}$

$\Delta T$ : queda de temperatura entre passes utilizada no ensaio de torção ( $^{\circ}\text{C}$ )

$\Delta t$ : intervalo de tempo entre passes utilizado no ensaio de torção (s)

$\varepsilon$ : deformação aplicada a cada passe no ensaio de torção

$\dot{\varepsilon}$ : taxa de deformação aplicada a cada passe no ensaio de torção

$\gamma_{[M]}$ : coeficiente de atividade do elemento microligante “M”

$\sigma$ : tensão equivalente (MPa)

$\theta$ : ângulo de torção (rad)

$a_{[M]}$ ,  $a_{[X]}$ ,  $a_{(MX)}$ : atividade dos elementos químicos microligante “M”, intersticial “X” e constituinte “MX”, respectivamente

Al: teor do elemento químico Al (% em massa)

c: constante

C: teor do elemento químico carbono (% em massa)

$d_{\text{útil}}$ : diâmetro útil do corpo-de-prova de torção (mm)

$k$ ,  $k_0$ : constantes utilizadas no cálculo da equação de dissolução de precipitados

$k_e$ : constante de equilíbrio do sistema para reações de precipitação

$k_s$ : constante de equilíbrio do sistema para reações de dissolução

L: comprimento útil do corpo-de-prova de torção (mm ou m)

l: comprimento da amostra industrial (mm)

[M]: teor do elemento químico microligante dissolvido na austenita

(MX): teor do precipitado formado

Nb: teor do elemento químico nióbio (% em massa)

Q: a variação de entalpia relacionada à reação estabelecida na equação 1 para a constante de solubilidade quando o produto e os reagentes estão no seu estado padrão

$Q^{\ddagger}$ : energia de ativação para difusão

R: constante universal dos gases

r: raio da seção útil do corpo-de-prova de torção(m)

$\bar{r}$ : raio médio das partículas

$r_0$ : raio médio das partículas no tempo  $t'=0$

Si: teor do elemento químico silício (% em massa)

T: torque medido no ensaio de torção (N.m)

t: espessura da amostra industrial (mm)

$t'$ : tempo

$T_{en}$ : temperatura de encharque das amostras no ensaio de torção (°C)

TC1: temperatura medida no termopar no ensaio da Gleeble (°C)

TC4: temperatura medida no pirômetro no ensaio da Gleeble (°C)

$T_{diss}$ : Temperatura de dissolução dos precipitados (°C)

Ti: teor do elemento químico titânio (% em massa)

$T_{nr}$ : temperatura de não recristalização (K)

$t_p$ : tempo de permanência total a ser utilizado no ciclo de reaquecimento (min)

$t_{passe}$ : tempo do passe de deformação no ensaio de torção (s)

$t_{en}$ : tempo de encharque das amostras no ensaio de torção (min)

V: teor do elemento químico V (% em massa)

w: espessura da amostra industrial (mm)

[X]: teor do elemento intersticial dissolvido na austenita.

## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo investigar o efeito das condições de encharque durante o processo de reaquecimento de placas na solubilização do Nb e Ti em aços microligados bem como a identificação da influência do nitrogênio no grau de solubilização dos carbonetos, nitretos e carbonitretos.

Considerou-se três corridas industriais de um aço microligado ao Nb, Ti e V, apresentando diferentes teores de nitrogênio, devido a diferenças nos tempos de tratamento de refino secundário. Amostras foram submetidas a vários ciclos térmicos representativos de condições de reaquecimento industriais, de modo a se definir as melhores condições de tratamento térmico de solubilização dos carbonitretos.

O teor dos elementos microligantes em solução sólida foi calculado utilizando-se as equações para os produtos de solubilidade de nitretos, carbonetos e carbonitretos de nióbio, titânio e vanádio disponíveis na literatura. Também fez parte do escopo deste estudo verificar a aplicabilidade do *software* Thermo-Calc para previsão do grau de dissolução dos precipitados. Visou-se também relacionar o teor de nióbio e titânio em solução sólida com temperatura de não recristalização,  $T_{nr}$ , determinada através de ensaios de torção.

Os resultados obtidos através das equações para o produto de solubilidade indicaram que até a temperatura de encharque de 1100°C há dissolução apenas dos precipitados de VC, VN e NbN. A 1200°C o TiC e o NbC se dissolvem. Somente para temperaturas superiores a 1250°C há garantia de dissolução dos precipitados anteriores e do precipitado complexo Nb(CN).

A utilização do Thermo-Calc permitiu prever a presença de precipitados do tipo VC, NbC e (Ti, Nb)(C, N), além dos precipitados AlN, MnS e, para os aços de Baixo e Alto teores de nitrogênio, do precipitado  $Ti_4C_2S_2$ . A dissolução do VC ocorre até no máximo a 800°C, a do NbC a 1200°C e precipitados do tipo (Nb, Ti)(C, N) se dissolvem a 1200°C. Para a temperatura de reaquecimento de 1200°C, que corresponde a condição atualmente praticada industrialmente, estimou-se que no mínimo 90% do teor total de Nb esteja em solução sólida.

Os valores calculados para a temperatura de dissolução através das equações para o produto de solubilidade foram consistentes com os valores obtidos pelo Thermo-Calc. Deve-se ressaltar que em ambos os métodos, o tempo não é considerado nos cálculos.

A temperatura de não recristalização,  $T_{nr}$ , aumentou com a temperatura e o tempo de reaquecimento e, portanto, com o teor de nióbio e titânio presentes em solução sólida.

## ABSTRACT

This study evaluate the reheating conditions effects on the dissolution of microalloyed steels, specially Nb and Ti, and the N influence in the dissolution of carbonitrides, nitrates and carbides.

Samples of 3 industrially produced slabs of Nb-Ti-V microalloyed steel, which contain different amounts of N, due to the operational conditions, were evaluated. These samples were undergo different thermal cycles representing industrial reheating conditions, so as to allow the determination of the best conditions for the carbonitrides dissolution heat treatment.

The microalloyed quantity present in solid solution were estimated with product solubility equations and the applicability of the software Thermo-Calc for the prevision of precipitates dissolution was verified. It was also part of the scope of this project estimate the reheating conditions influence on  $T_{nr}$  evaluated by torsion tests.

Product solubility equations indicated until soaking temperature equal 1100°C only VC, VN e NbN precipitates are going to dissolve. At soaking temperature equal 1200°C, TiC and NbC are going to dissolve. Only for soaking temperatures up to 1250°C we could affirm all the precipitates were being dissolved and the complex precipitate Nb(CN).

Thermo-Calc software estimated VC, NbC, (Ti, Nb)(C, N), AlN and MnS precipitates for all compositions. For lowest and highest N contents this software also estimate  $Ti_4C_2S_2$  precipitate. It was also verified VC dissolution until 800°C, NbC dissolution at 1200°C and (Nb, Ti)(C, N) dissolution at 1200°C. At 1200°C, equal the industrially temperature for this kind of steel, were estimated that 90% of Nb contents are going to be on solid solution.

Dissolution temperatures estimated by product solubility equations and by Thermo-Calc software were near. It's important to remember that these methods don't use kinetics conditions on their calculous.

The  $T_{nr}$  increases with reheating temperature and reheating time, therefore with Nb and Ti contents in solid solution.

## 1 – INTRODUÇÃO

Aços de alta resistência mecânica processados em linhas de chapas grossas são normalmente microligados ao Nb, Ti e V. Sua principal aplicação é na fabricação de tubos com costura para transporte de óleo e gás. Este tipo de material deve apresentar, além de alta resistência mecânica, adequada resistência ao impacto, boa soldabilidade e, muitas vezes, resistência à fragilização por hidrogênio. A alta resistência mecânica destes materiais é obtida, principalmente, por endurecimento por precipitação propiciado por seus microligantes e, também, pelo refino de grão obtido por laminação a quente controlada, a qual é realizada em duas etapas: desbaste e acabamento. A etapa de acabamento é realizada abaixo da temperatura de não recristalização ( $T_{nr}$ ), ou seja, nessa fase a austenita não recristaliza no tempo entre passes, acumula deformação, e aumenta, significativamente, o número de sítios para nucleação da ferrita.

Os elementos microligantes quando adicionados ao aço retardam o início do processo de recristalização da austenita durante a laminação controlada. A efetividade desse atraso depende do elemento e se ele está em solução sólida ou sob a forma de precipitados. Átomos de Nb, por exemplo, quando em solução sólida, introduzem uma forte distorção na rede da austenita, porém átomos de Ti, apesar de causarem distorção similar àquela causada pelos átomos de Nb, não são tão efetivos no atraso da recristalização da austenita. O Ti sendo um forte formador de nitretos, é usado para inibir o crescimento de grão nas etapas de aquecimento ou entre os passes de laminação. Além disso o Ti forma carbonitretos complexos que também influenciam a recristalização da austenita.

Para que os mecanismos de endurecimento por precipitação e por refino de grão possam ter sua efetividade maximizada é necessário que a solubilização dos elementos microligantes, especialmente Nb e V, seja completa ou quase completa. Assim, garante-se intensa precipitação de finas partículas de segunda fase na matriz metálica durante a laminação a quente, além de um adequado valor de  $T_{nr}$ . Outro aspecto a se considerar é que a adição de microligantes pode ser reduzida quando se otimiza a solubilização desses elementos na etapa de reaquecimento, sendo esta também uma condição de minimização de custo de produção.

Sabendo-se que a solubilização dos elementos microligantes ocorre no processo de reaquecimento, é necessário ter-se o conhecimento das condições de tempo e

temperatura que maximizarão a efetividade desses elementos nas propriedades mecânicas. Uma maneira de se estimar a temperatura na qual um determinado elemento irá se solubilizar é através das equações de produto de solubilidade. Se o metal “M” forma com um intersticial “I”, um composto do tipo “MI”, em que “I” pode ser C, N ou C-N, por exemplo, existem na literatura diversas equações do tipo  $\log[M][I] = A - BT^{-1}$  que relacionam os teores em solução sólida do metal e do intersticial, [M] e [I], respectivamente, com a temperatura, T, sendo A e B constantes positivas. Essas equações permitem estimar a temperatura de dissolução em condições de equilíbrio, ou seja, não se tem informações sobre a cinética da reação, e na literatura pouco se trata sobre a questão do tempo. Além disso, essas equações apresentam variabilidade uma vez que a determinação das constantes pode ser realizada utilizando-se diferentes métodos como, por exemplo, análise química e medidas de dureza.

Uma outra maneira de se estimar a solubilidade de um determinado elemento é por meio de cálculos termodinâmicos. Com o desenvolvimento de *softwares* como o Thermo-Calc é possível estimar-se a solubilização de elementos numa faixa de temperatura. Porém, esses *softwares* consideram o equilíbrio, ou seja, também não fornecem informações sobre a cinética.

Nos aços microligados produzidos em escala industrial há, normalmente, uma variação no teor de N, que é fundamental na formação de nitretos e carbonitretos. Essa variação é explicada, em parte, devido aos baixos teores de O e S presentes nesses tipos de aços e é afetada pela prática de refino. Esses elementos são chamados tenso-ativos, ou seja, servem como barreiras à adsorção do N, de forma que quando presentes em menores proporções, como em aços microligados, têm sua ação reduzida e, devido a abundância de N no ar, este último facilmente se incorpora ao aço. Devido a variação desse elemento no aço e considerando-se sua importância na formação de precipitados, nesse estudo foram consideradas diferentes corridas industriais de um aço microligado, que devido aos diferentes tempos de tratamento no refino secundário, apresentaram diferentes teores de N.

## 2 – OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi investigar o efeito das condições de encharque durante o processo de reaquecimento de placas na solubilização do Nb e do Ti.

Os objetivos específicos foram:

- a) determinar as condições termodinâmicas de solubilização do Nb e Ti utilizando-se o *software* Thermo-Calc e equações de produto de solubilidade;
- b) estabelecer o efeito do teor de N na solubilização dos carbonetos e carbonitretos de elementos microligantes;
- c) determinar a  $T_{nr}$  em aços microligados ao Nb e Ti para diferentes condições de tempo e temperatura de encharque;
- d) verificar a existência de possíveis relações entre a  $T_{nr}$ , as condições de tempo e temperatura de encharque, e a solubilização do Nb e Ti.

## 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 Aços microligados

O nome “aço microligado” foi primeiramente aplicado a uma classe de aços baixo carbono e alta resistência que continham pequenas adições de Nb e/ou V. Mas o termo microligado é empregado a qualquer tipo de aço que contenha pequenas adições de elementos microligantes como Al, B, Nb, V, Ti, sozinhos ou combinados, que irão produzir refino de grão e/ou endurecimento por precipitação por meio da formação de carbonetos e nitretos estáveis. A distribuição dos elementos de liga nos aços dependerá de sua tendência inerente de participar de uma solução sólida ou de formar um composto intermediário, uma fase intermediária ou mesmo uma inclusão metálica<sup>(1,2)</sup>. De maneira geral, pode-se dizer que os elementos microligantes promovem diferentes efeitos sobre a microestrutura do aço, podendo ser assim sintetizados<sup>(3)</sup>:

- Ti: forma carbonitretos estáveis a altas temperaturas, que contribuem no controle do crescimento do grão austenítico na etapa de reaquecimento;
- Nb: possui uma solubilidade intermediária e forte influência sobre a cinética de recristalização na laminação a quente. Possui efeito retardador na recuperação e na recristalização da austenita, inibindo o crescimento de grão caso esteja recristalizada. Esse efeito é obtido pelo ancoramento das deslocações, dos contornos de grãos e subgrãos, levando ao “panqueamento” da microestrutura, caracterizada por grãos alongados, bandas de deformação e subgrãos. Dessa forma, obtém-se refino de grão ferrítico após a transformação de fase. Devido a isso, a atuação do Nb é de fundamental importância para o estabelecimento de uma adequada  $T_{nr}$  para a execução da laminação controlada;
- V: elemento que apresenta maior solubilidade, sendo normalmente adicionado para promover o endurecimento da matriz ferrítica por precipitação durante os últimos passes da laminação a quente ou no resfriamento da chapa laminada.

Segundo Hillenbrand *et al*<sup>(4)</sup>, nos últimos 30 anos de desenvolvimento dos aços API, exemplos clássicos de aços microligados, tem havido uma tendência de, ao se criar um grau de maior resistência mecânica, procurar-se reduzir o teores de elementos microligantes e passar de processos de laminação convencionais para processos mais sofisticados, conforme mostrado na figura 3.1. Pode-se notar pela figura que inicialmente os aços X 60, década de 60, eram laminados “convencionalmente” a

quente e normalizados. Nos anos 70, surgiu o aço API X 70 por meio do processamento termomecânico (“laminação controlada” ou TMP). Já os graus superiores a este, X 80 e X 100, surgiram posteriormente, nas décadas de 80 e 90, com a utilização da tecnologia de “resfriamento acelerado” (ACC). As alterações nos processos de produção de cada um dos graus anteriormente citados também acarretam em diferenças microestruturais em termos de granulometria dos aços, conforme mostrado na figura 3.2.

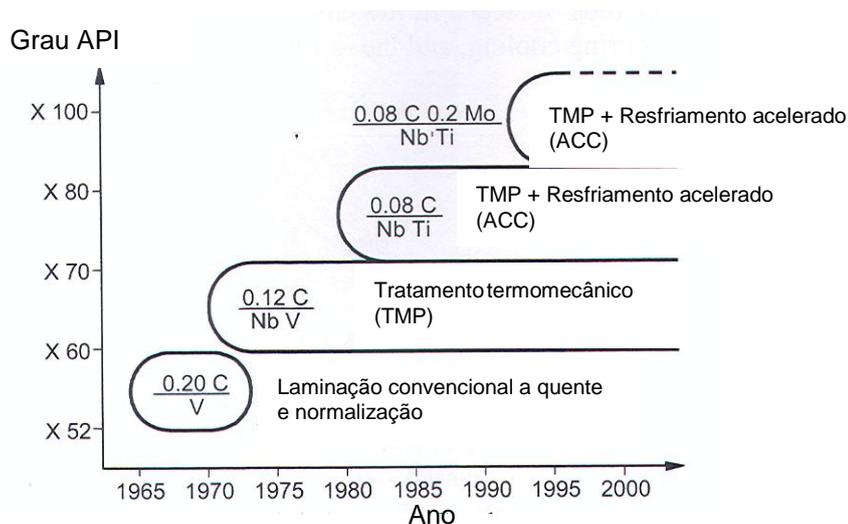


FIGURA 3.1 – Evolução do desenvolvimento de aços API<sup>(4)</sup>.

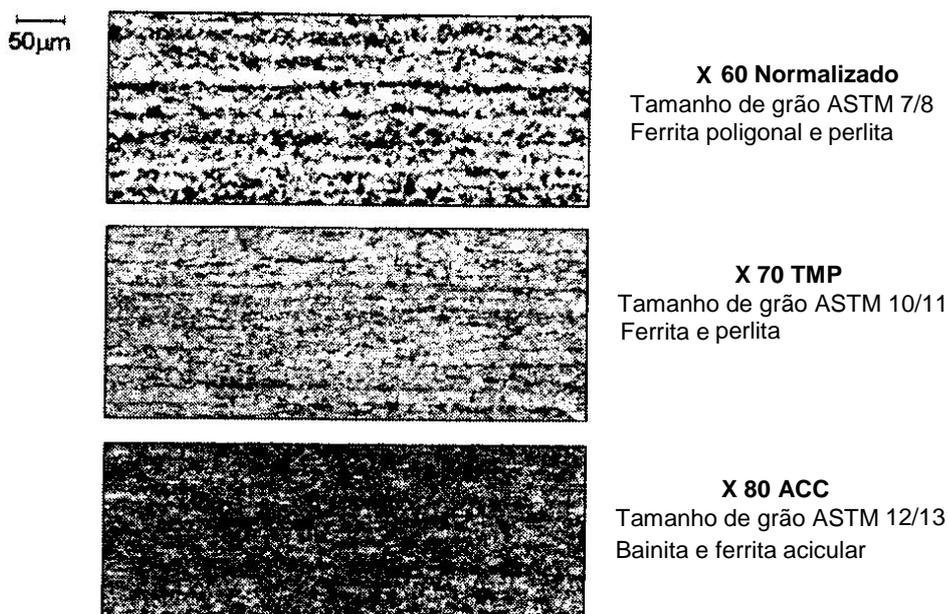


FIGURA 3.2 – Microestrutura típica dos aços API<sup>(4)</sup>.

Uma vez que o objetivo deste trabalho é o estudo da dissolução dos precipitados durante o reaquecimento, é importante conhecer a forma e a distribuição destes precipitados anteriormente a este processo, ou seja, na placa de aço. Também deve-se entender o comportamento dos elementos em solução sólida durante os estágios iniciais da laminação a quente, inclusive a formação de precipitados finos induzidos por deformação, os quais determinam a  $T_{nr}$ .

### 3.2 Precipitados na placa após o lingotamento contínuo

Os aços microligados são fabricados nas indústrias siderúrgicas normalmente via convertedores LD, nas Aciarias. Após a produção do aço líquido, são adicionados ao banho elementos microligantes e o acerto final da composição química é realizado em Forno Panela, CAS-OB (*Compositional Adjustment by Sealed Argon Bubbling with Oxygen Blowing*) e/ou desgaseificador RH (*Rheinstahl-Heraeus*). Uma vez ajustada a composição química, a rota de produção é continuada pela fabricação de placas de aço através, normalmente, de lingotamento contínuo.

#### 3.2.1 Características dos precipitados na placa

Hong e colaboradores<sup>(5)</sup> observaram precipitados em placas de aços ARBL (Alta Resistência Baixa Liga), microligados ao Ti, Nb e V, produzidas industrialmente, cuja composição é mostrada na tabela III.1. As análises realizadas em réplicas de extração de alumínio e examinadas em microscópio eletrônico de transmissão revelaram que os precipitados presentes na placa, anteriormente ao processo de reaquecimento, eram carbonitreto dendríticos de Ti e Nb. Estes precipitados, cuja morfologia é mostrada na figura 3.3, continham maior concentração de Nb e Ti no núcleo do que na periferia, conforme análise realizada por dispersão de energia de raios x (EDS).

TABELA III.1 – Composição química do aço estudado por Hong e colaboradores<sup>(5)</sup> (% em massa).

C	Mn	Si	V	Nb	Ti	N
0,06	1,53	0,16	0,03	0,039	0,018	0,004

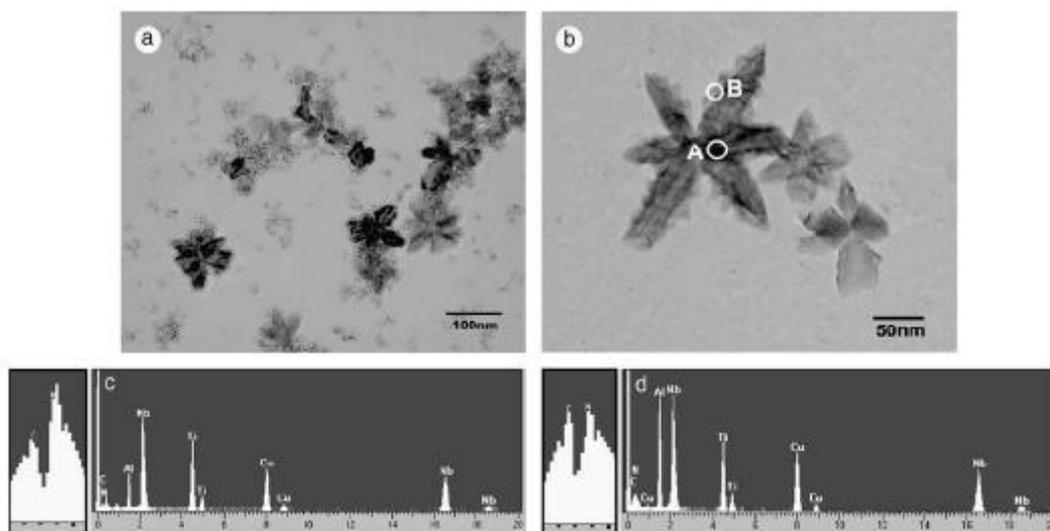


FIGURA 3.3 – Réplica de extração de alumínio mostrando em (a) a distribuição e em (b) a morfologia de precipitados da placa de aço. Em (c) e (d), espectros de análises nano-EDS das posições ‘A’ e ‘B’, respectivamente, destacadas no precipitado complexo mostrado em (b)<sup>(5)</sup>.

Conforme mostrado na figura 3.3, os precipitados observados eram mais ricos em Nb do que em Ti. Conforme cálculos termodinâmicos realizados pelo *software* Thermo-Calc, os carbonitretos dendríticos vistos na figura 3.3 são instáveis acima de 1000°C, figura 3.4. Isto pode ser justificado uma vez que esses precipitados presentes nas placas são mais ricos em Nb que em Ti, conforme mostrado na figura 3.3 (b). Em trabalho citado por Hong *et all*<sup>(5)</sup>, pesquisadores relataram que precipitados dendríticos (Ti, Nb)(C, N), ricos em Nb, podem precipitar durante o resfriamento das placas, fora das condições de equilíbrio e a baixas temperaturas (inferiores a 1000°C) Nesse trabalho não foram observados precipitados contendo V na placa após lingotamento.

Em trabalho desenvolvido por Chen e colaboradores<sup>(6)</sup>, foram examinados três tipos de aços microligados conforme mostrado na tabela III.2. Ressalta-se que os aços microligados ao Nb-V e Nb-V-Ti, foram produzidos em escala industrial enquanto o aço Nb-Ti foi produzido em escala piloto.

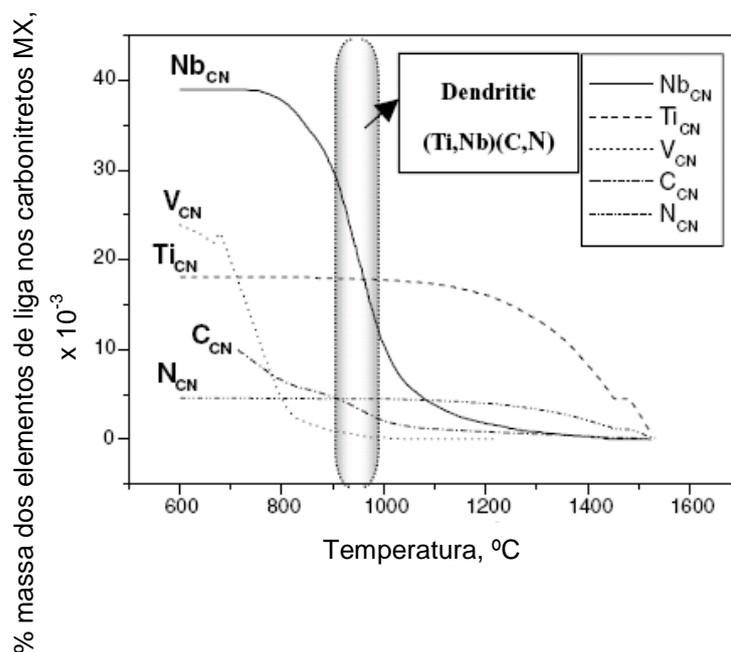


FIGURA 3.4 – Curvas de equilíbrio termodinâmico de carbonitretos complexos em um aço microligado ao Ti-Nb-V calculadas utilizando o *software* Thermo-Calc<sup>(5)</sup>.

TABELA III.2 – Composição química dos aços estudados por Chen e colaboradores<sup>(6)</sup> (% em massa).

Aço	C	Mn	Si	V	Nb	Ti	N	Mo	Cr
Nb-V	0,053	1,33	0,34	0,067	0,039	-	0,0079	0,23	-
Nb-V-Ti	0,082	1,32	0,34	0,057	0,039	0,019	0,0076	0,22	-
Nb-Ti	0,02	1,70	0,24	-	0,098	0,013	0,003	-	0,259

Os aços acima citados foram observados após lingotamento, antes de sofrerem qualquer tipo de tratamento térmico. O objetivo dessa observação foi entender a formação e a estabilidade dos precipitados grandes nas amostras dos aços microligados ao Nb-V e Nb-V-Ti. Os precipitados foram extraídos de várias amostras utilizando-se réplicas de extração de alumínio ou de carbono, sendo sua preparação feita segundo procedimentos padrão. A observação da morfologia e da distribuição do tamanho dos precipitados foi realizada em microscópio eletrônico de transmissão e as análises químicas foram realizadas por espectroscopia de dispersão de energia de raios x (EDS). Os precipitados observados no aço microligado ao Nb-V-Ti foram classificados, segundo os autores, em três tipos distintos, mostrados na figura 3.5: do tipo cuboidal, dendrítico do tipo I e dendrítico do tipo II. As demais observações realizadas pelos autores estão sintetizadas na tabela III.3.

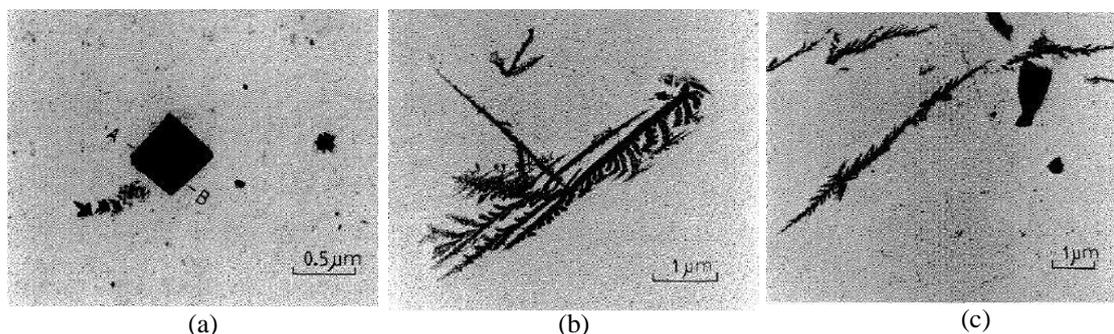


FIGURA 3.5 – Réplicas de extração de carbono de um aço microligado ao Nb-Ti-V mostrando os três tipos de precipitados observados em uma placa após lingotamento. Em (a) precipitados do tipo cuboidal, (b) dendrítico do tipo I e (c) dendrítico do tipo II<sup>(6)</sup>.

TABELA III.3 – Observações realizadas por Chen e colaboradores<sup>(6)</sup> acerca dos precipitados encontrados nos aços microligados Nb-V-Ti, Nb-Ti e Nb-V após lingotamento.

Aço	Morfologia	Tamanho	Observação
Nb-V-Ti	Cuboidais	Até 2 $\mu\text{m}$ de aresta	Observados nas bordas e na região central da placa, sendo mais comuns nas últimas. Análises por EDS revelaram que muitos desses precipitados eram ricos em Ti: núcleo rico em Ti envolvido por uma camada rica em Nb, e a razão atômica Nb/(Nb+Ti) era menor que 0,3.
	Dendríticos do tipo I	Até 10 $\mu\text{m}$ de comprimento	Muito maiores que os cuboidais, porém mais finos e presentes ao longo dos contornos de grão. Observados apenas na região central das placas. Análises por raios x revelaram que esses precipitados eram homogêneos e consistiam, basicamente, de Nb e Ti, com razão atômica Nb/(Nb+Ti) em torno de 0,28.
	Dendríticos do tipo II	Até 3 $\mu\text{m}$ de comprimento	Observados ao longo dos contornos de grão, não sendo observados em amostras retiradas nas bordas das placas. São mais comuns que os precipitados do tipo I.
Nb-Ti	Cuboidais	*	Não foram observados.
	Dendrítico tipo I	*	Ocasionalmente observados.
	Dendrítico tipo I	*	Observados no centro e nas bordas das placas.
Nb-V	Precipitados grandes	*	*

\*informação não fornecida pelo autor.

Jun e colaboradores<sup>(7)</sup> estudaram a morfologia e a distribuição de precipitados formados em aço microligado ao Nb-V-Ti, logo após lingotamento contínuo, cuja composição química é mostrada na tabela III.4.

TABELA III.4 – Composição química do aço HSLA estudado por Jun e colaboradores<sup>(7)</sup> (% em massa).

C	Si	Mn	Nb	Ti	N
0,063	0,2	1,58	0,056	0,017	0,006

As observações quanto à morfologia, distribuição e composição química dos precipitados foram realizadas utilizando-se réplicas de extração de alumínio e de carbono e MET equipado com FEG (*Field Emission Gun*). As principais morfologias e observações feitas pelos autores estão resumidas na tabela III.5 e na figura 3.6.

TABELA III.5 – Observações realizadas por Jun e colaboradores<sup>(7)</sup> acerca dos precipitados encontrados nos aços microligados Nb-V-Ti, após lingotamento contínuo.

Morfologia	Tamanho	Observação
Semi-dendrítico	De 50 a 200 nm	Foram encontrados em maior número.
Dendrítico	De 0,5 a 1 $\mu\text{m}$	Precipitados ricos em Nb, com razão atômica Nb/(Nb+Ti) em torno de 0,7. Foram raramente observados.
Bastões	Alguns $\mu\text{m}$	Usualmente formados nos contornos de grão austeníticos.

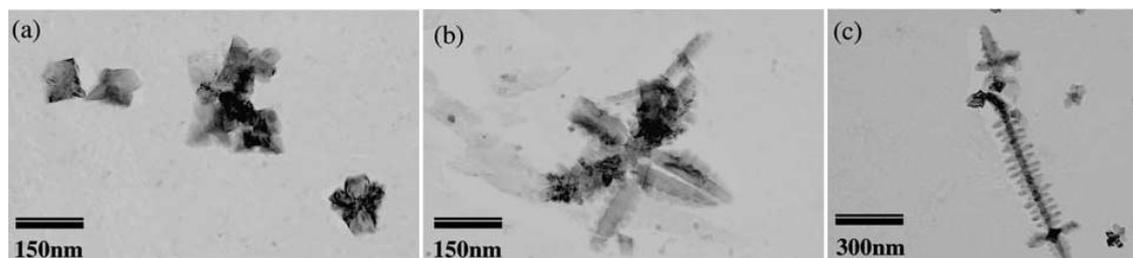


FIGURA 3.6 – Réplicas de extração de alumínio de um aço microligado ao Nb-Ti-V mostrando os três tipos de precipitados observados após lingotamento contínuo. Em (a) precipitados semi-dendrítico, (b) dendrítico e (c) bastões<sup>(7)</sup>.

Zhou e Priestner<sup>(8)</sup> avaliaram os efeitos da composição química na precipitação em aços microligados ao Ti e Nb, cujas composições são dadas na tabela III.6.

TABELA III.6 – Composição química dos aços estudados por Zhou e Priestner<sup>(8)</sup> (% em massa).

Aço	C	Mn	Si	Nb	Ti	N
A	0,05-0,08	1,32-1,40	0,24-0,26	0,027-0,028	0,005-0,011	0,005
B	0,06-0,08	1,36-1,41	0,25-0,30	0,027-0,030	0,013-0,017	0,005
C	0,046	1,30	0,21	0,027	0,015	0,011
D	0,05	1,34	0,25	0,026	0,026	0,005
E	0,051	1,36	0,28	0,027	0,038	0,005

Cada grupo de aço foi submetido a diferentes ciclos térmicos desde a solidificação, visando avaliar o progresso da precipitação durante o resfriamento do aço no molde, a precipitação durante tratamento isotérmico e durante o reaquecimento. Dessa forma:

- alguns lingotes dos grupos A e B, foram removidos dos moldes em várias temperaturas desde a solidificação até 800°C, ainda na fase austenítica, e foram submetidos à têmpera em salmoura, a -18°C. O intuito dessa etapa do experimento era avaliar a precipitação durante o resfriamento contínuo no molde;
- alguns lingotes do grupo A foram removidos dos moldes a temperaturas de 950, 1000 e 1100°C e mantidos nessas temperaturas isotermicamente durante 3 horas e então temperados a fim de se observar a precipitação durante o tratamento isotérmico;
- alguns lingotes do grupo A foram mantidos nos moldes até completo resfriamento, ou seja, até atingirem a temperatura ambiente, foram então reaquecidos a uma série de temperaturas durante uma hora e temperados a fim de se avaliar a precipitação durante o reaquecimento;
- lingotes dos grupos C e E foram temperados a partir de uma temperatura de austenitização de 1400°C após solidificação no molde;
- já os lingotes do grupo D foram resfriados no molde até 800°C e então temperados.

Os precipitados presentes na placa foram avaliados por meio de réplicas de extração de carbono em amostras polidas e atacadas com nital 2% e avaliadas em MET. Os resultados das observações realizadas pelos pesquisadores podem ser resumidos na tabela III.7.

TABELA III.7 – Classificação dos precipitados observados na austenita, após lingotamento, baseada nas observações realizadas por Zhou e colaboradores<sup>(8)</sup>.

Aço	Morfologia	Tamanho	Observações
C, D e E	Cubos grandes	*	Precipitados primários de TiN, formados durante a solidificação.
B, C, D e E	Partículas irregulares	300 nm (lado a lado)	Partículas isoladas, compostas de carbonitreto associadas a MnS, provavelmente formadas por precipitação interdendrítica, conforme mostrado na figura 3.7. Foram encontradas nos lingotes contendo teores de Ti acima de 0,012% e temperados a partir de temperaturas de 1400°C.
C	Carbonitreto lineares irregulares	< 100 nm (lado a lado)	Partículas co-precipitadas com MnS, ricas em Ti, provavelmente formadas durante a solidificação. Foram observadas nos aços do grupo C, teor de N de 110 ppm, quando temperados a 1400°C após a solidificação.
B e D	Carbonitreto irregulares	50 – 100 nm	Partículas ricas em Nb, de formato cruciforme, conforme mostrado na figura 3.8, formadas a partir da solução sólida na austenita. Foram observadas em aços dos grupos B e D temperados a partir e abaixo de 1000°C. Nessas partículas a razão atômica Ti/(Nb+Ti) era menor que 0,5.
A	Precipitados equiaxiais em formato cúbico	*	Ricos em Nb, co-precipitados com MnS, localizados nas suas superfícies conforme mostrado na figura 3.9. Foram observadas após extração imediata do molde a 800°C seguida de têmpera e após tratamentos isotérmicos seguidos de têmpera.

\*informação não fornecida pelo autor.

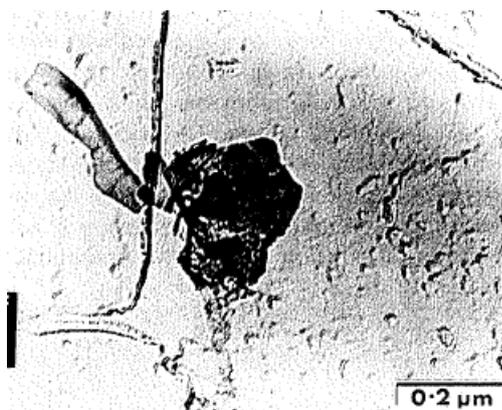


FIGURA 3.7 – Réplica de extração de carbono de um aço microligado do grupo B, temperado a partir de 1408°C, rico em Nb, mostrando um precipitado interdendrítico co-precipitado a um sulfeto do tipo  $MnS^{(8)}$ .

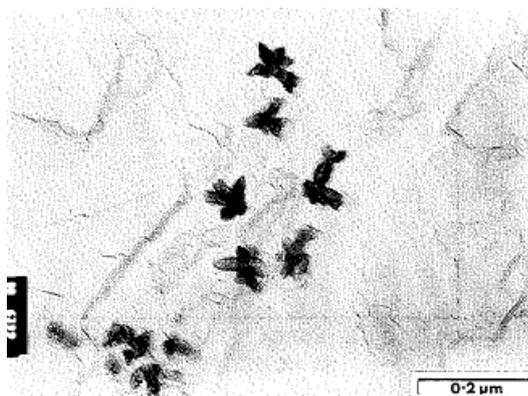


FIGURA 3.8 – Réplica de extração de carbono de um aço microligado do grupo D, temperado a partir de 800°C, mostrando precipitados de formato cruciforme, ricos em Nb, sem sulfeto de Mn<sup>(8)</sup>.

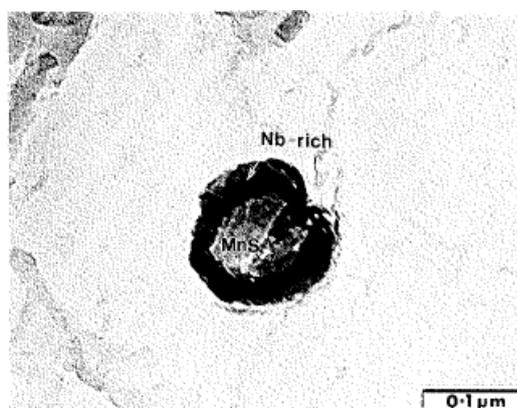


FIGURA 3.9 – Réplica de extração de carbono de um aço microligado do grupo A, temperado a partir de 800°C, mostrando carbonitreto rico em Nb, co-precipitado a um sulfeto de Mn<sup>(8)</sup>.

Gjengedal e colaboradores<sup>(9)</sup> estudaram o desenvolvimento dos precipitados durante o lingotamento e subsequente reaquecimento de um aço microligado ao Ti e ao Nb produzido em escala piloto, cuja composição é mostrada na tabela III.8. Segundo os autores, os nitretos de Ti precipitam em diversos estágios durante o processo de produção do aço: no líquido antes da solidificação, nos contornos de grão (último líquido a solidificar) e na austenita. O objetivo desses pesquisadores foi estudar a precipitação durante o lingotamento do aço e durante o reaquecimento.

TABELA III.8 – Composição química do aço estudado por Gjengedal e colaboradores<sup>(9)</sup> (% em massa).

C	Mn	Si	O	Nb	Ti	N
0,08	1,2	0,3	0,002	0,025	0,026	0,007

Para a primeira etapa do estudo, o aço foi resfriado a taxas constantes a partir de 1600°C, com duas taxas de resfriamento, 0,2 K.s<sup>-1</sup> e 1,3 K.s<sup>-1</sup>, até temperaturas de 1450, 1300, 1150, 950 e 800°C. Nessas temperaturas os lingotes foram então temperados em água. As observações feitas por esses pesquisadores estão sintetizadas na tabela III.9.

TABELA III.9 – Características dos precipitados observados por Gjengedal e colaboradores<sup>(9)</sup> após resfriamento dos lingotes a partir de 1600°C seguido de têmpera a diferentes temperaturas.

T <sub>têmpera</sub> , °C	Morfologia	Tamanho	Observações
1450	Cúbica	1 µm	Precipitados grosseiros de Ti. Alguns foram observados nos contornos de grão indicando que o Ti tem tendência a segregar. A morfologia dessas partículas foi mudando de cúbica para retangular com as quinas arredondadas.
1300	Cúbica ou retangular	~100 nm	Observadas quando se aplicaram ambas taxas de resfriamento.
1150	Estrelas com 2 a 6 braços	*	Em geral, para a taxa de resfriamento de 0,2 K.s <sup>-1</sup> os precipitados apresentaram maior tendência de apresentarem 4 ou 6 braços, conforme mostrado na figura 3.10 (a).
950	Estrela com aparência dendrítica	*	Observada para taxa de resfriamento de 0,2 K.s <sup>-1</sup> e pode ser vista na figura 3.10 (b). Registrou-se a mais extensa partícula nesse formato com extensão dos braços de até 300 nm de comprimento.

\*informação não fornecida pelo autor.

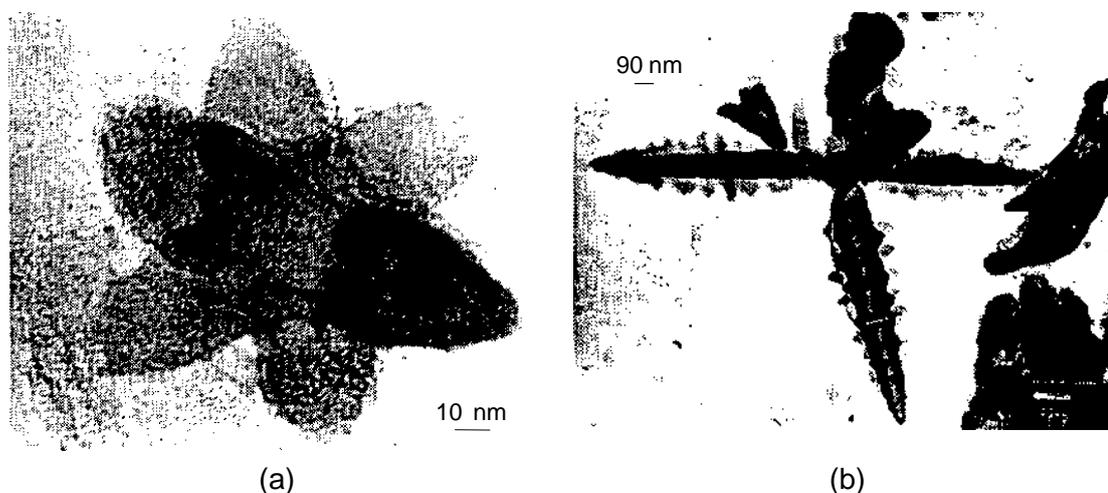


FIGURA 3.10 – Morfologias observadas nos carbonitreto encontrados no aço estudado por Gjengedal e colaboradores<sup>(9)</sup>. Em (a) carbonitreto em forma de estrela com 6 braços obtido após têmpera a partir de 1150°C; (b) carbonitreto em forma de estrela com aparência dendrítica, obtido após têmpera a 950°C e taxa de resfriamento de 0,2 K/s.

Gjengedal e colaboradores<sup>(9)</sup> ainda sugeriram uma seqüência de precipitação durante o lingotamento. Essa seqüência pode ser dividida em quatro etapas descritas a seguir:

- ocorre acima de 1450°C, provavelmente no líquido, com a formação de precipitados coalescidos do tipo (Ti, Nb)(N), de tamanho 0,5  $\mu\text{m}$  a 5  $\mu\text{m}$ ;
- nucleação e crescimento dos precipitados intermediários do tipo (Ti, Nb)(N), tipicamente de 100 nm;
- nucleação e crescimento dos precipitados pequenos da ordem de 10 nm de tamanho (carbonitreto de Ti e Nb);
- formação de braços nas partículas formadas na 3ª etapa.

Segundo os autores, a formação de braços é, possivelmente, uma maneira eficiente de se reduzir o alcance da difusão dos átomos maiores de Nb durante a precipitação. Termodinamicamente esses braços podem ser instáveis durante o reaquecimento a altas temperaturas. Alguns deles podem estar presentes a 1150°C, durante o lingotamento, mas para reduzir a energia superficial dos precipitados, esses braços podem desaparecer durante o reaquecimento dando origem a outros tipos de precipitados. Segundo os pesquisadores, para os experimentos realizados foi observado que a etapa 4 iniciou-se entre 1300 e 1150°C para ambas as taxas de

resfriamento utilizadas e continuou durante o resfriamento até temperaturas em torno de 800°C.

### **3.3 Evolução dos precipitados durante o reaquecimento**

A etapa de reaquecimento precede a de laminação e tem por objetivo tornar o material suficientemente plástico para esta última. Além disso, é interessante que durante o reaquecimento ocorra a dissolução da maior quantidade possível de precipitados existentes na placa, a fim de se garantir a precipitação de finas partículas de segunda fase na matriz metálica durante a laminação ou resfriamento da chapa. A solubilização de precipitados é regida pela cinética e termodinâmica. Nesse item serão abordados aspectos gerais da morfologia dos precipitados durante o reaquecimento, a influência da temperatura de reaquecimento na dissolução dos precipitados presentes na placa e aspectos gerais da termodinâmica da solubilização desses precipitados.

#### **3.3.1 Características morfológicas dos precipitados durante o reaquecimento**

Hong e colaboradores<sup>(5)</sup> observaram que os carbonitreos dentrícos (Ti, Nb)(C, N), ricos em Nb e formados durante o lingotamento das placas, desapareceram e novos precipitados de formato cúbico foram formados no contorno de grão austenítico, quando utilizaram temperaturas de reaquecimento na faixa de 1100 a 1400°C, e dentro dos grãos austeníticos quando a faixa de temperatura de reaquecimento utilizada foi de 1100 a 1250°C, durante uma hora, conforme ilustrado na figura 3.11.

Para temperatura de reaquecimento de 1100°C foram observados precipitados de formato cúbico e também de formato irregular. Acredita-se que os primeiros sejam resultantes da reprecipitação dos carbonitreos e os últimos sejam carbonitreos não dissolvidos observados durante o processo de reaquecimento. Já para temperaturas acima de 1300°C, apenas precipitados cúbicos grandes foram observados ao longo dos contornos de grão conforme ilustrado na figura 3.12.

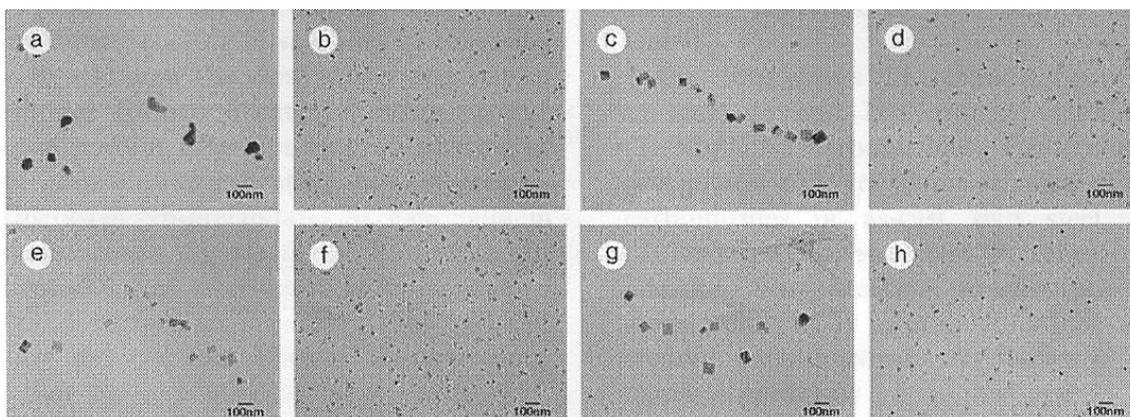


FIGURA 3.11 – Réplicas de alumínio exibindo a distribuição dos precipitados em placas de aço reaquecidas durante uma hora a temperaturas de (a, b) 1100°C, (c, d) 1150°C, (e, f) 1200°C e (g, h) 1250°C<sup>(5)</sup>.

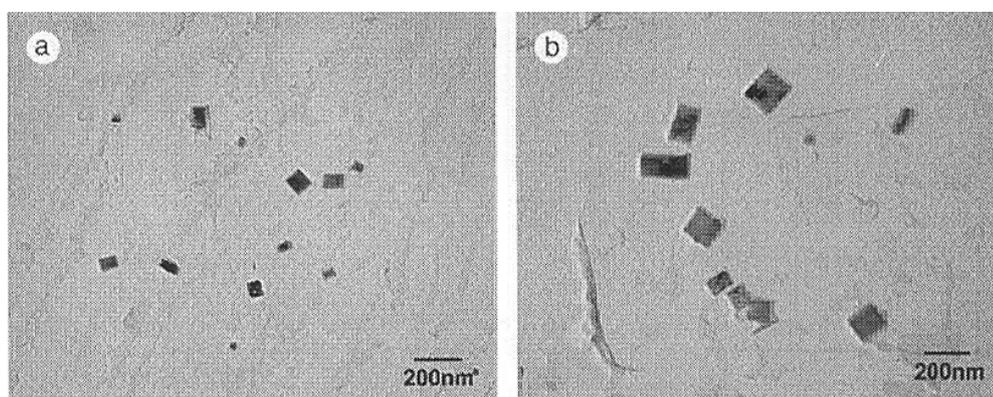


FIGURA 3.12 – Réplicas de alumínio exibindo a distribuição dos precipitados em placas reaquecidas durante uma hora. Em (a) precipitados de formato cúbico e temperatura de reaquecimento de 1300°C e em (b) precipitados grandes e de formato cúbico e temperatura de reaquecimento de 1400°C<sup>(5)</sup>.

Chen e colaboradores<sup>(6)</sup> observaram que, para amostras de um aço microligado ao Nb-V-Ti após uma hora de reaquecimento a 1250°C, os precipitados cuboidais não apresentaram nenhuma modificação morfológica. Foi observado que para esse tipo de precipitado, após reaquecimento a 1250°C, a razão atômica Nb/(Nb+Ti) decresceu de 0,211, na condição pós lingotamento (75% Ti, 20% Nb e 5% V), para 0,141 (85% Ti, 14% Nb e 1% V).

Os precipitados dentríticos do tipo I não apresentaram qualquer modificação morfológica após reaquecimento a 1100°C por 1 hora, porém esses precipitados já não foram observados a uma temperatura de encharque de 1150°C. Para a temperatura de reaquecimento de 1050°C a razão atômica Nb/(Nb+Ti) era de aproximadamente 0,45 (52% Ti e 43% Nb) com teor de V inferior a 5%.

Foram observadas mudanças na morfologia e no tamanho dos precipitados dendríticos do tipo II nas amostras encharcadas a 1050, 1100 e 1150°C. A 1050°C os ramos secundários dos precipitados dendríticos foram dissolvidos e os da região central, ramos primários, se tornaram mais estreitos, conforme mostrado na figura 3.13 (a). A 1100°C os precipitados foram “quebrados” em algumas partes, assemelhando-se a uma matriz de precipitados, e, a 1150°C, apenas precipitados residuais foram observados, conforme ilustrado nas figuras 3.13 (b) e (c), respectivamente. A 1250°C esse tipo de precipitado já não foi observado.

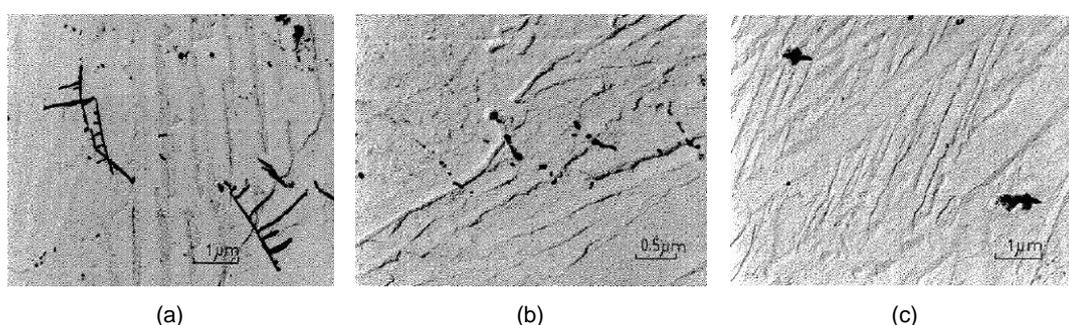


FIGURA 3.13 – Mudanças nos precipitados dendríticos tipo II em um aço microalloyado ao Nb-V-Ti durante o reaquecimento a temperaturas de (a) 1050°C, (b) 1100°C e (c) 1150°C<sup>(6)</sup>.

Gjengedal e colaboradores<sup>(9)</sup>, reaqueceram amostras de um aço microalloyado ao Nb-Ti, produzido em escala piloto com duas taxas de resfriamento durante o lingotamento contínuo. O tempo total de reaquecimento foi de 30 minutos a diferentes temperaturas de encharque e em seguida foi realizada têmpera nas amostras. Esses pesquisadores observaram que as partículas presentes não apresentavam ramos (braços) e, morfologicamente, se aproximavam a cubos. A tabela III.10 indica os valores médios encontrados para os carbonitretos precipitados de Ti e Nb em cada temperatura de reaquecimento. Mais de 500 partículas foram medidas para cada temperatura. Para as amostras reaquecidas a 1100°C e a 1200°C foram encontradas, aproximadamente, 5 vezes mais partículas de precipitados que nas amostras retiradas após lingotamento.

TABELA III.10 – Tamanho médio dos carbonitretos de Ti e Nb encontrados no aço microalloyado estudado por Gjengedal e colaboradores<sup>(9)</sup> após reaquecimento a diferentes temperaturas.

Taxa de resfriamento no lingotamento, K.s <sup>-1</sup>	Temperatura de reaquecimento, °C			
	1100	1200	1250	1300
0,2	-	15,8 nm	18,6 nm	20,0 nm
1,3	11,8 nm	15,5 nm	-	20,3 nm

Yoo e colaboradores<sup>(10)</sup> estudaram a precipitação de carbonitretos de aço microligado ao Ti e ao Nb cuja composição base era 0,15% C, 0,3% Si e 1% Mn durante os processos de lingotamento e reaquecimento. Para tanto, foram produzidos lingotes de 30 kg em escala piloto e amostradas placas de corridas industriais. As amostras foram reaquecidas a temperaturas de 1100 a 1300°C, com taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>, durante tempo de 30 minutos. A morfologia e a distribuição dos precipitados foi avaliada utilizando-se réplicas de extração de carbono e microscópio eletrônico de transmissão. A figura 3.14 mostra a evolução do tamanho médio do precipitado com a temperatura de reaquecimento para um aço microligado ao Ti e outro microligado ao Ti-Nb. De acordo com os autores até cerca de 1200°C finos precipitados eram obtidos em ambos os aços, alcançando valores de aproximadamente 23 nm para o aço microligado ao Ti e 16 nm para o aço microligado ao Ti-Nb. Percebe-se que até essa temperatura a diferença no tamanho médio do precipitado obtido é bastante reduzida. No entanto, segundo os autores, para temperaturas de reaquecimento de 1250°C as partículas de precipitados coalescem consideravelmente e o diâmetro médio atinge valores de aproximadamente 35 nm para o aço microligado ao Ti e 20 nm para o aço microligado ao Ti-Nb.

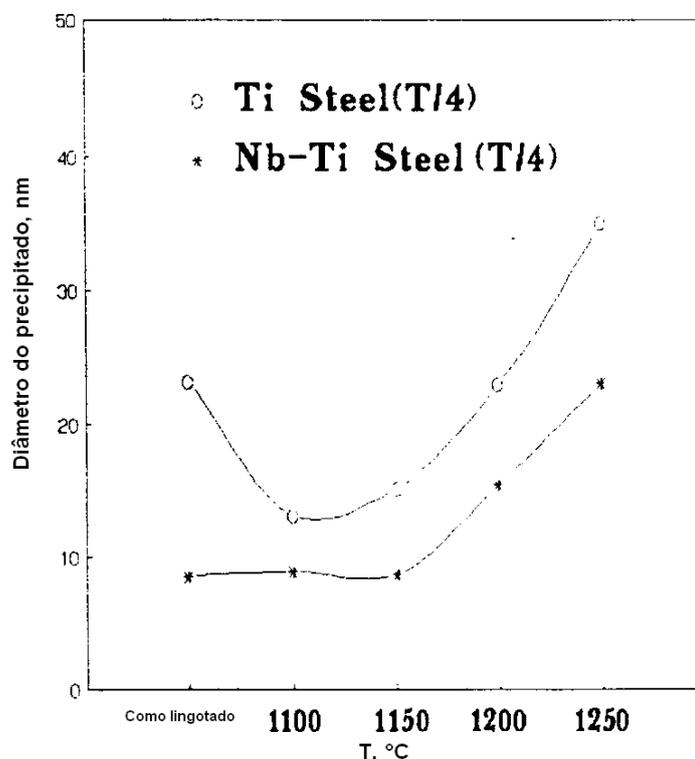


FIGURA 3.14 – Evolução do diâmetro médio dos carbonitretos com a temperatura de reaquecimento observada em aços microligados ao Ti e ao Ti-Nb, estudados por Yoo e colaboradores<sup>(10)</sup>.

Nota-se entre os autores citados que há uma diferença na ordem de grandeza dos precipitados por eles encontrados após reaquecimento: Gjengedal<sup>(9)</sup> e Yoo<sup>(10)</sup> encontraram precipitados da ordem de 20 nm e apenas Chen e colaboradores<sup>(6)</sup> encontraram precipitados da ordem de alguns  $\mu\text{m}$ .

### 3.3.2 Influência da temperatura de reaquecimento na dissolução dos precipitados

Hong e colaboradores<sup>(5)</sup> mediram a quantidade total de Nb e Ti presente nos precipitados em placas como lingotadas e após diferentes temperaturas de reaquecimento utilizando o método de dissolução eletrolítica e filtragem. Os resultados obtidos são mostrados na figura 3.15. Na figura 3.15 (a) os resultados revelaram que praticamente todo o Nb e Ti, 0,039% e 0,018% respectivamente, adicionados durante a fabricação do aço, ver tabela III.1, precipitaram na forma de carbonitreto dendrítico do tipo (Ti, Nb)(C, N) rico em Nb. À medida que a temperatura de reaquecimento aumenta de 1050 a 1400°C, a quantidade de Nb presente diminuiu enquanto que a de Ti permanece inalterada até 1250°C. Acima de 1250°C, o Ti começa a se dissolver na matriz austenítica. Na figura 3.15 (b) é mostrada a razão atômica de Ti e Nb nos carbonitretos (Ti, Nb)(C, N). Pode-se observar que a composição do carbonitreto modifica-se, sendo inicialmente rica em Nb, na placa como lingotada, passando a uma composição rica em Ti após reaquecimento.

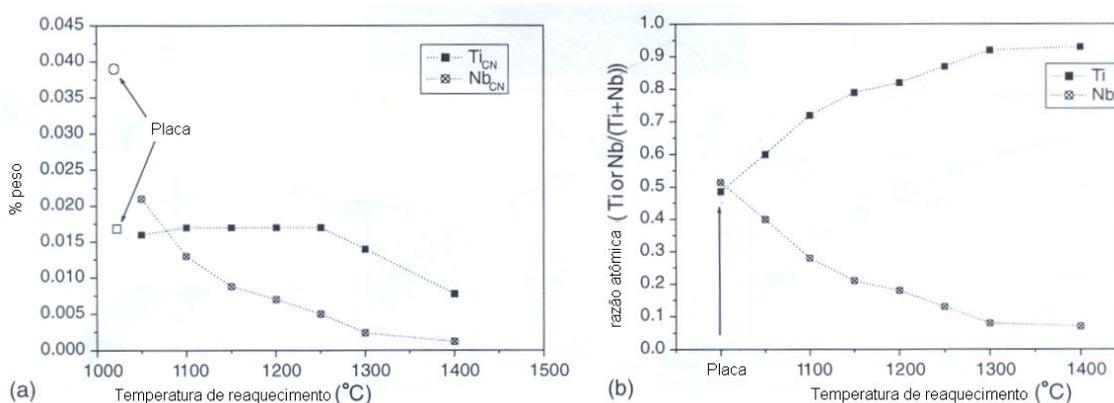


FIGURA 3.15 – Relação da temperatura de reaquecimento com a quantidade de precipitados medida por Hong e colaboradores<sup>(5)</sup>. Em (a) quantidade de Nb e Ti observada nos carbonitretos (Ti, Nb)(C, N); (b) razão atômica de Ti e Nb nos carbonitretos (Ti, Nb)(C, N).

Em trabalho desenvolvido com aços API 5L X 70<sup>(11)</sup>, produzidos industrialmente por lingotamento contínuo, foi determinada, dentre outros resultados, a temperatura de dissolução de precipitados. O procedimento experimental seguido pelos autores

consistiu no reaquecimento de amostras do aço em estudo em temperaturas que variaram de 1050 a 1400°C em forno com atmosfera neutra, sendo cada amostra mantida na temperatura de encharque por aproximadamente 50 minutos e, em seguida, temperada. As análises foram realizadas utilizando MET e análises termogravimétricas (TGA). Esses pesquisadores notaram que havia dissolução parcial ou total dos precipitados quando a temperatura de encharque era de 1350 a 1450°C, conforme mostrado na figura 3.16. Para temperaturas abaixo de 1300°C foi observado que ainda havia precipitados na matriz.

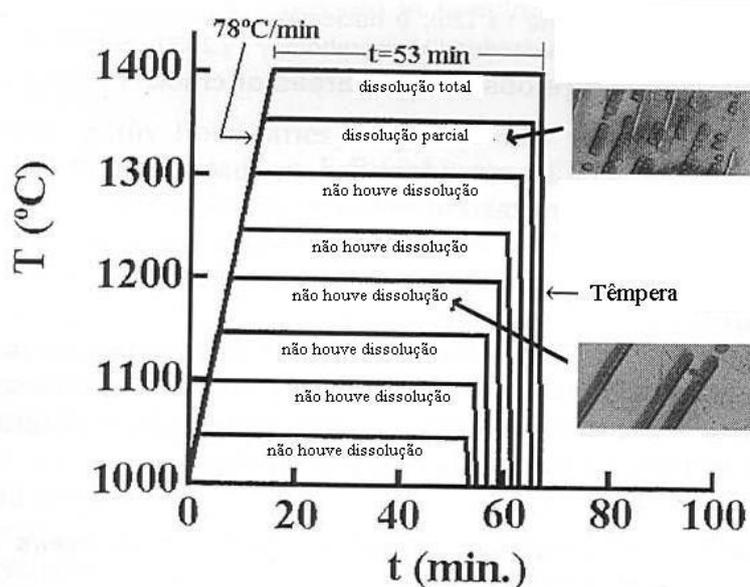


FIGURA 3.16 – Representação esquemática dos ciclos térmicos realizados em forno com atmosfera neutra para amostras de aço API X 70 para investigar a temperatura de dissolução dos precipitados desse aço<sup>(11)</sup>.

González e colaboradores<sup>(12, 13)</sup> analisaram a influência da adição de Nb no comportamento e na seqüência de precipitação durante o reaquecimento de aços microligados ao Nb, Ti e V. Foram avaliadas três composições químicas, tabela III.11, nomeadas pelos autores como ‘Sem Nb’, ‘Baixo Nb’ e ‘Alto Nb’.

TABELA III.11 – Composição química, % em massa, dos aços analisados no trabalho de González e colaboradores<sup>(12)</sup>.

Aço	C	Mn	Si	P	S	Al	Nb	V	Ti	N
Sem Nb	0,15	0,86	0,24	0,014	0,007	0,019	0,002	0,003	0,003	0,0080
Baixo Nb	0,14	1,27	0,23	0,014	0,003	0,027	0,022	0,052	0,002	0,0061
Alto Nb	0,14	1,25	0,29	0,016	0,002	0,028	0,031	0,051	0,004	0,0071

Uma estimativa teórica da evolução da precipitação de carbonetos e de carbonitretos foi feita utilizando-se cálculos termodinâmicos. Para tanto, os autores consideraram temperaturas de 700°C a 1400°C e uma versão modificada do carbonitreto complexo formado por Nb, V, Ti, C e N que passou da fórmula clássica  $Nb_xTi_vV_{(1-x-v)}C_yN_{(1-y)}$  para  $Nb_xTi_vV_{(0,5-x-v)}C_yN_{(0,5-y)}$ . Nos cálculos ainda assumiu-se que todos os carbonetos e nitretos de Nb, Ti e V presentes são mutuamente solúveis e um mol desse carbonitreto complexo pode ser interpretado como sendo formado por 0,5 mol da parte intersticial (CN) e 0,5 mol da parte metálica (NbTiV). Assumiu-se, ainda, que o nitreto de Al (estrutura cristalina hexagonal) não possui solubilidade mútua com os carbonetos e nitretos (estrutura cristalina cúbica) e precipita de forma independente dos carbonitretos. A evolução da precipitação dos carbonitretos com a temperatura é mostrada na figura 3.17.

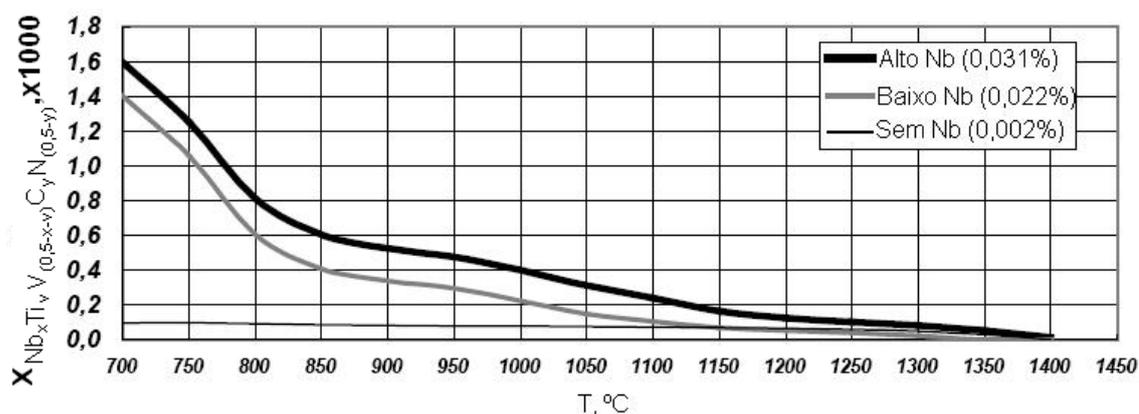


FIGURA 3.17 – Influência do teor de Nb do aço na fração molar de precipitados do tipo  $Nb_xTi_vV_{(0,5-x-v)}C_yN_{(0,5-y)}$  em função do aumento da temperatura<sup>(12, 13)</sup>.

Pode-se ver pela figura 3.17 que o aumento no teor de Nb no aço acarreta uma maior formação de carbonitretos a baixas temperaturas, até 850°C aproximadamente. Acima dessa temperatura até 1100°C, aproximadamente, a quantidade de carbonitretos observada é menor, e próximo a 1300°C a dissolução desses precipitados se dá quase que em sua totalidade. Para o aço sem adição de Nb, a fração molar de carbonitretos permaneceu praticamente constante e igual a  $0,1 \times 10^{-3}$ .

Os autores também avaliaram a evolução da fração volumétrica de carboneto da parte intersticial (CN) do carbonitreto complexo  $Nb_xTi_vV_{(0,5-x-v)}C_yN_{(0,5-y)}$ , figura 3.18, e a proporção, em moles, dos elementos microligantes também presentes nesse carbonitreto, figura 3.19.

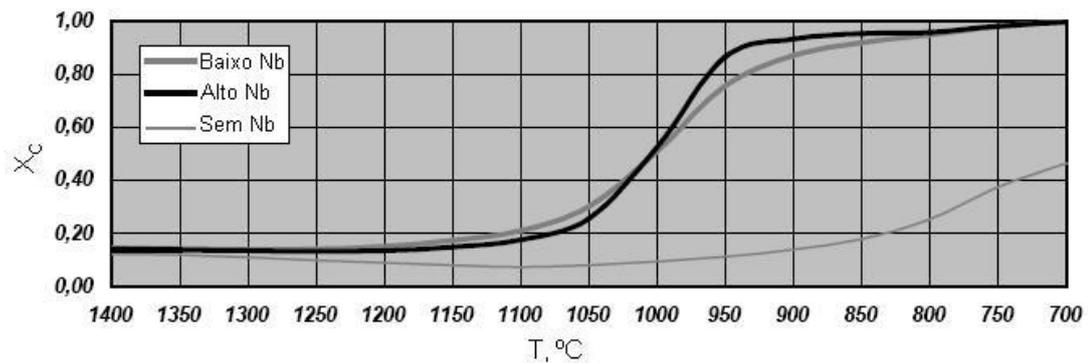


FIGURA 3.18 – Influência do teor de Nb na fração molar do C na parte intersticial (CN) do carbonitreto complexo  $Nb_xTi_vV_{(0,5-x-v)}C_yN_{(0,5-y)}$  em função da temperatura<sup>(12, 13)</sup>.

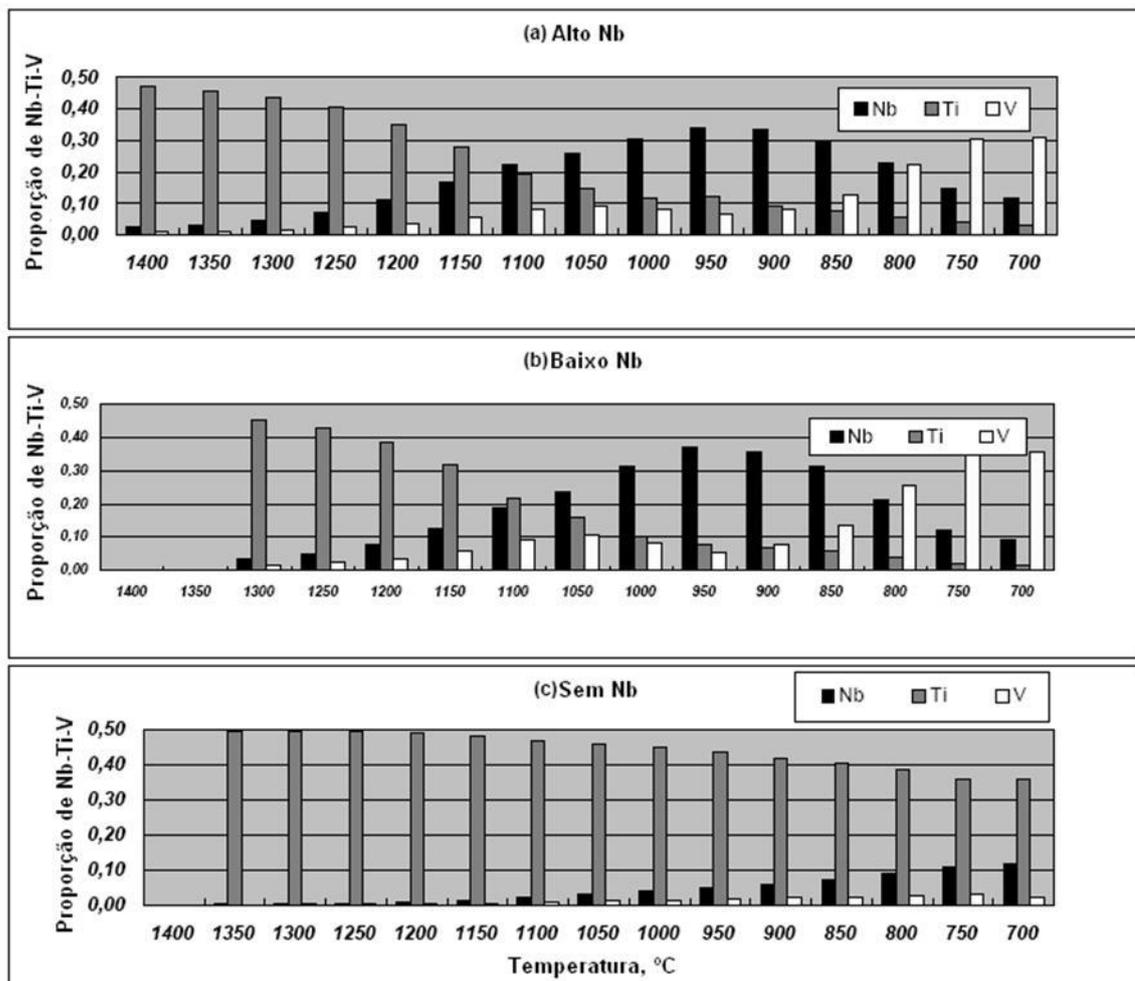


FIGURA 3.19 – Composição de equilíbrio do carbonitreto  $Nb_xTi_vV_{(0,5-x-v)}C_yN_{(0,5-y)}$ , em função do aumento da temperatura<sup>(12, 13)</sup>.

Com relação à quantidade de carbonetos, figura 3.18, pode-se observar que a evolução se dá qualitativamente de maneira similar para os aços com adições de Nb: para altas temperaturas, 1100°C a 1400°C, a fração volumétrica de carbonetos

formada é menor, abaixo de  $0,2 \times 10^{-3}$ , permanecendo praticamente constante nessa faixa de temperatura. De 950 a 1100°C a fração volumétrica aumenta rapidamente em uma zona de transição definida como *período de transição rápida*. De 700°C a 950°C, a fração volumétrica permanece quase constante, acima de  $0,8 \times 10^{-3}$ . Esse comportamento não é observado para o aço sem adição de Nb. Também observa-se que a fração volumétrica da parte intersticial tende a 1 para os aços que contêm Nb.

Observando-se simultaneamente as figuras 3.18 e 3.19 para os aços que contêm Nb pode-se perceber que para a faixa de temperatura onde a quantidade de carbonetos formada é menor, 1100 a 1400°C, há uma predominância de Ti na composição do carbonitreto complexo formado. Para temperaturas mais baixas, abaixo de 800°C, há predominância de V na composição do carbonitreto. Já na faixa correspondente à zona de transição, observa-se um aumento na proporção de Nb até um valor máximo seguido de um gradual decréscimo.

### 3.3.3 Aspectos termodinâmicos da dissolução e coalescimento dos precipitados

Durante o reaquecimento de um aço microligado, os elementos de liga estarão distribuídos tanto em solução sólida na matriz austenítica quanto na forma de precipitado, como por exemplo sob a forma de carbonitretos<sup>(14)</sup>. No equilíbrio, essa partição do elemento microligante entre matriz e precipitado é regida pela termodinâmica.

Uma maneira de se estimar a solubilidade de um determinado elemento é por meio de cálculos termodinâmicos. Por meio de *softwares* como Thermo-Calc é possível estimar-se, no equilíbrio, as curvas de solubilidade do material.

Outra forma simplificada de análise termodinâmica consiste em se estimar a temperatura na qual um dado elemento irá se solubilizar utilizando-se equações de produto de solubilidade. Essas equações permitem estimar a temperatura de dissolução em condições de equilíbrio e serão descritas a seguir.

Considerando-se que o precipitado é formado pela reação no estado sólido, a uma temperatura T, de um metal, M, em solução sólida substitucional no aço e um elemento intersticial, X, como por exemplo N e/ou C, esta reação pode ser representada como a equação (3.1) e a constante de equilíbrio pode ser calculada utilizando as relações representadas nas equações (3.2) e (3.3)<sup>(2, 17)</sup>.



$$k_e = \frac{a_{(MX)}}{a_M a_X} \quad (3.2)$$

$$a_{[M]} = \gamma_{[M]} [M] \quad (3.3)$$

Onde:

[M] : teor do elemento químico microligante dissolvido na austenita;

[X] : teor do elemento químico intersticial dissolvido na austenita;

(MX): teor do precipitado formado;

$k_e$ : constante de equilíbrio do sistema;

$a_{[M]}$ ,  $a_{[X]}$ ,  $a_{(MX)}$ : atividade dos elementos microligante “M”, intersticial “X” e constituinte “MX”, respectivamente;

$\gamma_{[M]}$  : coeficiente de atividade do elemento microligante “M”.

No seu sentido direto a equação (3.1) representa a reação de precipitação, e, nesse caso a constante de equilíbrio é representada por  $k_e$ . No sentido inverso, a equação representa a solubilização do precipitado, e, nesse caso, a constante de equilíbrio é representada por  $k_s$  que, matematicamente, é o inverso de  $k_e$ . Considerando que a solução é muito diluída, pode-se assumir que os coeficientes de atividade,  $\gamma_{[M]}$  e  $\gamma_{[X]}$ , são iguais a um e a atividade do produto MX, puro, também. Dessa forma, a constante de equilíbrio do sistema,  $k_e$ , e a constante de solubilidade,  $k_s$ , podem ser dadas em função das concentrações dos elementos M e X. A dependência do produto de solubilidade com a temperatura é expressa pela relação da equação (3.4)<sup>(17)</sup>.

$$\ln k_s = -\left(\frac{Q}{RT}\right) + c \quad (3.4)$$

Onde:

Q : é a variação de entalpia relacionada à reação estabelecida na equação (3.1) quando o produto e os reagentes estão no seu estado padrão;

R : é a constante universal dos gases;

c : é uma constante.

Assim, a equação para o produto de solubilidade de um precipitado,  $k_s$ , pode ser dada em termos de:  $\ln k_s = A - BT^{-1}$ . As constantes A e B são determinadas para cada sistema de precipitado, mas existem valores distintos citados na literatura para um mesmo sistema e variam de acordo com a forma pela qual foram determinadas, sendo eles<sup>(18)</sup>:

- a) cálculos termodinâmicos;
- b) separação química e isolamento do precipitado;

- c) equilíbrio de uma série de aços com diferentes concentrações de elementos microligantes em uma atmosfera de  $H_2-CH_4$  a várias temperaturas, após o qual é realizada uma análise do teor de C;
- d) medidas de dureza;
- e) tratamento estatístico.

Os cálculos dos produtos de solubilidade sempre negligenciam a interação entre elementos. Como resultado, os coeficientes de atividade são assumidos como unitários e as atividades são representadas pelas porcentagens em massa dos elementos. Por outro lado, técnicas como separação química e equilíbrio na atmosfera de metano contabilizam, indiretamente, as interações químicas. O problema da técnica de separação é que finos precipitados não podem ser incluídos nas análises, o que pode causar discrepâncias na determinação da composição exata do precipitado. Esse problema também ocorre no método de equilíbrio uma vez que se assume a presença de compostos estequiométricos ou não estequiométricos. Deve-se ainda ressaltar que os três métodos anteriores não consideram o tamanho dos precipitados. A técnica de dureza, por sua vez, é questionável desde que assume-se que o aumento de dureza observado no material é proporcional à quantidade de precipitado na ferrita e, conseqüentemente, da quantidade do elemento que se está estudando solubilizado na austenita.

A tabela III.12 <sup>(2, 18, 19)</sup> representa algumas equações encontradas na literatura que definem os produtos de solubilidade para alguns sistemas de precipitados. Nota-se que os valores das constantes A e B variam de acordo com o método empregado para sua obtenção. Também são apresentados nessa tabela valores calculados de temperatura de dissolução tomando-se um aço microligado com a seguinte composição (% em massa): 0,12% C, 1,52% Mn, 0,058% Nb, 0,019% Ti, 0,035% V e 0,0062% N. Nota-se, também, que os valores calculados apresentam variação conforme a referência citada. Ressalta-se, ainda, que todas as equações utilizam logaritmo decimal, valores de temperatura em K e concentrações dos elementos em % em massa.

TABELA III.12 – Equações de produto de solubilidade para precipitados encontrados na austenita<sup>(2, 18, 19)</sup>.

Ppt	Equação	T, °C				
NbC	Referência: (2) Log[Nb][C] = 2,26-6770T <sup>-1</sup> Log[Nb][C] = 3,42-7900T <sup>-1</sup> Log[Nb][C] = 2,96-7510T <sup>-1</sup>	1260 1143 1195				
	Referência: (18) Log[Nb][C] = 2,9-7500T <sup>-1</sup> Log[Nb][C] = 3,04-7290T <sup>-1</sup> Log[Nb][C] = 3,7-9100T-1 Log[Nb][C] = 3,42-7900T <sup>-1</sup> Log[Nb][C] <sup>0,87</sup> = 4,37-9290T <sup>-1</sup> Log[Nb][C] <sup>0,87</sup> = 3,18-7700T <sup>-1</sup> Log[Nb][C] <sup>0,87</sup> = 3,11-7520T <sup>-1</sup> Log[Nb][C] = 2,96-7510T <sup>-1</sup> Log[Nb][C] <sup>0,87</sup> = 3,4-7200T <sup>-1</sup> Log[Nb][C] = {3,31-7970T <sup>1</sup> + [Mn](1371T <sup>-1</sup> -0,9)-[Mn] <sup>2</sup> (75T <sup>-1</sup> -0,0504)}+273 Log[Nb][C] <sup>0,87</sup> = 2,81-7019T <sup>-1</sup> Log[Nb][C] <sup>0,87</sup> = 3,4-7920T <sup>-1</sup> Log[Nb][C] = 1,18-4880T <sup>-1</sup> Log[Nb][C] = 1,74-5600T <sup>-1</sup> Log[Nb][C] = 3,89-8030T <sup>-1</sup>	1210 1130 1281 1143 1177 1203 1223 1195 1051 1109 1175 1184 1189 1164 1055				
	NbN	Referência: (2) Log[Nb][N] = 2,8-8500T <sup>-1</sup> Log[Nb][N] = 1,71-7000T <sup>-1</sup> Log[Nb][N] = 4,04-10230T <sup>-1</sup>	1088 1031 1085			
		Referência: (18) Log[Nb][N] = 4,4-10230T <sup>-1</sup> Log[Nb][N] = 3,79-10150T <sup>-1</sup> Log[Nb][N] = 2,8-8500T <sup>-1</sup> Log[Nb][N] = 3,7-10800T <sup>-1</sup> Log[Nb][N] <sup>0,87</sup> = 2,86-7927T <sup>-1</sup> Log[Nb][N] = 4,2-10000T <sup>-1</sup>	1094 1130 1088 1239 1044 1135			
		NbCN	Referência: (18) Log[Nb][C] <sup>0,24</sup> [N] <sup>0,65</sup> = 4,09-10500T <sup>-1</sup> Log[Nb][C+12/14N] = 3,97-8800T <sup>-1</sup> Log[Nb][C+N] = 1,54-5860T <sup>-1</sup> Log[Nb][C] <sup>0,83</sup> [N] <sup>0,14</sup> = 4,46-9800T <sup>-1</sup> Log[Nb][C+12/14N] = 2,26-6770T <sup>-1</sup>	1231 1168 1321 1175 1266		
			Referência: (19) Log[Nb][C+12/14N] = (2,26+838[Mn] <sup>0,246</sup> -1730[Si] <sup>0,594</sup> -6440)T <sup>-1</sup>	1017		
			TiC	Referência: (2) Log[Ti] [C] = 1,71-7000T <sup>-1</sup> Log[Ti] [C] = 5,33-10475T <sup>-1</sup> Log[Ti] [C] = 5,12-10300T <sup>-1</sup>	1335 1040 1053	
				TiN	Referência: (2) Log[Ti] [N] = 3,82-15020T <sup>-1</sup> Log[Ti] [N] = 0,32-8000T <sup>-1</sup>	1932 1873

ppt: precipitado.

TABELA III.12 – CONTINUAÇÃO.

Ppt	Equação	T, °C
VC	Referência: (2)	
	$\text{Log}[V][C] = 6,72-9500T^{-1}$	1048
	$\text{Log}[V][C] = 7,06-10800T^{-1}$	1149
	$\text{Log}[V][C] = 5,65-9407T^{-1}$	1117
VN	Referência: (2)	
	$\text{Log}[V][N] = 3,46-8330T^{-1}$	896
	$\text{Log}[V][N] = 2,27-7070T^{-1}$	918
	$\text{Log}[V][N] = 3,63-8700T^{-1}$	919
	$\text{Log}[V][N] = 3,02-7840T^{-1}$	900

<sup>ppt:precipitado.</sup>

Observa-se em duas destas equações, especialmente naquelas para os sistemas de precipitados de Nb, a influência de elementos como Mn e Si na formação de carbonetos e carbonitretos. Siciliano<sup>(19)</sup> mostrou que adições de Mn, que é um elemento gamagêneo, diminuem a atividade do carbono na austenita retardando, assim, a cinética de precipitação de carbonitretos nessa fase e, conseqüentemente aumentam a quantidade de Nb em solução sólida na austenita durante a laminação. Efeito contrário é exercido pelo Si, elemento alfa-gêneo. Adições desse elemento tendem a aumentar a atividade do carbono na austenita acelerando, assim, a precipitação de carbonitretos nessa fase e conseqüentemente diminui a quantidade de Nb em solução sólida na austenita.

Além da dissolução dos precipitados, durante o reaquecimento das placas ocorre também o coalescimento destas partículas, o que também influencia o teor de carbono em solução sólida. Consideremos duas partículas, esféricas, adjacentes dispostas numa matriz e com diferentes diâmetros, conforme mostrado na figura 3.20 (a)<sup>(15)</sup>. Pelo efeito Gibbs-Thomson, a concentração de soluto na matriz adjacente à partícula é inversamente proporcional ao raio da partícula, ou seja, a concentração de soluto na matriz adjacente à partícula 1 é menor que a aquela próxima à partícula 2, conforme mostrado pela regra das tangentes na figura 3.20 (b)<sup>(15)</sup>. Assim, há um gradiente de concentração de soluto da matriz que resultará na difusão de soluto na direção da partícula de menor raio, partícula 2, para a partícula de maior raio, partícula 1.

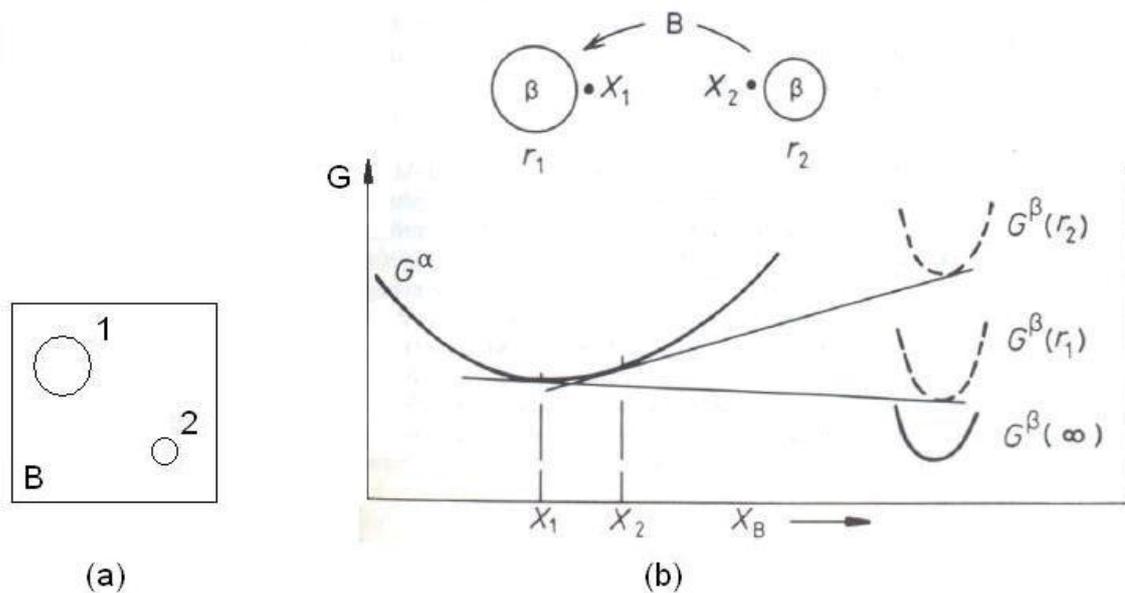


FIGURA 3.20 – Representação esquemática da termodinâmica da dissolução dos precipitados. Em (a) representa-se duas partículas de diferentes diâmetros, adjacentes e dispostas numa matriz; (b) mostra-se, pelas curvas de energia livre que há um gradiente de concentração entre as partículas representadas em (a) e por isso haverá difusão<sup>(15)</sup>.

Para que o equilíbrio seja re-estabelecido em volta das partículas de forma a se preservar constante a relação número de partículas ( $n_p$ ) x volume das partículas ( $V_p$ ), as partículas menores desaparecem e as maiores coalescem figura 3.21. O resultado global é que o número de partículas diminui e o raio médio aumenta com o tempo conforme ilustrado na figura 3.21.

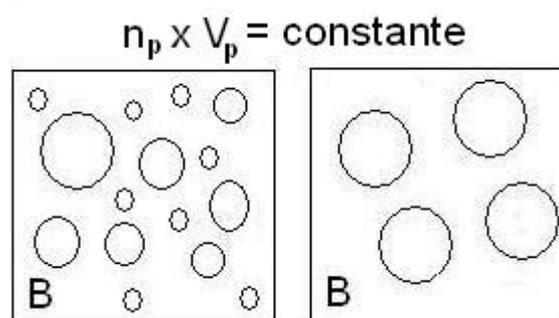


FIGURA 3.21 – Representação do coalescimento de partículas na matriz mantendo-se a relação número de partículas x volume das partículas constante<sup>(15)</sup>.

A cinética do coalescimento dos precipitados é controlada pela energia superficial,  $\gamma_s$ , e obedece as seguintes relações, para a reação controlada por difusão:

$$\left( \frac{r}{t} \right) - \left( \frac{r_0}{t_0} \right) = kt \quad (3.5)$$

$$k = k_0 e^{-Q'/RT} \quad (3.6)$$

Onde:

$\bar{r}$  : é o raio médio das partículas;

$r_0$  : é o raio médio no tempo  $t' = 0$ ;

$t'$  : é o tempo;

$k, k_0$ : constantes;

$Q'$  : é a energia de ativação para a difusão do soluto na matriz;

$R$  : é a constante universal dos gases;

$T$  : é a temperatura absoluta.

Segundo Carvalho<sup>(16)</sup>, para um aço microligado ao Nb, é notado o aumento do teor de carbono em solução sólida desde o início do reaquecimento mesmo a temperaturas inferiores às de solubilização do precipitado NbC. Nessas temperaturas pequenos precipitados de NbC já começam a se dissolver, parte do carbono fica em solução sólida e parte contribui para o coalescimento de outros carbonetos, conforme mostrado nas curvas esquemáticas da figura 3.22. Com o aumento da temperatura, o processo de coalescimento é intensificado e a quantidade de carbono em solução sólida permanece praticamente constante. Só a partir de uma dada temperatura é que ocorre a dissolução total dos precipitados de NbC.

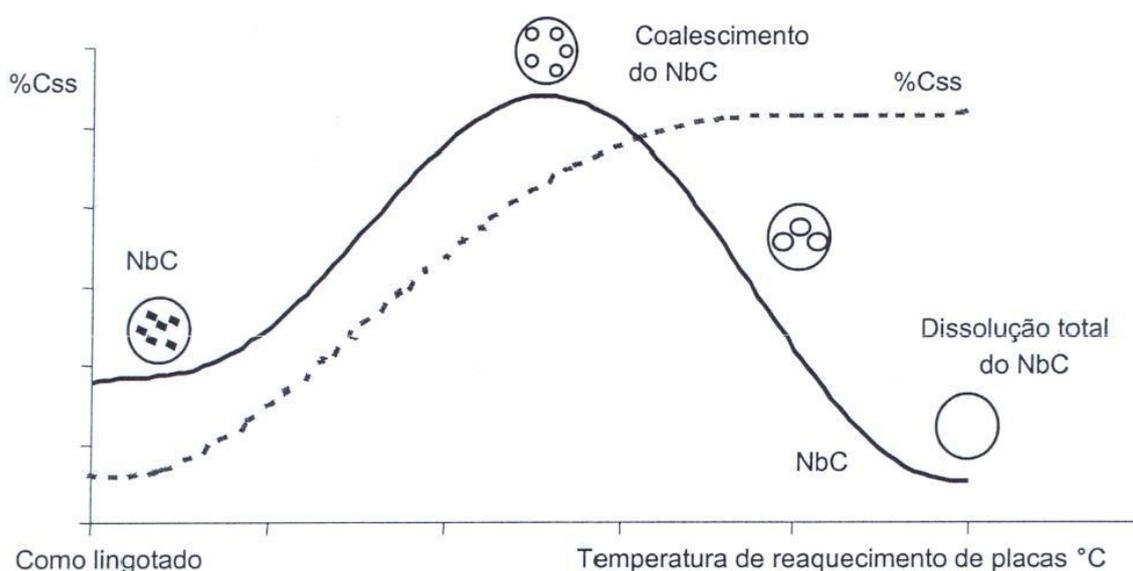


FIGURA 3.22 – Representação do efeito da temperatura de reaquecimento de placas em aços microligados ao Nb na dissolução de precipitados do tipo NbC e na quantidade de C em solução sólida<sup>(16)</sup>.

### 3.4 Evolução dos precipitados durante a laminação

Os elementos microligantes desempenham importante papel na laminação controlada. Após o lingotamento da placa, os elementos microligantes adicionados estarão precipitados na forma de carbonetos, carbonitretos e nitretos que precisam ser dissolvidos na matriz metálica do aço para, em seguida, reprecipitarem na forma de partículas finas, contribuindo, assim, para o atraso da recristalização e do crescimento de grão durante o processo de laminação, e para precipitação na fase ferrítica. Dessa maneira, a microestrutura e as propriedades mecânicas finais alcançadas pelos aços microligados dependem da quantidade de elemento solubilizado antes do processo de laminação, da formação e distribuição dos precipitados na matriz, e do tamanho de grão final.

#### 3.4.1 Aspectos gerais da laminação controlada

Os mecanismos de endurecimento microestrutural estão intimamente relacionados com a condição de laminação a quente ou processamento termomecânico do aço. Neste sentido, nos últimos 40 anos houve um desenvolvimento significativo na tecnologia de fabricação de aços para tubulações, como é o caso do aço API. Um incremento considerável no valor de tenacidade à fratura destes materiais foi obtido a partir de 1960. Isto foi conseguido não só através da adição de elementos de liga, mas principalmente pelo desenvolvimento de novas tecnologias de fabricação dos aços que culminou com o estabelecimento das práticas de processamento termomecânico hoje utilizadas.

A rota de laminação controlada, especificamente para o caso de laminação de chapas grossas, é composta, basicamente, por dois estágios, desbaste e acabamento, no qual o aço recebe os primeiros passes acima de  $T_{nr}$  e os últimos abaixo de  $T_{nr}$ , ocasionando assim um grande refinamento da microestrutura final. Nesse tipo de laminação, aplicada em aços microligados ao Nb, a precipitação dos carbonitretos durante a deformação a quente retarda a recristalização da austenita e eleva os valores de  $T_{nr}$ .

O primeiro estágio, desbaste, é comumente realizado em temperaturas relativamente elevadas, tipicamente entre 950°C e 1150°C, e seu objetivo principal é o refino de grão através da completa recristalização da austenita depois de cada passe de laminação, por recristalização estática<sup>(1)</sup>. No segundo estágio, acabamento, explora-se o efeito dos elementos de liga (principalmente o Nb) em estabilizar a austenita e retardar sua recristalização estática em temperaturas inferiores a 900°C. Dessa forma, não deve

ocorrer recristalização significativa entre os passes, de tal forma que os grãos de austenita são encruados durante a laminação, aumentando-se significativamente a área de superfície dos grãos por unidade de volume. Além disso, formam-se bandas de deformação que dividem a austenita em vários sub-grãos, aumentando o número de sítios preferenciais para nucleação da ferrita. Ao final do processo, obtêm-se grãos muito deformados e alongados (grãos panquecados), que resultam em grãos finos de ferrita, em torno de  $4\ \mu\text{m}$ , após a transformação  $\gamma\text{-}\alpha$ . A figura 3.23 mostra esquematicamente o processo de laminação controlada e as mudanças microestruturais observadas após cada estágio de deformação.

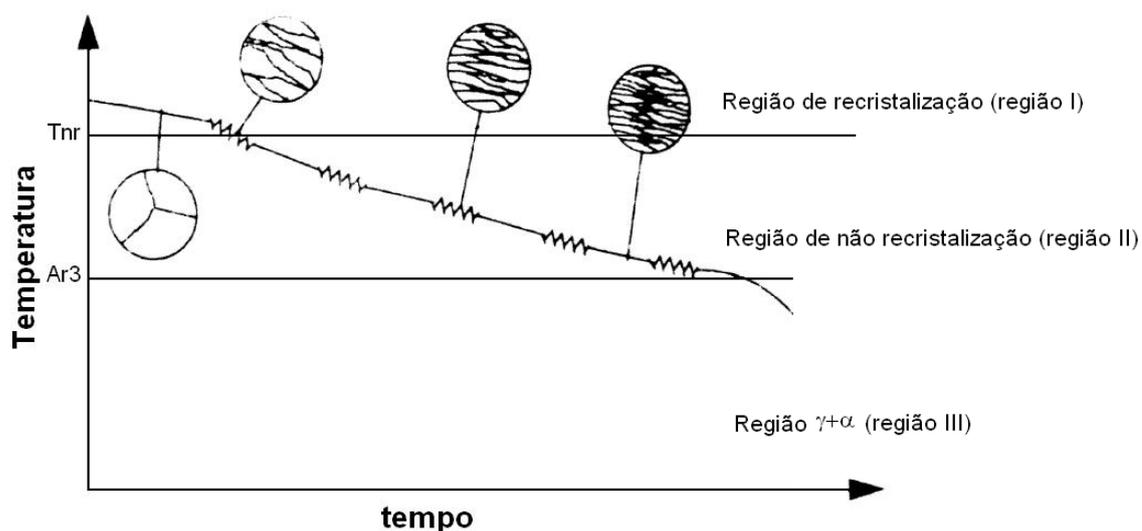


FIGURA 3.23 – Os estágios da laminação controlada e suas respectivas mudanças microestruturais após cada estágio de deformação<sup>(20)</sup>.

Na figura 3.23, a temperatura de não recristalização,  $T_{nr}$ , separa duas regiões distintas: região I onde a austenita deformada se recristaliza a cada passe, promovendo um refino de grão por recristalizações sucessivas, e a região II onde a austenita é deformada sem se recristalizar, promovendo, assim, um encruamento sucessivo a cada passe de laminação. A temperatura  $A_{r3}$  é a temperatura de início da transformação austenita-ferrita e separa as regiões II e III. A determinação dessas temperaturas é de fundamental importância para o projeto de laminação controlada e juntamente com a temperatura de solubilização dos elementos microligantes constituem as três temperaturas críticas para execução do processo de laminação controlada. A temperatura de solubilização já foi tratada no item anterior, e como o objetivo desse estudo é verificar a variação da  $T_{nr}$ , dadas diferentes condições de solubilização, apenas essa última será brevemente tratada no próximo item.

### 3.4.2 Temperatura de não recristalização ( $T_{nr}$ )

A  $T_{nr}$  pode ser definida como sendo a temperatura abaixo da qual a recristalização dinâmica não ocorre durante a aplicação do passe de laminação e nem mesmo a recristalização estática no tempo entre passes. De maneira geral, pode-se dizer que a adição de elementos como Ti, V, Nb, Al, ao aço provocam mudanças na  $T_{nr}$  por contribuírem com forças inibidoras da recristalização, seja por segregação em contorno de grão ou pela precipitação induzida por deformação<sup>(2)</sup>. Dessa maneira, se a solubilização dos elementos microligantes for intensificada nas etapas anteriores à laminação, como no processo de reaquecimento, haverá maior precipitação induzida por deformação durante a laminação, e os valores de  $T_{nr}$  para o material poderão aumentar.

O efeito da adição de elementos microligantes sobre o valor de  $T_{nr}$  pode ser visto na figura 3.24. Nessa figura pode-se notar que:

- a  $T_{nr}$  é função do teor de elementos microligantes Nb, V e Ti em solução na austenita e, portanto, varia com a composição química do aço e a temperatura de reaquecimento, podendo ainda ser afetada pela quantidade e pela taxa de deformação;
- o Nb produz o maior acréscimo por unidade de peso adicionado;
- a efetividade crescente da adição do elemento microligante com a  $T_{nr}$  é: V, Ti e Nb.

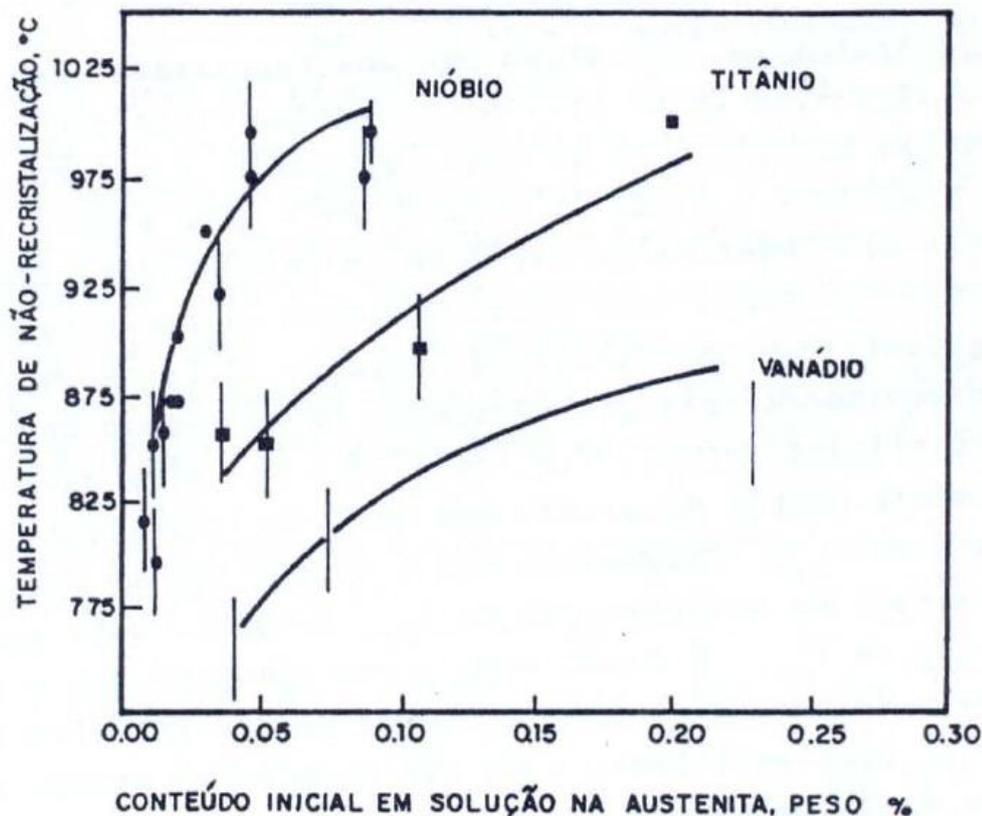


FIGURA 3.24 – Variação da temperatura de não recristalização,  $T_{nr}$ , com o teor de elementos microligantes em solução sólida na austenita. Aço base utilizado:  $0,04 \leq \%C \leq 0,17$  e  $0,018 \leq \%N \leq 0,022^{(1)}$ .

Normalmente, a  $T_{nr}$  é determinada por meio de ensaios de torção<sup>(21, 22)</sup>. A metodologia comumente utilizada nos ensaios e proposta por Boratto e colaboradores<sup>(21)</sup> consiste no aquecimento rápido dos corpos-de-prova até uma dada temperatura, seguido de encharque nessa temperatura, sucedido de passes de deformação aplicados com deformação, velocidade de deformação e tempo entre passes constantes. Além disso, a cada passe de deformação aplicado diminui-se a temperatura do ensaio mantendo-se a taxa de resfriamento constante. No ensaio de torção é medido o ângulo de rotação e o torque, em cada passe aplicado<sup>(19)</sup>. A deformação verdadeira pode então ser calculada de acordo com a expressão dada na equação (3.7).

$$\varepsilon = \frac{\theta}{\sqrt{3}} \frac{r}{L} \quad (3.7)$$

Onde:

$\theta$  : ângulo de torção (rad);

$r$  : raio da seção útil do corpo-de-prova (m);

$L$  : comprimento útil do corpo-de-prova (m).

A tensão equivalente,  $\sigma$ , dada em MPa, é então calculada pela equação (3.8).

$$\sigma = \frac{3,3\sqrt{3}}{2\pi r^3} \frac{T}{1 \times 10^6} \quad (3.8)$$

Onde:

T : torque medido no ensaio (N.m).

Os dados obtidos são plotados em gráficos como os mostrados na figura 3.25, onde representa-se a tensão equivalente em função da deformação verdadeira, figura 3.25 (a), e a tensão média equivalente em função do inverso da temperatura do ensaio, figura 3.25 (b), quando deseja-se determinar as temperaturas críticas do aço em estudo.

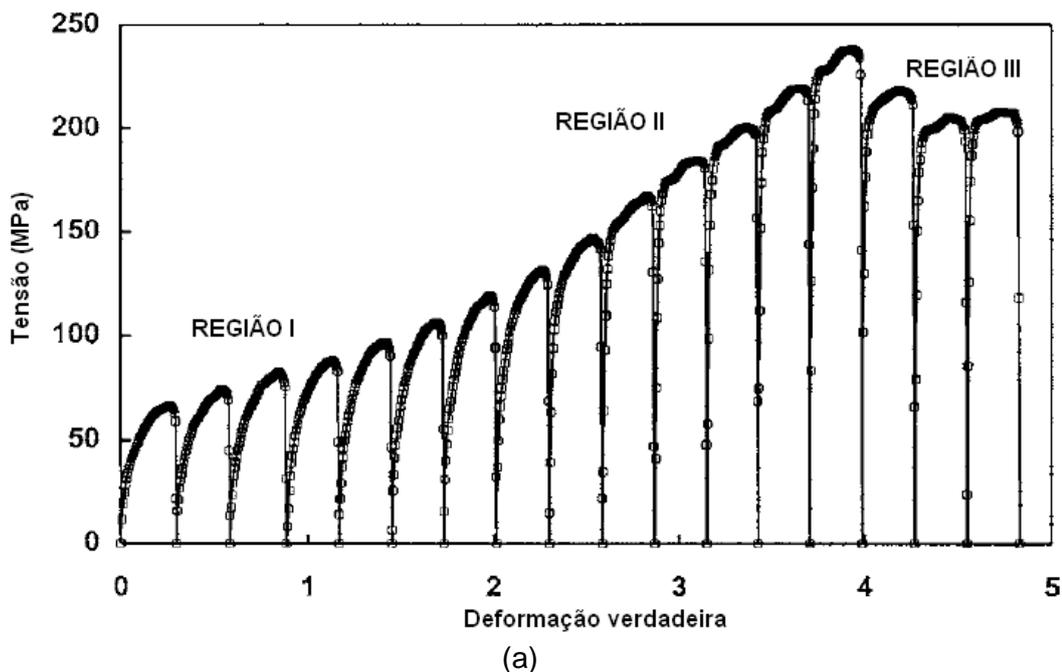


FIGURA 3.25 – Exemplos de curvas típicas obtidas nos ensaios de torção<sup>(22)</sup>. Em (a) tensão equivalente em função da deformação verdadeira aplicada, (b) tensão média equivalente em função do inverso da temperatura para determinação da  $T_{nr}$ .

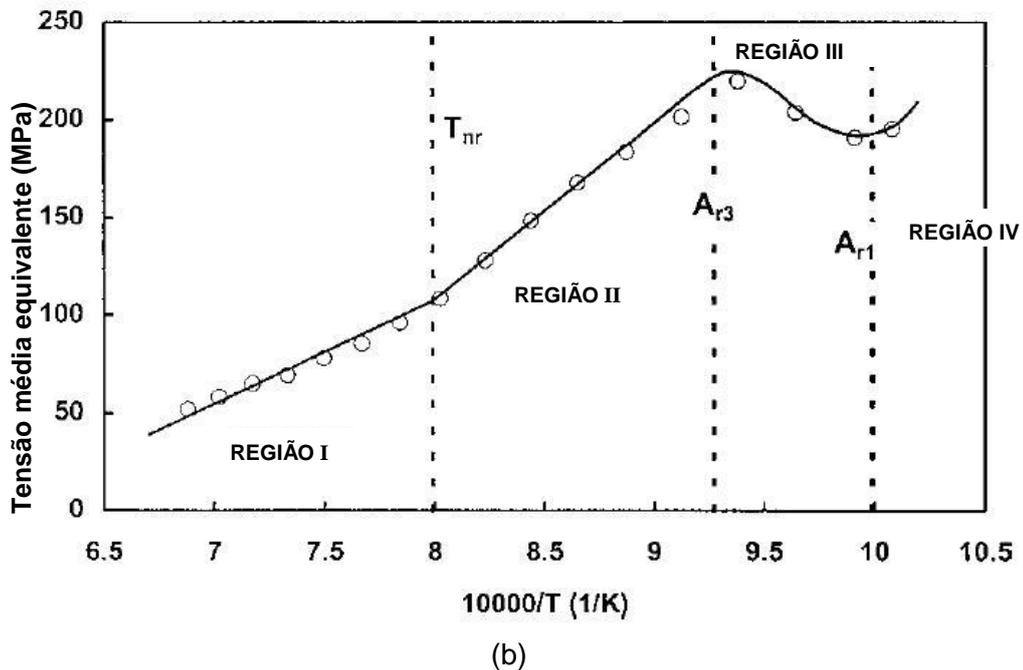


FIGURA 3.25 – Continuação.

Nessa figura 3.25 pode-se visualizar claramente quatro regiões:

- Região I: nessa região, supõe-se total recristalização entre passes e a tensão média equivalente aumenta moderadamente com o decréscimo de temperatura.
- Região II: nessa região, a recristalização entre passes é inibida pela precipitação induzida pela deformação. Nessa região, o aumento de tensão média se dá de forma mais rápida, uma vez que a austenita não recristalizada sofre encruamento. A linha que separa as regiões I e II, corresponde à transição entre regiões de recristalização, região I, e de não recristalização, região II, da austenita.
- Região III: corresponde à região onde se tem austenita e ferrita. A queda nos valores de tensão equivalente corresponde à temperatura  $A_{r3}$ , ou seja, início da transformação de fase austenita-ferrita. Devido ao aparecimento de ferrita, que é mais macia que a austenita nessa faixa de temperatura, a tensão média sofre um pequeno decréscimo até que a austenita para de se transformar.
- Região IV: a tensão média volta a aumentar devido ao abaixamento de temperatura e ao encruamento da ferrita transformada (nesse estágio toda austenita já se transformou em ferrita).

Boratto e colaboradores<sup>(21)</sup>, por meio de ensaios laboratoriais, desenvolveram uma equação empírica que prevê o valor da  $T_{nr}$  em K. A expressão, mostrada na equação (3.9), foi obtida por uma regressão linear múltipla para uma população de 20 aços microligados diferentes, onde os valores a serem utilizados de cada elemento é referente à sua porcentagem em massa.

$$T_{nr} = 887 + 464C + (6445Nb - 644\sqrt{Nb}) + (732V - 230\sqrt{V}) + 890Ti + 363Al - 357Si \quad (3.9)$$

Essa equação só pode ser usada dentro dos limites de composição indicados na tabela III.13. Além disso, os valores a serem utilizados na equação (3.9) é o referente à porcentagem peso de cada elemento em solução sólida no pré-aquecimento.

TABELA III.13 – Faixas de composição química, % em massa, usadas para o estabelecimento da equação (3.9)<sup>(21)</sup>.

Elemento	C	Si	Al	Mn	Nb	V	Ti	Mo	Cr	Ni
Mínimo	0,04	0,15	0,016	0,41	0	0	0	0	0	0
Máximo	0,17	0,50	0,052	1,9	0,06	0,12	0,06	0,31	0,67	0,45

Bai e colaboradores<sup>(23)</sup>, investigaram o efeito dos parâmetros de deformação como deformação no passe, taxa de deformação e tempo entre passes na  $T_{nr}$  em três aços cujas composições são mostradas na tabela III.14. Seu estudo mostrou que a  $T_{nr}$  é obtida mesmo na ausência de precipitação, mas seu valor é significativamente aumentado quando o tempo entre passes diminui. Nesse estudo foram empregadas deformações de 0,1 a 0,7 com taxas de deformação também variáveis de 0,2 a 10 s<sup>-1</sup> e tempos entre passes de 5 a 200 segundos, conforme mostrados na tabelas III.15. Em alguns testes, particularmente, as condições de deformação, taxa de deformação e tempo entre passes foram mantidas constantes.

TABELA III.14 – Composição química, % em massa, dos aços estudados por Bai e colaboradores<sup>(23)</sup>.

Aço	C	Si	V	Mn	Mo	Ti	Al	Nb	N
A	0,125	0,33	0,155	0,43	0,17	-	-	0,05	0,005
B	0,04	0,31	0,003	1,67	0,20	0,026	0,038	0,07	0,01
C	0,04	0,27	-	1,53	0,14	0,007	-	0,09	0,008

TABELA III.15 – Parâmetros testados no estudo de Bai e colaboradores<sup>(23)</sup>.

$\varepsilon$	0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,7
$\dot{\varepsilon}$ , s <sup>-1</sup>	0,2; 2; 5; 10
$\Delta t$ , s	5; 7,5; 10; 12,5; 15; 20; 30; 50; 80; 100; 150; 200

Uma das análises realizadas por Bai e colaboradores<sup>(23)</sup> foi a determinação do efeito da deformação aplicada no passe na  $T_{nr}$ . Para essa análise, os testes foram realizados mantendo constantes a taxa de deformação ( $2 \text{ s}^{-1}$ ) e tempo entre passes (30 s). A relação alcançada por esses pesquisadores é mostrada na equação (3.10).

$$T_{nr} = \beta \exp(-0,36\varepsilon) \quad (3.10)$$

Onde:

$\beta$ : constante de valor 1103, 1088 e 1078 para os aços A, B e C, respectivamente.

## 4 – METODOLOGIA

### 4.1 Material

Foram estudadas amostras de placas industriais de um aço microligado ao Nb, Ti e V, normalmente processado em linhas de chapas grossas. As amostras foram retiradas antes do processo de reaquecimento, da extremidade de placas, compreendendo toda a sua espessura, 250 mm, e largura, e suas composições químicas são mostradas na tabela IV.1.

Tabela IV.1 – Composição química das amostras dos aços avaliadas no presente estudo, % em massa.

Aço	C	Mn	Si	P	S	Al	Nb	V	Ti	N
Baixo N	0,13	1,50	0,28	0,016	0,004	0,043	0,052	0,032	0,017	0,0046
Médio N	0,12	1,52	0,30	0,018	0,002	0,045	0,058	0,035	0,019	0,0062
Alto N	0,13	1,50	0,28	0,016	0,004	0,038	0,049	0,037	0,016	0,0073

As três amostras foram retiradas de corridas diferentes, mas visando atender ao mesmo grau de aço. As variações dos elementos químicos são inerentes aos processos de fabricação na aciaria, ressaltando-se que seus valores dependem de particularidades de cada instalação industrial. Observa-se que, dentre os elementos químicos, o N foi o de maior variação relativa. O controle desse elemento na aciaria depende da instalação industrial o que pode levar a dispersões de seu teor em placas. No caso das amostras em questão, foram retiradas três que apresentavam oscilações mais significativas deste elemento com o intuito de se investigar o seu efeito na solubilização do Nb, uma vez que trata-se de um elemento formador de nitretos e carbonitretos. Dessa forma, nesse estudo, escolheu-se três aços, nomeados Baixo, Médio e Alto N, onde apenas o teor de N foi variável na composição química e os demais elementos foram mantidos praticamente constantes.

### 4.2 Determinação da $T_{nr}$

Sabe-se que a solubilização de elementos microligantes leva à precipitação de finas partículas de segunda fase na matriz metálica durante o processo de laminação a quente, influenciando o valor de  $T_{nr}$ . Dessa forma, se houver maior solubilização do Nb durante o reaquecimento, espera-se maior precipitação induzida por deformação durante a laminação e, dessa forma, os valores de  $T_{nr}$  para o material poderão ser afetados.

A influência do teor de N no aço, da temperatura de reaquecimento e do tempo total de reaquecimento na dissolução dos precipitados de Nb foi avaliada nesse estudo, de maneira indireta, por meio da  $T_{nr}$ . Partindo-se de ciclos termomecânicos iguais e variando-se apenas a temperatura ou o tempo de encharque das amostras, determinou-se apenas o efeito da variável em questão na dissolução de precipitados. Esperava-se que o aumento tanto da temperatura quanto do tempo de reaquecimento propiciassem maior solubilização dos elementos microligantes e, em consequência, ocorresse uma precipitação mais intensa caracterizada por uma maior fração volumétrica e por um raio médio de partícula menor desses elementos na austenita, elevando o valor da  $T_{nr}$ .

Para determinação da  $T_{nr}$ , foram realizados ensaios de torção no simulador termomecânico Gleeble 3500. Assim, foi necessário definir-se as dimensões dos corpos-de-prova e os ciclos térmicos a serem utilizados. As definições desses parâmetros e dimensões foram baseadas nas referências bibliográficas apresentadas na tabela IV.2.

Tabela IV.2 – Dimensões e parâmetros utilizados em ciclos termo-mecânicos de torção para determinação da  $T_{nr}$  por diferentes autores<sup>(21, 22, 23, 24, 25, 26, 27)</sup>.

Referência	$T_{en}$ , °C	$t_{en}$ , min	N° passes	$\varepsilon$	$\dot{\varepsilon}$ , s <sup>-1</sup>	$\Delta T$ , °C	$\Delta t$ , s	L, mm	$d_{\text{útil}}$ , mm
(21)	1260	15	17	0,2	2	*	32	20	6,4
(22)	1200	15	17	0,3	1	30	30	17	7,5
(23)	1250	15	17	0,1~0,7	0,2~10	30	5-200	22,4	6,3
(24)	1220	5	14	0,25	5	30	30	20	8
(25)	1250	10	20	0,2/0,35	3,7	25	10-500	50	6
(26)	1200	5	19	0,36	1	20	5-100	8	5
(27)	1200	30	17	0,36	2	-	30	16	6,4

$T_{en}$ : temperatura de encharque;  $t_{en}$ : tempo de encharque;  $\varepsilon$ : deformação no passe;  $\dot{\varepsilon}$ : taxa de deformação;  $\Delta T$ : queda de temperatura entre passes;  $\Delta t$ : intervalo de tempo entre passes; L: comprimento da seção resistente do corpo-de-prova;  $d_{\text{útil}}$ : diâmetro da seção resistente do corpo-de-prova; \*informação não fornecida pelo autor.

#### 4.2.1 Definição das dimensões dos corpos-de-prova

As amostras que deram origem aos corpos-de-prova para os ensaios de torção foram retiradas a aproximadamente  $\frac{1}{4}$  da espessura das amostras de placas conforme esquematizado na figura 4.1.

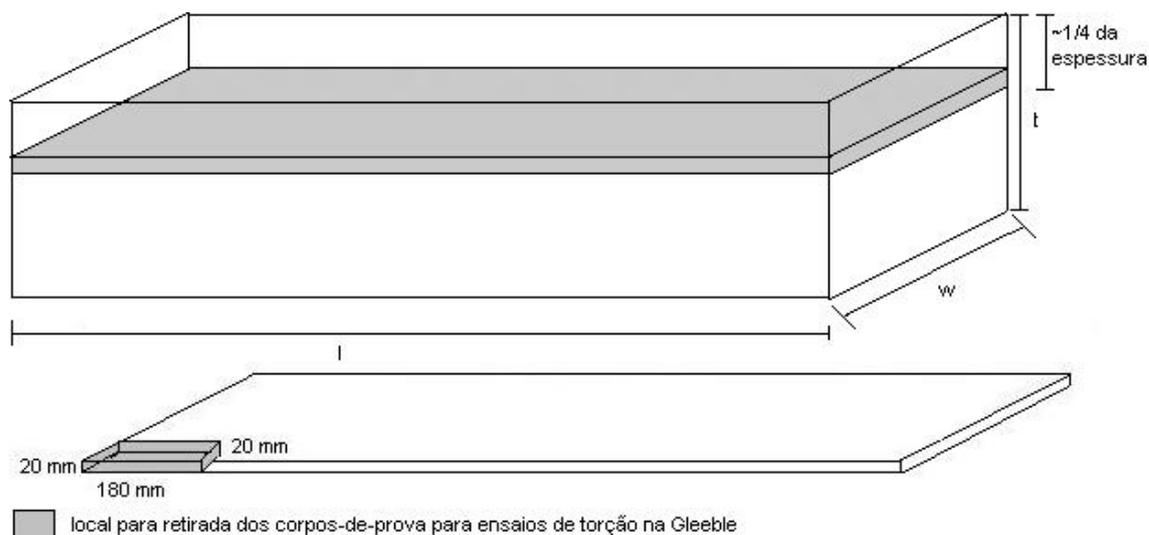


FIGURA 4.1 – Representação esquemática do local de corte dos corpos-de-prova utilizados nos ensaios para determinação de  $T_{nr}$ .

Foram confeccionados 25 corpos-de-prova para cada amostra de aço com as seguintes dimensões: 165 mm de comprimento total, 20 mm de comprimento útil (seção resistente), 15 mm de diâmetro fora do comprimento e 8 mm de diâmetro no comprimento útil, conforme figura 4.2.

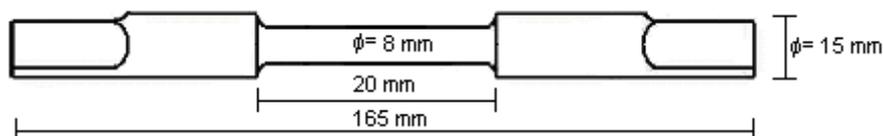


FIGURA 4.2 – Dimensões dos corpos-de-prova utilizados nos ensaios de torção.

#### 4.2.2 Ensaios de torção

Os ensaios de torção foram realizados de acordo com a metodologia proposta por Boratto e colaboradores<sup>(21)</sup> e em duas etapas. Numa primeira análise foram utilizadas quatro temperaturas de encharque, mantendo-se o tempo de permanência constante. Nessa etapa, desejou-se determinar o efeito da temperatura de reaquecimento na  $T_{nr}$  e, indiretamente, na dissolução de precipitados. Numa segunda análise, determinou-se o efeito do tempo na dissolução dos precipitados. Os ciclos realizados podem ser sintetizados como a seguir.

##### a) Verificação do efeito da temperatura de reaquecimento na $T_{nr}$

Nessa etapa foi inicialmente proposta a realização de aquecimento rápido dos corpos-de-prova até as temperaturas de 1100, 1150, 1200 e 1250°C, encharque

nessas temperaturas por 5 minutos, aplicação de até 17 passes de deformação, com deformações de 0,25 por passe e velocidade de deformação programada de  $5 \text{ s}^{-1}$ . Porém, devido a problemas de quebras nos corpos-de-prova, que serão melhor relatados na seção 5.4, as condições do ensaio sofreram modificações e os testes foram realizados com taxa de deformação ( $\dot{\epsilon}$ ) igual a  $1 \text{ s}^{-1}$  e tempo do passe de 0,25 segundos. As temperaturas dos passes foram decrescentes, sendo a queda almejada de  $25^\circ\text{C}$  entre os passes e taxa de resfriamento de  $1^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ , figura 4.3.

Nessa etapa foi realizado pelo menos 1 ensaio para cada uma das quatro temperaturas, para cada uma das três composições, totalizando, um mínimo de 12 ensaios para coleta das informações necessárias.

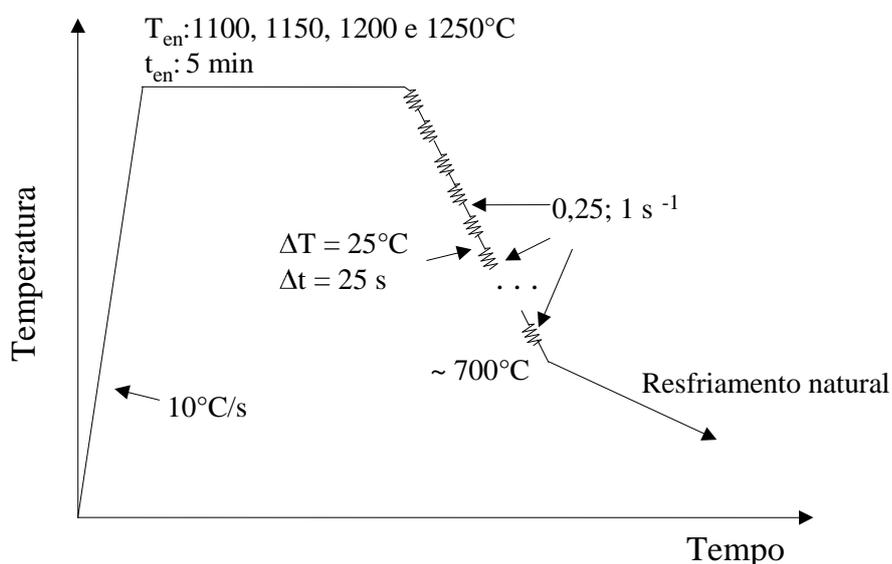


FIGURA 4.3 – Representação esquemática dos ciclos de torção realizados na Gleeble.

#### b) Verificação do efeito do tempo de encharque na $T_{nr}$

Foram realizados ciclos térmicos seguindo-se a mesma metodologia descrita na etapa anterior, porém as temperaturas de encharque utilizadas foram de 1100 e 1200°C, e os tempos de encharque iguais a 10 e 15 minutos. O restante do ciclo permaneceu inalterado, seguindo-se a seqüência de passes aplicada na etapa anterior.

Nessa etapa foi realizado pelo menos 1 ensaio para cada uma das quatro condições de tempo/temperatura, para cada uma das três composições, totalizando, um mínimo de 12 ensaios para a coleta das informações requeridas.

#### 4.3 Avaliação da solubilização por produtos de solubilidade

Usando-se as equações de produto de solubilidade, avaliou-se as condições de temperaturas de dissolução dos precipitados de Nb. Tomando-se a composição química dada na tabela IV.1 e todas as equações de solubilidade para NbC, NbN e NbCN mostradas na tabela III.12 foram calculadas as temperaturas de solubilização para os precipitados de Nb.

Adicionalmente, avaliou-se a solubilidade do elemento Nb, a diferentes temperaturas, utilizando-se o *software* Thermo-Calc. Para tanto, foram testadas as diferentes composições químicas estudadas a fim de se verificar a influência do teor do N na solubilização do Nb.

#### 4.4 Avaliação dos precipitados por microscopia eletrônica de transmissão

No intuito de avaliar a distribuição e a morfologia dos precipitados na placa após o lingotamento contínuo e após reaquecimento, duas amostras do aço Médio N foram especialmente preparadas para análise por microscopia eletrônica de transmissão. As amostras foram submetidas a ciclos térmicos de reaquecimento e subsequente tratamento de têmpera.

Para que houvesse similaridade com o processo industrial, as curvas de aquecimento piloto seguiram as taxas de aquecimento do processo industrial, determinadas por meio de um *software* de simulação *off line*<sup>(28)</sup>, figura 4.4, tal que, dadas as condições de forno, tempo de encharque e dimensões do material, tem-se, como resultado, a curva de aquecimento desse material para o forno industrial escolhido. Assim, a partir das curvas de aquecimento industrial, foram traçadas as curvas de aquecimento piloto correspondentes na forma de uma seqüência de taxas de aquecimento. Para realização dos ciclos térmicos foi utilizado um forno de resistência elétrica pertencente à linha de laminação piloto do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas.

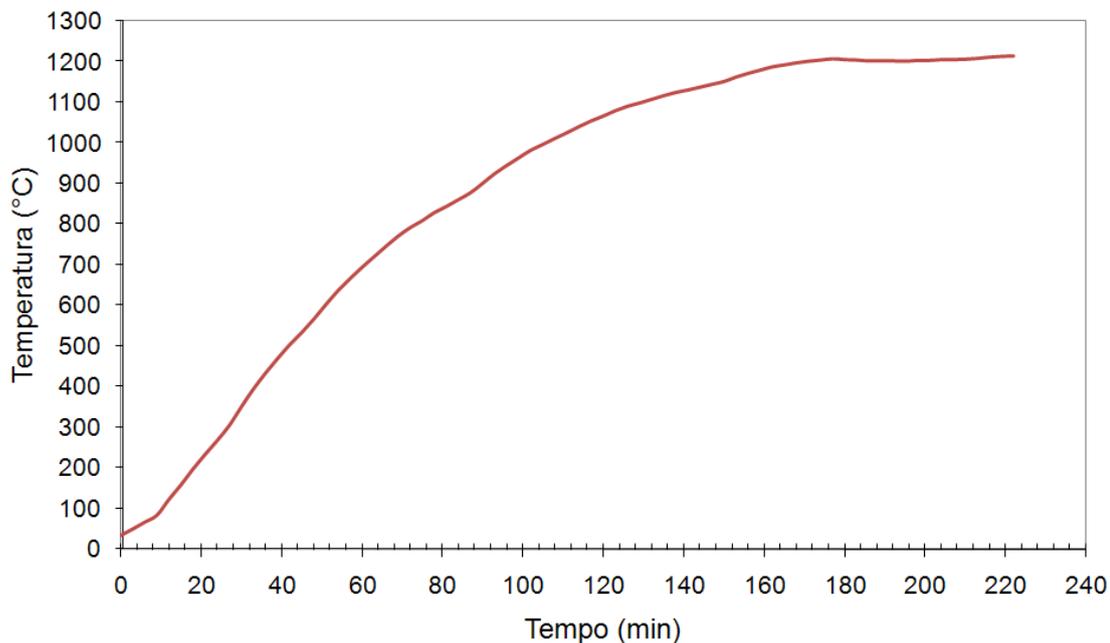


FIGURA 4.4 – Curva típica do processo de aquecimento industrial.

As condições definidas para avaliar a solubilização foram baseadas nos parâmetros industriais que definem:

- o tempo total de permanência da placa no forno é de, no mínimo, 250 minutos;
- a temperatura de desenformamento das placas é de, aproximadamente, 1200°C;
- a variação da temperatura com o tempo no forno de reaquecimento industrial segue uma curva de aquecimento típica, figura 4.4.

Assim, duas amostras do aço Médio N foram reaquecidas a 1100°C e 1200°C, durante 250 minutos e então temperadas pela imersão em água e gelo. Essas amostras e uma terceira desse mesmo aço na condição “como lingotado” foram encaminhadas para uma avaliação preliminar da distribuição e da morfologia dos precipitados na placa após lingotamento e após o reaquecimento no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar. As amostras foram preparadas pela equipe da UFSCar como réplicas de extração de carbono e observadas no MET.

## 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Análise química

Foi realizada análise química nos três aços estudados a fim de se conferir a análise de panela fornecida pela aciaria. Os resultados podem ser visualizados na tabela V.1.

TABELA V.1 – Resultados das análises químicas realizadas nas amostras dos aços em estudo. (% em massa)

Amostra	C	Mn	Si	P	S	Al	Nb	V	Ti	N
Baixo N	0,14	1,53	0,30	0,018	0,004	0,038	0,056	0,033	0,019	0,0044
Médio N	0,13	1,49	0,30	0,016	0,001	0,038	0,053	0,035	0,018	0,0062
Alto N	0,14	1,52	0,30	0,016	0,005	0,035	0,052	0,037	0,017	0,0070

Comparando-se os resultados mostrados na tabela V.1 com aqueles mostrados no item 4.1, nota-se que as análises químicas de panela e laboratorial forneceram resultados com variações não significativas entre si.

Ressalta-se, porém, que dentre os elementos químicos, o N foi o de maior variação relativa. Conforme mencionado anteriormente, os diferentes tempos praticados para o tratamento do aço no refino secundário pode levar a dispersões no teor desse elemento em placas. No caso dos aços em estudo, escolheu-se intencionalmente três composições químicas que apresentavam oscilações mais significativas deste elemento com o intuito de se investigar o seu efeito na solubilização dos carbonetos e carbonitretos de elementos microligantes. Nas composições químicas dos aços acima mostradas apenas o teor de N foi variável permanecendo os demais praticamente constantes.

### 5.2 Avaliação da solubilização por equações de produto de solubilidade

Inicialmente, todas as equações da tabela III.12 foram testadas para todas as composições de aço em estudo. Apesar do foco desse trabalho estar relacionado à dissolução dos precipitados de Nb, as equações de produto de solubilidade para os precipitados de Ti e V também foram testadas. Utilizando-se a metodologia de Palmiere e colaboradores<sup>(18)</sup>, calculou-se a temperatura média de dissolução para cada precipitado, dadas as composições químicas da tabela V.1. Os resultados obtidos são mostrados na tabela V.2.

TABELA V.2 – Temperaturas de dissolução calculadas a partir do produto de solubilidade de vários precipitados em aços microligados<sup>(2, 18, 19)</sup>.

Ppt	Equação	Baixo N	Médio N	Alto N	
NbC	Referência: (2)				
	Log[Nb][C] = 2,26-6770T <sup>-1</sup>	1278	1258	1266	
	Log[Nb][C] = 3,42-7900T <sup>-1</sup>	1157	1142	1148	
	Log[Nb][C] = 2,96-7510T <sup>-1</sup>	1210	1193	1200	
		T <sub>média</sub> , °C	1215	1198	1205
		s, °C	61	59	59
	Referência: (18)				
	Log[Nb][C] = 2,9-7500T <sup>-1</sup>	1225	1209	1216	
	Log[Nb][C] = 3,04-7290T <sup>-1</sup>	1144	1128	1135	
	Log[Nb][C] = 3,7-9100T <sup>-1</sup>	1294	1279	1286	
	Log[Nb][C] = 3,42-7900T <sup>-1</sup>	1157	1142	1148	
	Log[Nb][C] <sup>0,87</sup> = 4,37-9290T <sup>-1</sup>	1187	1175	1180	
	Log[Nb][C] <sup>0,87</sup> = 3,18-7700T <sup>-1</sup>	1215	1200	1206	
	Log[Nb][C] <sup>0,87</sup> = 3,11-7520T <sup>-1</sup>	1235	1220	1226	
	Log[Nb][C] = 2,96-7510T <sup>-1</sup>	1210	1193	1200	
	Log[Nb][C] <sup>0,87</sup> = 3,4-7200T <sup>-1</sup>	1062	1049	1054	
	Log[Nb][C] = {3,31-7970T <sup>-1</sup> + [Mn](1371T <sup>-1</sup> -0,9)-[Mn] <sup>2</sup> (75T <sup>-1</sup> -0,0504)}+273	1117	1114	1113	
	Log[Nb][C] <sup>0,87</sup> = 2,81-7019T <sup>-1</sup>	1188	1172	1178	
	Log[Nb][C] <sup>0,87</sup> = 3,4-7920T <sup>-1</sup>	1195	1181	1186	
	Log[Nb][C] = 1,18-4880T <sup>-1</sup>	1212	1187	1198	
Log[Nb][C] = 1,74-5600T <sup>-1</sup>	1183	1162	1171		
Log[Nb][C] = 3,89-8030T <sup>-1</sup>	1066	1054	1059		
	T <sub>média</sub> °C	1179	1164	1170	
	s, °C	62	61	61	

\*ppt:precipitado; s: desvio padrão.

TABELA V.2 – Continuação.

Ppt	Equação	Baixo N	Médio N	Alto N
NbN	Referência: (2)			
	$\text{Log}[\text{Nb}][\text{N}] = 2,8-8500\text{T}^{-1}$	1053	1080	1089
	$\text{Log}[\text{Nb}][\text{N}] = 4,04-10230\text{T}^{-1}$	1004	1025	1032
	$\text{Log}[\text{Nb}][\text{N}] = 1,71-7000\text{T}^{-1}$	1043	1075	1087
	$T_{\text{média}} \text{ } ^\circ\text{C}$	1034	1060	1069
	$s, \text{ } ^\circ\text{C}$	26	31	32
	Referência: (18)			
	$\text{Log}[\text{Nb}][\text{N}] = 4,4-10230\text{T}^{-1}$	1065	1087	1095
	$\text{Log}[\text{Nb}][\text{N}] = 3,79-10150\text{T}^{-1}$	1099	1123	1131
	$\text{Log}[\text{Nb}][\text{N}] = 2,8-8500\text{T}^{-1}$	1053	1080	1089
$\text{Log}[\text{Nb}][\text{N}] = 3,7-10800\text{T}^{-1}$	1205	1230	1240	
$\text{Log}[\text{Nb}][\text{N}]^{0,87} = 2,86-7927\text{T}^{-1}$	1013	1036	1044	
$\text{Log}[\text{Nb}][\text{N}] = 4,2-10000\text{T}^{-1}$	1008	1029	1036	
$T_{\text{média}} \text{ } ^\circ\text{C}$	1074	1097	1106	
$s, \text{ } ^\circ\text{C}$	73	74	74	
Nb(CN)	Referência: (18)			
	$\text{Log}[\text{Nb}][\text{C}]^{0,24}[\text{N}]^{0,65} = 4,09-10500\text{T}^{-1}$	1210	1224	1231
	$\text{Log}[\text{Nb}][\text{C}+12/14\text{N}] = 3,97-8800\text{T}^{-1}$	1178	1166	1172
	$\text{Log}[\text{Nb}][\text{C}+\text{N}] = 1,54-5860\text{T}^{-1}$	1340	1319	1330
	$\text{Log}[\text{Nb}][\text{C}]^{0,83}[\text{N}]^{0,14} = 4,46-9800\text{T}^{-1}$	1179	1172	1178
	$\text{Log}[\text{Nb}][\text{C}+12/14\text{N}] = 2,26-6770\text{T}^{-1}$	1282	1264	1273
	$T_{\text{média}} \text{ } ^\circ\text{C}$	1238	1229	1237
	$s, \text{ } ^\circ\text{C}$	71	64	66
	Autor: (19)			
	$\text{Log}[\text{Nb}][\text{C}+12/14\text{N}] = (2,26+838[\text{Mn}]^{0,246}-1730[\text{Si}]^{0,594}-6440)\text{T}^{-1}$	1030	1015	1020
$T_{\text{média}} \text{ } ^\circ\text{C}$	-	-	-	
$s, \text{ } ^\circ\text{C}$	-	-	-	

\*ppt:precipitado; s: desvio padrão.

TABELA V.2 – Continuação.

Ppt	Equação	Baixo N	Médio N	Alto N
TiC	Referência: (2)			
	$\text{Log}[\text{Ti}] [\text{C}] = 1,71-7000\text{T}^{-1}$	1361	1340	1342
	$\text{Log}[\text{Ti}] [\text{C}] = 5,33-10475\text{T}^{-1}$	1052	1043	1044
	$\text{Log}[\text{Ti}] [\text{C}] = 5,12-10300\text{T}^{-1}$	1066	1056	1057
	$T_{\text{média}}, ^\circ\text{C}$	1159	1146	1148
	$s, ^\circ\text{C}$	174	168	169
TiN	Referência: (2)			
	$\text{Log}[\text{Ti}] [\text{N}] = 3,82-15020\text{T}^{-1}$	1629	1659	1666
	$\text{Log}[\text{Ti}] [\text{N}] = 0,32-8000\text{T}^{-1}$	1546	1600	1612
	$T_{\text{média}}, ^\circ\text{C}$	1587	1630	1639
	$s, ^\circ\text{C}$	58	42	39
VN	Referência: (2)			
	$\text{Log}[\text{V}][\text{N}] = 3,46-8330\text{T}^{-1}$	868	896	909
	$\text{Log}[\text{V}][\text{N}] = 2,27-7070\text{T}^{-1}$	884	919	934
	$\text{Log}[\text{V}][\text{N}] = 3,63-8700\text{T}^{-1}$	892	920	933
	$\text{Log}[\text{V}][\text{N}] = 3,02-7840\text{T}^{-1}$	870	900	914
	$T_{\text{média}}, ^\circ\text{C}$	879	909	922
	$s, ^\circ\text{C}$	11	12	13
VC	Referência: (2)			
	$\text{Log}[\text{V}][\text{C}] = 6,72-9500\text{T}^{-1}$	776	775	782
	$\text{Log}[\text{V}][\text{C}] = 7,06-10800\text{T}^{-1}$	877	876	883
	$\text{Log}[\text{V}][\text{C}] = 5,65-9407\text{T}^{-1}$	905	904	912
	$T_{\text{média}}, ^\circ\text{C}$	853	852	859
	$s, ^\circ\text{C}$	68	68	68

\*ppt:precipitado; s: desvio padrão.

Nota-se que para um mesmo tipo de precipitado, as equações fornecem valores bastante diferenciados de temperatura de dissolução. Essa diferença também é notada quando se comparam diferentes autores.

Tomando-se os valores calculados e considerando-se apenas os grupos de temperaturas médias calculadas com no mínimo três equações por autor, a ordem de dissolução, para as três composições estudadas seria conforme mostrado na tabela V.3.

TABELA V.3 – Ordem de dissolução dos precipitados baseada nos valores médios calculados pelas equações de produto de solubilidade.

Precipitado	T <sub>média</sub> , °C		
	Baixo N	Médio N	Alto N
VC	(853±68) ♦	(852±68) ♦	(859±68) ♦
VN	(879±11) ♦	(909±12) ♦	(922±13) ♦
NbN	(1027±25) ♦	(1068±32) ♦	(1064±32) ♦
	(1068±72) ♣	(1105±74) ♣	(1101±74) ♣
TiC	(1159±174) ♦	(1146±168) ♦	(1148±169) ♦
NbC	(1170±59) ♣	(1176±60) ♣	(1163±58) ♣
	(1205±62) ♦	(1210±61) ♦	(1197±60) ♦
Nb(CN)	(1229±68) ♣	(1241±68) ♣	(1229±64) ♣
TiN	(1587±58) ♦	(1630±42) ♦	(1639±39) ♦
♦: segundo Gladman e colaboradores <sup>(2)</sup>			
♣: segundo Palmiere e colaboradores <sup>(18)</sup>			

Apesar dos valores médios calculados na tabela V.3 apresentarem desvios padrão elevados, nas tabelas V.4 a V.6 são mostrados quais precipitados estariam dissolvidos nas temperaturas de encharque utilizadas nesse estudo, considerando-se os resultados apresentados naquela tabela.

TABELA V.4 – Estimativa de dissolução dos precipitados formados na placa após reaquecimento a diferentes temperaturas para o aço Baixo N.

		Aço Baixo N							
		T <sub>en</sub> , °C							
		1100		1150		1200		1250	
Ref Ppt		(2)	(18)	(2)	(18)	(2)	(18)	(2)	(18)
VC		✓		✓		✓		✓	
VN		✓		✓		✓		✓	
NbN		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
TiC		▪		▪		✓		✓	
NbC		▪	▪	▪	▪	▪	✓	✓	✓
Nb(CN)			▪		▪		▪		✓
TiN		▪		▪		▪		▪	
✓: Haverá dissolução do precipitado ▪: Não haverá dissolução do precipitado As células em branco indicam que não havia equações disponíveis para cálculo.									

\*ppt: precipitado; ref: referência

TABELA V.5 – Estimativa de dissolução dos precipitados formados na placa após reaquecimento a diferentes temperaturas para o aço Médio N.

		Aço Médio N							
		T <sub>en</sub> , °C							
		1100		1150		1200		1250	
Ref Ppt		(2)	(18)	(2)	(18)	(2)	(18)	(2)	(18)
VC		✓		✓		✓		✓	
VN		✓		✓		✓		✓	
NbN		✓	▪	✓	✓	✓	✓	✓	✓
TiC		▪		✓		✓		✓	
NbC		▪	▪	▪	▪	▪	▪	✓	✓
Nb(CN)			▪		▪		▪		✓
TiN		▪		▪		▪		▪	
✓: Haverá dissolução do precipitado ▪: Não haverá dissolução do precipitado As células em branco indicam que não havia equações disponíveis para cálculo.									

\*ppt: precipitado; ref: referência

TABELA V.6 – Estimativa de dissolução dos precipitados formados na placa após reaquecimento a diferentes temperaturas para o aço Alto N.

		Aço Alto N							
		$T_{en}, ^\circ\text{C}$							
		1100		1150		1200		1250	
Ppt \ Ref	(2)	(18)	(2)	(18)	(2)	(18)	(2)	(18)	
VC	✓		✓		✓		✓		
VN	✓		✓		✓		✓		
NbN	✓	▪	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
TiC	▪		✓		✓		✓		
NbC	▪	▪	▪	▪	▪	▪	✓	✓	
Nb(CN)		▪		▪		▪		✓	
TiN	▪		▪		▪		▪		
✓: Haverá dissolução do precipitado ▪: Não haverá dissolução do precipitado As células em branco indicam que não havia equações disponíveis para cálculo.									

\*ppt: precipitado; ref: referência

Os resultados apresentados nas tabelas V.4, V.5 e V.6, mostram que os precipitados de V (VC e VN) e Nb (NbN) não são determinantes na condição de reaquecimento, uma vez que a temperaturas da ordem de 1100°C já estariam dissolvidos. A condição de reaquecimento é determinada pela dissolução dos precipitados de Ti (TiC e TiN) e dos precipitados de Nb (NbC, Nb(CN)) e também pela equação de solubilidade que se está considerando. Como, de maneira geral, os precipitados de Ti se dissolvem a temperaturas da ordem de 1400°C, e considerando-se os precipitados ricos de Nb presentes nas tabelas supracitadas, a melhor condição de solubilização seria obtida a 1250°C para as temperaturas e equações testadas.

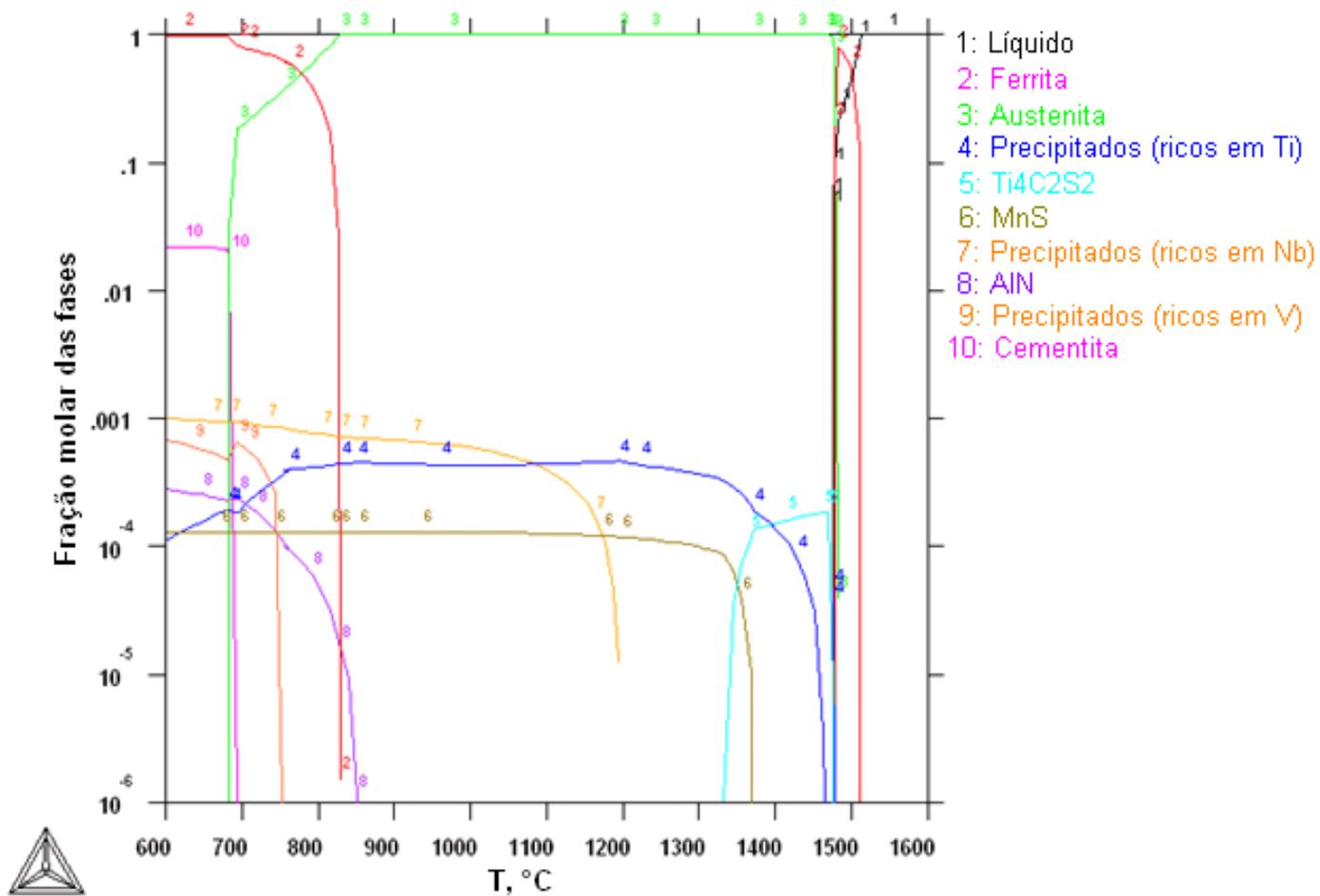
### 5.3 Avaliação da solubilização pelo Thermo-Calc

A partir das composições químicas em estudo foi realizada uma análise dos precipitados presentes em diferentes intervalos de temperatura. Para tanto, gráficos foram construídos utilizando-se o *software* Thermo-Calc. Numa primeira análise, foram construídos gráficos nos quais observam-se as fases presentes em equilíbrio e as variações de suas frações molares de acordo com a composição química. Nesses gráficos é possível observar a existência de fases como ferrita, austenita, AlN, MnS e, em alguns casos,  $Ti_4C_2S_2$  e, numa segunda análise, fases identificadas como sendo ricas em Nb, V e Ti.

A seguir são apresentados os resultados obtidos para cada composição química separadamente.

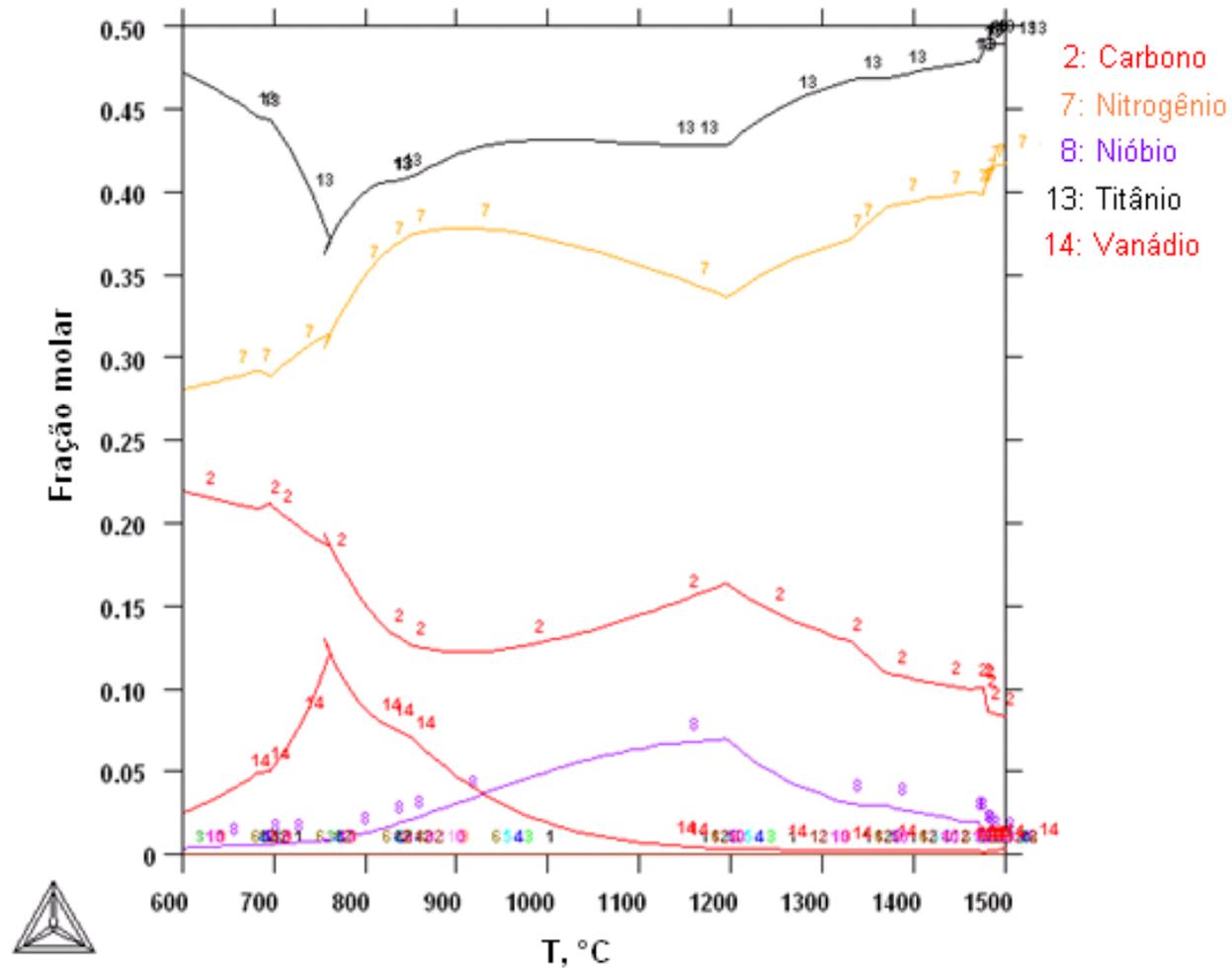
#### a) Aço Baixo N

A seqüência de figuras 5.1 (a) a (d), mostra os gráficos traçados pelo *software* para o aço Baixo N. Na figura 5.1 (a) é mostrado o gráfico com as fases em equilíbrio, e a seqüência mostrada nas figuras 5.1 (b) a (d) mostra as composições, em fração molar, dos elementos que compõem os precipitados indicados na figura 5.1 (a).



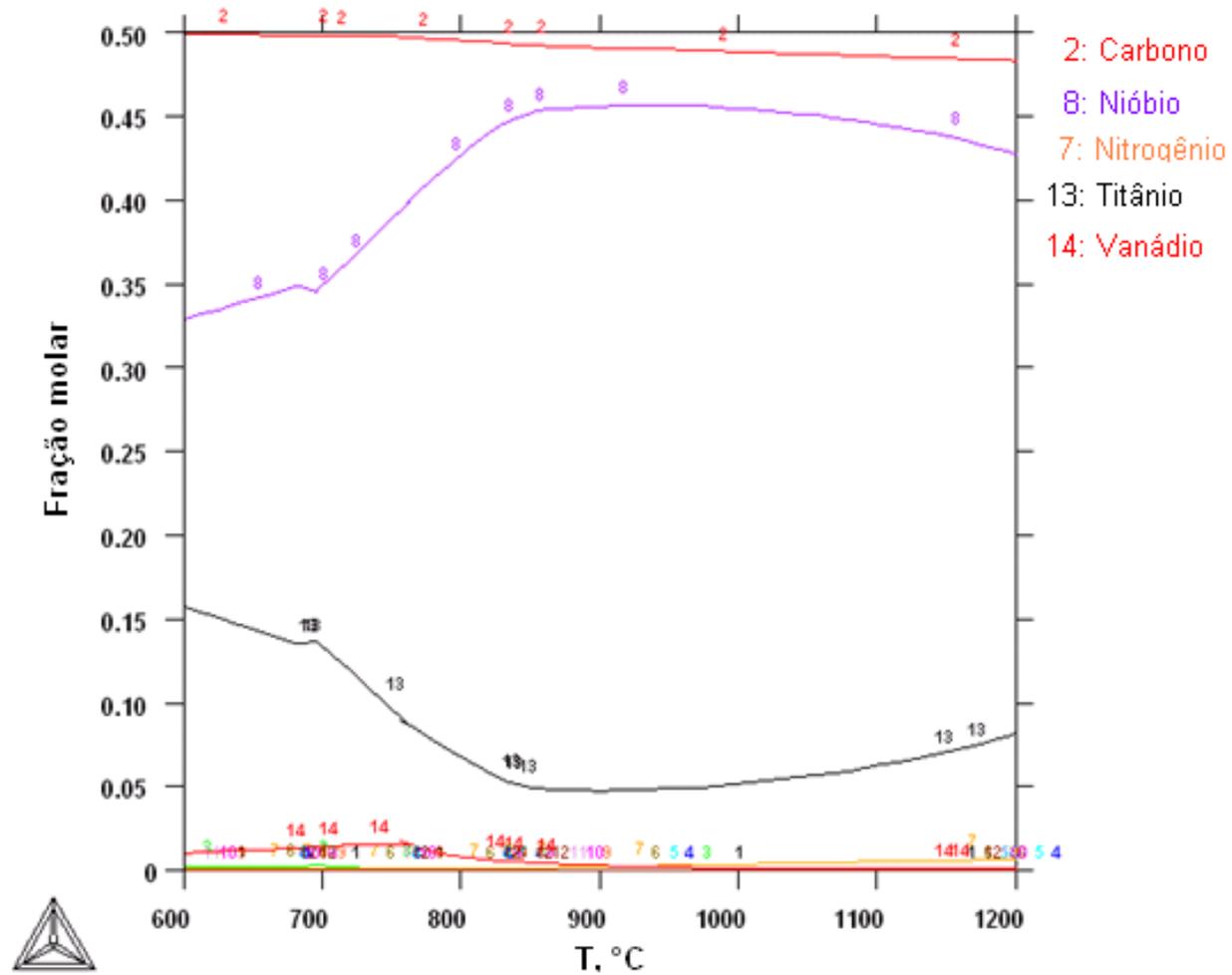
(a) Fases presentes em equilíbrio e as variações de suas frações molares com a temperatura.

FIGURA 5.1 – Gráficos obtidos com o software Thermo-Calc para o aço Baixo N.



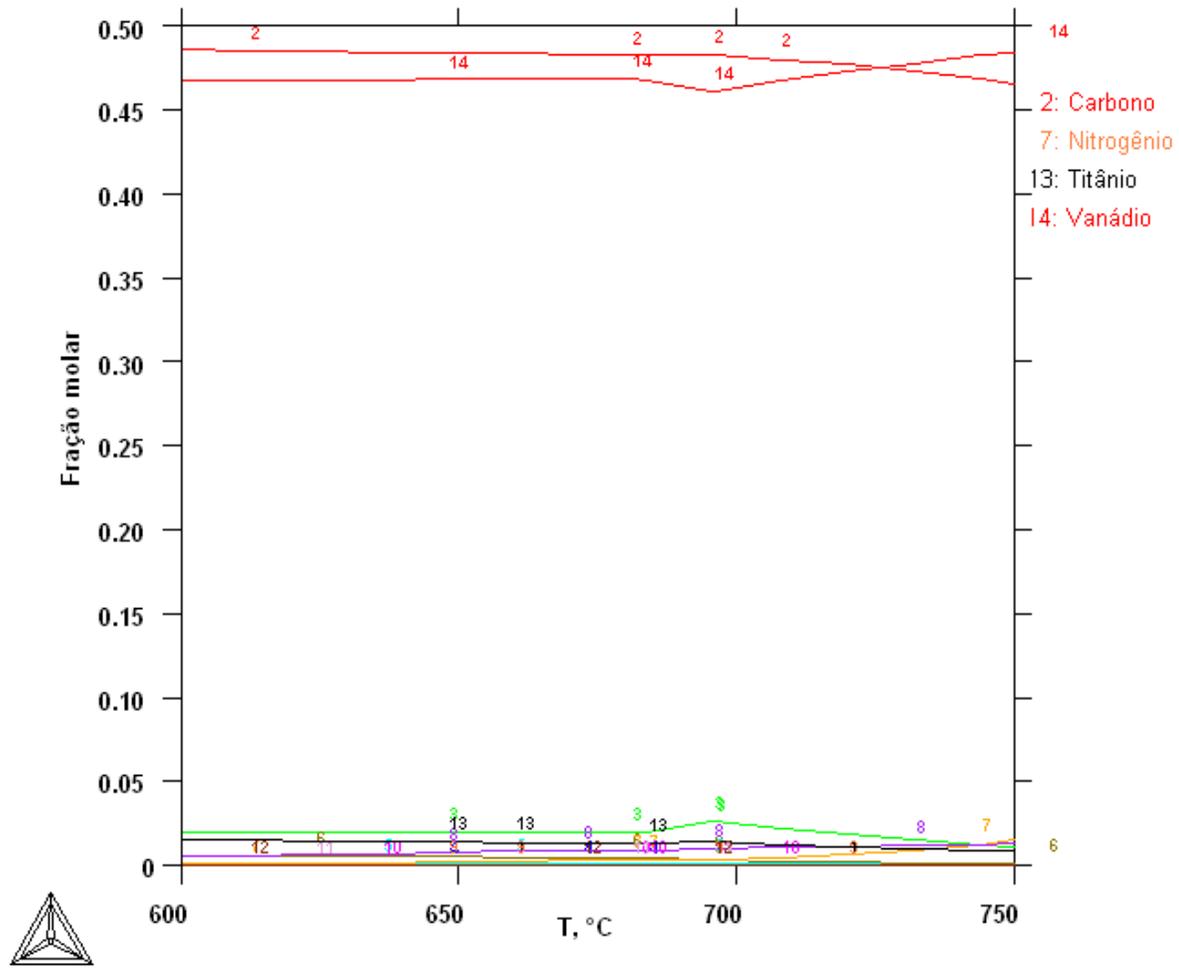
(b) Composição química do precipitado identificado em na figura 5.1 (a) pelo número 4.

FIGURA 5.1 – Continuação.



(c) Composição química do precipitado identificado em figura 5.1 (a) pelo número 7.

FIGURA 5.1 – Continuação.

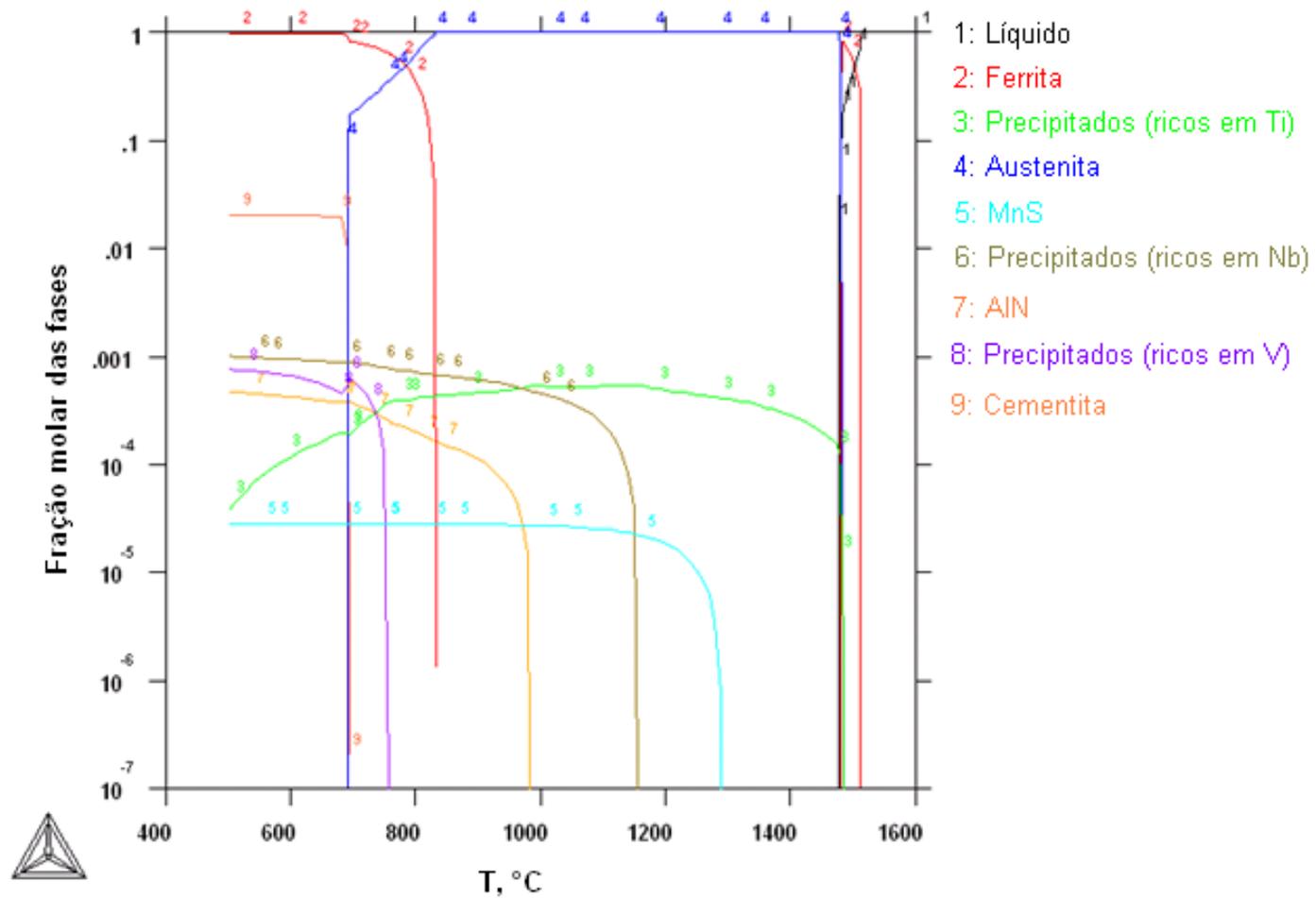


(d) Composição química do precipitado identificado em figura 5.1 (a) pelo número 9.

FIGURA 5.1 – Continuação.

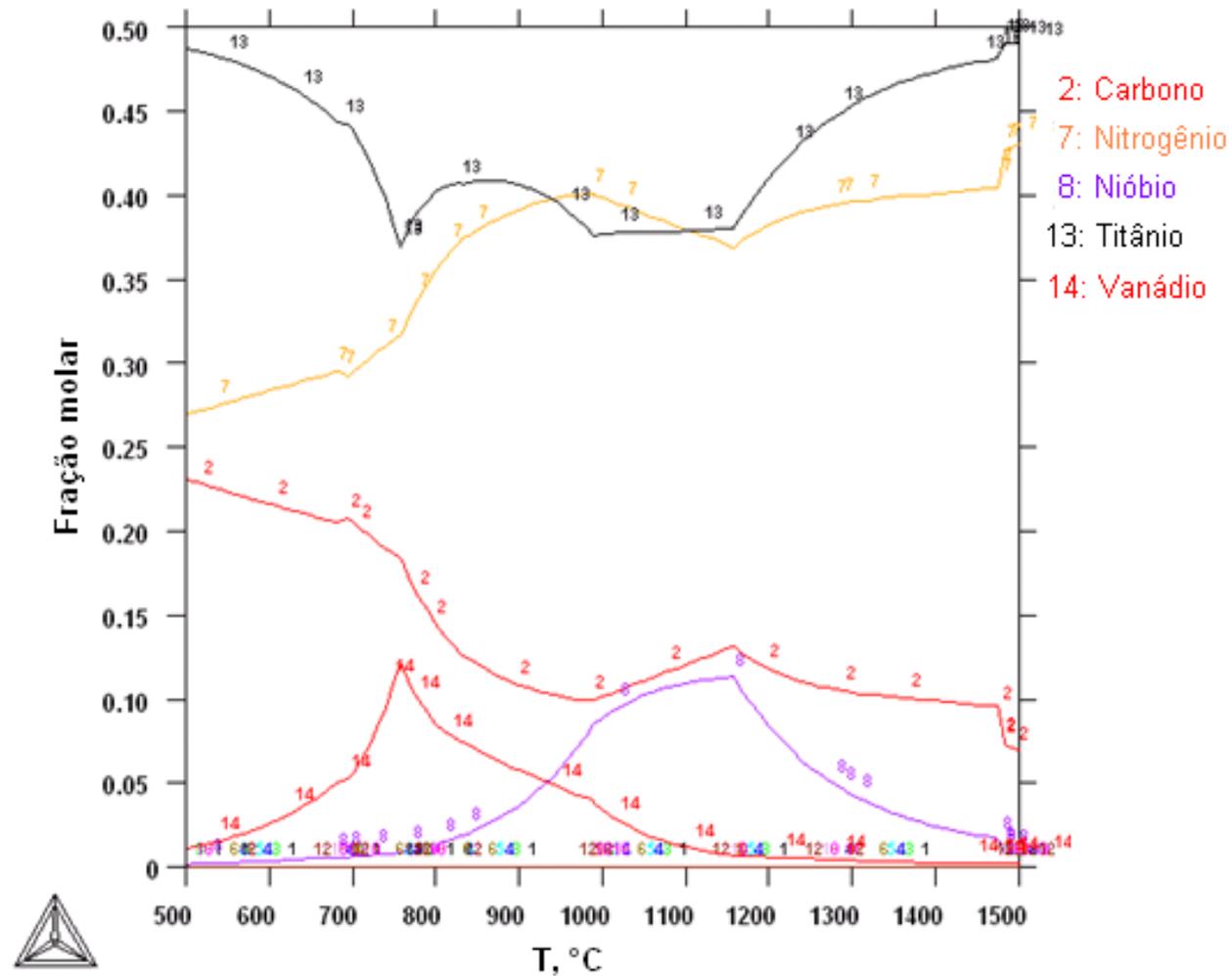
**b) Aço Médio N**

A seqüência de figuras 5.2 (a) a (d), mostra os gráficos traçados para o aço Médio N. Da mesma maneira que anteriormente, a figura 5.2 (a) mostra o gráfico com as fases em equilíbrio e a variação das frações molares das fases com a temperatura. Já os gráficos apresentados nas letras (b) a (d) mostram as composições, em fração molar, dos precipitados que foram identificados na figura 5.2 (a).



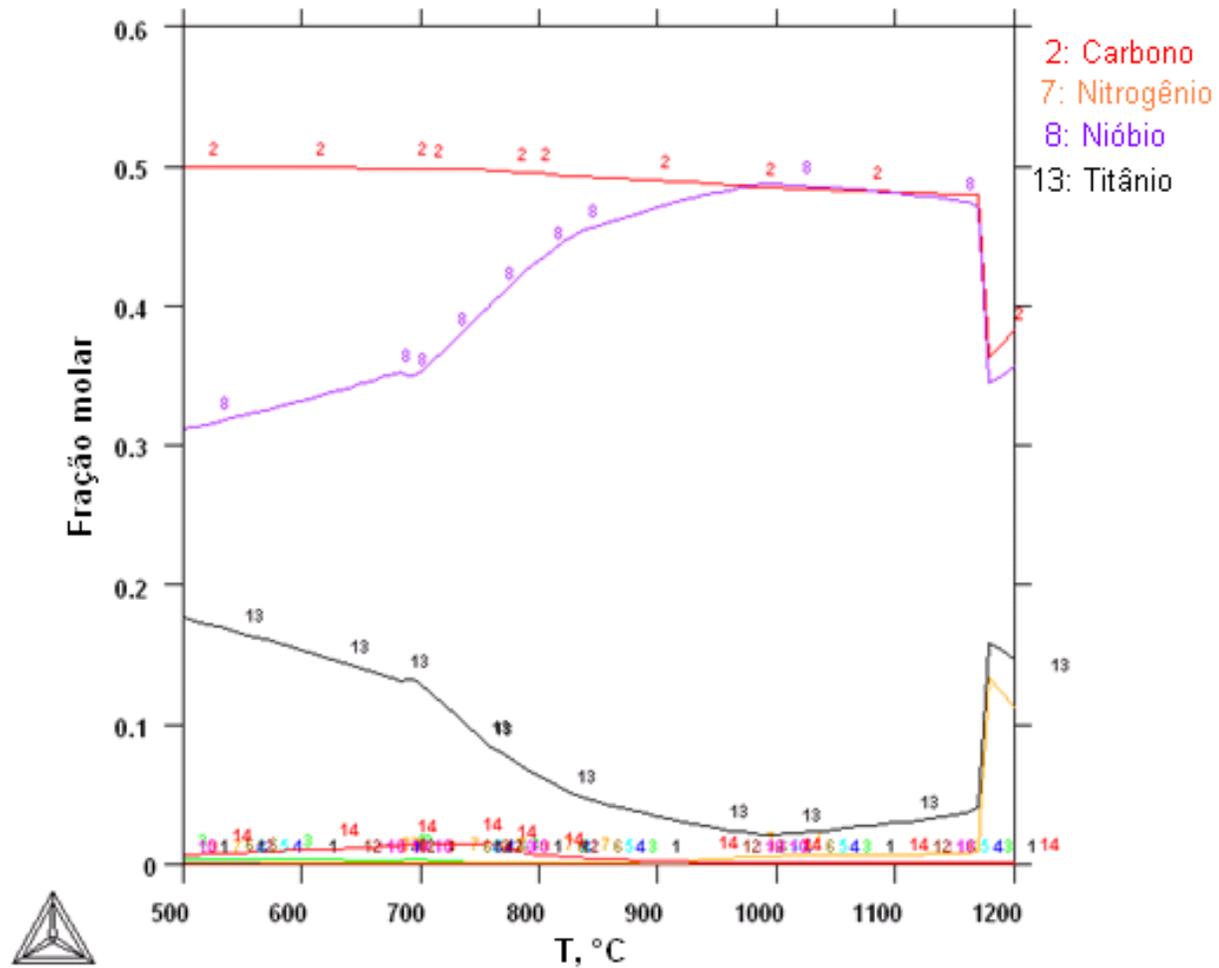
(a) Fases presentes em equilíbrio.

FIGURA 5.2 – Gráficos obtidos com o software Thermo-Calc para o aço Médio N.



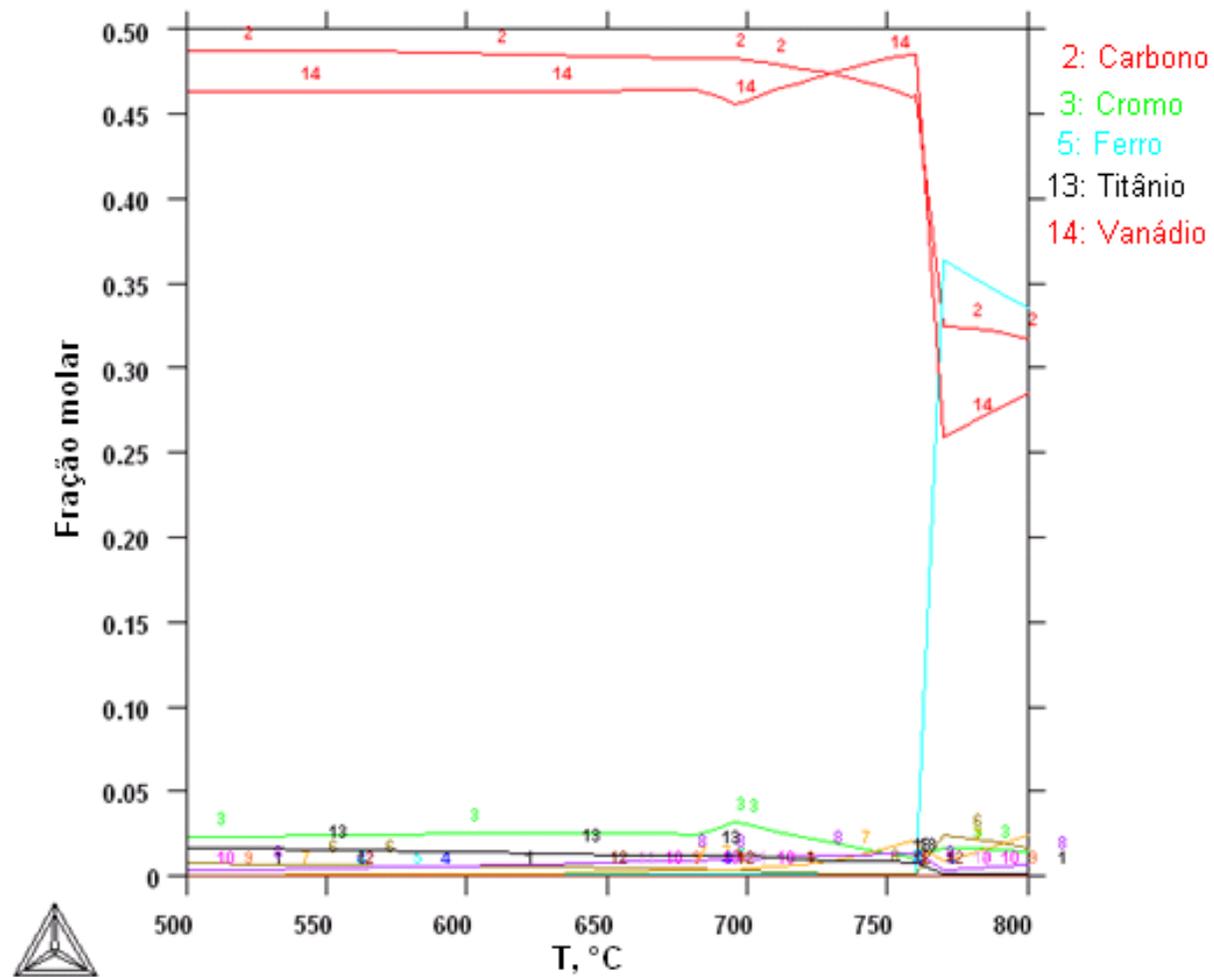
(b) Composição química do precipitado identificado na figura 5.2 (a) pelo número 3.

FIGURA 5.2 – Continuação.



(c) Composição química do precipitado identificado na figura 5.2 (a) pelo número 6.

FIGURA 5.2 – Continuação.

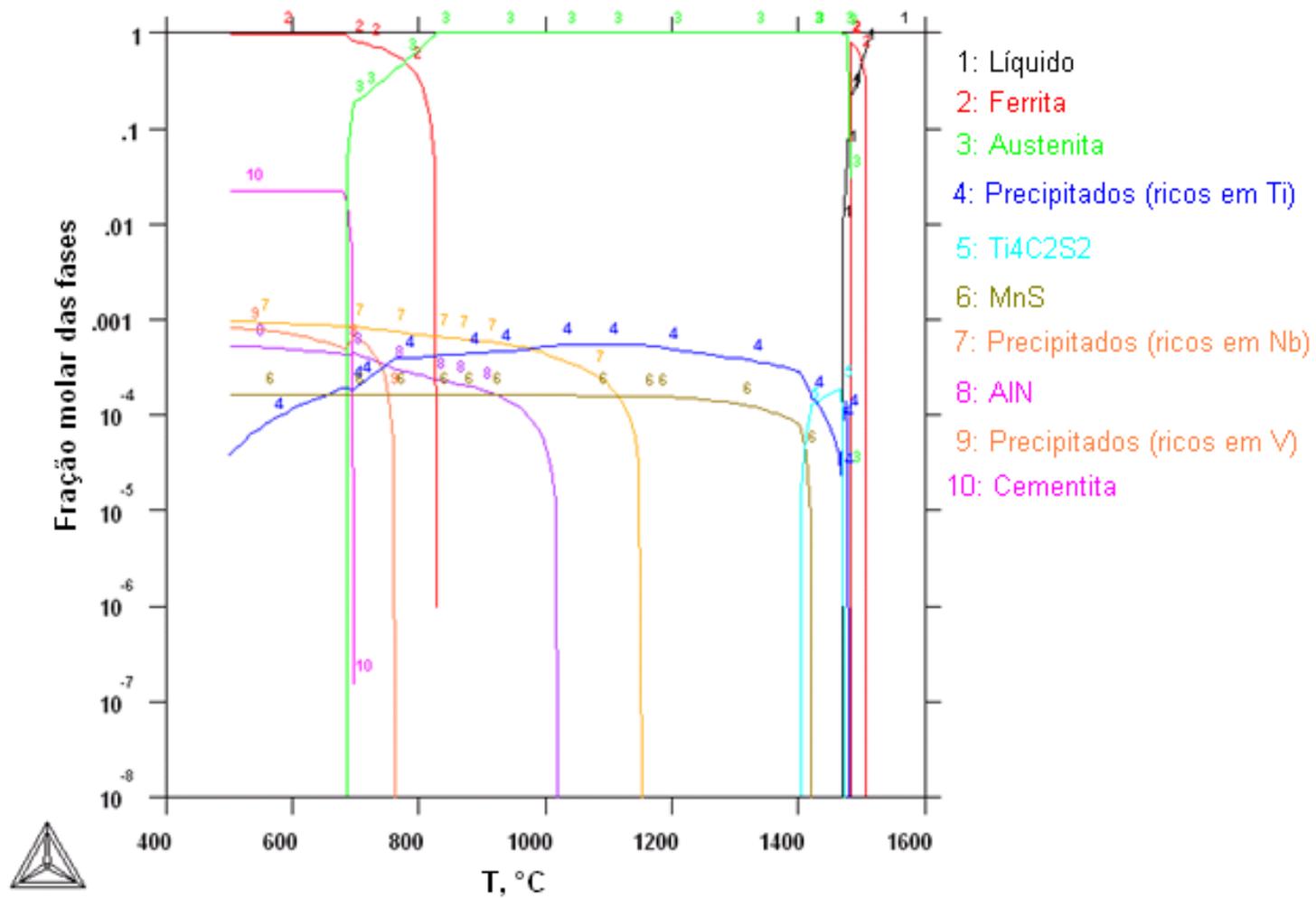


(d) Composição química do precipitado identificado na figura 5.2 (a) pelo número 8.

FIGURA 5.2 – Continuação.

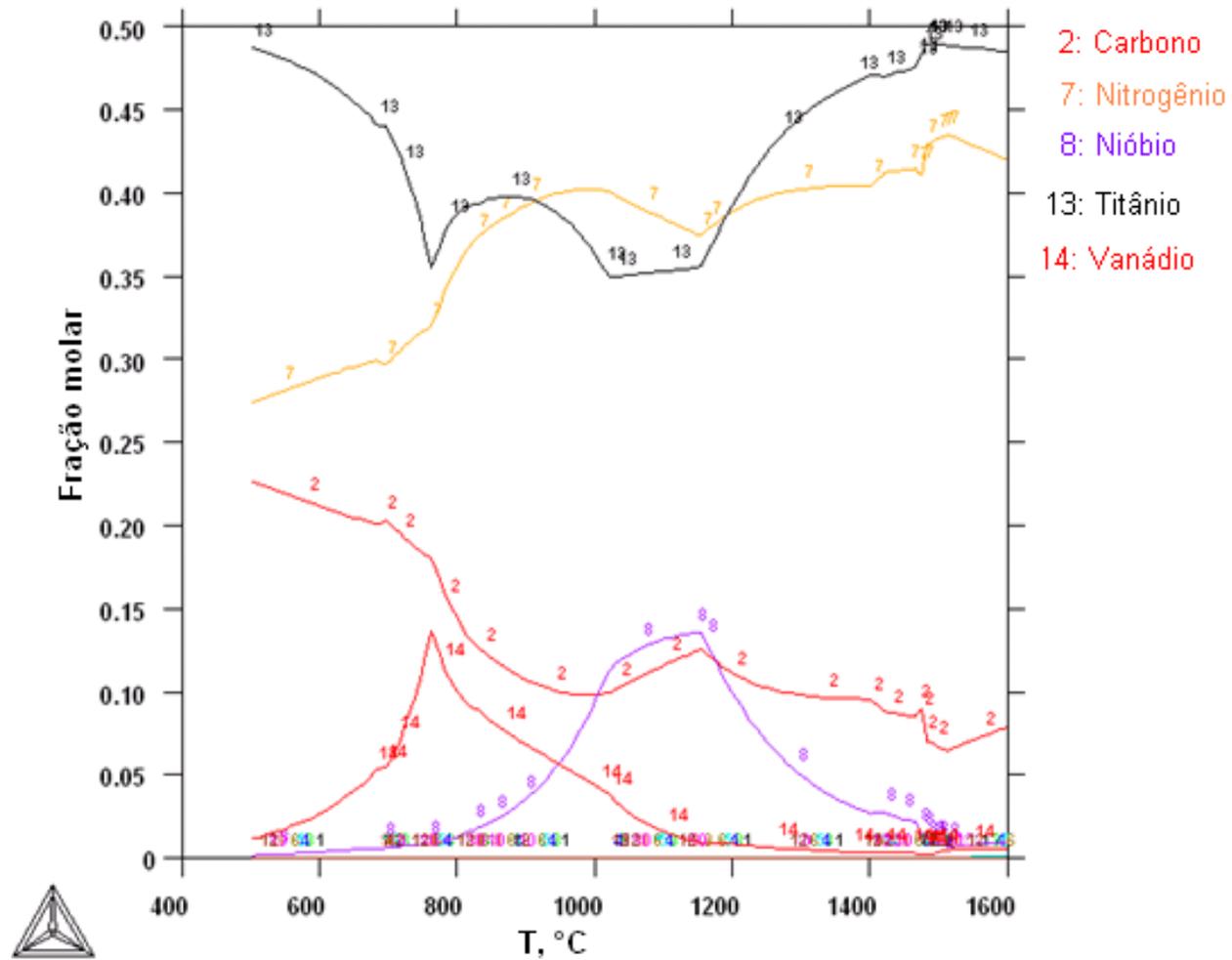
**c) Aço Alto N**

A figura 5.3 (a) mostra o gráfico com as fases em equilíbrio e a variação das frações molares das fases com a temperatura para o aço Alto N. Já os gráficos apresentados na seqüência (b) a (d) mostram as composições, em fração molar, das fases que continham precipitados e que foram identificadas na figura 5.3 (a).



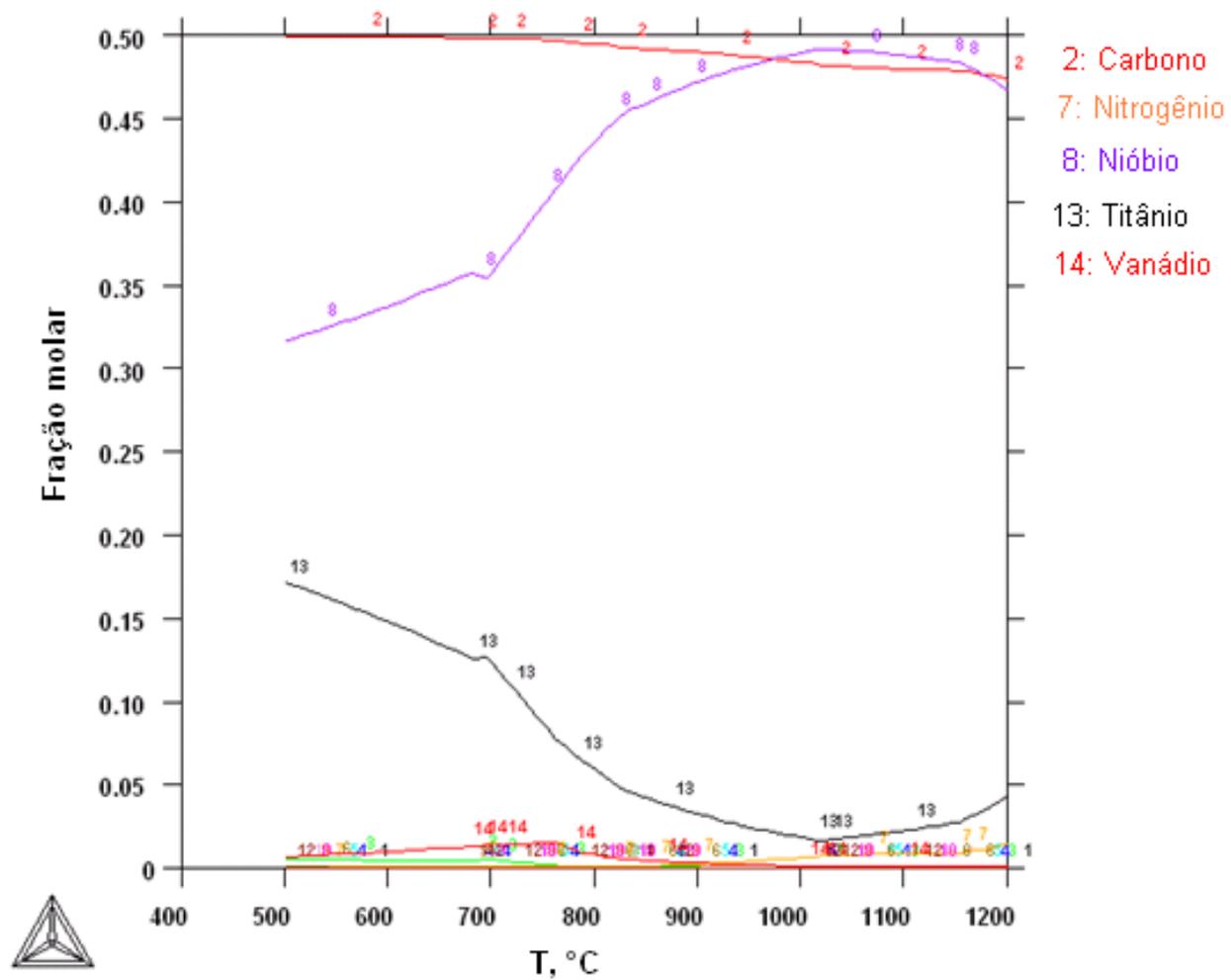
(a) Fases presentes em equilíbrio.

FIGURA 5.3 – Gráficos obtidos com o *software* Thermo-Calc para o aço Alto N.



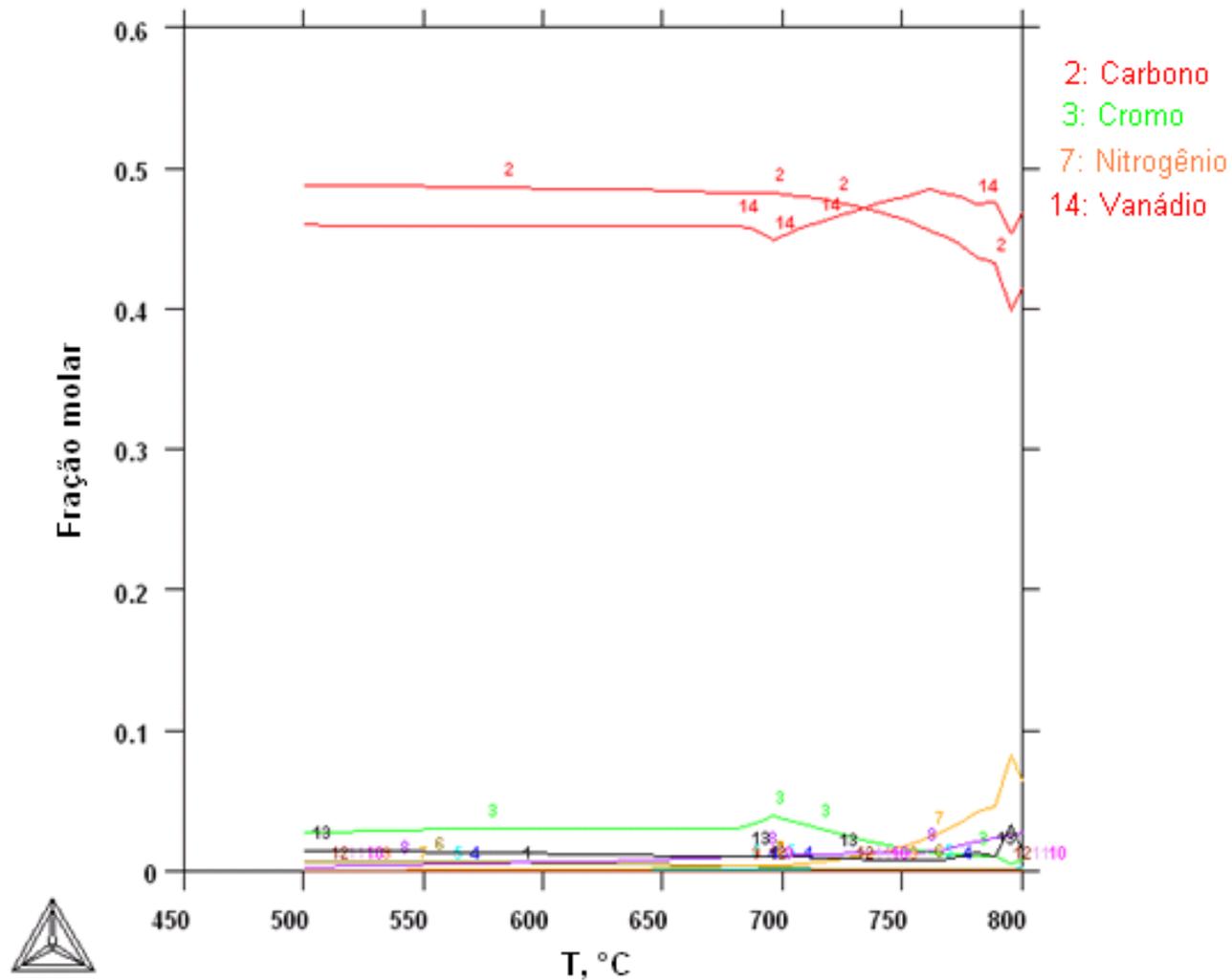
(b) Composição química do precipitado identificado na figura 5.3 (a) pelo número 4.

FIGURA 5.3 – Continuação.



(c) Composição química do precipitado identificado na figura 5.3 (a) pelo número 7.

FIGURA 5.3 – Continuação.



(d) Composição química do precipitado identificado na figura 5.3 (a) pelo número 9.

FIGURA 5.3 – Continuação.

De maneira geral, foi observado que os precipitados observados apresentam comportamento similar nos três aços. Analisando-se mais criteriosamente as figuras 5.1, 5.2 e 5.3 pode-se inferir:

Aço Baixo N:

- os precipitados ricos em V, são, segundo os cálculos termodinâmicos, os primeiros a se dissolverem e esse fenômeno ocorrerá em temperaturas de no máximo 750°C;
- os precipitados ricos em Nb se dissolvem completamente a temperaturas de aproximadamente 1200°C;

Aços Médio N e Alto N:

- os precipitados ricos em V, também são os primeiros a se dissolverem e o fenômeno ocorrerá em temperaturas de no máximo 770°C;
- os precipitados ricos em Nb se dissolvem completamente a temperaturas de aproximadamente 1150°C.

Para os três aços testados, os resultados termodinâmicos mostram que os precipitados de Ti são mais estáveis e apresentam altas temperaturas de dissolução. Na faixa de temperatura de reaquecimento, esses precipitados se apresentam na forma de precipitados complexos do tipo (Ti, Nb)(C, N). Em todas as análises também observou-se a presença de precipitados de AlN e MnS, estáveis a temperaturas abaixo de 1000°C e 1400°C, respectivamente. No caso dos aços Baixo e Alto N também foi observada a presença de  $Ti_4C_2S_2$ .

Conhecendo-se a fração molar dos precipitados fornecida pelo Thermo-Calc nas figuras 5.1 (a), 5.2 (a) e 5.3 (a), a fração molar dos elementos que os compõem a diferentes temperaturas, conforme mostrado nas figuras 5.1 (b) e (c), 5.2 (b) e (c) e 5.3 (b) e (c), a composição química do aço e considerando-se 1 mol desse material, calculou-se a quantidade de Ti, Nb, C e N que estaria presente na forma de precipitados complexos e a quantidade que restaria em solução sólida após reaquecimento. A tabela V.7 mostra de forma sintetizada os valores calculados, em porcentagem, para os elementos Ti, Nb, C e N, que estarão presentes no aço em solução sólida para algumas temperaturas escolhidas.

TABELA V.7 – Valores estimados dos elementos em solução sólida após reaquecimento do aço a diferentes temperaturas, a partir de resultados do Thermo-Calc (% em massa).

Aço	Elemento	% total	T, °C						
			1250	1200	1150	1120	1100	1050	1000
Baixo N	Ti	0,019	0,0026	0,0033	0,0019	0,0013	0,0017	0,0008	0,0009
	Nb	0,056	0,0525	0,0510	0,0335	0,0277	0,0241	0,0150	0,0083
	C	0,14	0,1386	0,1385	0,1361	0,1353	0,1349	0,1336	0,1329
	N	0,0044	0,0007	0,0003	0,0008	0,0007	0,0007	0,0006	0,0005
Médio N	Ti	0,018	0,009	0,0017	0,0003	0,0004	0,0005	0	0
	Nb	0,053	0,0493	0,0478	0,0310	0,0358	0,0280	0,0205	0,0147
	C	0,13	0,1286	0,1285	0,1261	0,1269	0,1259	0,1258	0,1241
	N	0,0062	0,0023	0,0020	0,0024	0,0023	0,0023	0,0022	0,0021
Alto N	Ti	0,017	0,0021	0,0028	0,0025	0,0018	0,0018	0,0011	0,0011
	Nb	0,052	0,0488	0,0475	0,0441	0,0386	0,0316	0,0243	0,0186
	C	0,14	0,1388	0,1387	0,1382	0,1375	0,1366	0,1355	0,1349
	N	0,007	0,0036	0,0033	0,0037	0,0036	0,0036	0,0035	0,0034

A partir dos valores obtidos para os teores de Nb e Ti apresentados na tabela V.7 foi determinada a razão entre o teor desses elementos em solução sólida para cada temperatura de reaquecimento e seu teor total, tabela V.8.

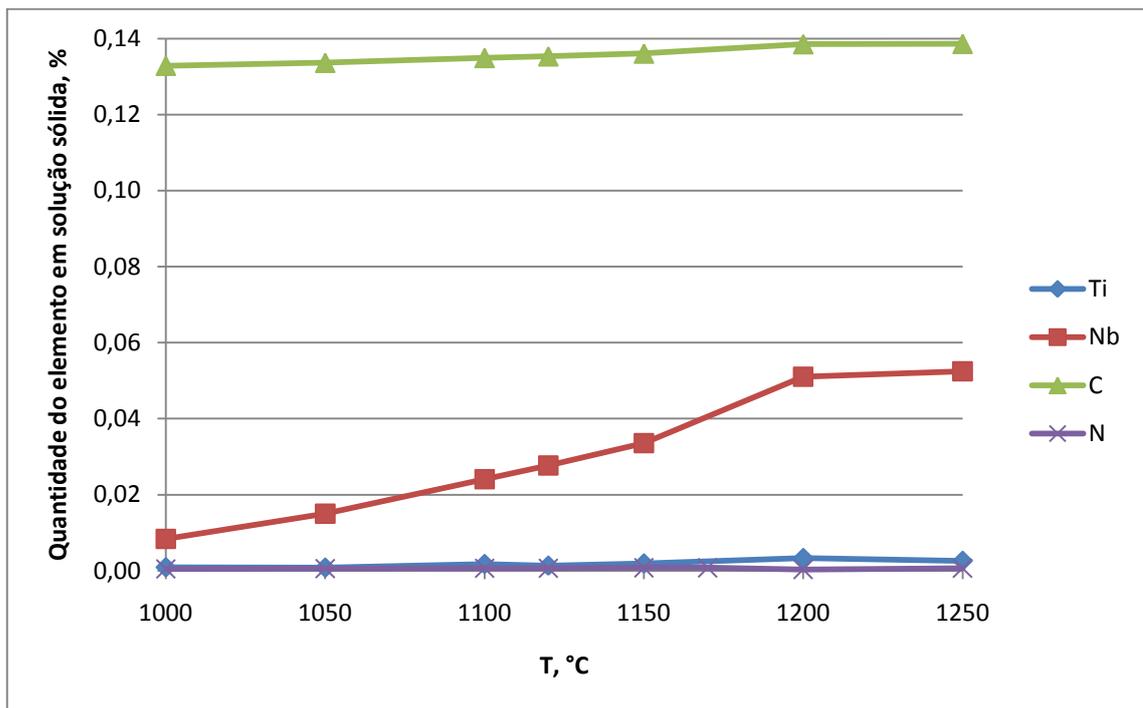
Tabela V.8 – Razão entre o teor de Nb e Ti em solução sólida para cada temperatura de reaquecimento e o teor total.

Aço	Elemento	% total	Razão entre o teor em solução sólida para cada temperatura de reaquecimento e o teor total (%)			
			1100°C	1150°C	1200°C	1250°C
Baixo N	Nb	0,056	43,04	59,82	91,07	93,75
	Ti	0,019	8,95	10,00	17,37	13,68
Médio N	Nb	0,053	52,83	58,49	90,19	93,02
	Ti	0,018	2,78	1,67	9,44	50,00
Alto N	Nb	0,052	60,77	84,81	91,35	93,85
	Ti	0,017	10,59	14,71	16,47	12,35

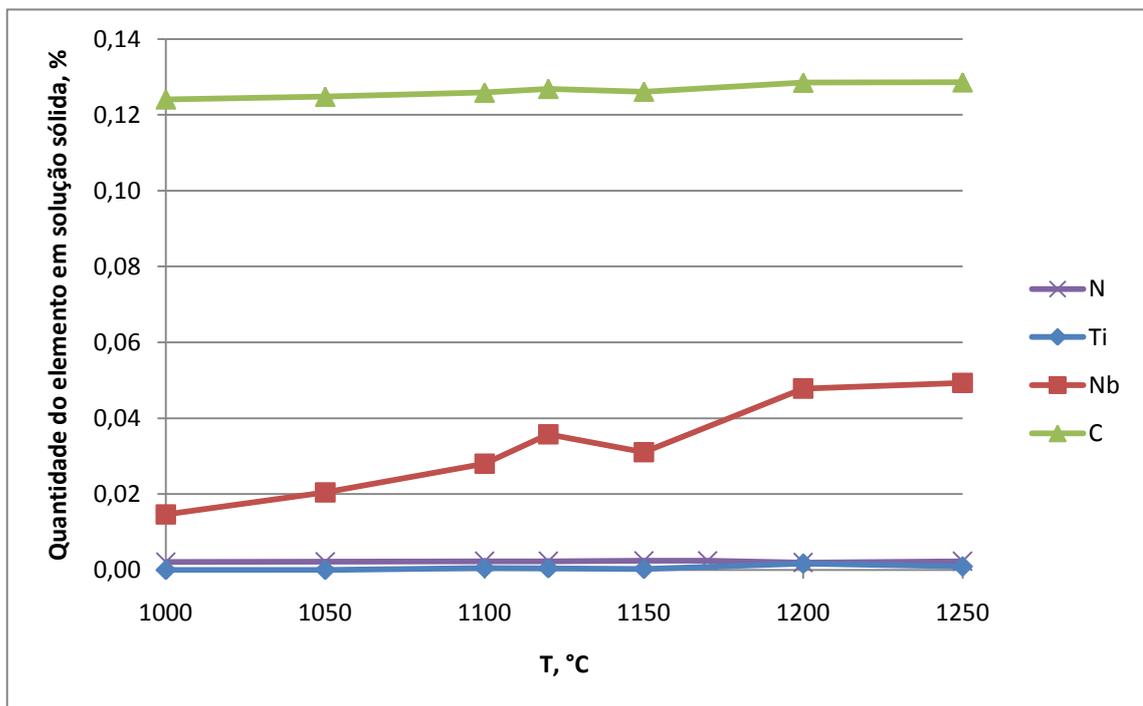
O cálculo baseado na composição química para 1 mol de cada aço, mostrou que a partir de 1150°C parte do Nb adicionado ao aço estará presente em solução sólida após o encharque, sendo o valor mínimo calculado de 58% (aço Médio N). Esse percentual pode alcançar 94% (aços Baixo e Alto N), aproximadamente, se a temperatura de encharque praticada no reaquecimento do material for de 1250°C.

É possível perceber uma tendência para todos os elementos: em geral, haverá um aumento de sua quantidade em solução sólida com o acréscimo de temperatura. Esse comportamento era perfeitamente esperado uma vez que com o aumento de temperatura haverá dissolução de uma parte dos precipitados presentes, contribuindo, dessa forma, para o aumento da quantidade dos elementos em solução sólida. Um outro fato de relevância está relacionado à quantidade de elemento presente em solução sólida e como precipitado. Se tomarmos como exemplo o aço Baixo N, inicialmente foi adicionado 0,056% de Nb. Após reaquecimento a 1200°C, temperatura nominal de reaquecimento de placa, ficarão 0,051% desse elemento em solução sólida significando que o restante, 0,005%, estará na forma de precipitado. Esse mesmo raciocínio pode ser estendido para os outros elementos e para as outras temperaturas. Deve-se lembrar, no entanto, que todas essas estimativas não levam em consideração o tempo de reaquecimento.

Os gráficos da figura 5.4 mostram as curvas com os resultados calculados na tabela V.7.

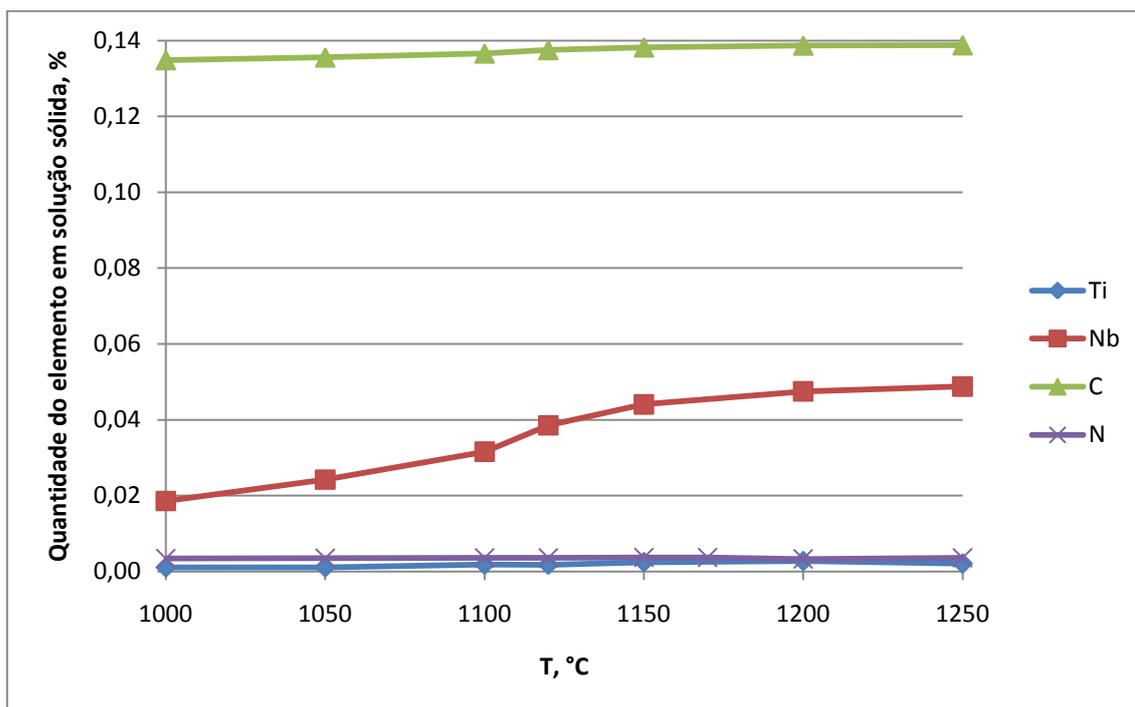


(a) Aço Baixo N



(b) Aço Médio N

FIGURA 5.4 – Representação gráfica da evolução da quantidade dos elementos presentes em solução sólida com a temperatura de reaquescimento.



(c) Aço Alto N.

FIGURA 5.4 – Continuação.

As equações de produto de solubilidade prevêem precipitados clássicos, de estequiometria fixa em toda faixa de temperatura. Nota-se que os precipitados encontrados utilizando-se a ferramenta Thermo-Calc não foram os mesmos considerados quando utilizou-se as equações de produto de solubilidade e apresentam estequiometria variável ao longo da faixa de temperatura. Apesar dessas diferenças, a tabela V.9 apresenta uma comparação dos valores de temperatura encontrados por meio das duas ferramentas anteriormente citadas.

TABELA V.9 – Comparação das temperaturas de dissolução e do tipo de precipitado calculados pelo *software* Thermo-Calc e pelas equações de produto de solubilidade.

Aço	Equações de produto de solubilidade		Thermo-Calc	
	Precipitado	T, °C	Precipitado	T, °C
Baixo N	VC	(853±68) ♦	VC	~750
	NbN	(1027±25) ♦ (1068±72) ♣	(Nb, Ti)(C, N) Precipitados ricos em Nb	~1200
	NbC	(1170±59) ♣ (1205±62) ♦		
	Nb(CN)	(1229±68) ♣		
	TiC	(1159±174) ♦	(Ti, Nb)(C, N) Precipitados ricos em Ti	~1460
	TiN	(1587±58) ♦		
Médio N	VC	(852±68) ♦	VC	~770
	NbN	(1068±32) ♦ (1105±74) ♣	(Nb, Ti)(C, N) Precipitados ricos em Nb	~1150
	NbC	(1176±60) ♣ (1210±61) ♦		
	Nb(CN)	(1241±68) ♣		
	TiC	(1146±168) ♦	(Ti, Nb)(C, N) Precipitados ricos em Ti	~1480
	TiN	(1630±42) ♦		
Alto N	VC	(859±68) ♦	VC	~770
	NbN	(1064±32) ♦ (1101±74) ♣	(Nb, Ti)(C, N) Precipitados ricos em Nb	~1150
	NbC	(1163±58) ♣ (1197±60) ♦		
	Nb(CN)	(1229±64) ♣		
	TiC	(1148±169) ♦	(Ti, Nb)(C, N) Precipitados ricos em Ti	~1450
	TiN	(1639±39) ♦		
♦: segundo Gladman e colaboradores <sup>(2)</sup> ♣: segundo Palmiere e colaboradores <sup>(18)</sup>				

Comparando-se as temperaturas de dissolução encontradas para as fases com precipitados com aquelas calculadas na seção anterior usando-se equações de produto de solubilidade, pode-se perceber que os valores apresentam a mesma tendência, ou seja, a seqüência de dissolução dos precipitados seguirá a mesma ordem, porém com valores diferenciados de temperatura quando comparados os

métodos para sua obtenção. Como exemplo pode-se citar o precipitado VC, que em ambos os métodos será o primeiro a se dissolver. Pelas equações de produto de solubilidade a temperatura de dissolução desse precipitado estaria em torno de 850°C enquanto que, ao se utilizar o *software* Thermo-Calc a temperatura de dissolução total desse mesmo precipitado seria aproximadamente 750°C. Para o caso do precipitado Nb(CN) os valores de temperatura encontrados utilizando-se as equações de produto de solubilidade também foram superiores àqueles calculados pelo Thermo-Calc. As diferenças nas temperaturas de dissolução observadas nos dois métodos pode residir no fato de que as equações de produto de solubilidade tratam os precipitados na sua forma estequiométrica e individual enquanto o *software* Thermo-Calc trata os precipitados de maneira complexa e com composição variável de acordo com a temperatura.

#### 5.4 Determinação da $T_{nr}$

Os ensaios de torção para determinação da  $T_{nr}$  foram realizados na máquina Gleeble. Nesse equipamento o aquecimento dos corpos-de-prova é realizado pela passagem de corrente elétrica pelo corpo-de-prova, sendo a temperatura monitorada por um pirômetro. Por natureza, a faixa de detecção de temperatura dos pirômetros é acima de 600-700°C, sendo temperaturas abaixo dessa faixa registradas sem precisão. Além disso, por esse equipamento mede-se a temperatura na superfície do corpo-de-prova, o que também causa diferença quando se compara a temperatura medida à temperatura no centro do corpo-de-prova. Dessa forma, decidiu-se aferir o pirômetro de forma que a temperatura programada na máquina correspondesse a temperatura real no centro do corpo-de-prova. Assim, um termopar foi soldado ao centro do corpo-de-prova e ciclos térmicos sem deformação foram aplicados aos corpos-de-prova conforme mostrado na figura 5.5. Foram coletadas as temperaturas medidas pelo termopar, pelo pirômetro e o tempo do ensaio. Durante a realização dos experimentos evitou-se a formação de carepa nos corpos-de-prova, utilizando-se uma atmosfera inerte na câmara do equipamento, uma vez que a carepa interfere nas medidas de temperatura.

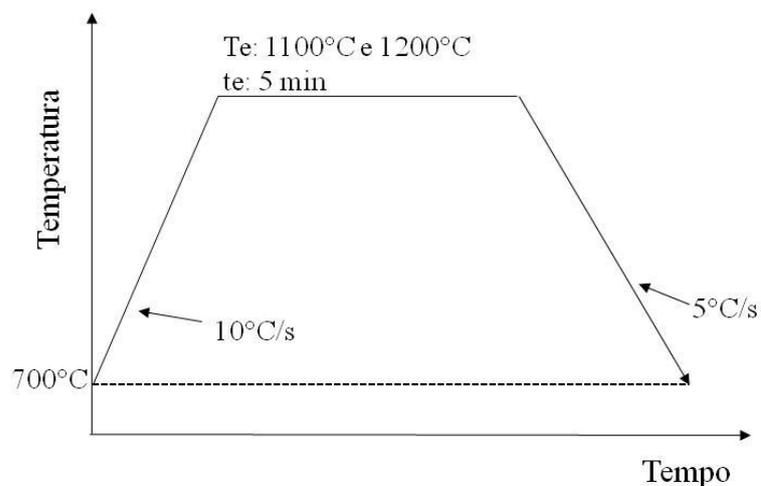
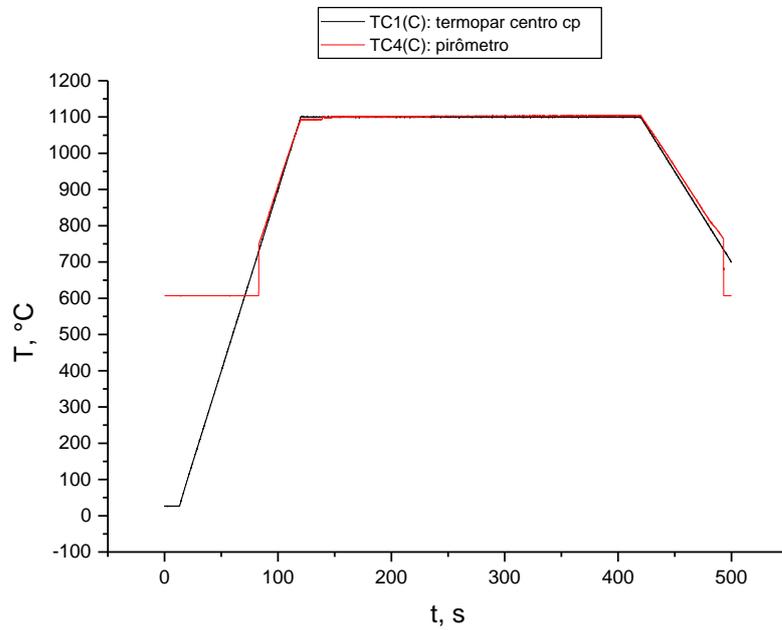


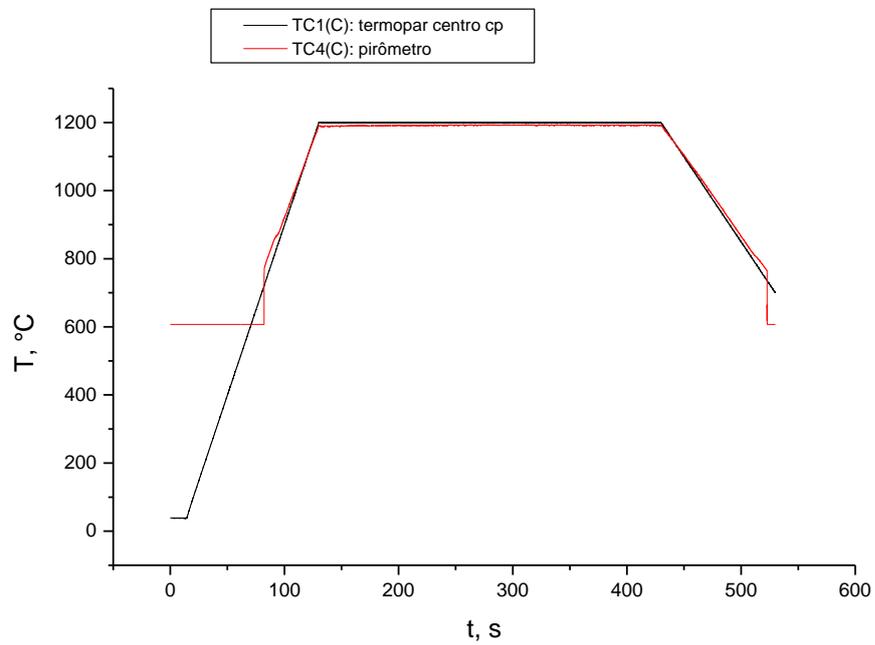
FIGURA 5.5 – Representação esquemática dos ciclos térmicos realizados na Gleeble para aferição do termopar responsável pelo registro da temperatura do ensaio no centro do corpo-de-prova.

Para cada ciclo térmico realizado, foram confeccionadas curvas da temperatura medida versus tempo e temperatura medida no termopar (TC1) versus temperatura medida no pirômetro (TC4). As curvas TC1 versus tempo e TC4 versus tempo permitem verificar a diferença de temperatura registrada pelo termopar e pelo pirômetro para um mesmo tempo de ensaio. As curvas TC1 versus tempo e TC4 versus tempo estão mostradas nas figuras 5.6 (a) e (b).

Para se determinar as temperaturas nas quais os ensaios deveriam ser realizados de forma a se alcançar a condição real desejada, plotou-se para cada condição testada na figura 5.5, gráficos entre TC1 versus TC4. Para se obter uma relação entre essas temperaturas fez-se uma regressão linear. Para a temperatura de ensaio de 1150°C, o cálculo foi realizado tomando-se a temperatura calculada utilizando-se as equações anteriormente encontradas. Para o caso da temperatura de 1250°C, utilizou-se a equação de regressão linear encontrada para o experimento realizado na temperatura de 1200°C. As figuras 5.7 (a) e (b) mostram os gráficos e os coeficientes das equações de regressão linear encontradas para cada caso. A tabela V.10 mostra os valores de temperatura calculados para cada passe de deformação e que foram posteriormente utilizados para determinação da  $T_{nr}$ .

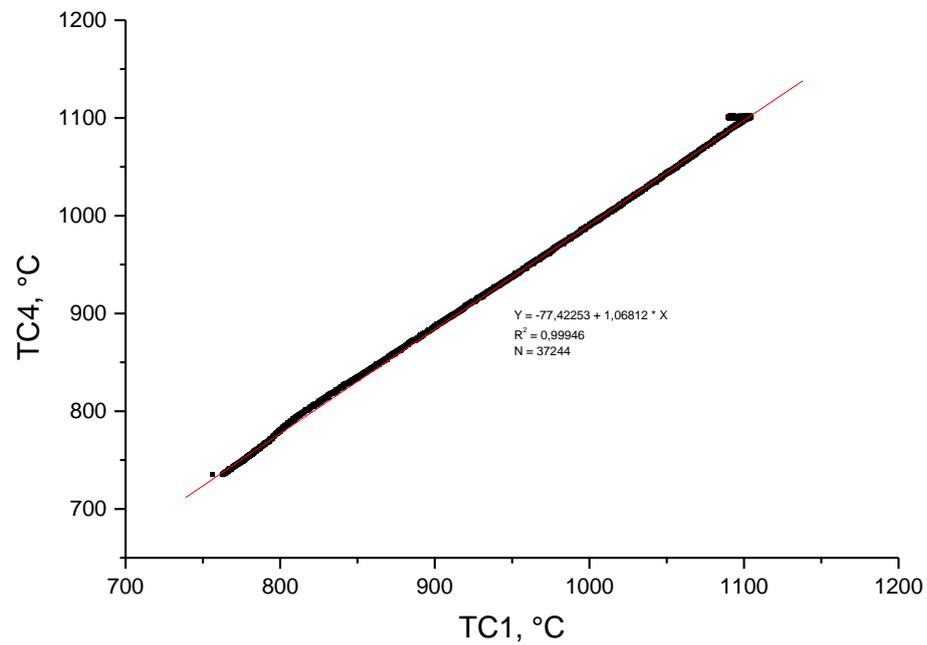


(a)  $T=1100^{\circ}\text{C}$ , 5 minutos.

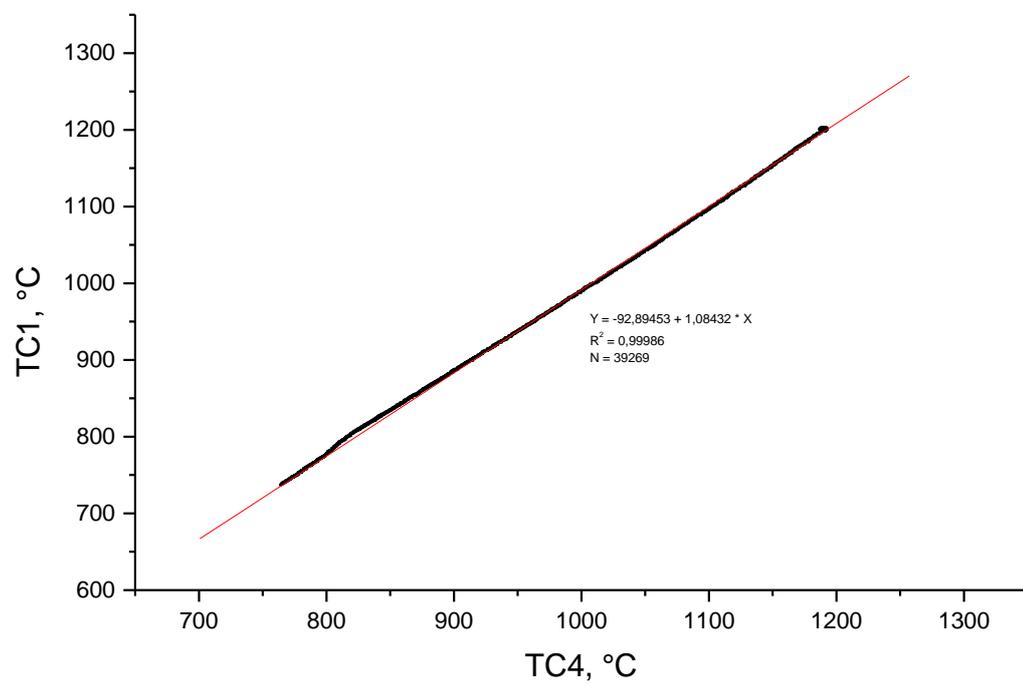


(b)  $T=1200^{\circ}\text{C}$ , 5 minutos.

FIGURA 5.6 – Resultados de temperatura versus tempo para aferição do termopar da Gleeble.



(a) Condições do ensaio: T=1100°C, 5 minutos e sem deformação.



(b) Condições do ensaio: T=1200°C, 5 minutos e sem deformação.

FIGURA 5.7 – Resultados da regressão linear entre as temperaturas TC1 e TC4.

TABELA V.10 – Valores de temperatura utilizadas nos ensaios de deformação para determinação da  $T_{nr}$ .

$T_{desejada}$	$T_{en} = 1100^{\circ}\text{C}$	$T_{en} = 1150^{\circ}\text{C}$	$T_{en} = 1200^{\circ}\text{C}$	$T_{en} = 1250^{\circ}\text{C}$
700	728	730	731	731
725	751	753	755	755
750	775	776	778	778
775	798	799	801	801
800	822	823	824	824
825	845	846	847	847
850	868	869	870	870
875	892	892	893	893
900	915	916	916	916
925	939	939	939	939
950	962	962	962	962
975	985	985	985	985
1000	1009	1009	1008	1008
1025	1032	1032	1031	1031
1050	1056	1055	1054	1054
1075	1079	1078	1077	1077
1100	1102	1101	1100	1100
1125	*	1124	1124	1124
1150	-	1147	1147	1147
1175	-	*	1170	1170
1200	-	-	1193	1193
1225	-	-	*	1216
1250	-	-	-	1239

\*-: Ensaio realizado até temperatura imediatamente anterior, correspondente à temperatura de encharque do teste.

Inicialmente, as condições propostas para os ensaios na Gleeble não foram as mais efetivas, gerando-se, assim, uma quantidade significativa de repetições até se alcançar as condições ótimas de realização dos experimentos. Dessa forma, as etapas para se alcançar as condições ótimas de ensaio podem ser resumidas como a seguir:

- Condições de ensaio 1: taxa de deformação ( $\dot{\epsilon}$ ) igual a  $5 \text{ s}^{-1}$  e tempo do passe de 1 segundo. Nesses ensaios a queda de temperatura registrada no momento em que a máquina é desligada para dar o passe de deformação é da ordem de  $20^{\circ}\text{C}$  nos

primeiros passes, o que invalida a condição inicialmente imposta para avaliação da diferença de temperatura entre os passes da ordem 25°C. Além disso, foram registradas diversas quebras de corpos-de-prova;

- Condições de ensaio 2: taxa de deformação ( $\dot{\epsilon}$ ) igual a 5 s<sup>-1</sup> e tempo do passe de 0,05 segundos numa tentativa de sanar o problema da quebra de corpos-de-prova e da queda abrupta de temperatura no momento do passe. Não se obtiveram resultados satisfatórios;
- Condição de ensaio 3: taxa de deformação ( $\dot{\epsilon}$ ) igual a 1 s<sup>-1</sup> e tempo do passe de 0,25 segundos. Essa condição foi feita como tentativa de se evitar rompimento dos corpos-de-prova, por meio da aplicação de uma deformação mais lenta por passe. Suspeitava-se que o rompimento dos corpos-de-prova estivesse associado à fragilização por N ou por descontinuidades já existentes no material uma vez que os corpos-de-prova foram usinados a partir de material retirados da placa na estrutura bruta de fusão. Para essa condição de ensaio, os corpos-de-prova testados foram confeccionados com cuidados rigorosos durante sua usinagem a fim de se evitar que trincas decorrentes da preparação do corpo-de-prova fossem causadoras das rupturas observadas. Essa condição de ensaio mostrou-se mais satisfatória que as demais. Foram registradas algumas quebras de corpos-de-prova, porém em menor escala que nas demais condições. Decidiu-se, portanto, adotar os parâmetros de ensaio definidos nessa última condição como padrão para os ciclos de torção para determinação da  $T_{nr}$ .

Como até a realização do presente trabalho nenhuma literatura havia publicado a realização de ensaios na Gleeble para determinação da  $T_{nr}$  com corpos-de-prova extraídos a partir de materiais na estrutura bruta de fusão, e devido a constante quebra dos corpos-de-prova durante diferentes momentos dos ensaios, houve a motivação para investigação dos rompimentos observados. A figura 5.8 (a) mostra um corpo-de-prova antes do ensaio e após o experimento com a presença de trinca conforme observado nas condições de ensaio 2 e 3. Para tal corpo-de-prova foi realizado o ensaio não destrutivo de líquido penetrante e a trinca foi observada em microscópio ótico com e sem ataque. Adicionalmente, observou-se uma amostra de placa que, ao ser usinada, deu origem a um novo corpo-de-prova.

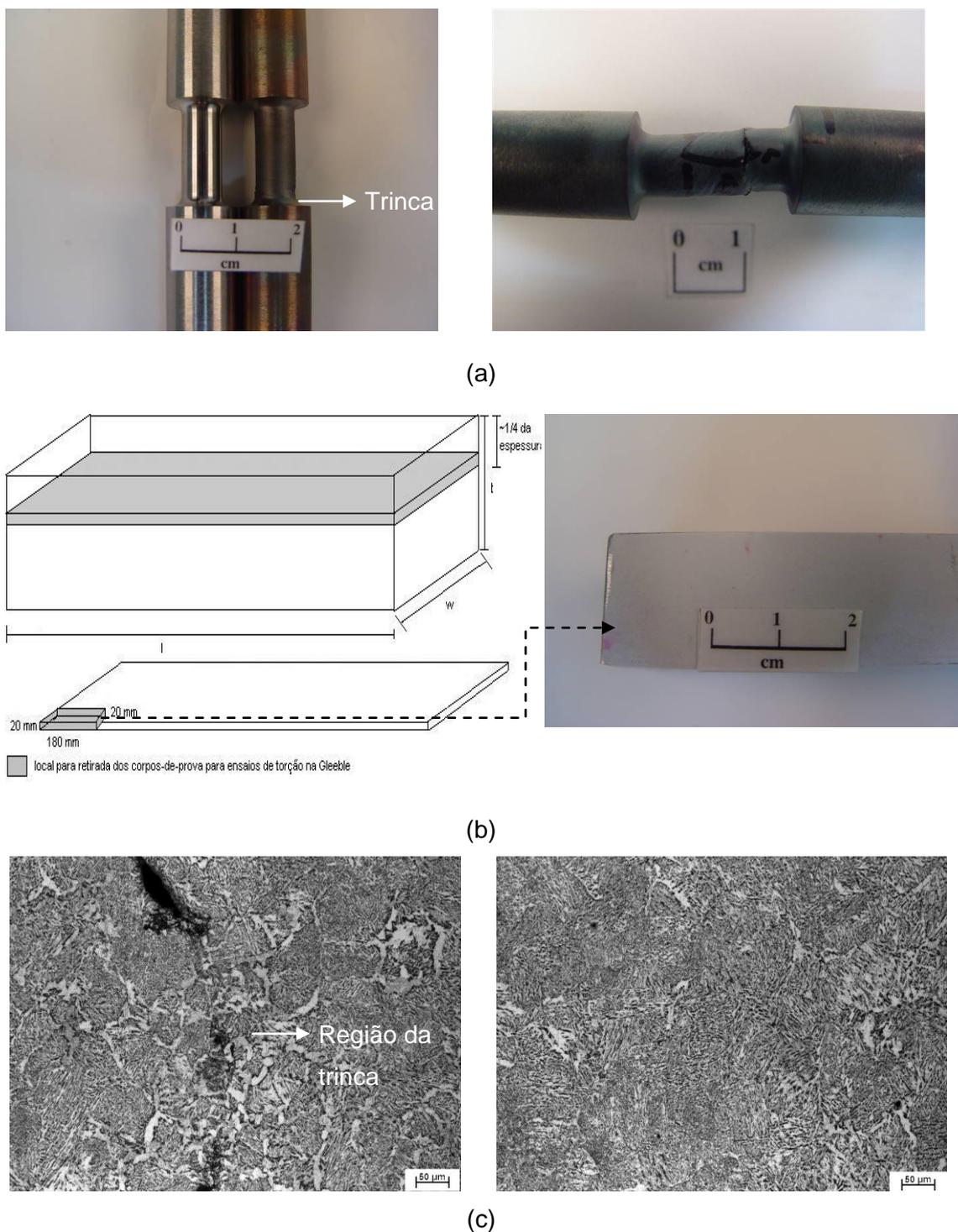


FIGURA 5.8 – Investigação do aparecimento de trincas nos corpos-de-prova para determinação da  $T_{nr}$  durante ensaios na Gleeble. Em (a) comparação dos corpos-de-prova não utilizado e com deformação após ensaio e aparecimento de trinca; (b) resultado de ensaio não destrutivo de líquido penetrante em amostra de placa; (c) análise metalográfica de cp, seção transversal à trinca, região com defeito e região sem defeito. Corpo-de-prova tratado a  $1250^{\circ}\text{C}$ , encharque de 5 minutos e taxa de deformação de  $1\text{ s}^{-1}$  com quebra no primeiro passe de deformação.

Na amostra analisada não foram observadas descontinuidades já existentes que pudessem justificar o aparecimento das trincas durante os ensaios, conforme mostrado na figura 5.8 (b). A análise da microestrutura mostrou regiões de heterogeneidade onde houve a propagação da trinca observada conforme a figura 5.8 (c). Na literatura consultada os corpos-de-prova para ensaios na Gleeble são preparados a partir de amostras que já passaram pelo processamento termomecânico. A prática adotada nesse trabalho para preparação dos corpos-de-prova difere-se das literaturas disponíveis uma vez que as amostras utilizadas para preparação dos corpos-de-prova são oriundas de materiais na estrutura bruta de fusão. O mecanismo responsável pela quebra dos corpos-de-prova não foi esclarecido, porém suspeita-se que ele pode estar associado à estrutura bruta de fusão das amostras que deram origem aos corpos-de-prova. Utilizando-se as condições de ensaio 3 percebeu-se que as quebras foram menos freqüentes. Assim, diferentemente do que havia sido proposto na ocasião da elaboração da proposta desse trabalho, decidiu-se que as amostras a serem ensaiadas na Gleeble deveriam seguir as condições utilizadas na condição de ensaio número 3, conforme representado na figura 5.9, para tempo de encharque de 5 minutos. Com a mudança na taxa de deformação para  $1 \text{ s}^{-1}$  diminuiu-se a quebra dos corpos-de-prova, uma vez que a deformação foi aplicada mais lentamente (aumento no tempo do passe).

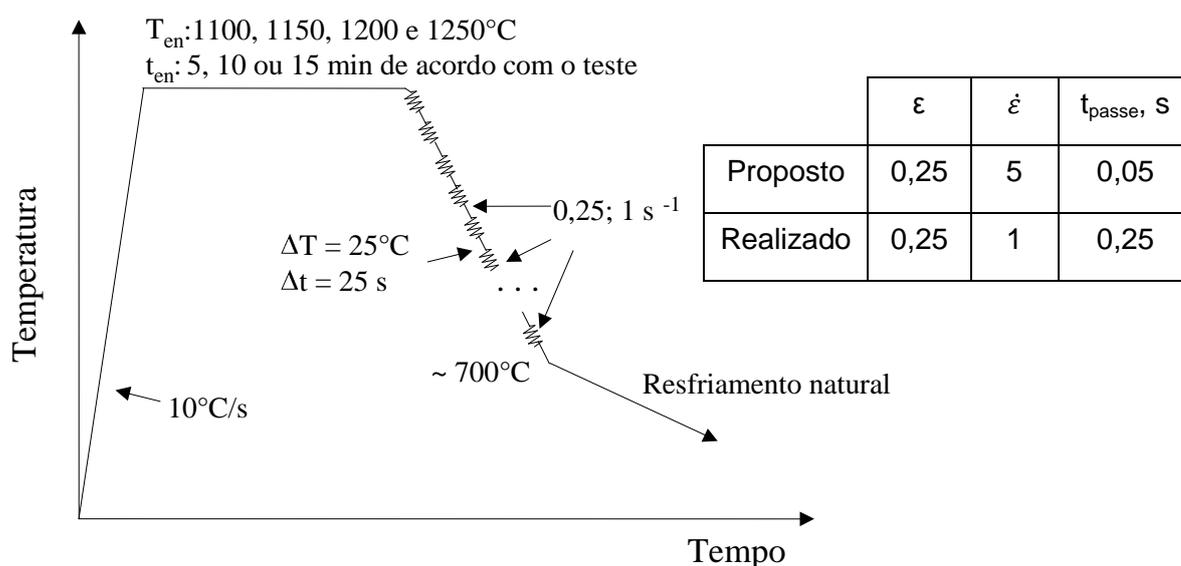


FIGURA 5.9 – Representação esquemática das novas condições de ensaio adotadas para os ensaios de torção na Gleeble para determinação da  $T_{nr}$ .

Os ensaios na Gleeble retornam, dentre outros parâmetros, o ângulo de torção, a temperatura no centro do corpo-de-prova e o torque aplicado. Para confecção do gráfico que determinará a  $T_{nr}$  alguns passos foram seguidos:

- calculou-se o ângulo de torção em radianos ( $\theta$ ): a saída de dados da Gleeble fornece o valor de ângulo de torção em revoluções. Assim, multiplicou-se o valor fornecido por  $2\pi$ , para a transformação de unidade;
- calculou-se a deformação verdadeira ( $\epsilon$ ) e a tensão equivalente ( $\sigma$ ), conforme equações (3.7) e (3.8), respectivamente.

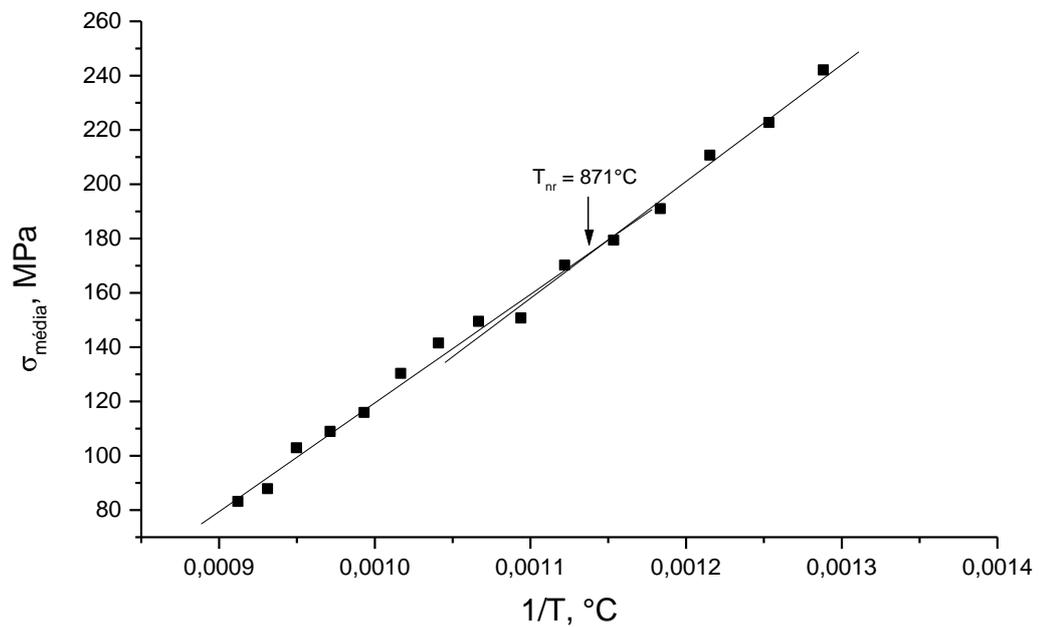
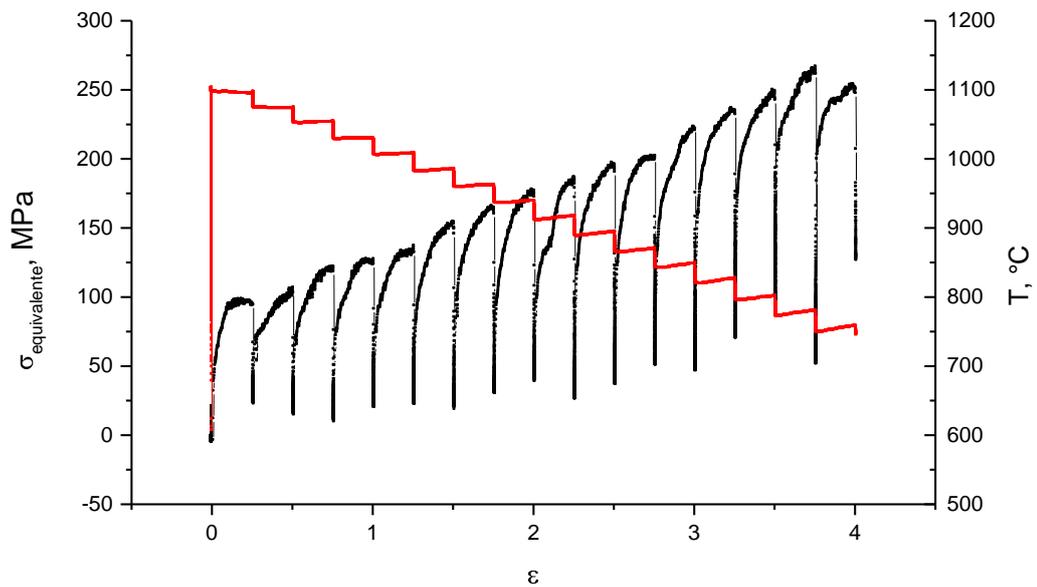
De posse desses valores e dos demais fornecidos após cada ensaio, foram traçados os seguintes gráficos:

- temperatura no corpo-de-prova (medida pelo pirômetro) versus tempo de ensaio: durante os ensaios de torção, nos momentos em que a máquina controlou o aquecimento ou o resfriamento dos corpos-de-prova, a diferença entre valor de temperatura objetivado e aquela registrada no pirômetro, temperatura real do corpo-de-prova, é de cerca de  $2^{\circ}\text{C}$ . Durante as deformações aplicadas, a variação observada foi maior, uma vez que o sistema de controle de temperatura da máquina permanece momentaneamente desligado. Nas condições dos ensaios realizados, a variação de temperatura durante o passe foi em torno de  $10^{\circ}\text{C}$ .
- tensão equivalente ( $\sigma$ ) versus deformação verdadeira ( $\epsilon$ ): nesse gráfico verificou-se a deformação verdadeira aplicada a cada passe, que no caso desse estudo era de 0,25. Além disso, calculou-se a integral do ponto inicial até o ponto final cada passe. O valor da integral, dividido pela deformação aplicada, refere-se à tensão média ( $\sigma_{\text{média}}$ , MPa) aplicada no passe.
- temperatura pirômetro versus deformação verdadeira ( $\epsilon$ ): por meio desse gráfico calculou-se a temperatura média dos passes (integral do ponto inicial até o ponto final cada passe, dividido pela deformação aplicada).

De posse desses dados, foram confeccionados gráficos da tensão média ( $\sigma_{\text{média}}$ ) versus o inverso da temperatura média dos passes ( $1/T$ ). A inclinação das retas que compõem esses gráficos fornecem o valor de  $T_{nr}$ .

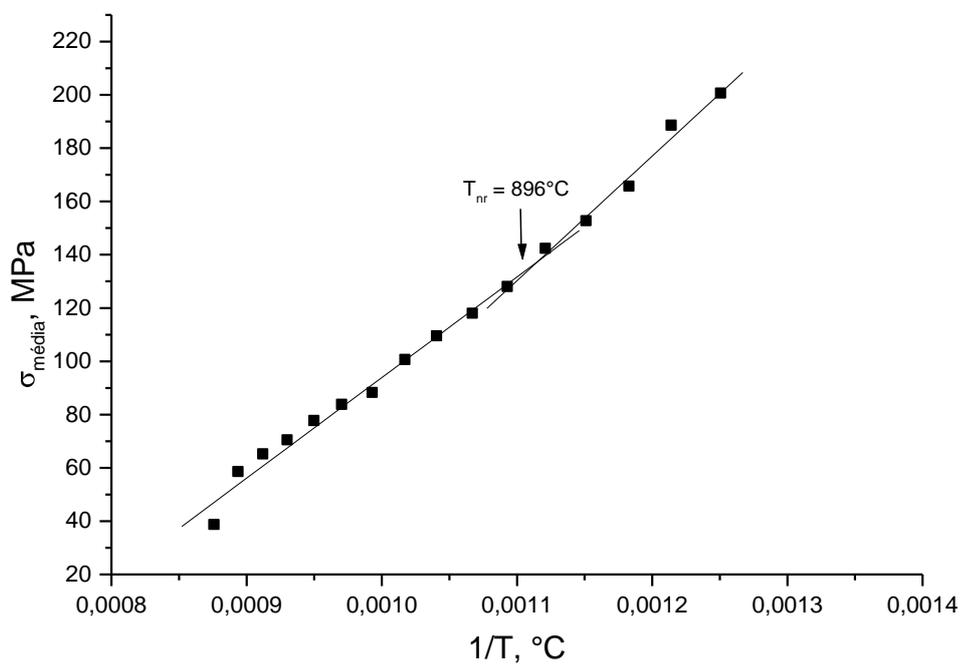
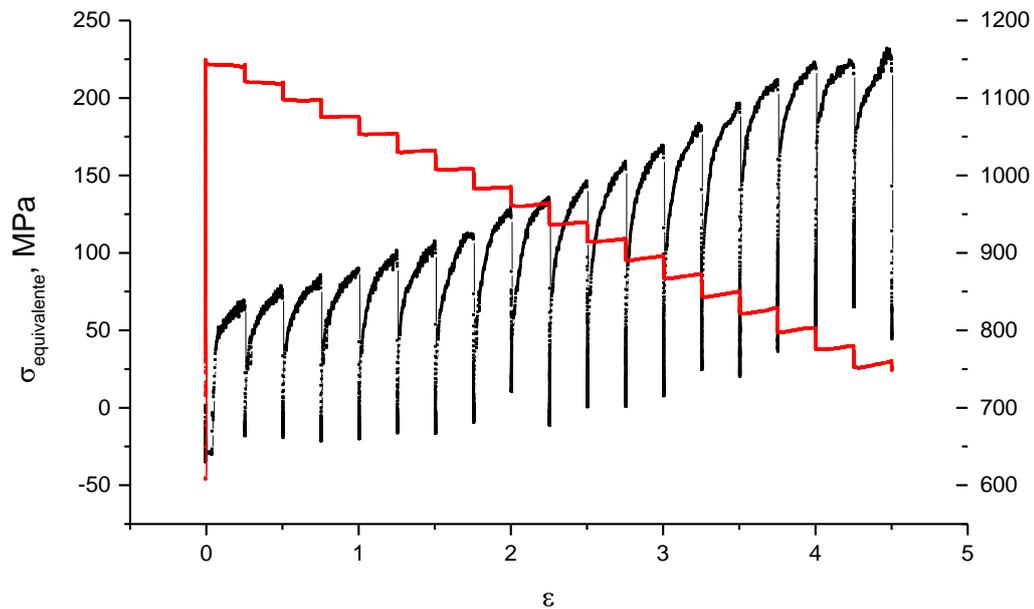
#### **a) Efeito da temperatura de reaquecimento na $T_{nr}$**

Os resultados dos ensaios realizados para as temperaturas de 1100 a  $1250^{\circ}\text{C}$  para as amostras de Baixo, Médio e Alto N, são mostrados nas figuras 5.10 a 5.12.



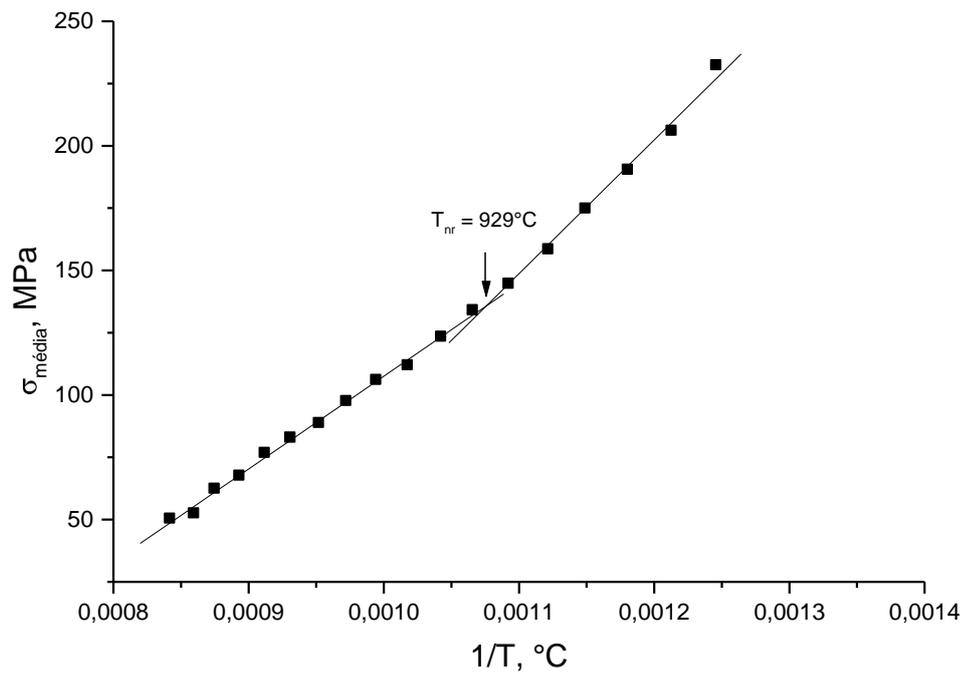
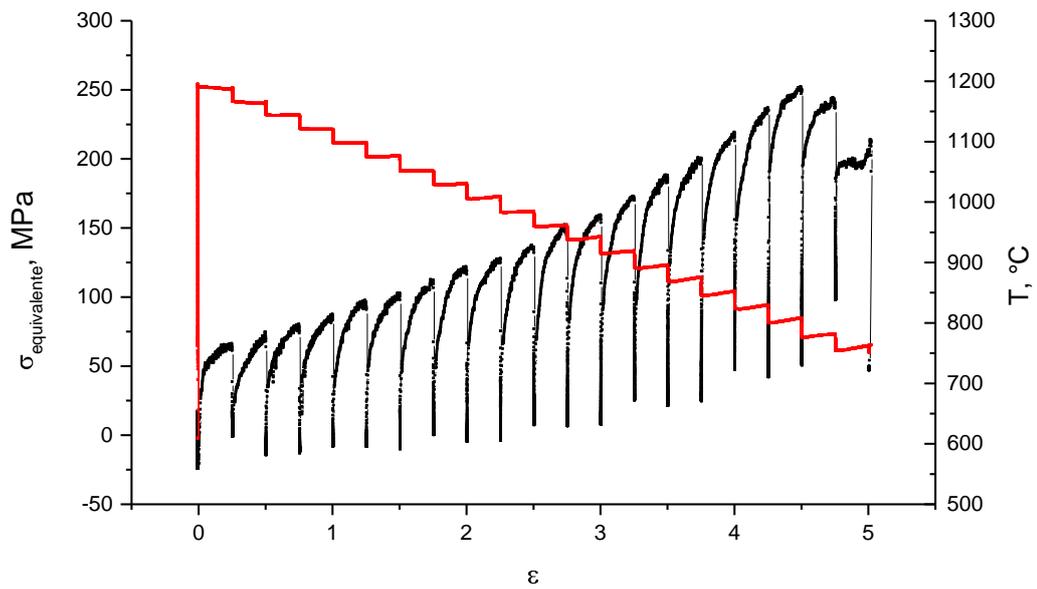
(a)  $T_{en}=1100^{\circ}\text{C}$

FIGURA 5.10 – Resultados do ensaio de torção para a amostra de Baixo N, variando-se temperatura de reaquecimento e tempo de encharque constante, 5 minutos.



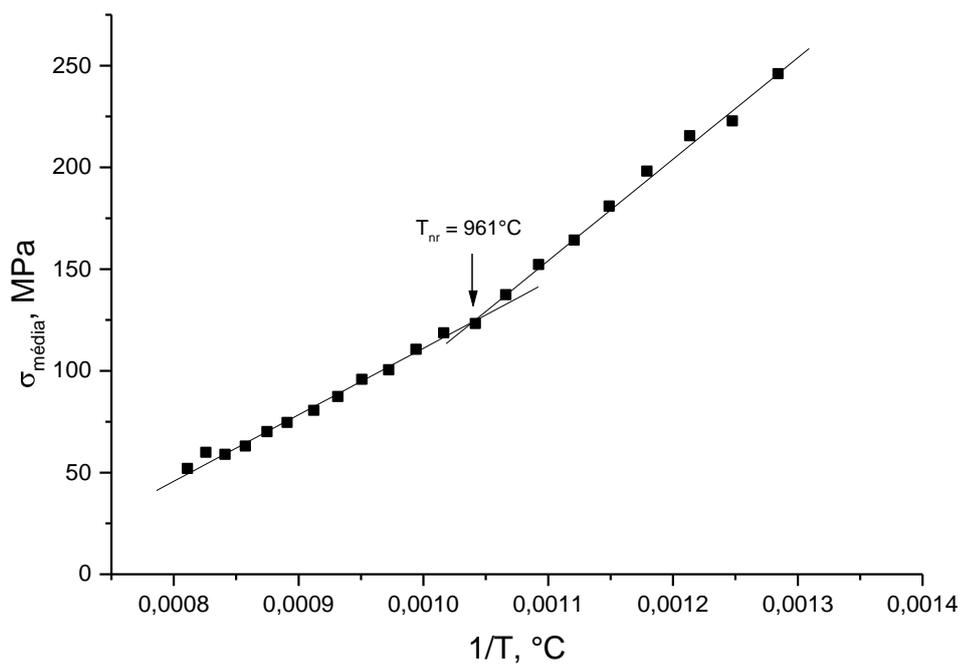
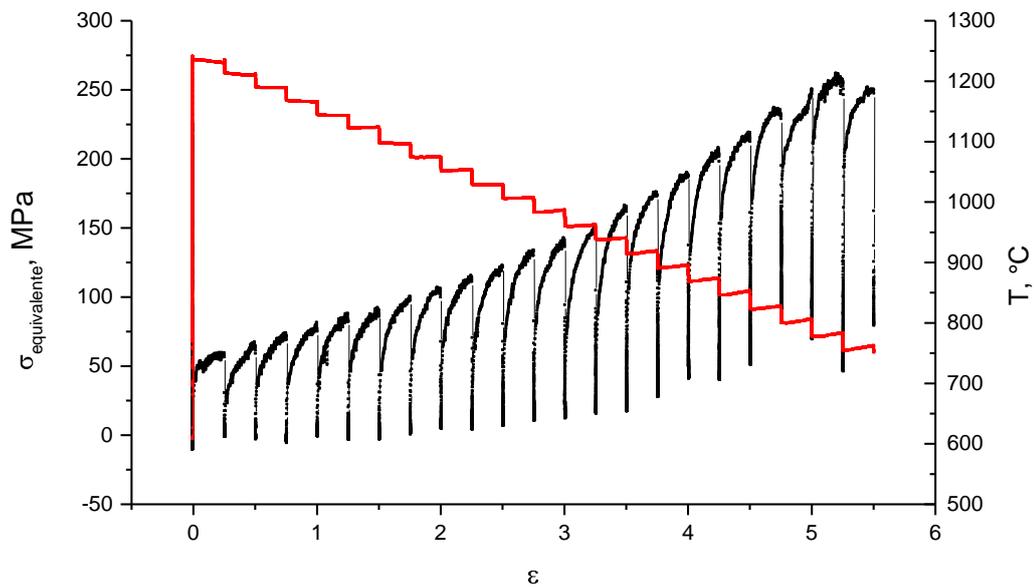
(b)  $T_{\text{en}} = 1150^\circ\text{C}$

FIGURA 5.10 – Continuação.



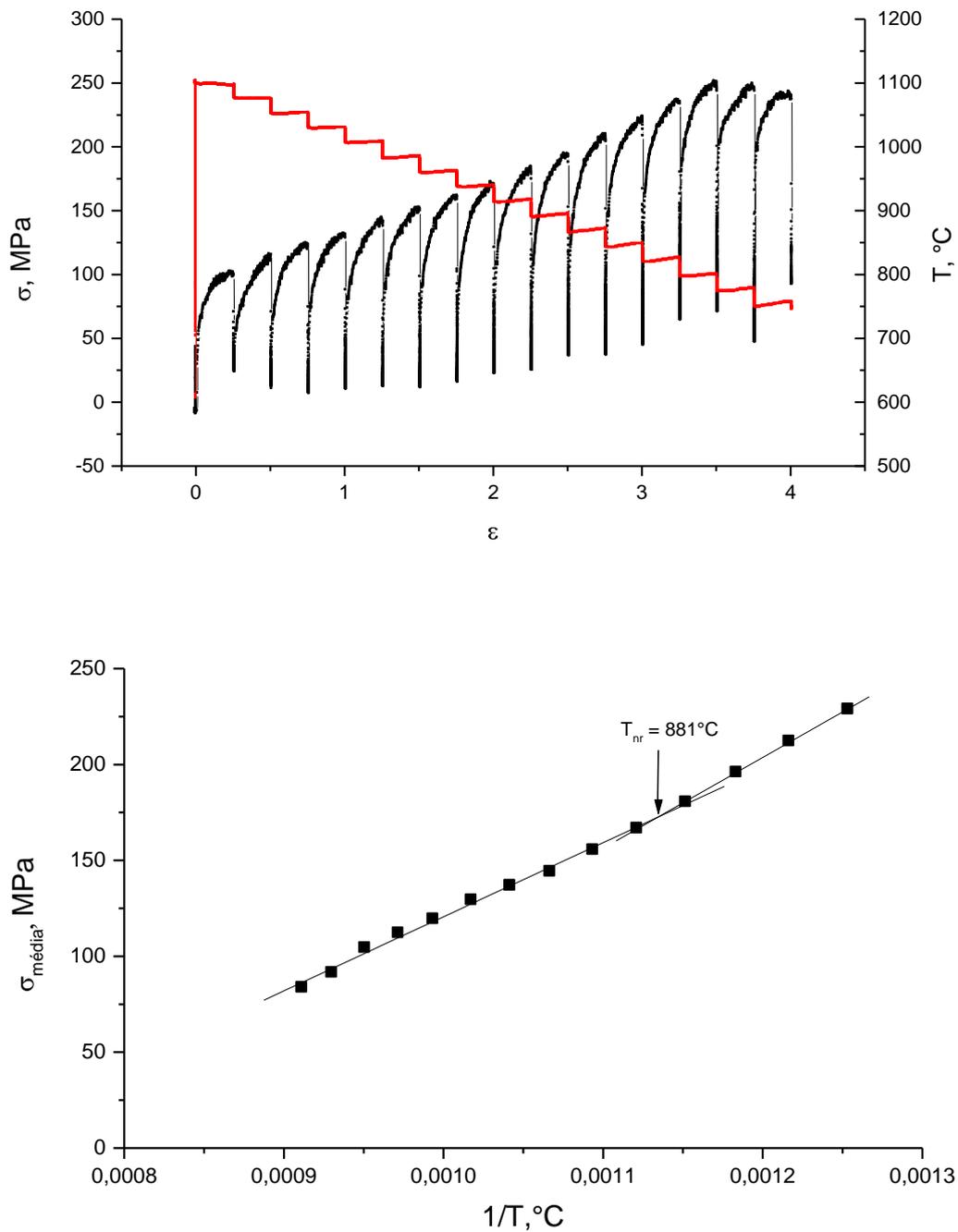
(c)  $T_{\text{en}} = 1200^{\circ}\text{C}$

FIGURA 5.10 – Continuação.



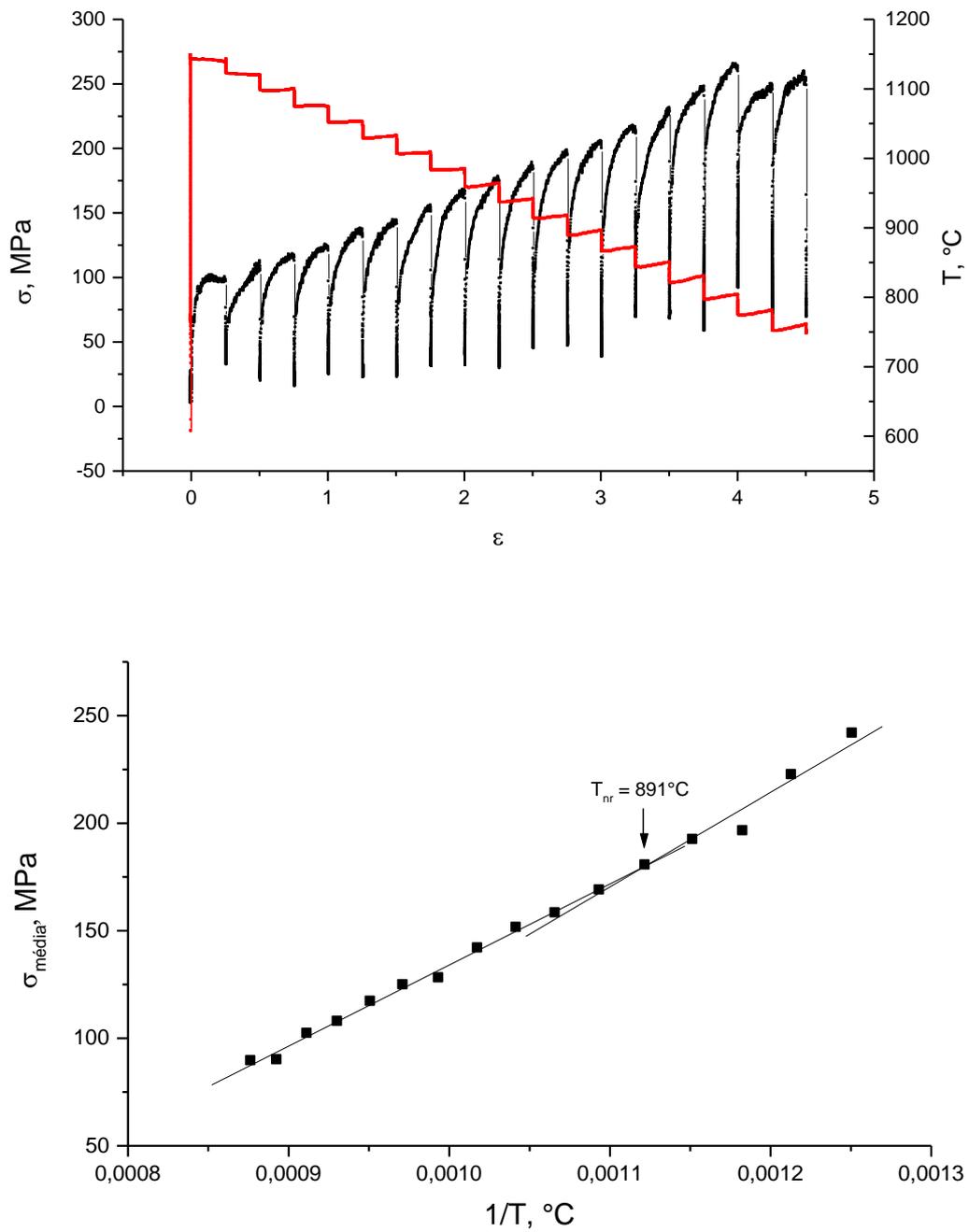
(d)  $T_{\text{en}}=1250^\circ\text{C}$

FIGURA 5.10 – Continuação.



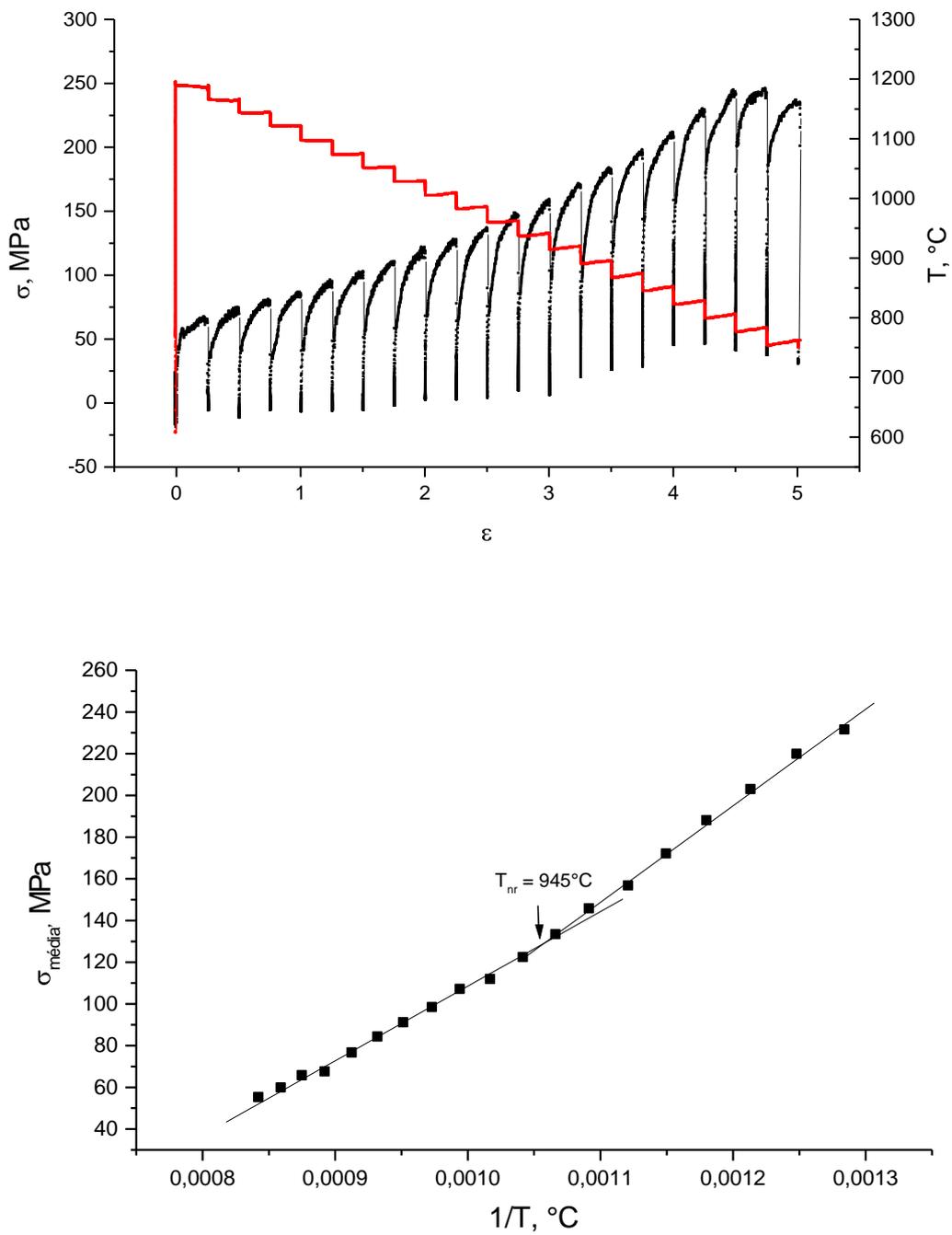
(a)  $T_{en}=1100^\circ\text{C}$

FIGURA 5.11 – Resultados do ensaio de torção para a amostra de Médio N, variando-se temperatura de reaquecimento e tempo de encharque constante, 5 minutos.



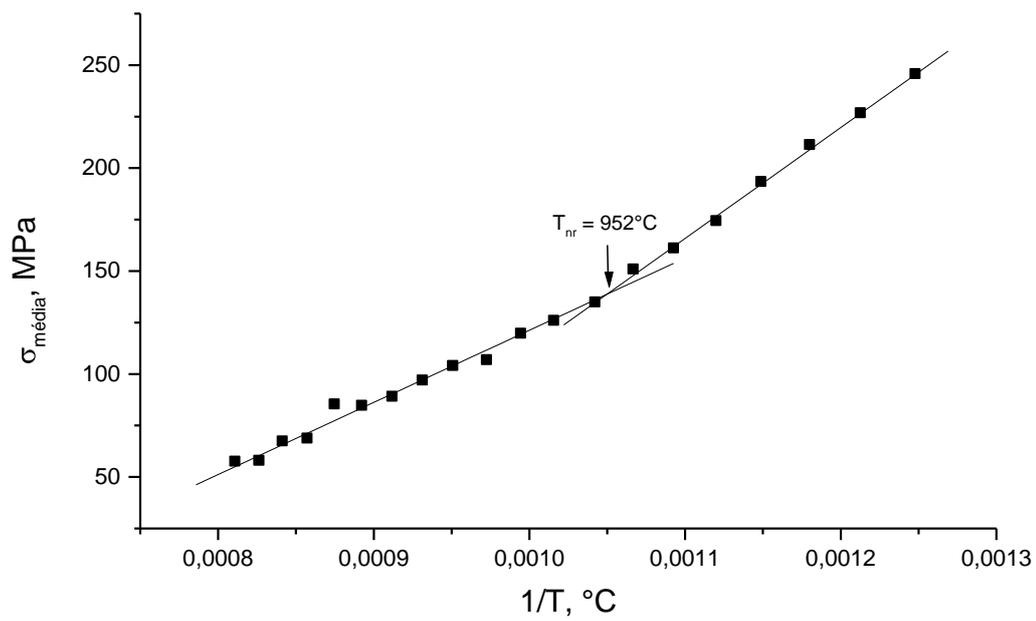
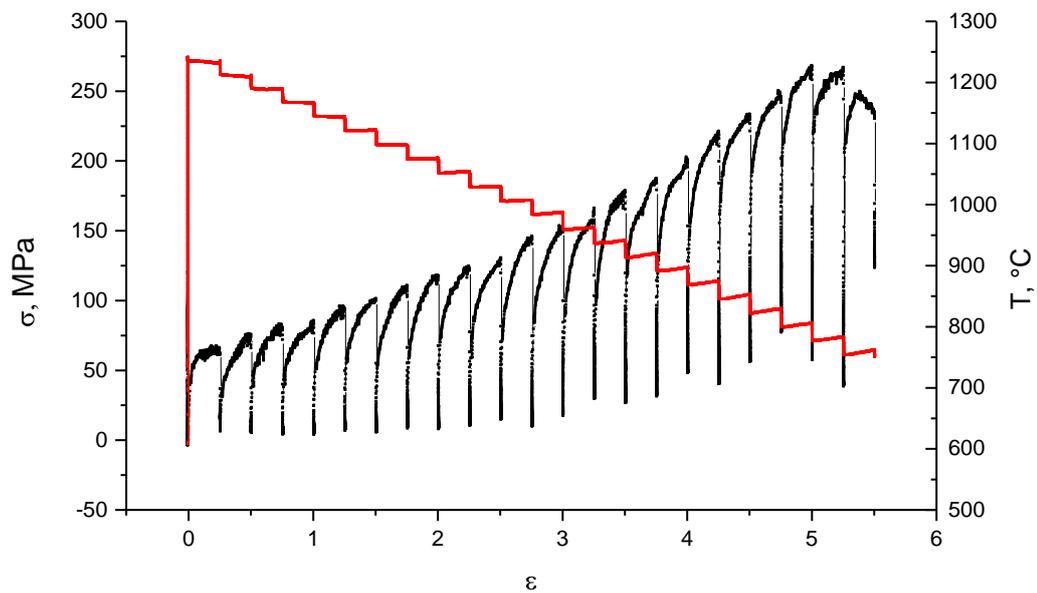
(b)  $T_{\text{en}}=1150^{\circ}\text{C}$

FIGURA 5.11 – Continuação.



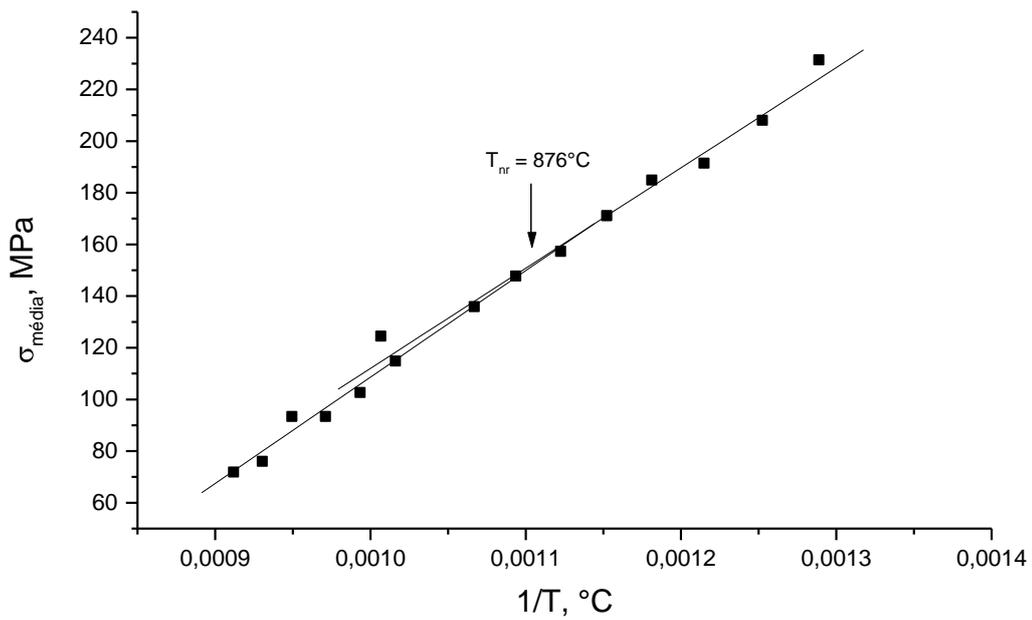
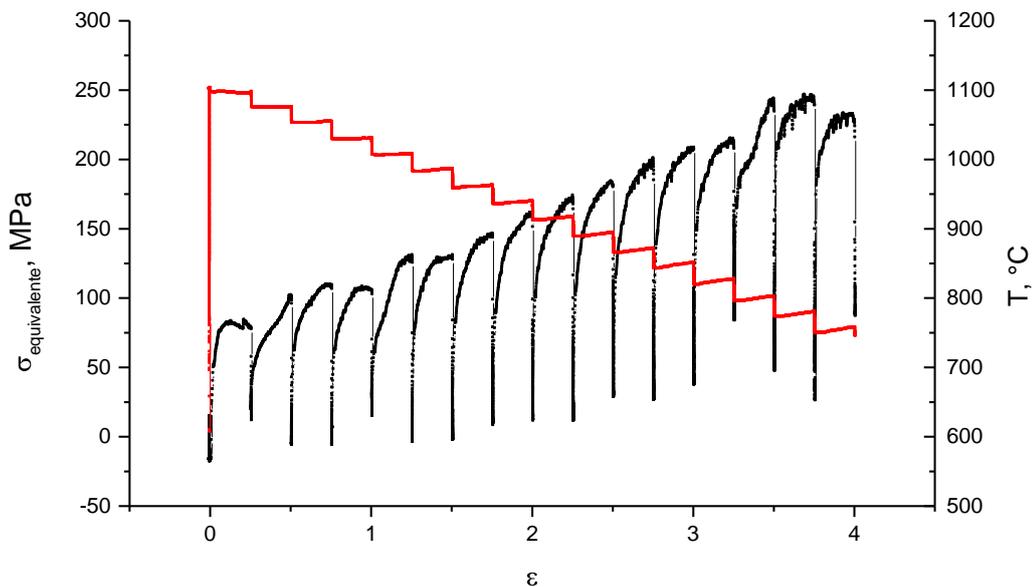
(c)  $T_{\text{en}}=1200^{\circ}\text{C}$

FIGURA 5.11 – Continuação.



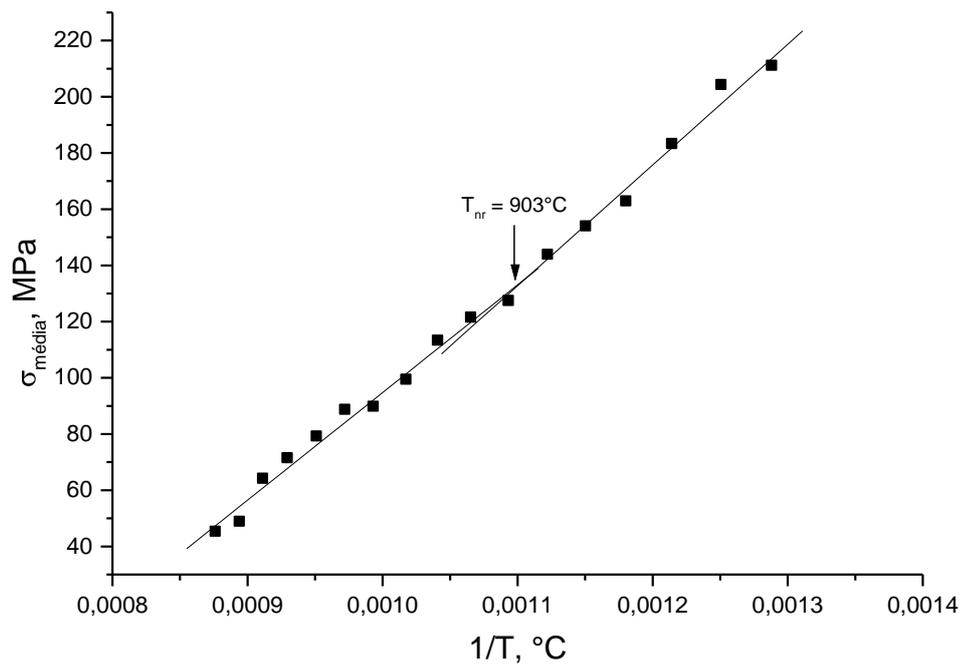
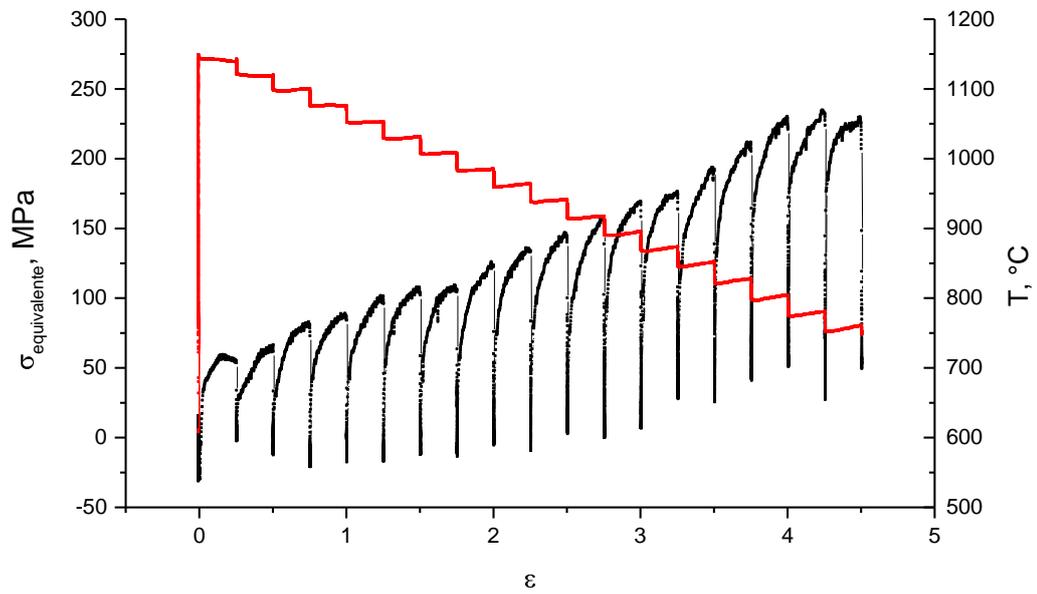
(d)  $T_{en}=1250^{\circ}\text{C}$

FIGURA 5.11 – Continuação.



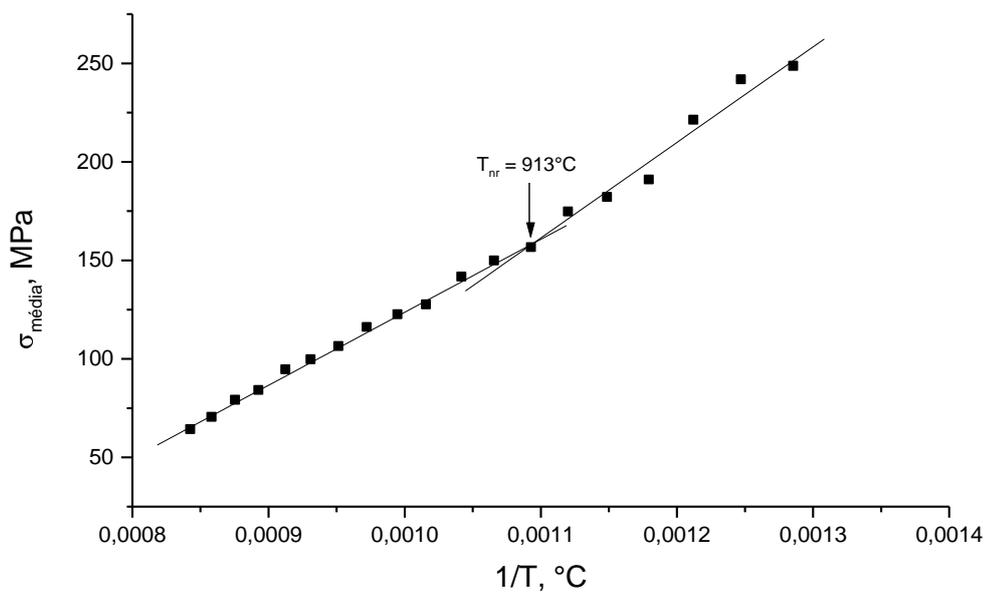
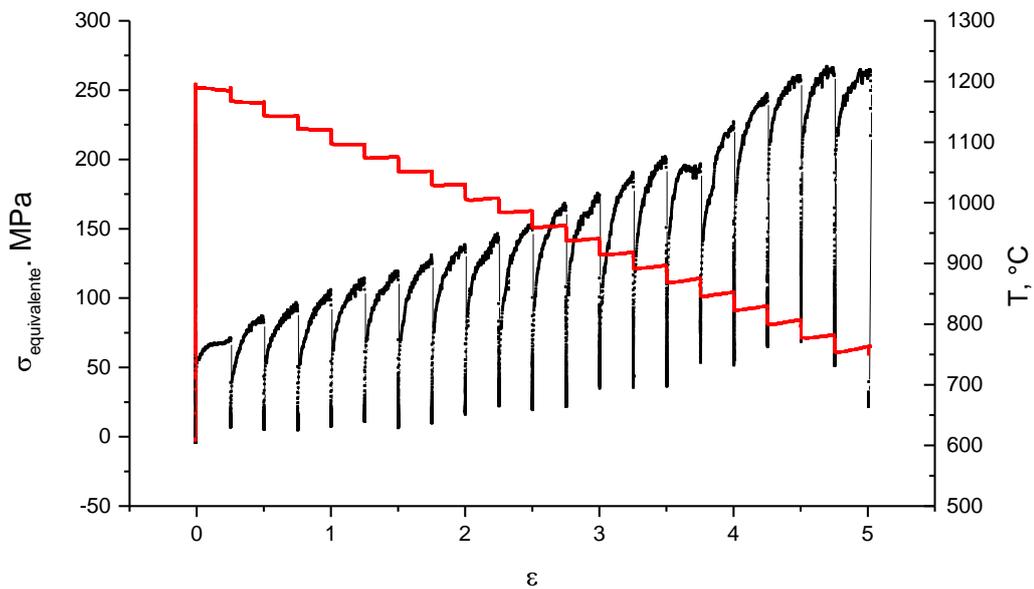
(a)  $T_{en}=1100^{\circ}\text{C}$

FIGURA 5.12 – Resultados do ensaio de torção para a amostra de Alto N, variando-se temperatura de reaquecimento e tempo de encharque constante, 5 minutos.



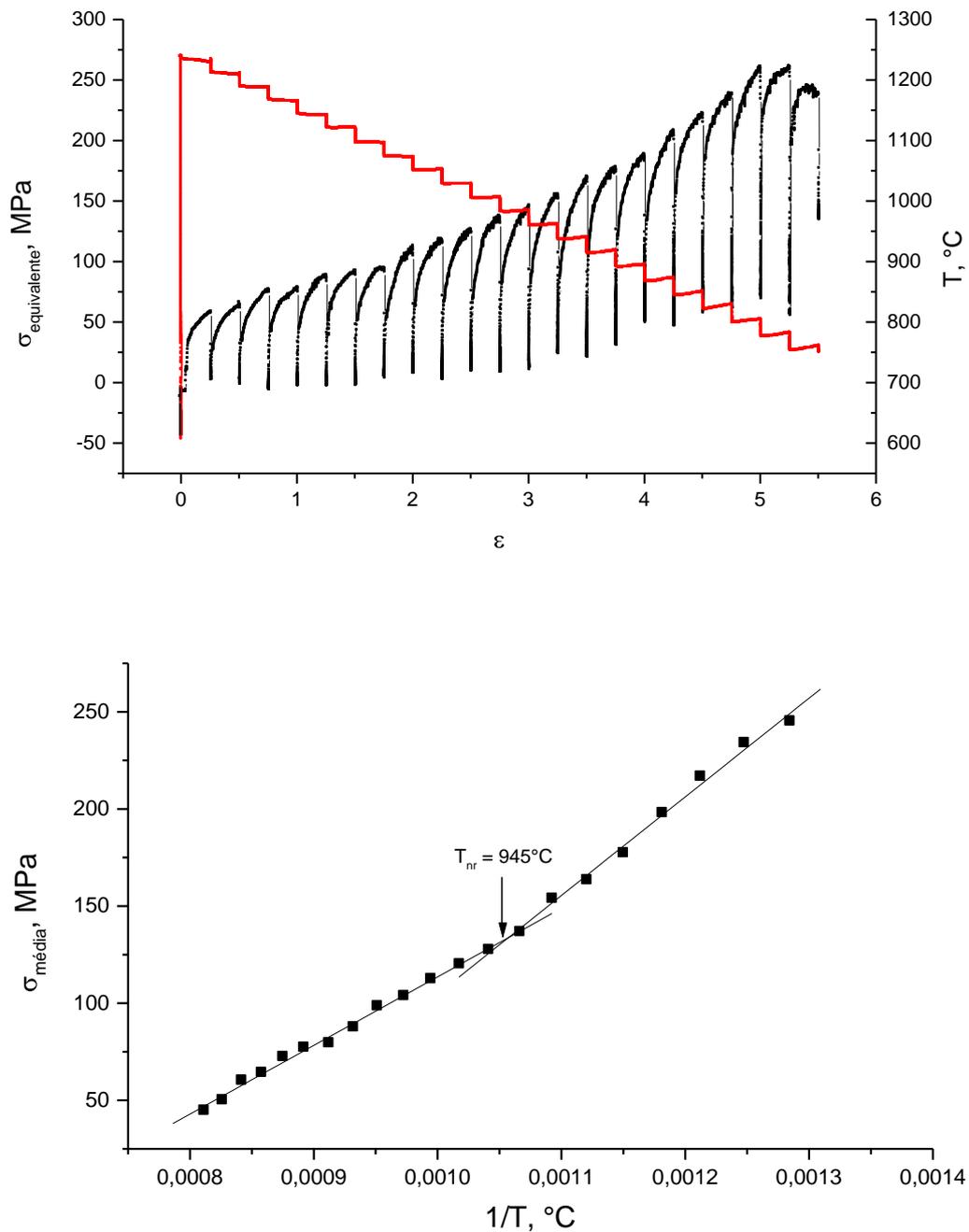
(b)  $T_{\text{en}}=1150^{\circ}\text{C}$

FIGURA 5.12 – Continuação.



(c)  $T_{\text{en}} = 1200^{\circ}\text{C}$

FIGURA 5.12 – Continuação.



(d)  $T_{\text{en}}=1250^\circ\text{C}$

FIGURA 5.12 – Continuação.

Para as condições de ensaio onde o tempo de encharque foi mantido constante, 5 minutos, e a temperatura de reaquecimento variou de 1100 a 1250°C foi observado para todas as amostras um aumento da  $T_{nr}$ , conforme resumido na tabela V.13. Pode-se associar o aumento da  $T_{nr}$  à maior solubilização dos elementos microligantes presentes nos aços em estudo. A quantidade dos elementos microligantes solubilizada

foi intensificada durante a etapa de reaquecimento, aumentou-se a precipitação induzida por deformação durante o ensaio de torção e conseqüentemente os valores de  $T_{nr}$  sofreram incrementos. Além disso, pode-se observar nas figuras 5.10 a 5.12 que para temperaturas de encharque mais baixas a mudança de inclinação nas curvas  $\sigma_{m\acute{e}dia}$  versus  $1/T$  é pouco perceptível, comprometendo a determinação da  $T_{nr}$ . Nesses casos, onde as temperaturas de reaquecimento são mais baixas, ocorre pouca dissolução dos precipitados implicando num menor potencial para precipitação durante a laminação. Dessa maneira, inibe-se os fatores que retardam a recristalização dificultando a percepção da mudança de inclinação das retas para determinação da  $T_{nr}$ .

TABELA V.13 – Valores de  $T_{nr}$  para as diferentes composições químicas estudadas e condições de ensaio de 1100 a 1250°C de temperatura de reaquecimento e tempo de encharque de 5 minutos.

$T_{en}, ^\circ C$	$T_{nr}, ^\circ C$						Todos aços Baí <sup>(23)</sup>
	Baixo N		Médio N		Alto N		
	Boratto <sup>(21)</sup>	Exp <sup>*</sup>	Boratto <sup>(21)</sup>	Exp <sup>*</sup>	Boratto <sup>(21)</sup>	Exp <sup>*</sup>	
1100	895	871	908	882	926	877	1008**
1150	939	896	922	892	986	904	
1200	1027	929	1005	945	1004	914	
1250	1033	962	1012	953	1009	946	

\*Exp: valores obtidos experimentalmente.

\*\*Valores calculados considerando as constantes  $\epsilon = 0,25$  e  $\beta = 1103$ , definidas para aço com composição química: 0,125%C, 0,33% Si, 0,155% V, 0,43% Mn, 0,05% Nb e 0,005%N.

Na tabela V.13 também são mostrados os valores de  $T_{nr}$  calculados de acordo com as equações (3.9) e (3.10). Ressalta-se que para a realização dos cálculos de  $T_{nr}$  por meio da equação de Boratto e colaboradores<sup>(21)</sup> utilizou-se os valores dos elementos em solução sólida para cada condição de encharque conforme já mostrado na tabela V.7. Para os elementos não discriminados nessa tabela, tais como Al, V e Si, utilizou-se os valores presentes na composição química inicial dos aços. Nota-se que em todos os casos os valores calculados pela equação de Boratto e colaboradores<sup>(21)</sup> foram superiores àqueles determinados experimentalmente, apresentando uma variação média de 40 a 70°C, aproximadamente. Uma possibilidade de explicação para tal fenômeno pode residir na utilização de corpos-de-prova em diferentes condições iniciais. No trabalho de Boratto e colaboradores<sup>(21)</sup> os corpos-de-prova foram obtidos a partir de amostras de aços já tratadas termomecanicamente, ou seja, parte da dissolução dos elementos microligantes já havia sido realizada. No caso

desse estudo, os corpos-de-prova foram retirados de amostras ainda na estrutura bruta de fusão, ou seja, não havia sido realizada antes dos ensaios qualquer dissolução dos elementos microligantes.

A equação de Bai e colaboradores<sup>(23)</sup> foi utilizada com os parâmetros definidos para o aço A, cuja composição química está mostrada na tabela III.14. Apesar desse aço não conter Ti em sua composição, optou-se por essa composição uma vez que os teores dos elementos C, Nb e N estão mais próximos dos teores das composições químicas estudadas. Apesar das considerações realizadas, para a equação definida por esses autores, o valor de  $T_{nr}$  calculado também foi superior àquele encontrado experimentalmente. Além disso, como a composição química dos aços estudados são praticamente constantes mudando mais significativamente apenas no teor de N, a equação utilizada para previsão da  $T_{nr}$  definida por esses autores será a mesma, sendo portanto o valor calculado igual para todos os aços em estudo.

Os valores de  $T_{nr}$  calculados segundo Boratto e colaboradores<sup>(21)</sup> variam de acordo com a composição química do aço em estudo. Em contrapartida, a equação Bai e colaboradores<sup>(23)</sup> atribui o valor de  $T_{nr}$  à quantidade de elemento em solução sólida e a composição química do material, considerando como variáveis a deformação no passe ( $\epsilon$ ) e a constante  $\beta$  (relacionada à composição química do material). Por meio da análise dos dados experimentais nota-se que a condição de encharque na qual o material é submetido também influencia nos valores de  $T_{nr}$  e para ambos autores apresentaram diferenças significativas entre os valores calculados e os valores experimentais.

Os gráficos contidos nas figuras 5.13 mostram a evolução da  $T_{nr}$  para as diferentes condições de encharque utilizadas e para os valores calculados segundo os autores Boratto e colaboradores<sup>(21)</sup> e Bai e colaboradores<sup>(23)</sup>. Além disso, também estão representados os valores de  $T_{nr}$  calculados a partir da equação de Boratto e colaboradores<sup>(21)</sup> e da composição química inicial dos aços, ou seja, considerando-se que todo o teor inicial dos elementos esteja em solução sólida. Pode-se perceber que o comportamento geral das curvas é o mesmo para todos os aços:

- crescimento da  $T_{nr}$  com o aumento da temperatura de encharque para as curvas definidas com os dados experimentais e para as curvas definidas pela equação de Boratto e colaboradores<sup>(21)</sup>;
- aproximação dos valores de  $T_{nr}$  para as condições de encharque 1200°C e 1250°C quando obtidas pelas equações (3.9) e (3.10);

- consideráveis diferenças entre os valores de  $T_{nr}$  obtidos experimentalmente e aqueles calculados.

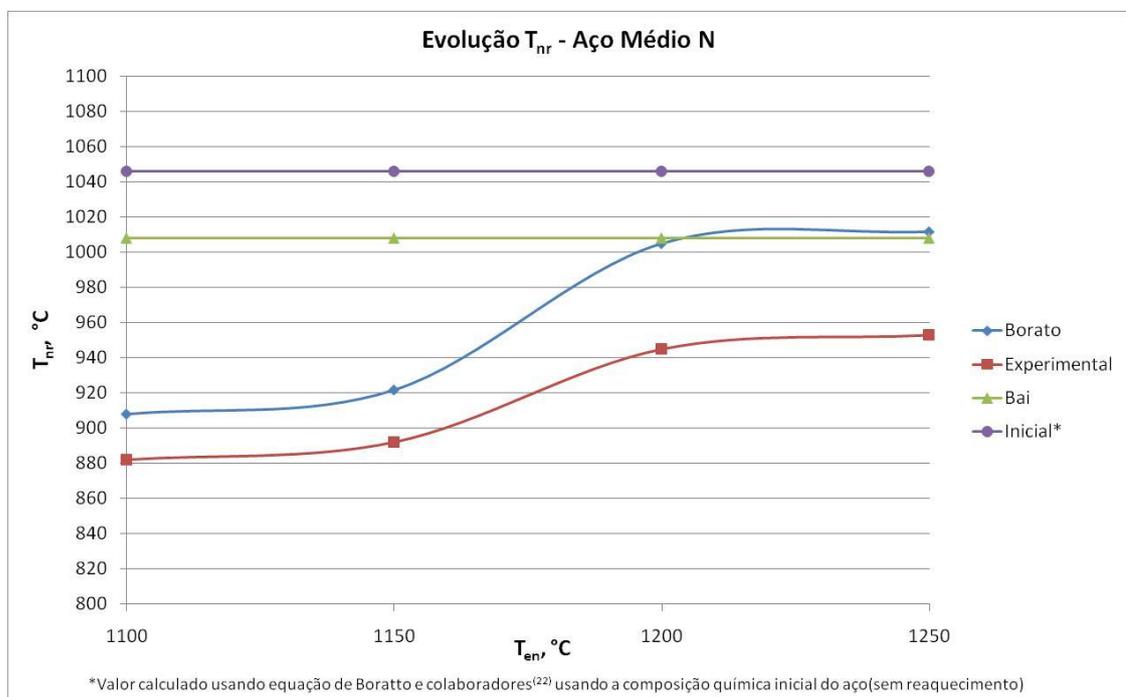
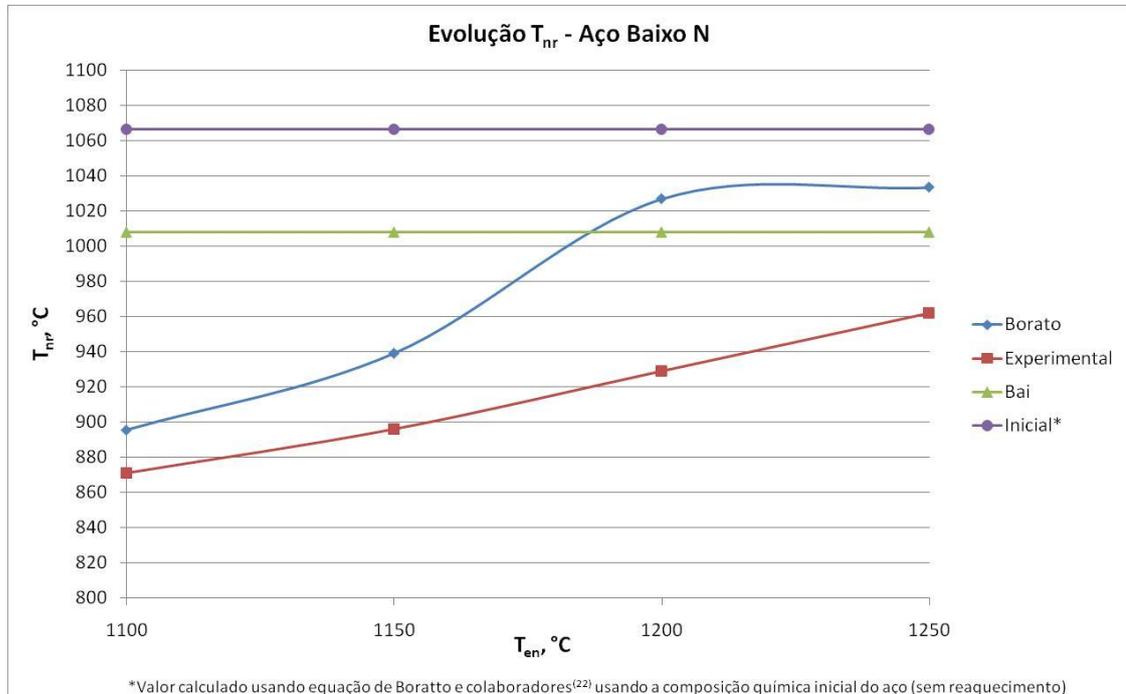


FIGURA 5.13 – Gráficos da evolução de  $T_{nr}$  para as condições de encharque utilizadas nos ensaios de torção.

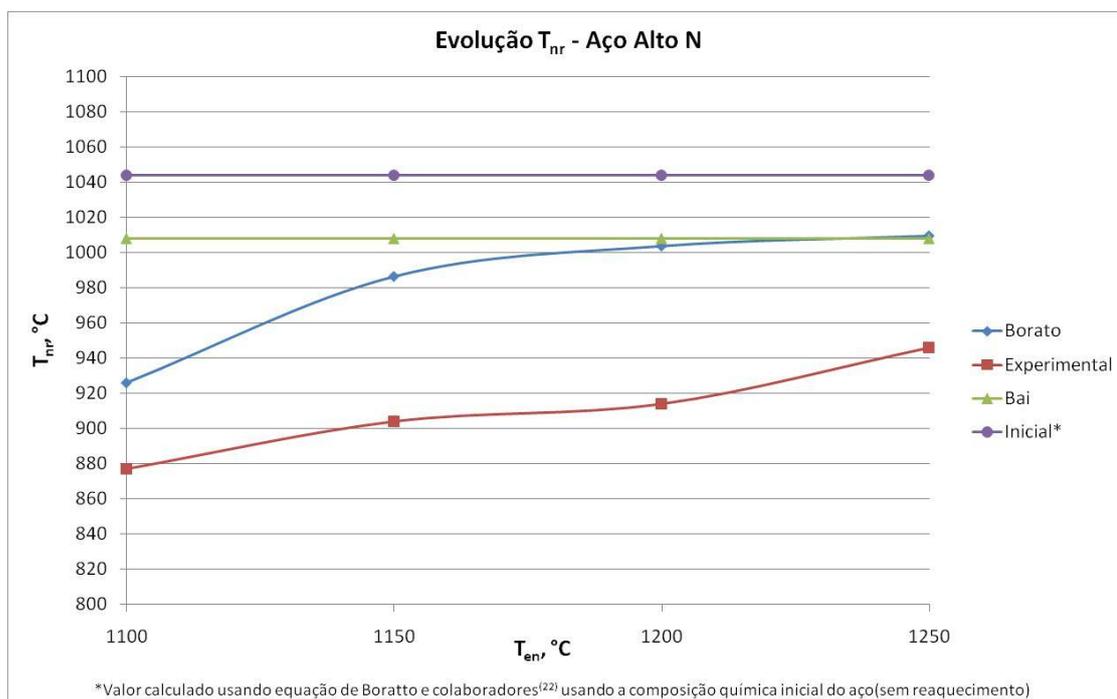
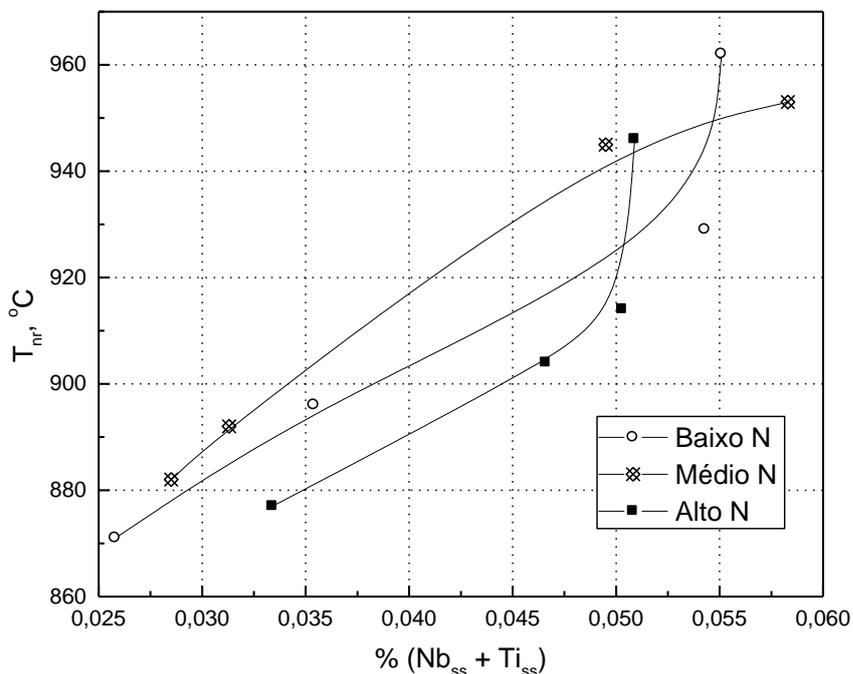


FIGURA 5.13 – Continuação.

A fim de se verificar o efeito dos teores de Nb e Ti presentes em solução sólida na  $T_{nr}$ , foi confeccionado o gráfico apresentado na figura 5.14. Os valores representados no eixo das abcissas refere-se a soma dos teores de Nb e Ti presentes em solução sólida, baseados nos cálculos estequiométricos (tabela V.7). Os valores de  $T_{nr}$  representados no eixo das ordenadas são os mesmos da tabela V.13. Observa-se no gráfico que o aumento dos teores de Nb e Ti presentes em solução sólida aumentam os valores de  $T_{nr}$ .

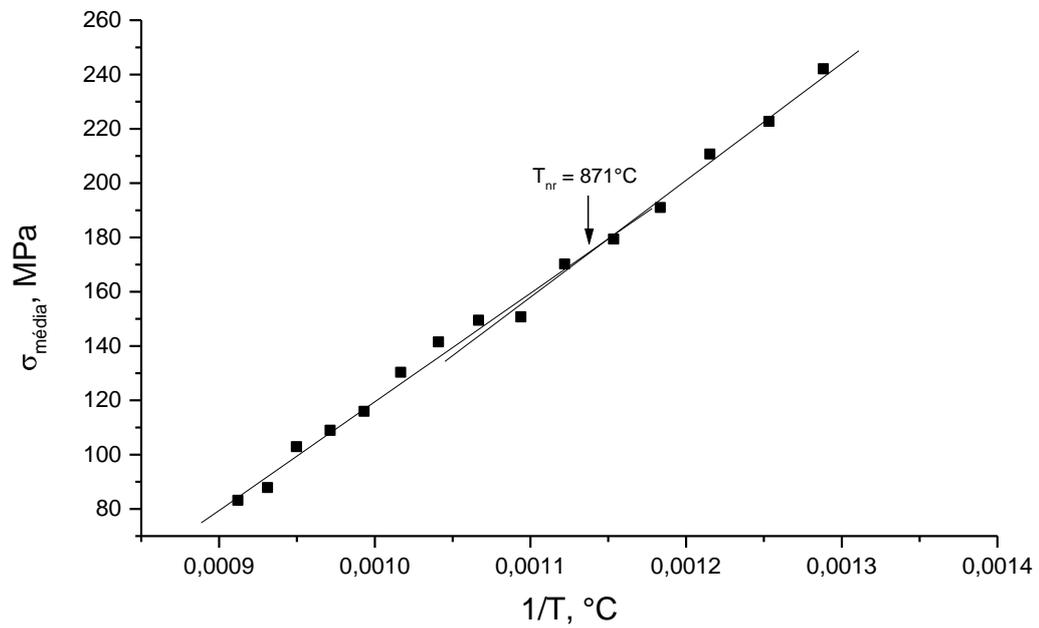


\*SS: solução sólida.

FIGURA 5.14 – Representação gráfica da evolução de  $T_{nr}$  com o aumento dos teores de Nb e Ti presentes em solução sólida.

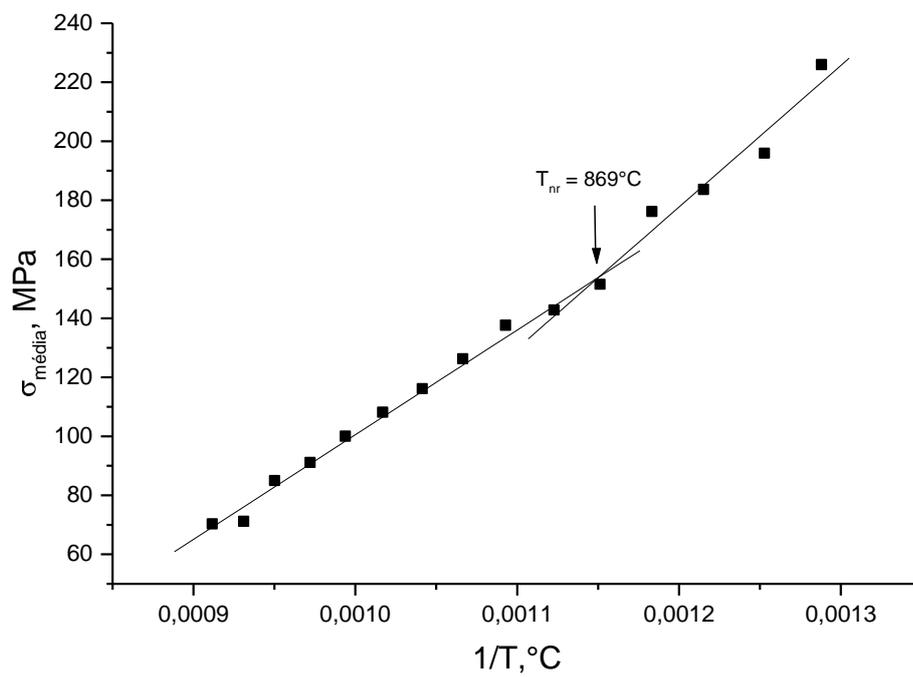
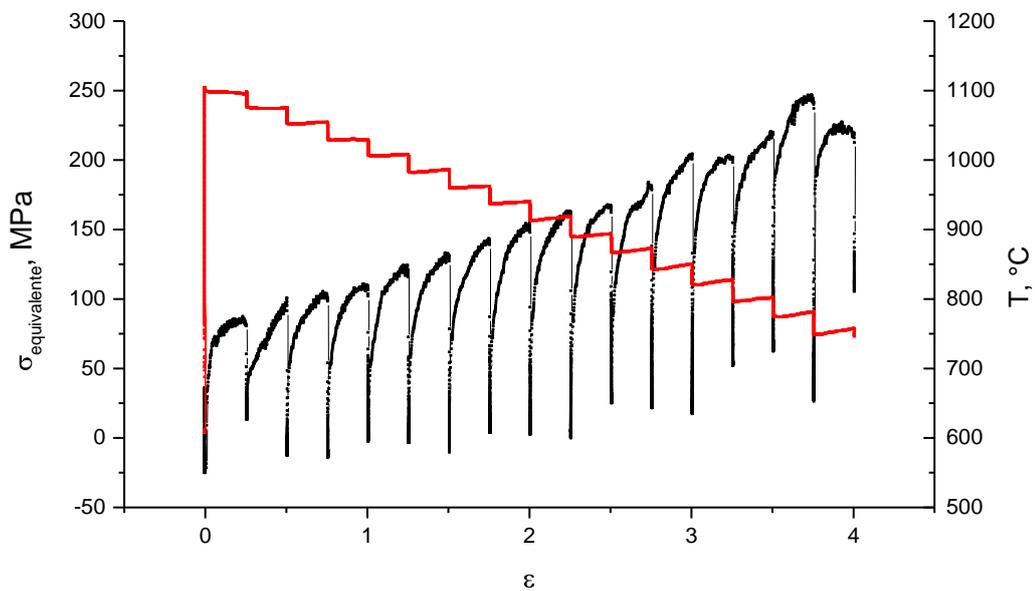
### b) Efeito do tempo de encharque na $T_{nr}$

A fim de se testar o efeito do tempo na dissolução dos precipitados e, conseqüentemente na  $T_{nr}$ , os aços em estudo foram testados segundo as condições definidas na figura 5.9, porém apenas nas temperaturas de 1100 e 1200°C e variando-se os tempos de encharque em 5, 10 e 15 minutos para ambas temperaturas. Os resultados dos ensaios realizados para as temperaturas de 1100 e 1200°C para as amostras de Baixo, Médio e Alto N, são mostrados nas figuras 5.15 a 5.20.

(a)  $t_{\text{en}}=5 \text{ min}^*$ 

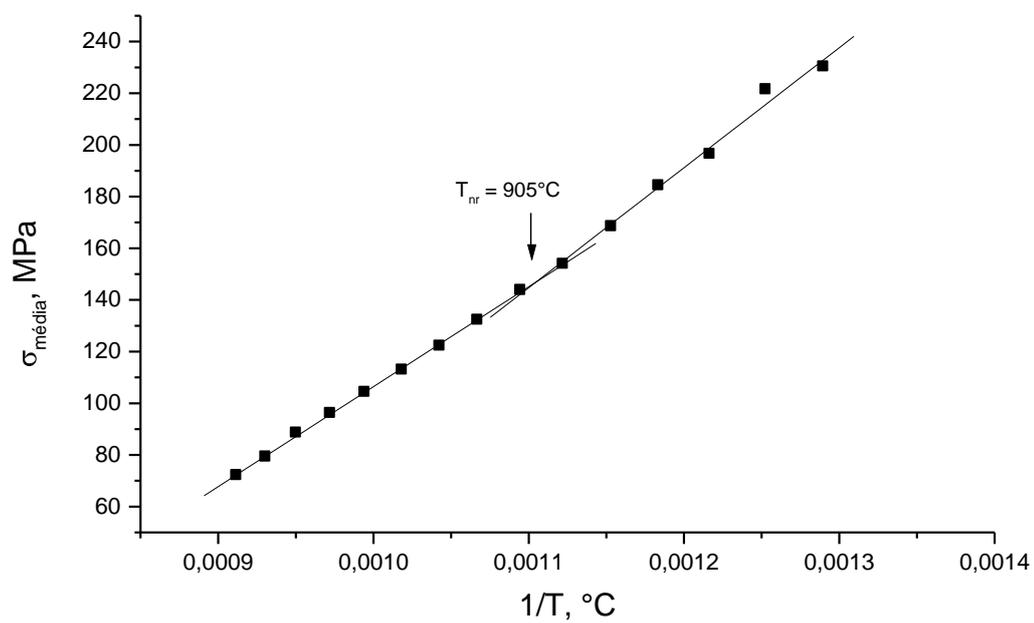
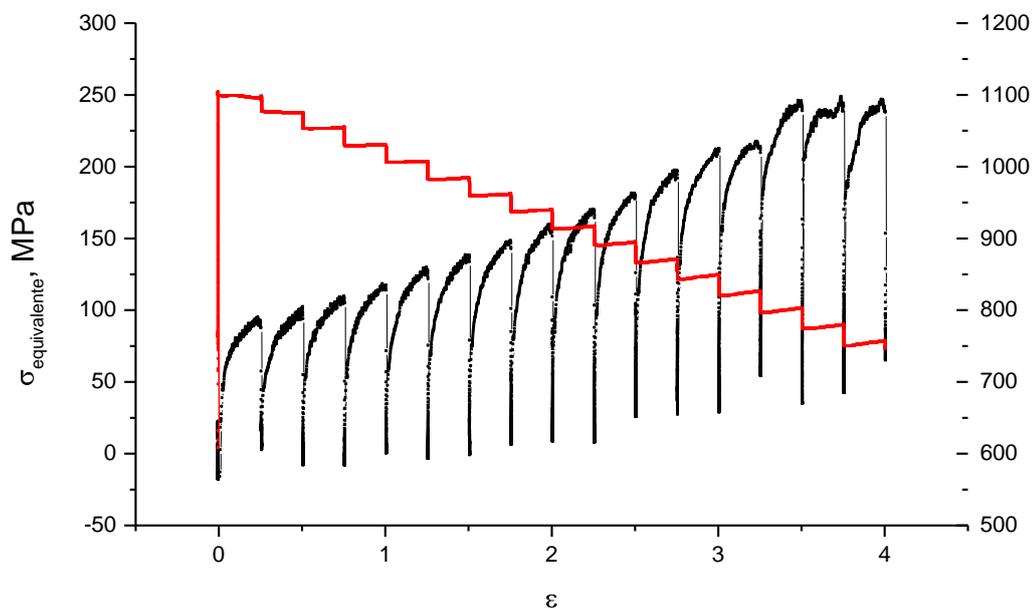
\*Gráfico da deformação na figura 5.10 (a).

FIGURA 5.15 – Resultados do ensaio de torção para a amostra de Baixo N, variando-se o tempo de encharque e temperatura de reahecimento constante, 1100°C.



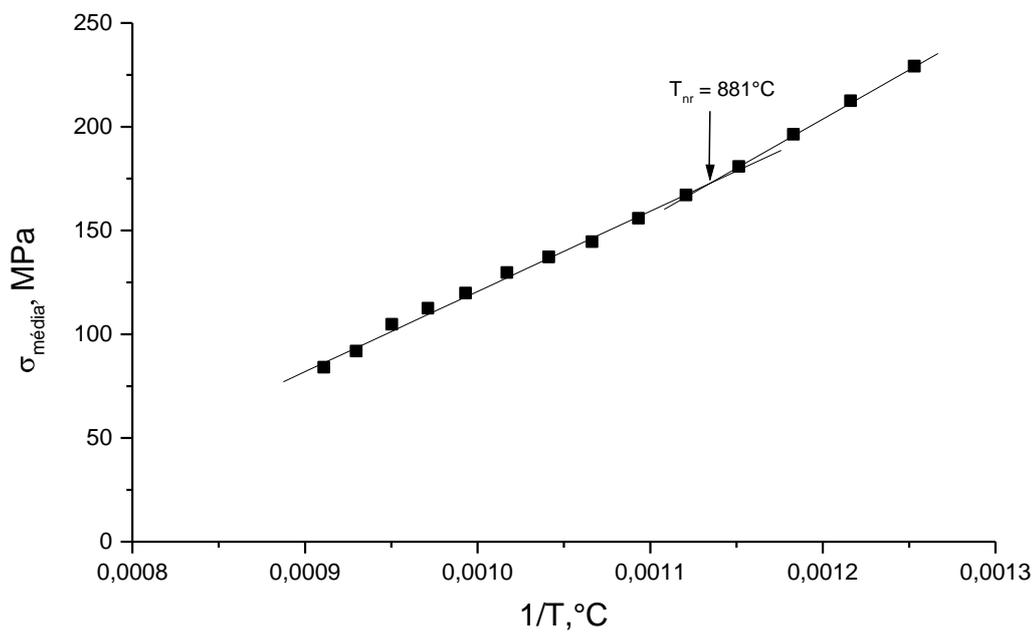
(b)  $t_{\text{en}}=10$  min

FIGURA 5.15 – Continuação.



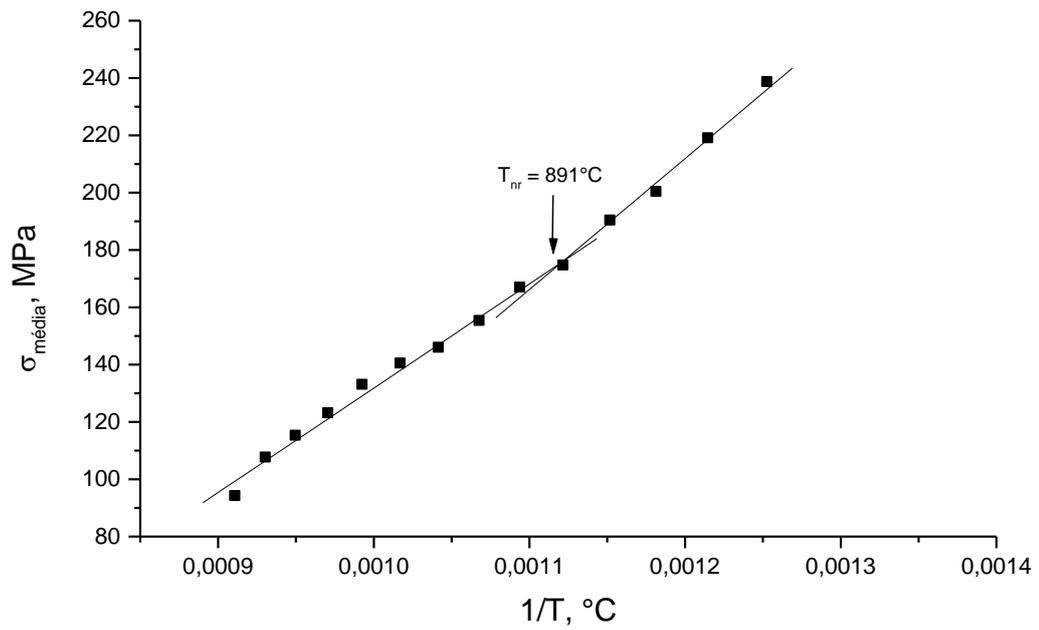
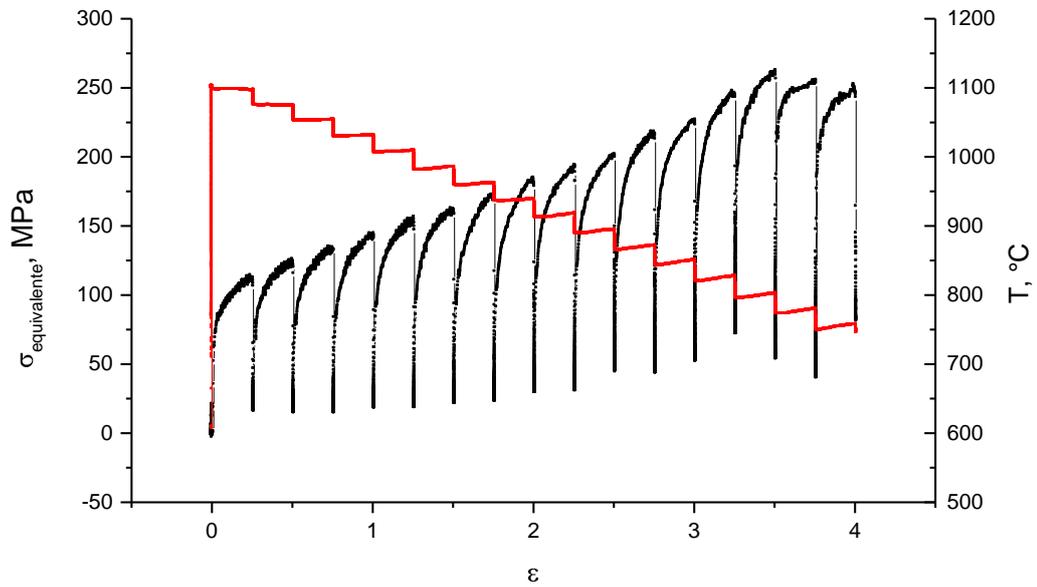
(c)  $t_{\text{en}}=15$  min

FIGURA 5.15 – Continuação.

(a)  $t_{en}=5 \text{ min}^*$ 

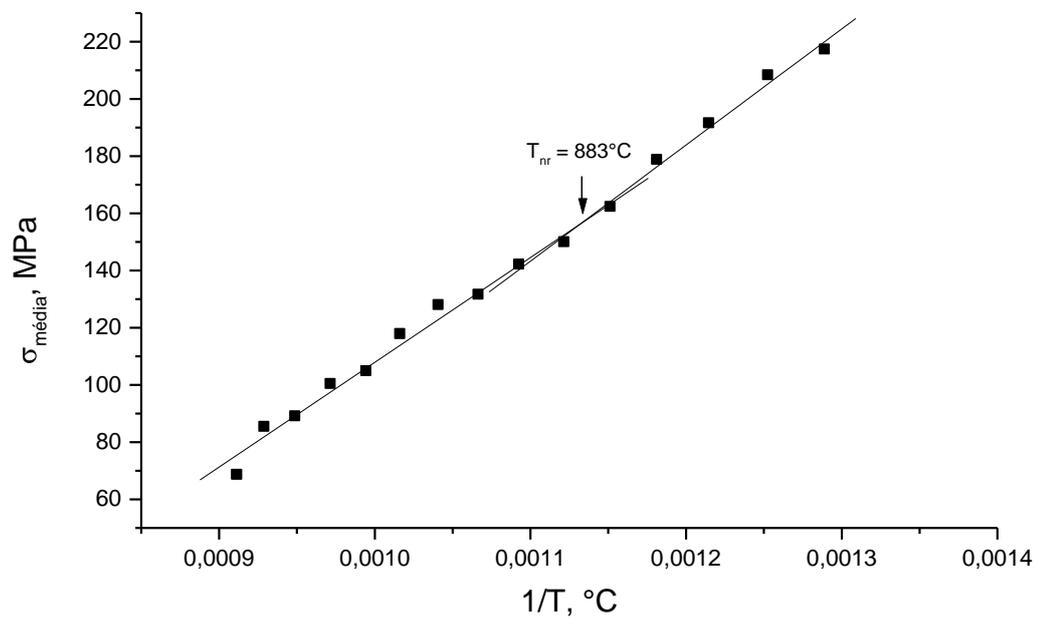
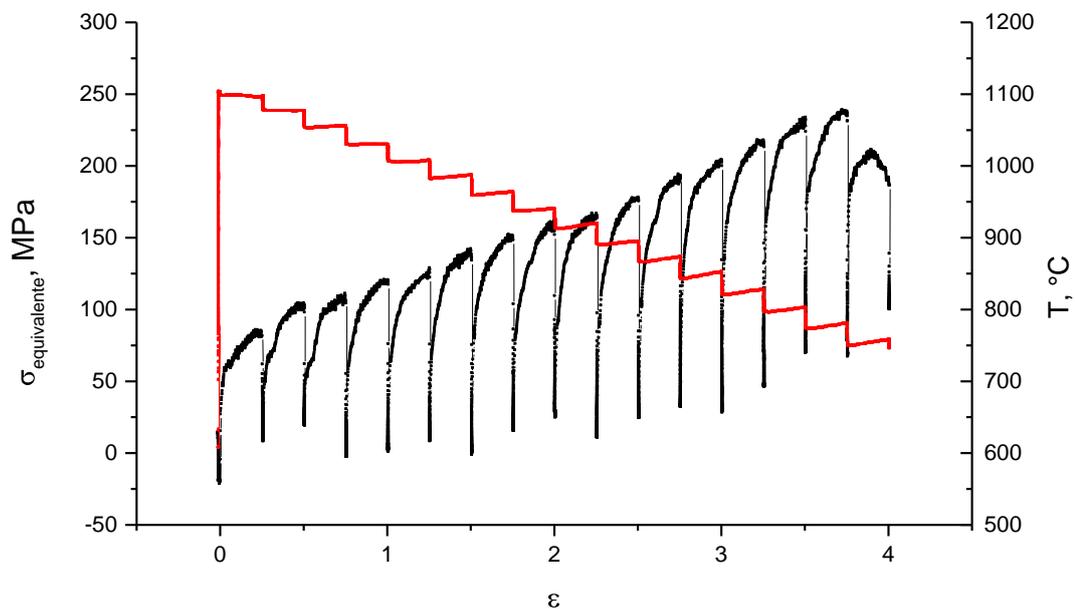
\*Gráfico da deformação na figura 5.11 (a).

FIGURA 5.16 – Resultados do ensaio de torção para a amostra de Médio N, variando-se o tempo de encharque e temperatura de reaquecimento constante,  $1100^{\circ}\text{C}$ .



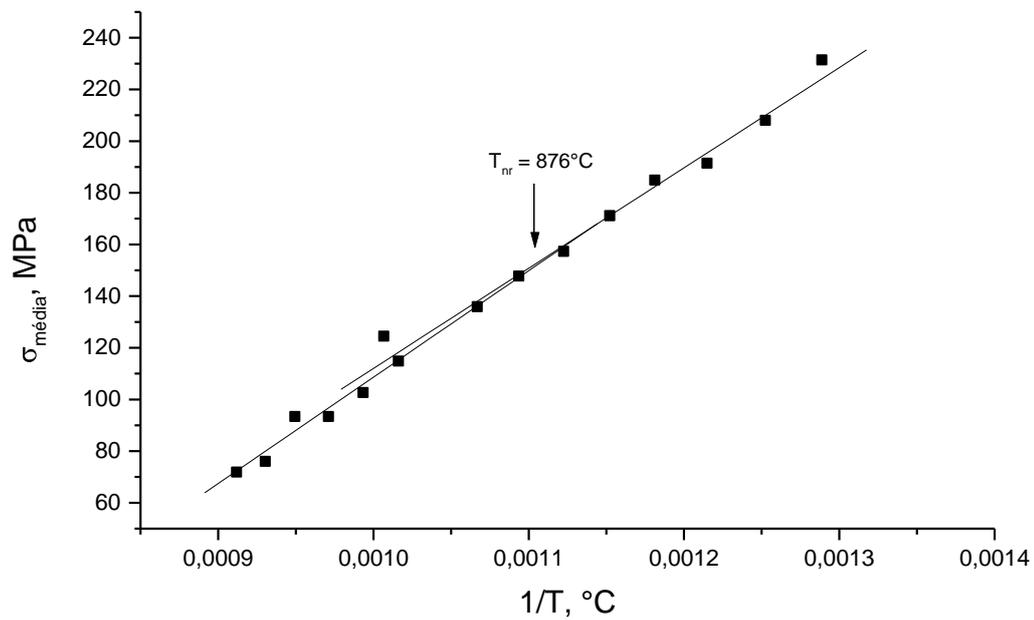
(b)  $t_{\text{en}}=10$  min

FIGURA 5.16 – Continuação.



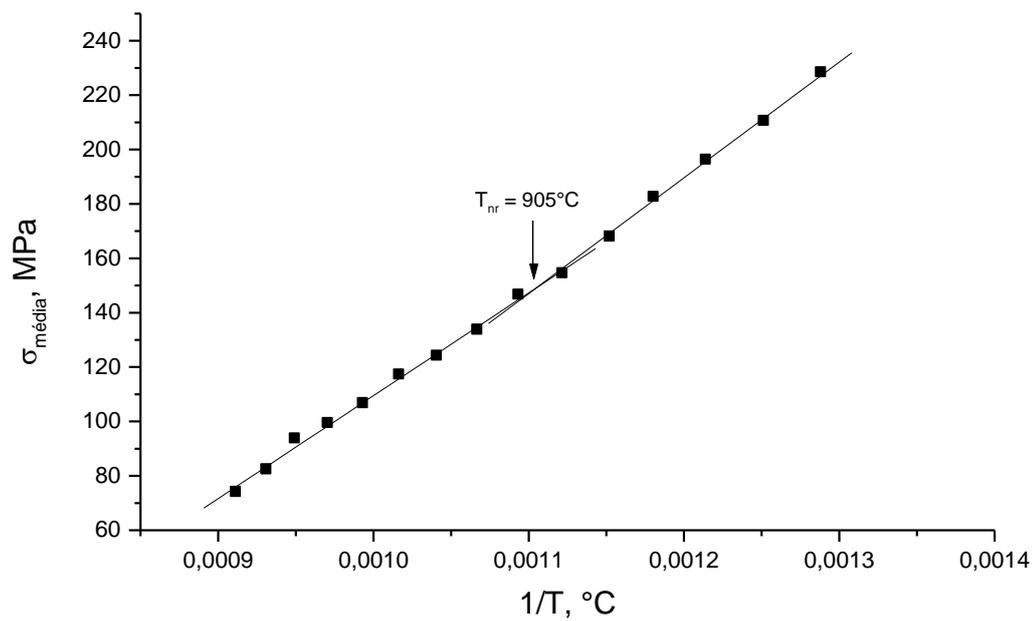
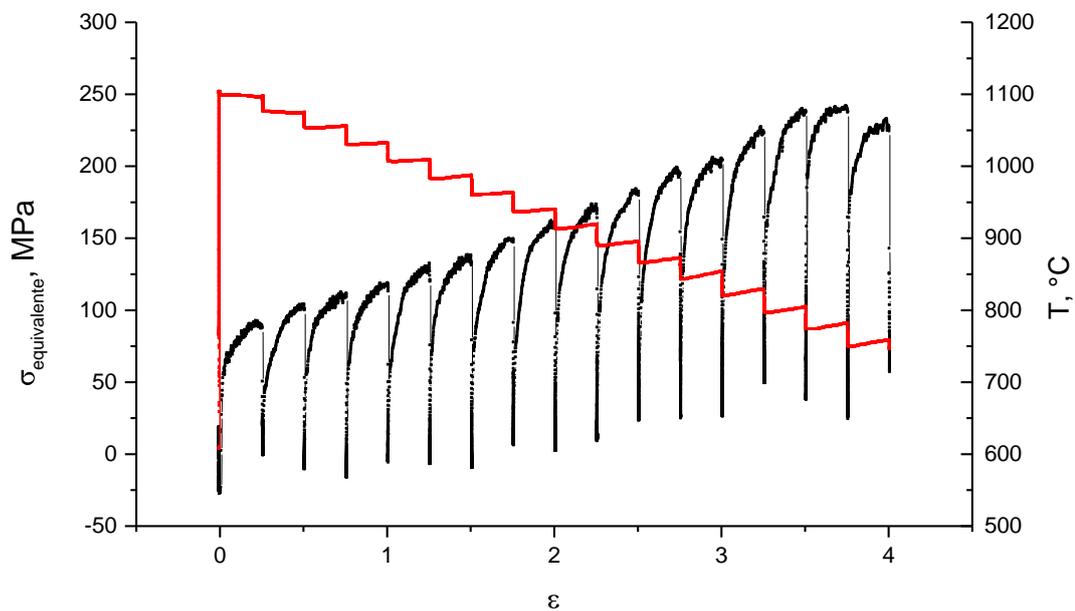
(c)  $t_{\text{en}}=15$  min

FIGURA 5.16 – Continuação.

(a)  $t_{en}=5 \text{ min}^*$ 

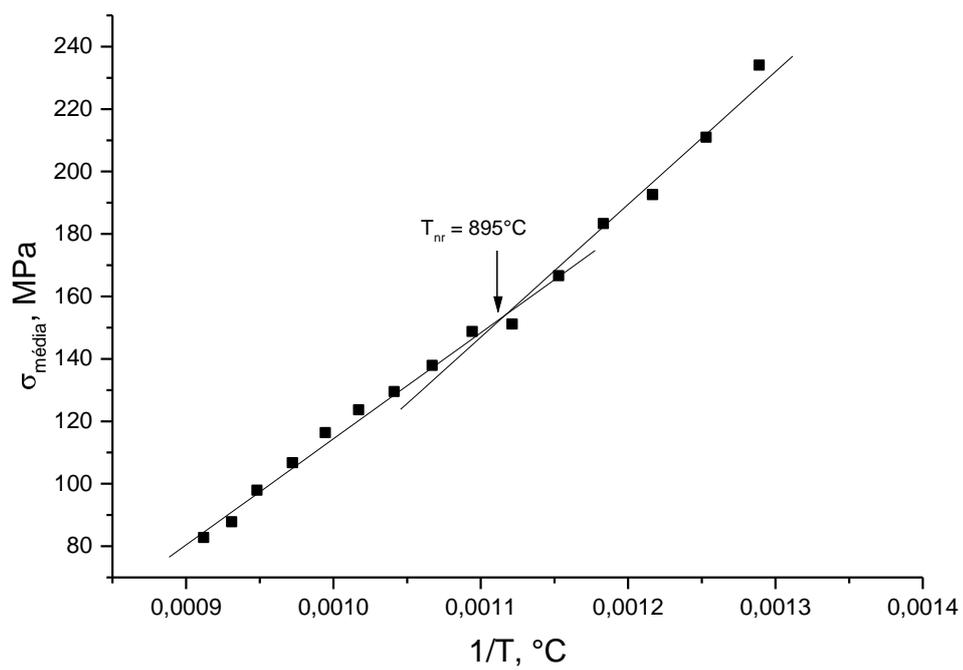
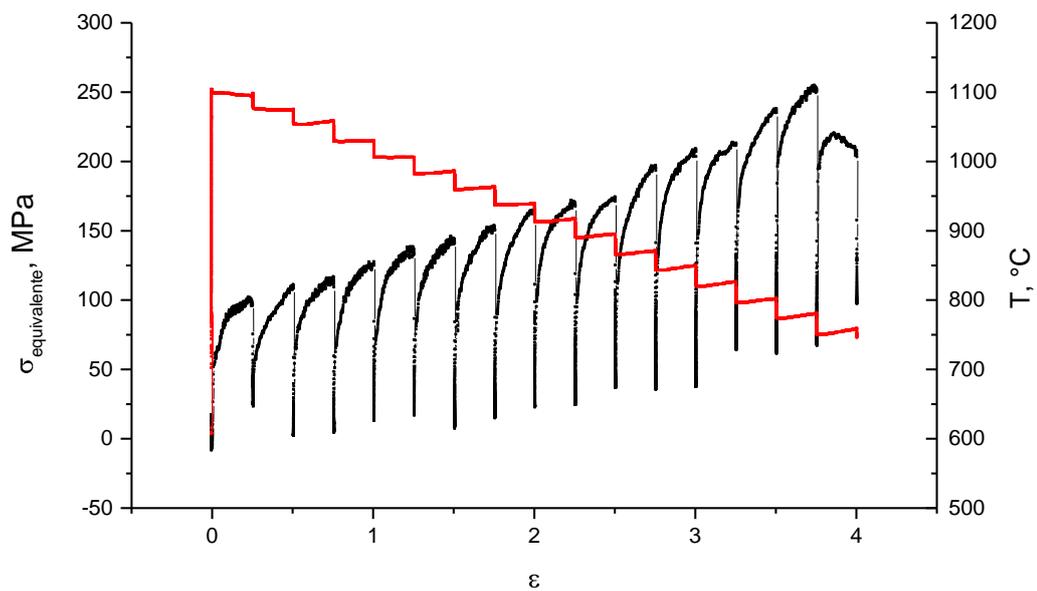
\*Gráfico da deformação na figura 5.12 (a).

FIGURA 5.17 – Resultados do ensaio de torção para a amostra de Alto N, variando-se o tempo de encharque e temperatura de reaquecimento constante,  $1100^{\circ}\text{C}$ .



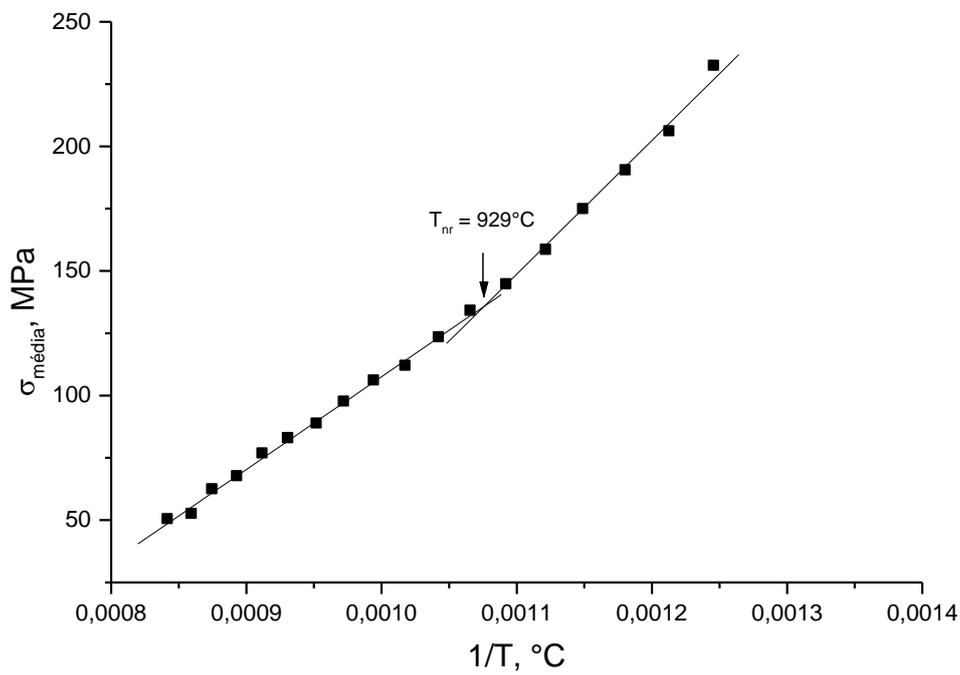
(b)  $t_{\text{en}}=10$  min

FIGURA 5.17 – Continuação.



(c)  $t_{\text{en}}=15$  min

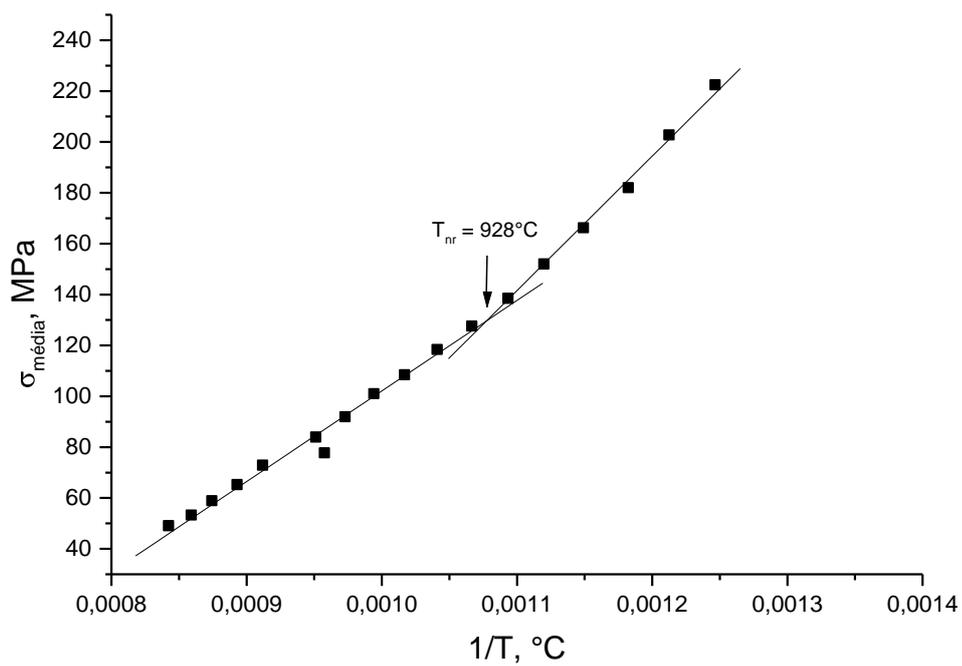
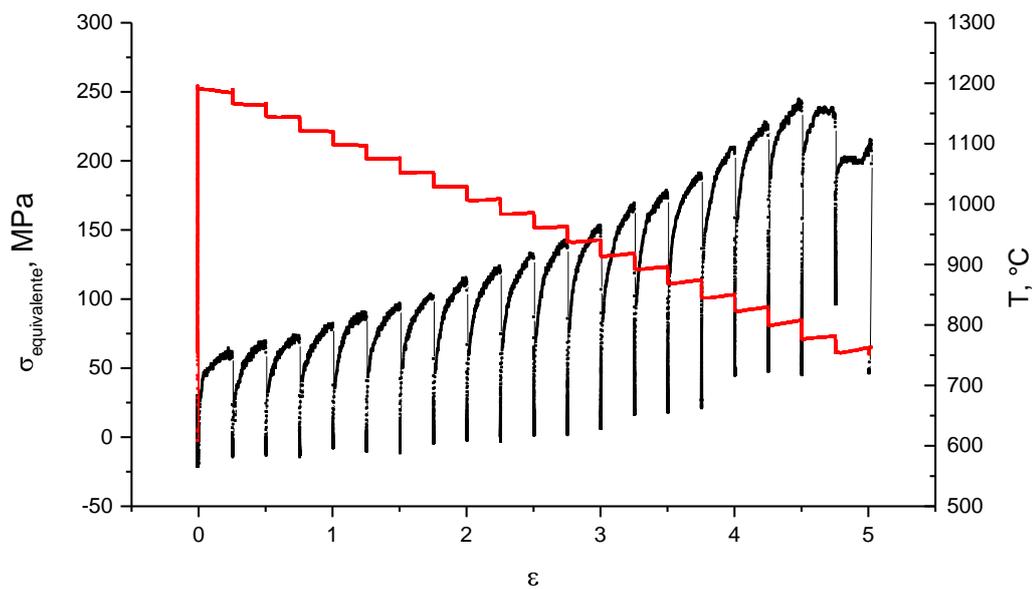
FIGURA 5.17 – Continuação.



(a)  $t_{en}=5 \text{ min}^*$

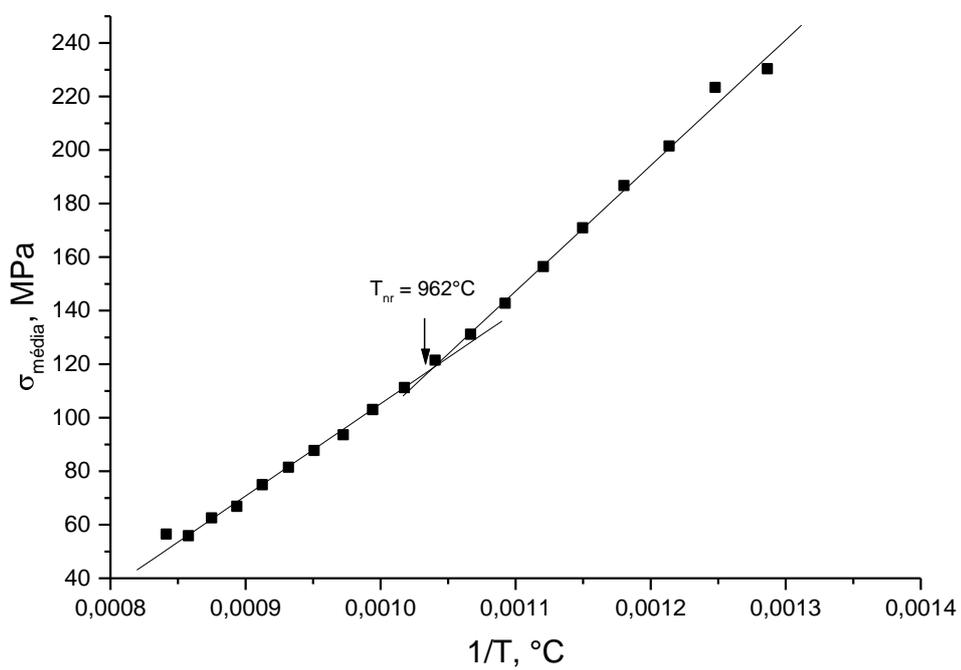
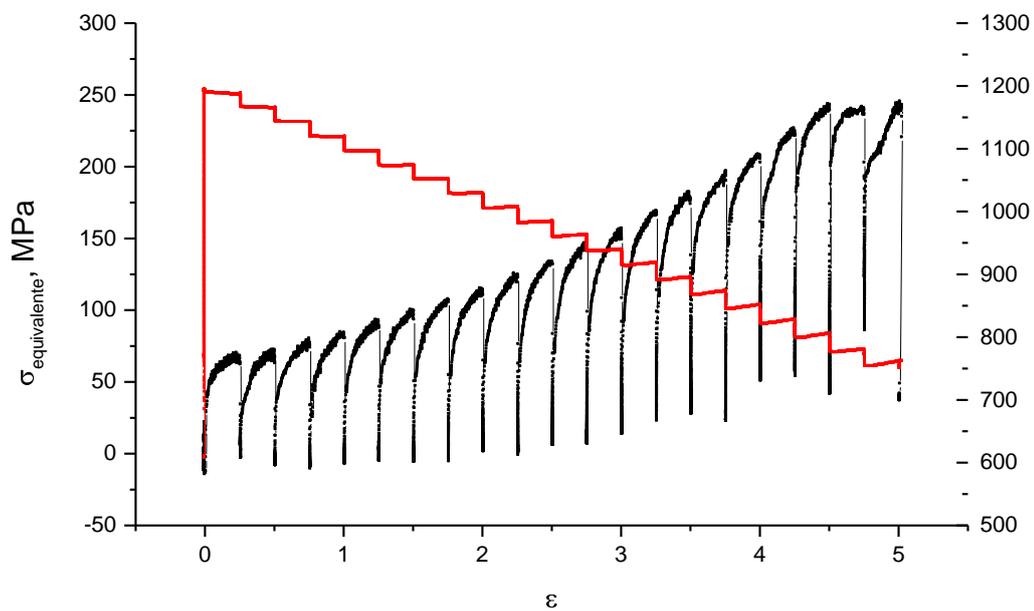
\*Gráfico da deformação na figura 5.10 (c).

FIGURA 5.18 – Resultados do ensaio de torção para a amostra de Baixo N, variando-se o tempo de encharque e temperatura de reaquecimento constante, 1200°C.



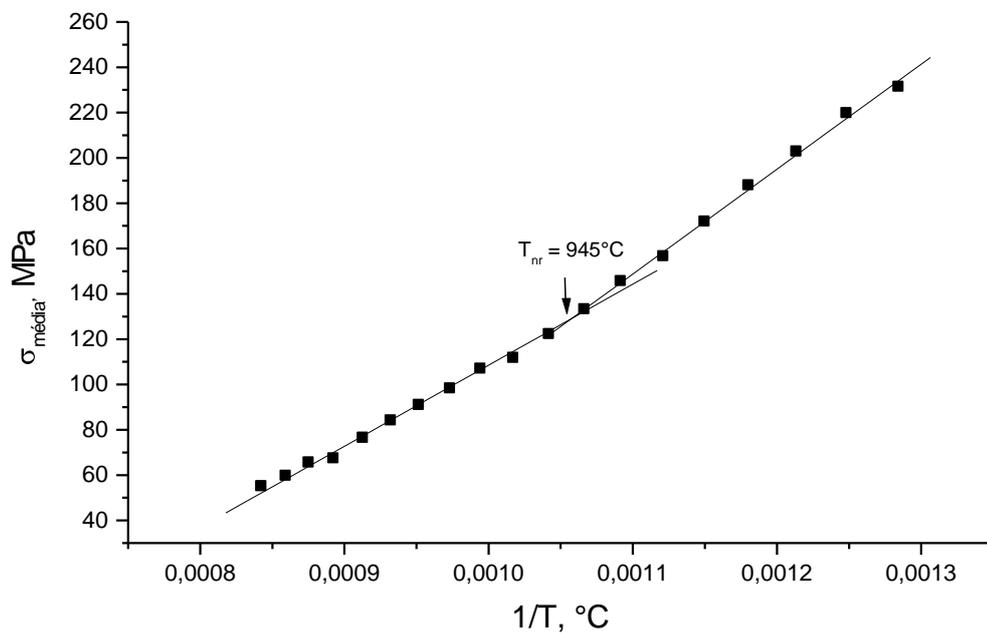
(b)  $t_{\text{en}}=10$  min

FIGURA 5.18 – Continuação.



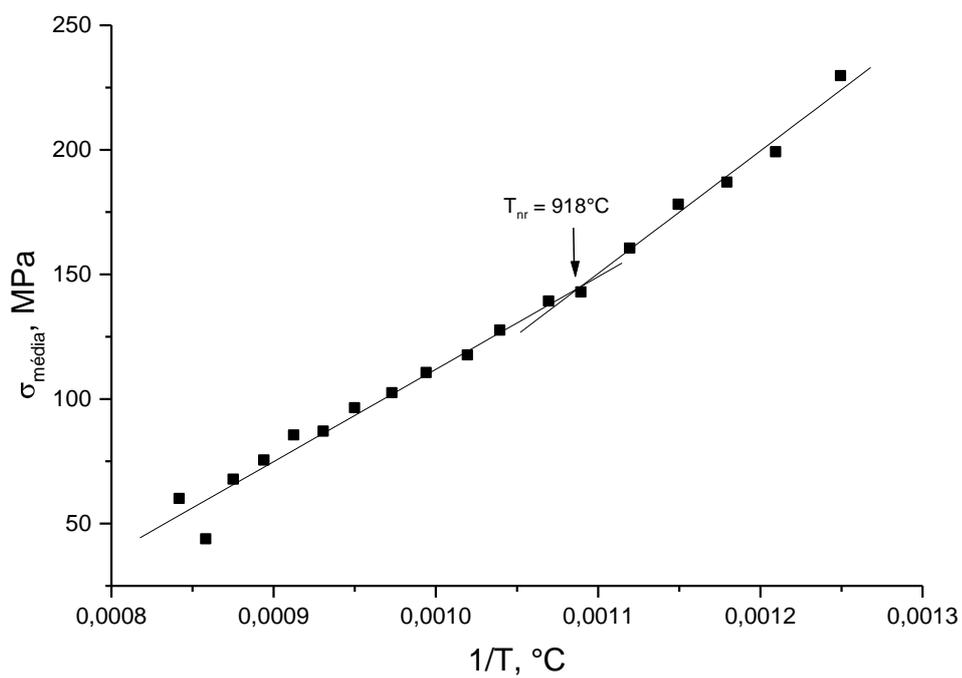
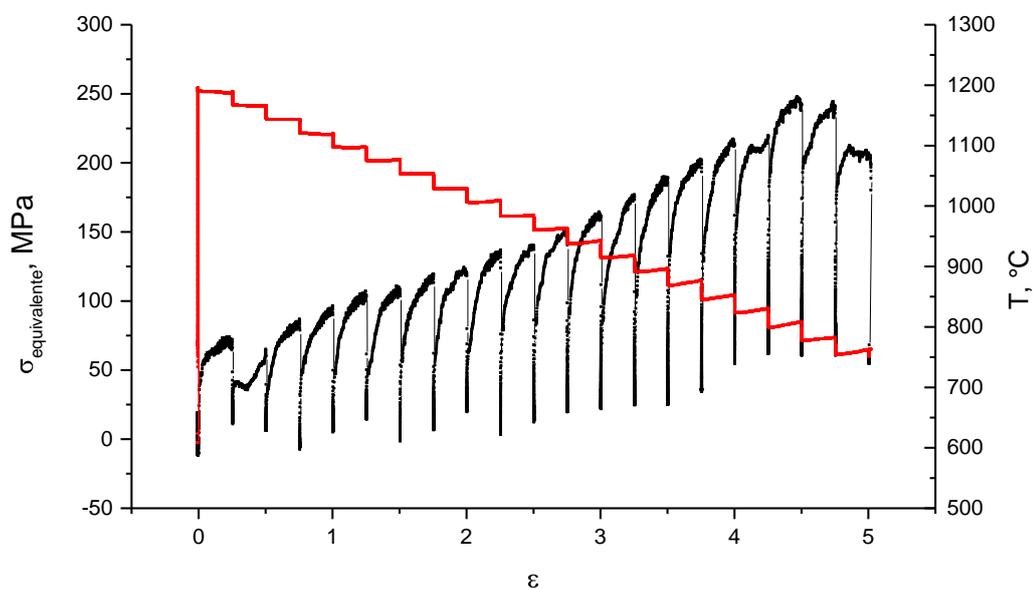
(c)  $t_{\text{en}} = 15 \text{ min}$

FIGURA 5.18 – Continuação.

(a)  $t_{\text{en}}=5 \text{ min}^*$ 

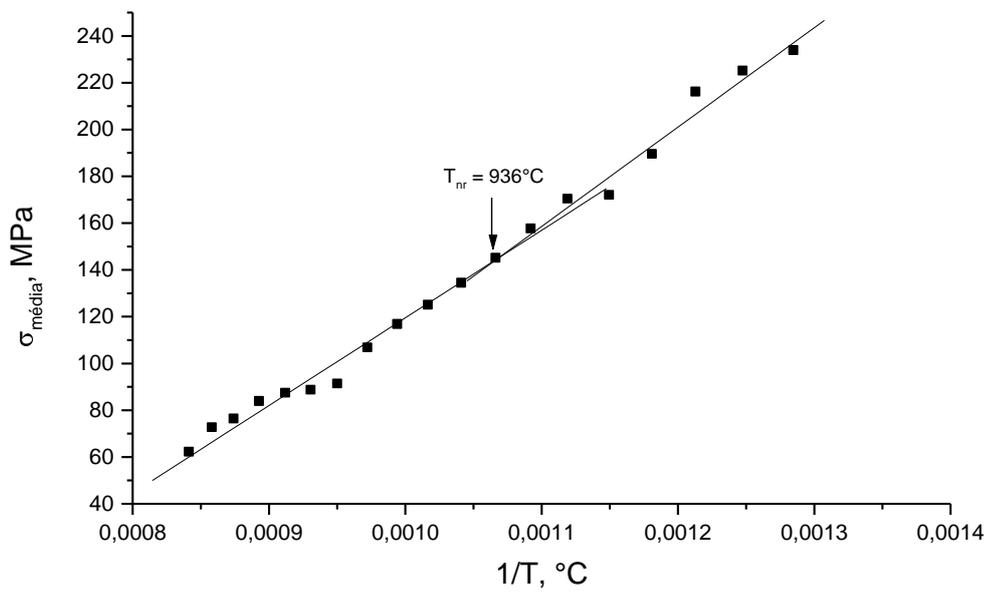
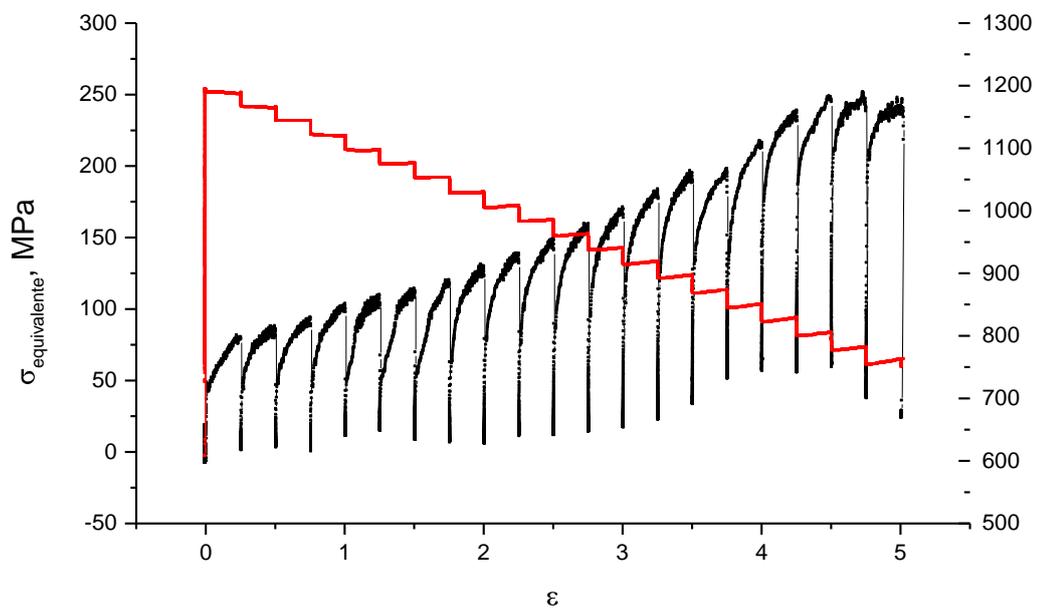
\*Gráfico da deformação na figura 5.11 (c).

FIGURA 5.19 – Resultados do ensaio de torção para a amostra de Médio N, variando-se o tempo de encharque e temperatura de reaquecimento constante, 1200°C.



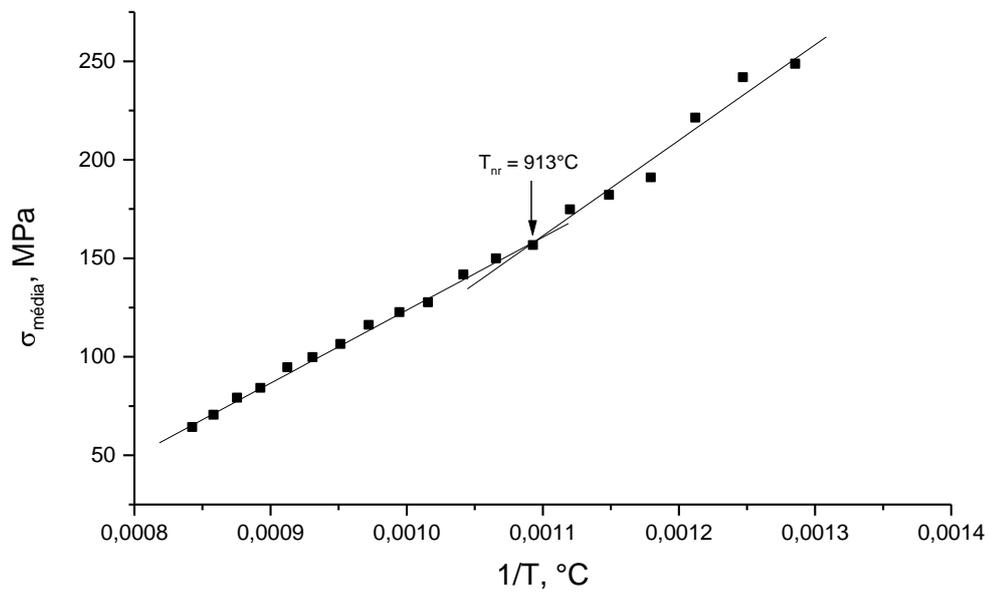
(b)  $t_{\text{en}}=10$  min

FIGURA 5.19 – Continuação.



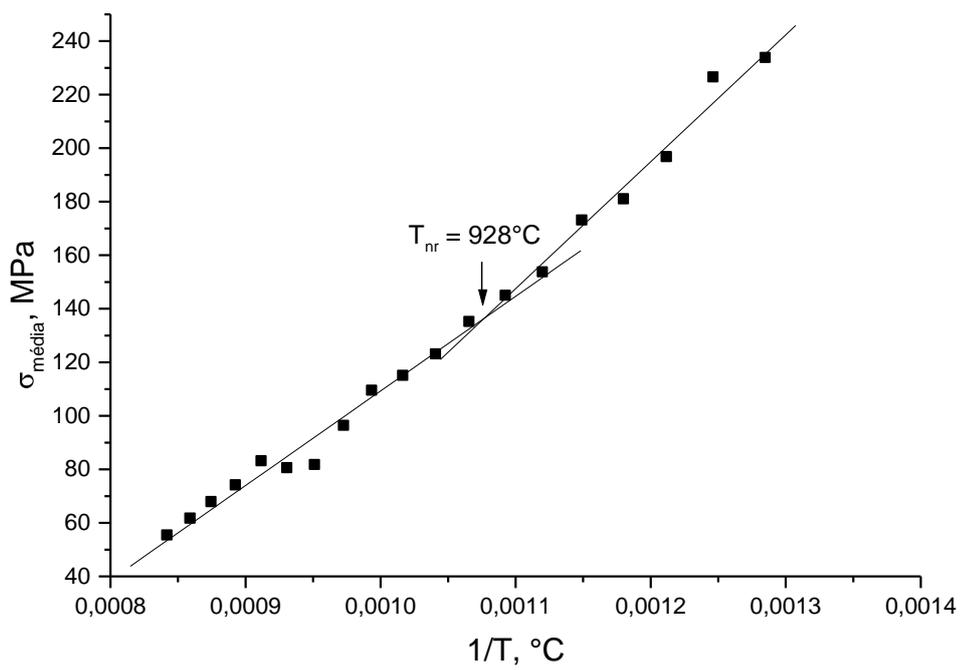
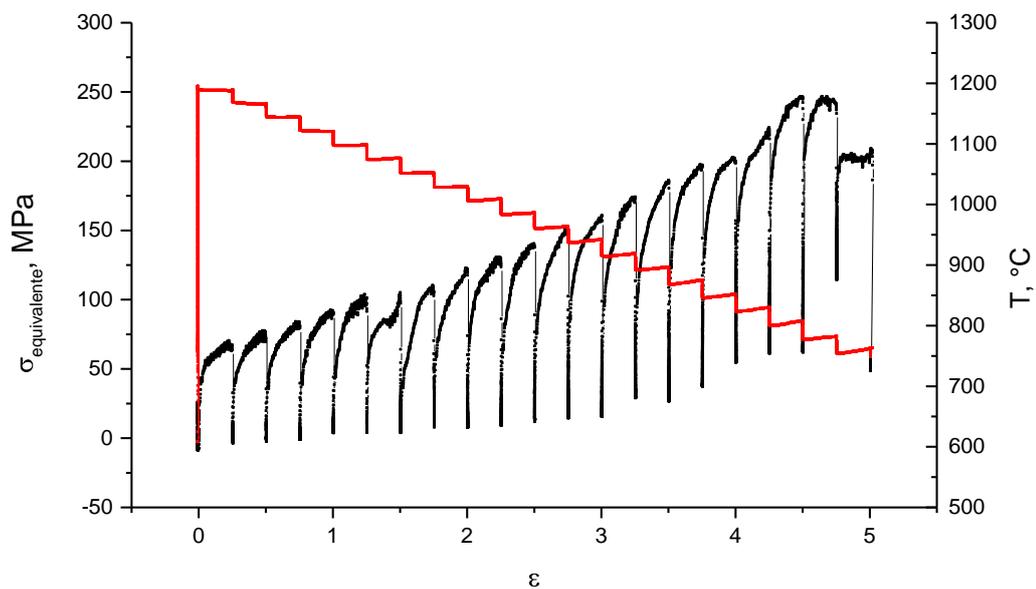
(c)  $t_{\text{en}}=15 \text{ min}$

FIGURA 5.19 – Continuação.

(a)  $t_{en}=5 \text{ min}^*$ 

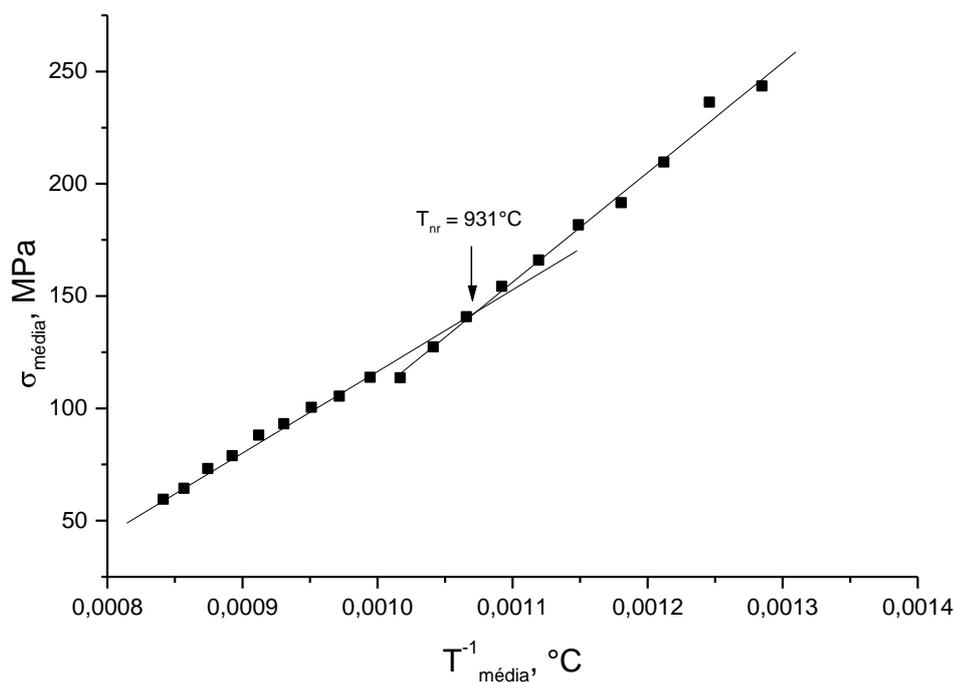
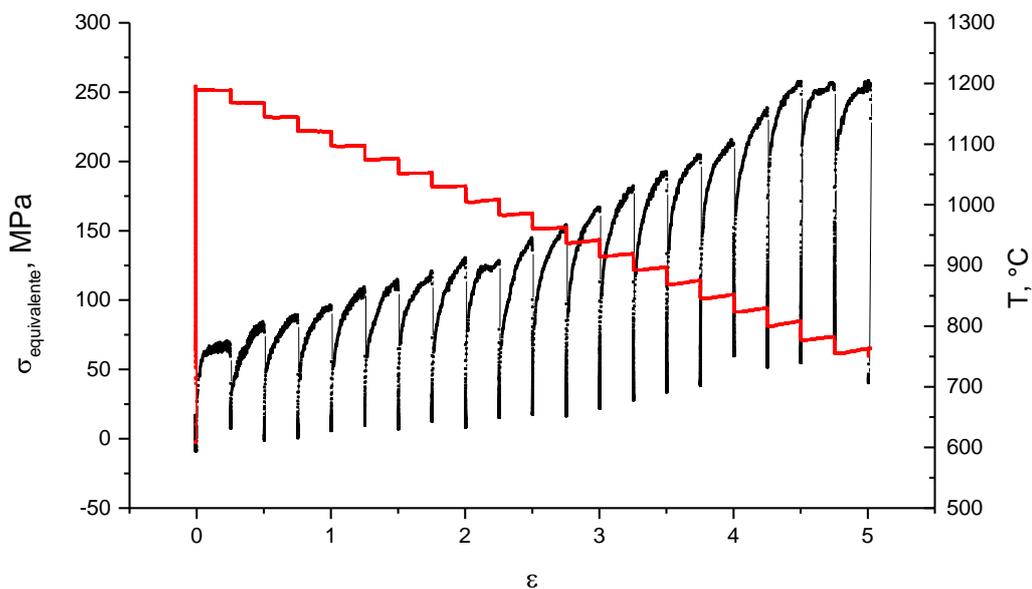
\*Gráfico da deformação na figura 5.12 (c).

FIGURA 5.20 – Resultados do ensaio de torção para a amostra de Alto N, variando-se o tempo de encharque e temperatura de reaquecimento constante,  $1200^{\circ}\text{C}$ .



(b)  $t_{\text{en}}=10$  min

FIGURA 5.20 – Continuação.



(c)  $t_{\text{en}}=15$  min

FIGURA 5.20 – Continuação.

Na tabela V.14 são mostrados os valores de  $T_{nr}$  calculados de acordo com as equações (3.9) e (3.10) e os valores experimentalmente obtidos. Da mesma maneira que anteriormente, para a realização dos cálculos de  $T_{nr}$  por meio da equação de Boratto e colaboradores<sup>(21)</sup> utilizou-se os valores dos elementos em solução sólida

para cada condição de encharque conforme já mostrado na tabela V.7. Já no caso dos elementos não discriminados nessa tabela, tais como Al, V e Si, utilizou-se os valores presentes na composição química inicial dos aços. Nota-se que em alguns casos os valores calculados pela equação de Boratto e colaboradores<sup>(21)</sup> se aproximam daqueles determinados experimentalmente. Deve-se ressaltar que a equação de Boratto e colaboradores<sup>(21)</sup> não leva em consideração o tempo de encharque. Assim os valores calculados por essa equação permaneceram constantes para a mesma condição de temperatura de encharque, mesmo variando-se o tempo de ensaio.

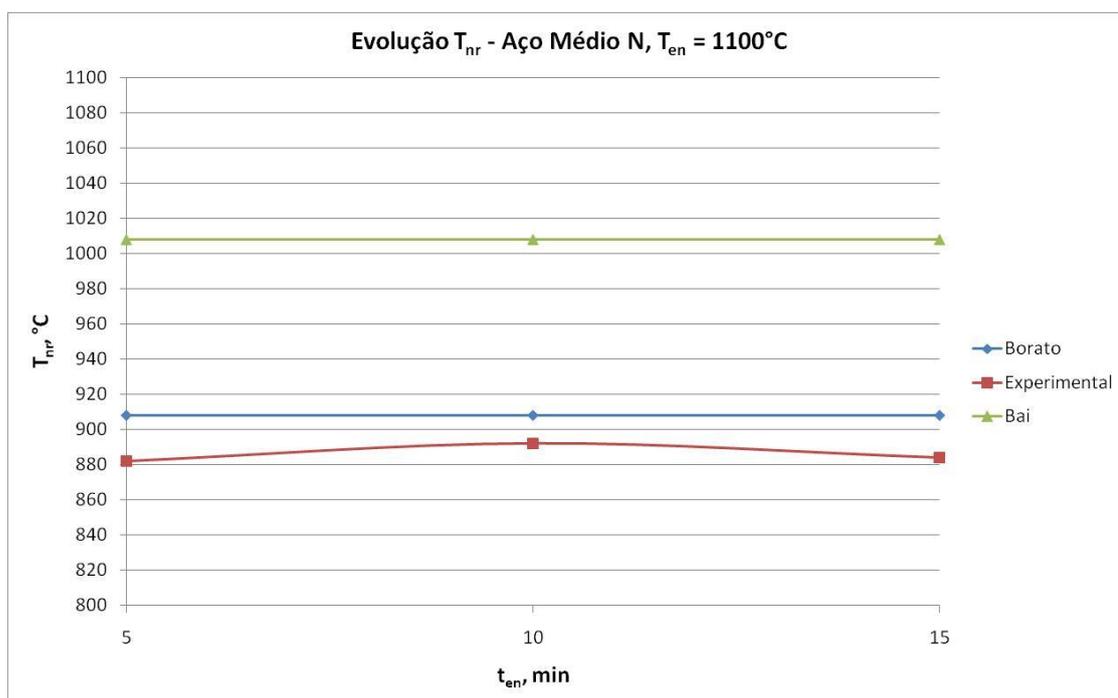
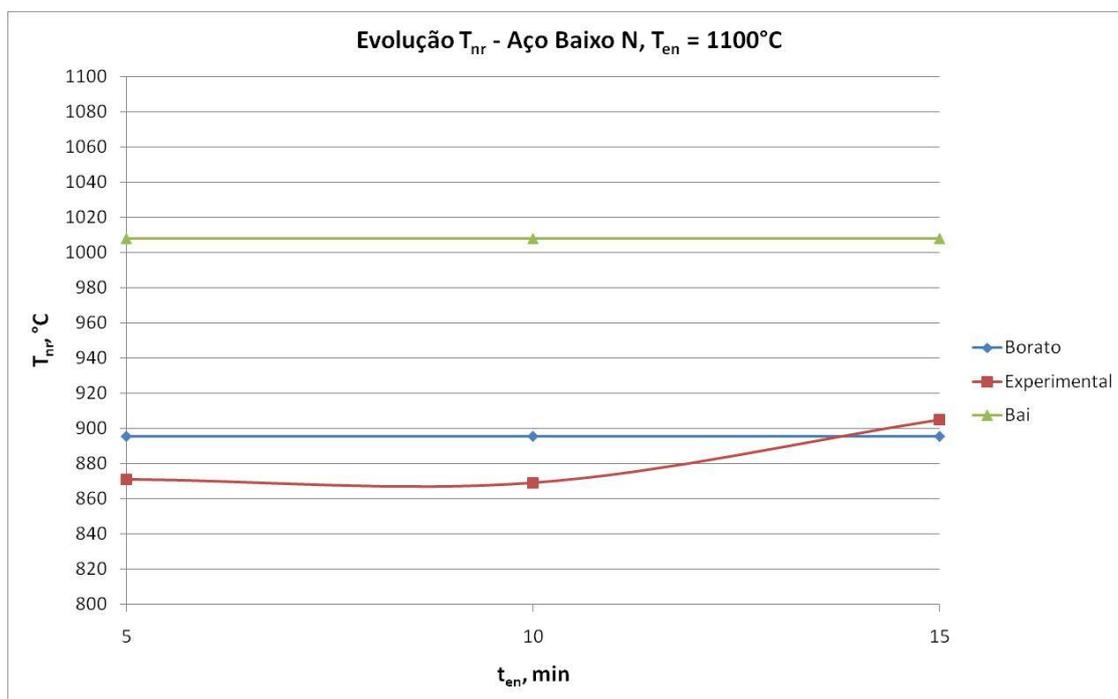
TABELA V.14 – Valores de  $T_{nr}$  para as diferentes composições químicas estudadas e condições de ensaio de 1100 e 1200°C de temperatura de reaquecimento e tempo de encharque de 5, 10 e 15 minutos.

		$T_{nr}, ^\circ\text{C}$						Bai <sup>(23)</sup>
		Baixo N		Médio N		Alto N		
$T_{en}, ^\circ\text{C}$	$t_{en}, \text{min}$	Boratto <sup>(21)</sup>	Exp <sup>*</sup>	Boratto <sup>(21)</sup>	Exp <sup>*</sup>	Boratto <sup>(21)</sup>	Exp <sup>*</sup>	
1100	5	895	871	908	882	926	877	1008**
	10		869		892		905	
	15		905		884		896	
1200	5	1027	929	1005	945	1004	914	
	10		928		918		929	
	15		963		937		932	

\*Exp: valores obtidos experimentalmente.

\*\*Valores calculados considerando as constantes  $\varepsilon = 0,25$  e  $\beta = 1103$ , definidas para aço com composição química: 0,125%C, 0,33% Si, 0,155% V, 0,43% Mn, 0,05% Nb e 0,005%N.

A figura 5.21 mostra a evolução da  $T_{nr}$  para cada condição de encharque, temperatura de encharque iguais a 1100 e 1200°C, e nos diferentes tempos de encharque testados, 5, 10 e 15 minutos. Pela análise dos gráficos é possível notar que na condição de encharque de 1100°C há um aumento da  $T_{nr}$  quando o tempo de encharque passa de 5 para 10 minutos. Porém, quando o tempo de encharque passa de 10 para 15 minutos, exceto para o aço Baixo N, é registrada uma queda no valor dessa temperatura. Já na condição de encharque a 1200°C o comportamento observado é diferente do anterior. Para os aços Baixo e Médio N, observa-se uma queda nos valores de  $T_{nr}$  com o aumento do tempo de encharque de 5 para 10 minutos, porém é registrada um aumento nesse parâmetro quando o tempo de encharque passa de 10 para 15 minutos. No caso do aço Alto N os valores de  $T_{nr}$  aumentam com aumento do tempo de encharque.

FIGURA 5.21 – Evolução dos valores de  $T_{nr}$  com o tempo de encharque.

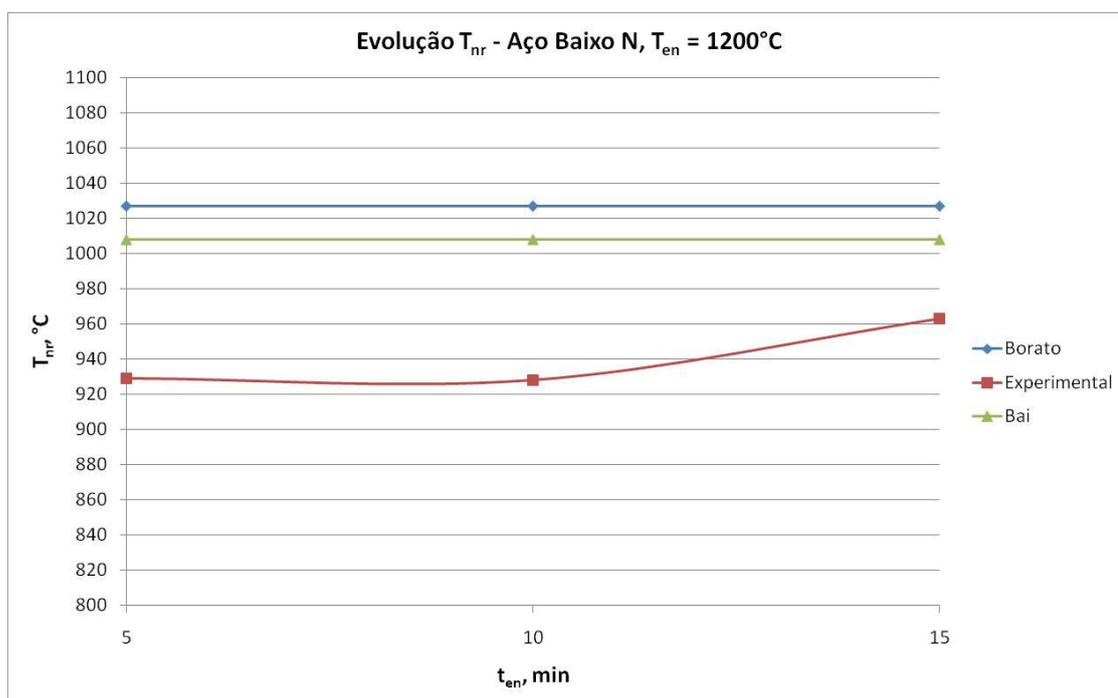
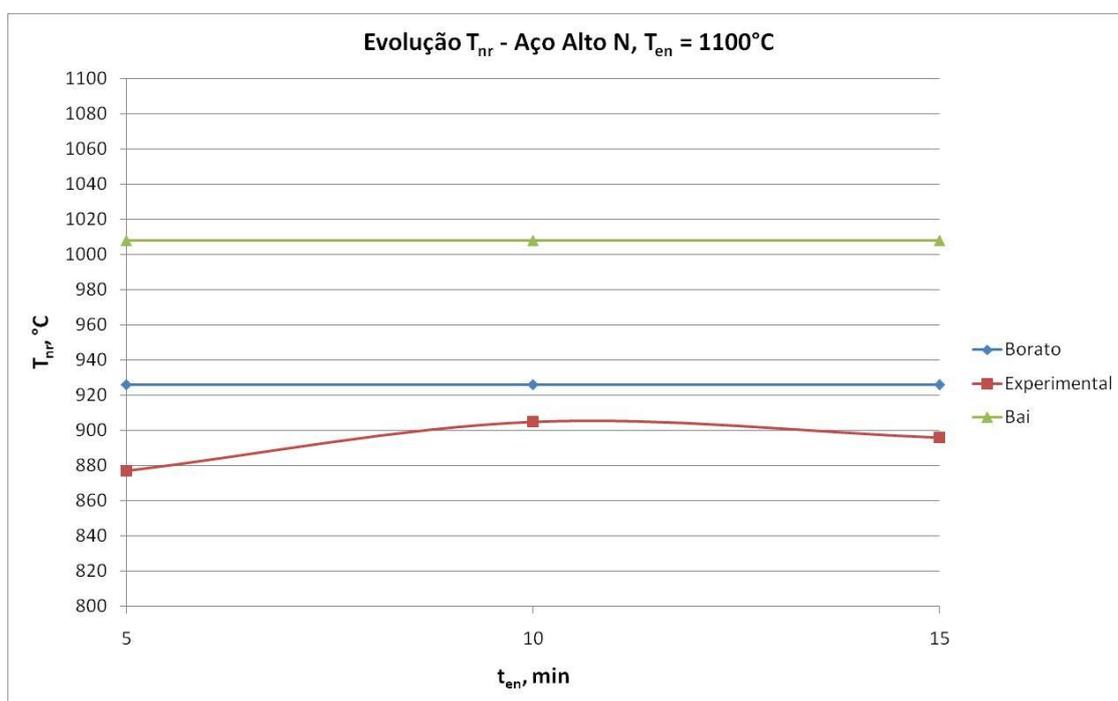


FIGURA 5.21 – Continuação.

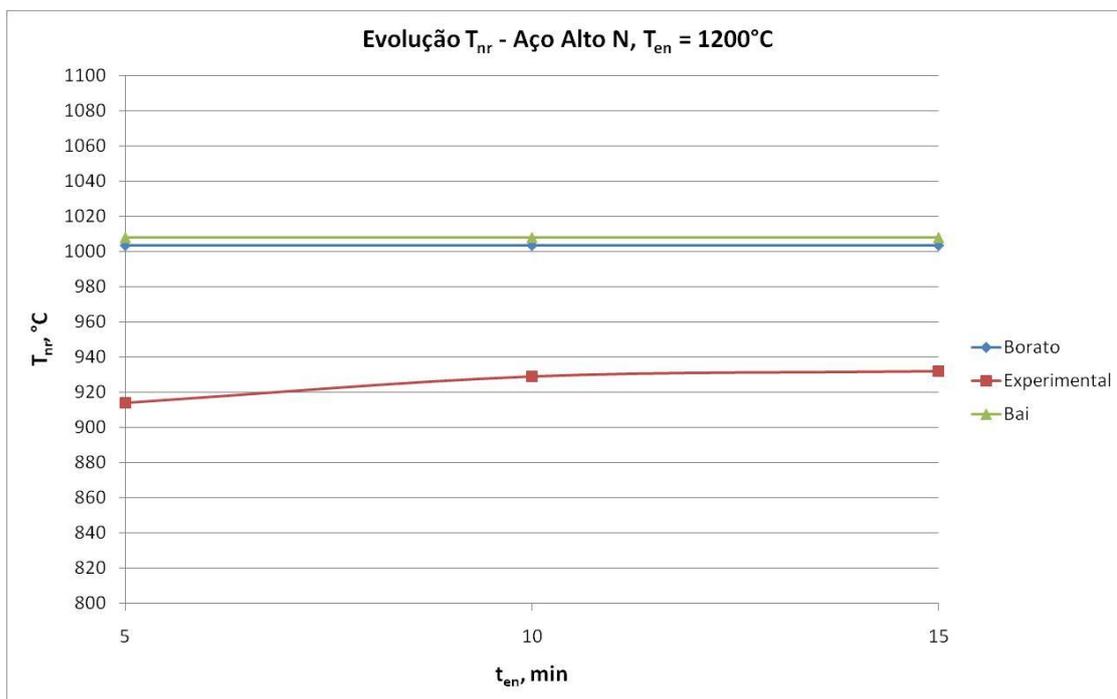
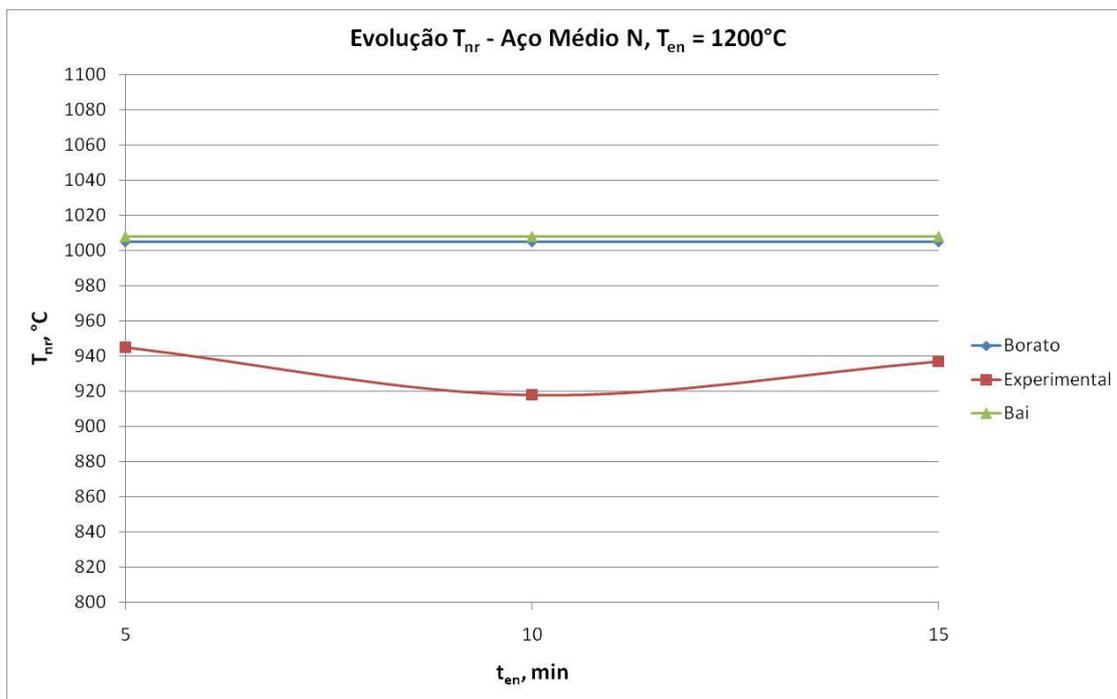


FIGURA 5.21 – Continuação.

Pode-se observar que o efeito do tempo de encharque na  $T_{nr}$  é muito menos significativo que o efeito da temperatura de reaquecimento. Esse efeito é bem observado quando comparam-se os valores de  $T_{nr}$  representados na tabela V.13 e na tabela V.14. Pode-se dizer que o tempo de encharque tem menor efeito na

solubilização dos elementos microligantes presentes nos aços em estudo. A temperatura de reaquecimento tem maior efeito sobre a quantidade dos elementos microligantes presentes no aço e conseqüentemente, sobre os valores de  $T_{nr}$ . Ao se comparar os valores experimentais aos valores calculados utilizando-se as metodologias de Boratto e colaboradores<sup>(21)</sup> e Bai e colaboradores<sup>(23)</sup> percebe-se, principalmente para a temperatura de encharque de 1100°C, que as temperaturas de não recristalização apresentam maior desvio, conforme mostrado na tabela V.14 e na figura 5.21.

### **c) Efeito do teor de N na $T_{nr}$ e na solubilização**

Sabendo-se que nos aços microligados produzidos industrialmente ocorre uma variação do teor de N e que esse elemento é fundamental na formação de nitretos e carbonitretos, também foi escopo desse estudo avaliar a influência do teor de N na  $T_{nr}$ . Dessa maneira, foram seguidas as seguintes condições:

- os aços estudados apresentavam a composição química aproximada exceto para o elemento N, conforme apresentado na tabela V.1;
- os aços estudados foram submetidos às mesmas condições de ensaio onde foram modificadas apenas uma das variáveis em estudo (tempo de encharque ou temperatura de encharque).

Partindo-se das condições supracitadas assumiu-se a seguinte premissa:

- quanto maior o tempo ou a temperatura de encharque, maior a dissolução dos precipitados na placa e poderá ser observado um aumento nos valores de  $T_{nr}$ . Esse aumento pode estar associado à maior solubilização dos elementos microligantes presentes nos aços. A quantidade dos elementos microligantes presentes em solução sólida pode ser intensificada durante a etapa de reaquecimento, aumentando a precipitação induzida por deformação durante o ensaio de torção e, conseqüentemente, incrementar os valores de  $T_{nr}$ .

A fim de se visualizar o efeito do teor de N em solução sólida na  $T_{nr}$ , construiu-se a tabela V.15 onde estão representados os valores de  $T_{nr}$  para as condições de encharque a 1100 e 1200°C e o teor de N presente em solução sólida de acordo com a tabela V.7. A partir desses valores, foi confeccionado o gráfico mostrado na figura 5.22, onde foram representados apenas os valores de  $T_{nr}$  em função dos teores de N em solução sólida para a temperatura de encharque de 1200°C e tempo de encharque de 15 minutos. Escolheu-se representar apenas a condição de ensaio de

1200°C e 15 minutos para se aproximar das condições atualmente praticadas no âmbito industrial (temperatura de encharque industrial igual a 1200°C).

TABELA V.15 – Valores de  $T_{nr}$  para as diferentes composições químicas estudadas e condições de ensaio de 1100 e 1200°C de temperatura de reaquecimento e tempo de encharque de 5, 10 e 15 minutos.

$T_{en}, ^\circ\text{C}$	$t_{en}, \text{min}$	Baixo N		Médio N		Alto N	
		%N	$T_{nr}, ^\circ\text{C}$	%N	$T_{nr}, ^\circ\text{C}$	%N	$T_{nr}, ^\circ\text{C}$
1100	5	0,00067	871	0,00231	882	0,00361	877
	10		869		892		905
	15		905		884		896
1200	5	0,00034	929	0,00198	945	0,00332	914
	10		928		918		929
	15		963		937		932

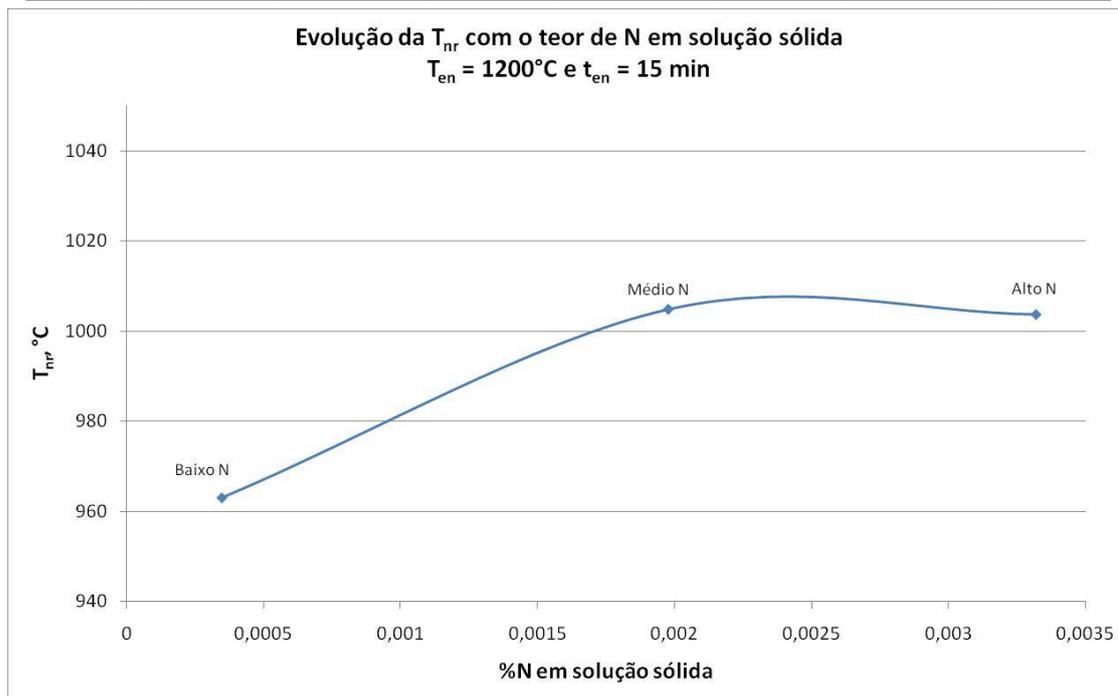


FIGURA 5.22 – Evolução dos valores de  $T_{nr}$  com a %N presente em solução sólida para temperatura de encharque 1200°C e tempo de encharque 15 minutos.

Pode-se observar por meio dos dados apresentados na tabela V.15 e do gráfico da figura 5.22, que aumentando-se a quantidade de N em solução sólida, aumenta-se o valor de  $T_{nr}$  conforme anteriormente previsto.

Na tabela V.16 estão mostrados os valores de temperatura de dissolução estimados pelo Thermo-Calc (tabela V.9) e os valores dos teores de N totais para cada aço estudado. Os dados da tabela V.16 foram representados graficamente conforme mostrado na figura 5.23. Ressalta-se que foi considerado que todo o N presente no aço encontra-se em solução sólida.

TABELA V.16 – Valores de temperatura de dissolução ( $T_{diss}$ ) e dos teores totais de N para as diferentes composições químicas estudadas.

Aço	%N <sub>total</sub>	$T_{diss}^*$ , °C*
Baixo N	0,0046	1200
Médio N	0,0062	1150
Alto N	0,0073	1150

\* $T_{diss}$  : valores de temperatura de dissolução determinados pelo Thermo-Calc.

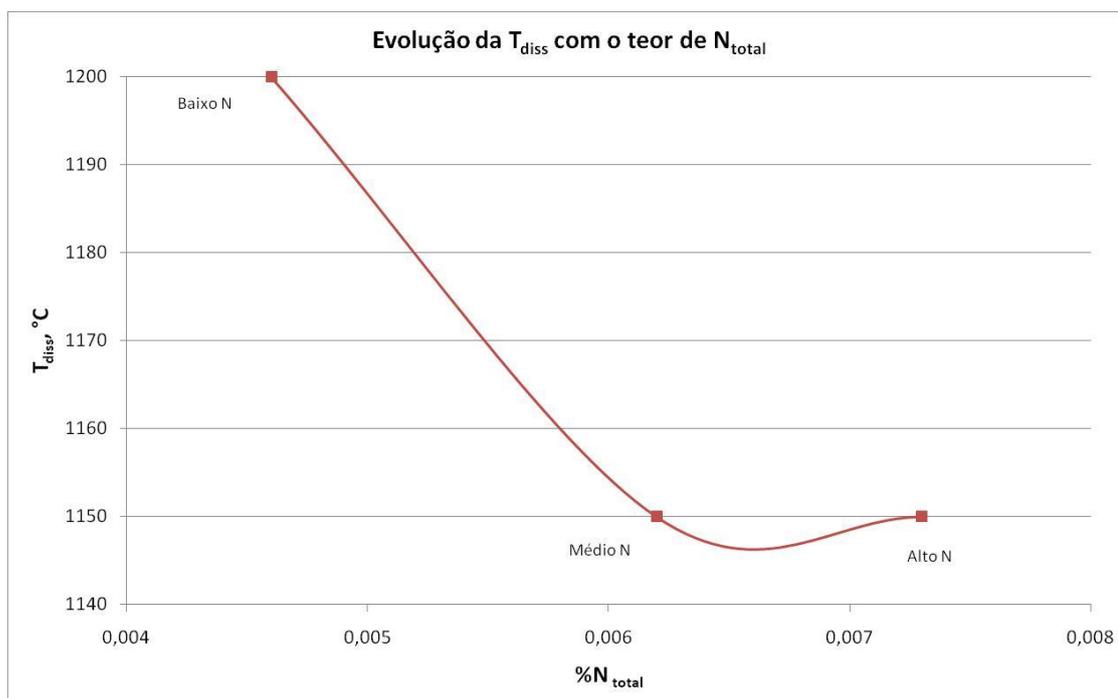


FIGURA 5.23 – Evolução dos valores de temperatura de dissolução obtidas pelo Thermo-Calc com o teor de N total presente nos aços considerando-se que todo N adicionado ao aço está em solução sólida.

Pela análise da figura 5.23 pode-se afirmar que o aumento do teor de N presente no aço em solução sólida causa uma diminuição nos valores das temperaturas de dissolução. Esse resultado indica que uma menor quantidade desse elemento em

solução sólida indica uma maior quantidade de precipitados presentes no aço e, conseqüentemente, uma maior temperatura de dissolução.

### 5.5 Avaliação dos precipitados por microscopia eletrônica de transmissão

Infelizmente, em nenhuma das amostras enviadas foi possível observar ou quantificar os carbonitretos existentes, conforme mostrado na figura 5.24. Segundo a equipe responsável pela preparação e análise das amostras, a não observação dos precipitados pode ser decorrente do tratamento térmico, no caso das amostras tratadas termicamente, mas também pode ser conseqüência de alguma falha nas técnicas de preparação atualmente desempenhadas para preparação das amostras. Ainda segundo a própria equipe seria necessário desenvolver um estudo mais apurado para preparação e observação dos precipitados dos aços desse projeto, o que infelizmente não pôde fazer parte do escopo da presente dissertação. Porém, ao se observar as regiões destacadas na figura, percebe-se pela morfologia, que os precipitados ali encontrados se assemelham aos precipitados de Ti. Tal verificação não foi realizada por análise de EDS nessas regiões.

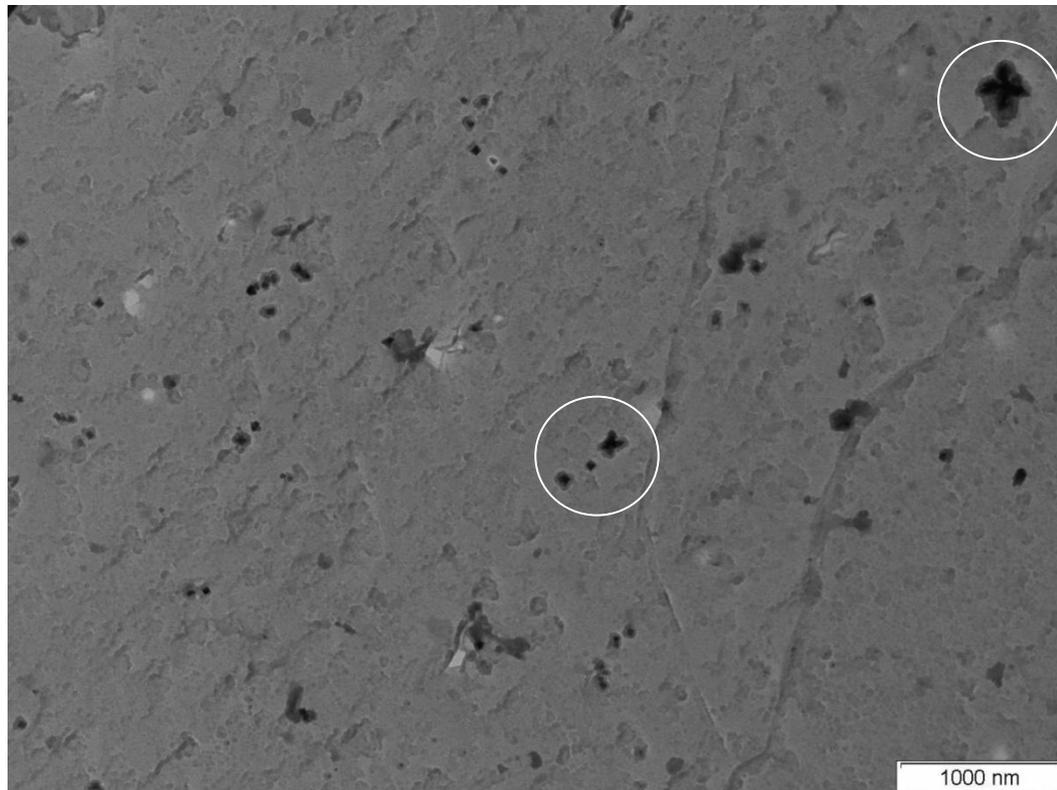


FIGURA 5.24 – Réplica de extração de carbono do aço Médio N, como lingotada, observada no MET. Ensaio realizado na USFCar.

## 6 – CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados e da análise destes pode-se concluir:

- Sobre o uso das equações de produto de solubilidade:

Até a temperatura de 1100°C apenas os precipitados de VC, VN e NbN serão dissolvidos. Considerando-se a temperatura de 1200°C de encharque, além dos precipitados anteriormente citados também serão dissolvidos TiC e NbC e, só na temperatura de 1250°C, há garantia de dissolução dos precipitados anteriores e do precipitado complexo Nb(CN). Deve-se ressaltar que nessas análises a cinética não é considerada.

- Sobre o uso do *software* Thermo-Calc:

De maneira geral, em todas as composições químicas analisadas foi prevista a presença de precipitados do tipo VC, Nb(CN), (Ti, Nb)(C, N) além dos precipitados AlN, MnS e, para o caso dos aços Baixo e Alto N, Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>.

Segundo a análise termodinâmica a ordem de dissolução dos precipitados seria: precipitados de VC (dissolução a temperaturas de no máximo 800°C), precipitados do tipo (Nb, Ti)(C, N) (dissolução a temperaturas de 1200°C) e precipitados do tipo (Ti, Nb)(C, N) (dissolução a temperaturas de 1450°C).

Para a temperatura de reaquecimento de 1200°C, que corresponde à condição atualmente praticada industrialmente, estimou-se que no mínimo 90% do teor total de Nb esteja em solução sólida. Mais uma vez deve-se ressaltar que o tempo não é considerado nos cálculos.

Verificou-se que os valores calculados para a temperatura de dissolução foram consistentes com os valores obtidos pelo Thermo-Calc.

Concluiu-se, também, que as temperaturas de dissolução do (Nb, Ti)(C, N) diminuem com o aumento do teor total de N.

- Sobre a  $T_{nr}$  (efeito do tempo, da temperatura de encharque e do teor de nitrogênio). Observou-se que o valor de  $T_{nr}$  aumentou com o aumento da temperatura de reaquecimento, mantendo-se o tempo de encharque constante.

Para 1100°C e 1200°C o valor de  $T_{nr}$  aumentou com o aumento do tempo de encharque, porém de forma bem menos acentuada do que a variação com a temperatura.

Também foi observado que para a determinação da  $T_{nr}$  nos ensaios de torção cujas temperaturas de encharque foram mais baixas, houve menor clareza de percepção da mudança de inclinação das retas.

O aumento teor de N presente em solução sólida é um indicativo da presença de maior quantidade de elementos microligantes também em solução sólida e acarreta no aumento na  $T_{nr}$  para a temperatura de encharque praticada atualmente.

## **7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Recomenda-se o desenvolvimento de um estudo conjunto com a UFSCar para preparação e observação mais apurada dos precipitados dos aços desse estudo ou outros aços microligados de interesse, o que infelizmente não pôde fazer parte do escopo da presente dissertação.

Sugere-se também o estudo das condições de reaquecimento utilizando-se famílias de aço e corpos-de-prova para ensaios de torção previamente tratados em forno tipo mufla para verificar se as práticas industriais, incluindo tempo de reaquecimento, refletem a melhor condição de solubilização.

## 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BARBOSA, R. A. N. M., BORATTO, F. J. M., SANTOS, D. B. *Fundamentos da laminação controlada*. Belo Horizonte, 1989.
2. GLADMAN, T. *The Physical metallurgy of microalloyed steels*. London: The Institute of Materials, 1997. 363 p.
3. GALLEGO, J., VENTRELLA, V. A. *Precipitação de carbonitretos em aço ARBL laminado como tira a quente*. In: Congresso Nacional de Engenharia Mecânica – CONEM, I, 2000, Natal-RN. Anais do CONEM. p. 282-289.
4. HILLENBRAND, H., GRÄF, M., KALWA, C. *Development and production of high strength pipeline steels*. In: Niobium 2001 – Science & Technology, 2001, Orlando, Florida, USA. Proceedings of the international symposium niobium. USA: Niobium 2001 Limited, 2001. p. 543-569.
5. HONG, S.G., JUN, H. J., KANG, K., B., PARK, C.G. *Evolution of precipitates in the Nb-Ti-V microalloyed steels during reaheting*. Scripta Materialia, New York, v.48, n.8 p. 1201-1206, Apr, 2003.
6. CHEN, Z., LORETTO, M. H., COCHRANE, R. C. *Nature of large precipitates in titanium-containing HSLA steels*. Materials Science and Technology, London, v.3, n.10, p. 836-844, Oct. 1987.
7. JUN, H. J., KANG, K. B., PARK, C. G. *Effects of cooling rate and isothermal holding on the precipitation behavior during continuous casting of Nb-Ti bearing HSLA steels*. Scripta Materialia, New York, v.49, n.8 p. 1081-1086, Apr, 2003.
8. ZHOU, C., PRIESTNER, R. *The evolution os precipitates in Nb-Ti microalloyed steels during solidification and post-solidification cooling*. ISIJ International, Japan, v.36, n 11, p. 1397-1405, 1996.
9. GJENGEDAL, R., SOLBERG, J.K., LIU, X. *Laboratory casting simulation and characterisation of a Ti-Nb microalloyed steel*. In: HSLA Steels'95 -International Conference on HSLA Steels, 3, 1995, Beijing, v.2, p. 357-362.
10. YOO, J. Y., HONG, S. T., CHOO, W. Y. *Carbonitride precipitation behaviours in Ti and Ti-Nb microalloyed steels*. In: HSLA Steels'95 -International Conference on HSLA Steels, 3, 1995, Beijing, v.1, p.203-207.
11. MENDOZA, R., HUANTE, J., ALANIS, M., GONZALEZ-RIVERA, C., JUAREZ-ISLAS, J.A. *Slab cracking after continuous casting of API 5L X-70 grade steel for pipeline sour gas application*. Ironmaking and Steelmaking, London, v.26, n.3, p. 205-209, May/Jun, 1999.

12. GONZALEZ, J. C., CUMINO, G., MANNUCCI, A. *Precipitation evolution in high niobium, low Niobium and no niobium microalloyed steels. In: IAS Conference on Uses of Steel, 2, 2004, San Nicolas-Argentina. 2004. p.1-8.*
13. GONZALEZ, J. C., CUMINO, G., MANNUCCI, A. *Theoretical predictions and discussion on carbonitride precipitation evolution in high niobium, low niobium and no niobium microalloyed steels. In: IAS Conference on Uses of Steel, 1, 2004, San Nicolas-Argentina. 2002. p.167-172.*
14. DeARDO, A. J. *Fundamental metallurgy of niobium in steel. In: International Symposium Niobium, 2001, Orlando. Proceedings. Niobium Science & Technology. Bridgeville: The Minerals, Metals & Materials Society - TMS, 2001. p. 427-500.*
15. PORTER, D. A., EASTERLING, K. E. *Diffusional transformations in solids. In: Phase transformations in metals and alloys, Van Nostrand Reinhold (UK) Co. Ltda, 1981. p. 314-317.*
16. CARVALHO, H. S. *Influência do teor de carbono em solução sólida nas propriedades mecânicas de aço BHprocessado via recozimento contínuo. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2003. 105 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica)*
17. DARKEN, L., GURRY, R. *Fugacity, Activity and the Equilibrium Constant. In: Physical Chemistry of Metals, MacGraw-Hill Book, 1953. p. 207-234.*
18. PALMIERE, E. J., GARCIA, C. I., DeARDO, A. J. *Compositional and microstructural changes wich attend reheating and grain coarsening in steels containing niobium. Metallurgical and Materials Transactions A, Pittsburgh, v.25A, n.2, p. 277-285, February, 1994.*
19. SICILIANO, F. JR. *Mathematical modeling of the hot strip rolling of Nb microalloyed steels. Montreal: McGill University, 1999. 187p. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas)*
20. PADILHA, A. F., SICILIANO, F. JR. *Recristalização durante a deformação. In: Encruamento, Recristalização, Crescimento de Grão e Textura, ABM Livros, 2005. p. 132-167.*
21. BORATTO, F; et al. *Efeito da composição química nas temperaturas críticas para laminação controlada de aços microligados. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 43, 1988, Belo Horizonte. 43° Congresso Anual – 88. São Paulo: Édile Serviços Gráficos e Editora Ltda, 1988, p. 183-196.*
22. ABAD, R., FERNÁNDEZ, A. I., LÓPEZ, B., RODRIGUEZ-IBABE, J. M. *Interaction between recrystallization and precipitation during multipass rolling in a low carbon niobium microalloyed steel. ISIJ International, Japan, v.41, n 11, p. 1373-1382, 2001.*

23. BAI, D. Q., YUE, S., SUN, W. P., JONAS, J. J. *Effect of deformation parameters on the no-recrystallization temperature in Nb-bearing steels. Metallurgical and Materials Transactions A, Pittsburgh, v.24A, p. 2151-2159, 1993.*
24. SANTOS, A. A. *Modelamento da transformação de fases de aços de alta resistência microligados ao Nb durante resfriamento após laminação em tiras a quente. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2007. 360 p. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica)*
25. GÓMEZ, M., MEDINA, S. F., QUISPE, A., VALLES, P. *Static recrystallization and induced precipitation in a low Nb microalloyed steel. ISIJ International, Japan, v.42, n 4, p. 423-431, 2002.*
26. LIU, X., SOLDERG, J. K., GJENGEDAL, R., KLUKEN, A. O. *Modelling of interaction between recrystallisation and precipitation during multipass rolling of niobium microalloyed steels. Materials Science and Technology, London, v.11, p. 469-473, May, 1995.*
27. RODRIGUES, P. C. M. *Relação entre microestrutura e propriedades mecânicas de um aço ARBL laminado a quente com resfriamento acelerado. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 1998. 271 p. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica)*
28. SANTOS, A. A., SCHIAVO, C. P., GIACOMIN, C. N. *Simulação computacional do processo de reaquecimento de placas em fornos de viga móvel. Tecnologia em Metalurgia e Materiais, São Paulo, v.5, n.1, p. 35-39, Julho/Setembro, 2008.*