

DETERMINAÇÃO DA EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL DE UM AÇO MICROLIGADO

DURANTE O RECOZIMENTO EM CAIXA DE BOBINAS ATRAVÉS DE

SIMULAÇÃO FÍSICA LABORATORIAL (1)

Osvaldo Luís G. Branchini (2)

Antonio Augusto Gorni (3)

André Paulo Tschiptschin (4)

R E S U M O

O estudo visou estabelecer a variação microestrutural de um aço micro-ligado ao nióbio, Laminado a frio e sujeito a um aquecimento lento até a temperatura de 670°C, permanecendo 10 horas a essa temperatura.

Foi feita uma simulação física do ciclo operacional dos fornos de recozimento de bobinas da Cia. Siderúrgica Paulista - COSIPA, em forno-mufla, com os mesmos tempos, temperaturas, e velocidades de aquecimento do ciclo operacional. Durante o ciclo simulado foram retiradas amostras em tempos e temperaturas pré-determinados, as quais foram analisadas quanto a microestrutura e dureza.

-
- (1) Contribuição Técnica a ser apresentada no 45º Congresso Anual da A.B.M., Rio de Janeiro, Setembro de 1990.
 - (2) Membro da A.B.M. Engenheiro Metalurgista da Divisão de Metalurgia e Qualidade da Companhia Siderúrgica Paulista - COSIPA.
 - (3) Membro da A.B.M. Engenheiro de Materiais, M.Sc., da Divisão de Pesquisa Tecnológica da Companhia Siderúrgica Paulista - COSIPA.
 - (4) Membro da A.B.M. Professor-Doutor do Departamento de Engenharia Metalúrgica da EPUSP.

I - INTRODUÇÃO

A determinação da evolução Microestrutural das bobinas laminadas a frio ao longo do recozimento em caixa pode fornecer subsídios para a definição correta dos parâmetros de processo, de forma a torná-lo econômico e satisfatório quanto à qualidade e consistência das propriedades do produto (1).

Este estudo, entretanto, deve ser desenvolvido em escala laboratorial, a fim de se garantir a acuracidade dos parâmetros de ensaio aplicados e se evitar os enormes transtornos que ocorreriam se ele fosse efetuado diretamente a partir das cargas industriais (2).

O recozimento dos aços microligados apresenta uma série de particularidades uma vez que o nióbio adicionado ao aço alterará as características de recuperação e recristalização tanto austenítica como ferrítica.

O nióbio atrasa a recristalização e a recuperação do aço, aumentando o tempo de incubação para a nucleação dos grãos ferríticos, e sua velocidade de crescimento. Ele atrasa a recristalização tanto em solução sólida como na forma de precipitados.

Além da quantidade estequiométrica o nióbio pode estabilizar os sub-contornos de grãos através da formação de agregados e dificultar a sua movimentação. Esse fato faz com que a temperatura de recristalização varie com o teor de nióbio e seja maior que a de um aço ao carbono.

A atuação do nióbio na forma de precipitados, carbonetos e/ou carbonitretos, dependerá de seu tamanho e distribuição, podendo ocorrer efeitos opostos, pois os carbonetos de nióbio podem ser parcialmente coerentes com a matriz ferrítica. Isto facilita uma nucleação intensa e fina dispersão dos carbonitretos, o que provoca um aumento na resistência mecânica e na textura de recristalização após laminação a frio (3-8).

Partículas de segunda fase grandes, da ordem de 400 Å, tendem a acelerar a recristalização: devido a sua grande dureza aumentam a densidade local de discordâncias após a laminação a frio, o que facilita a nucleação de grãos recristalizados em sua interface.

A recristalização ocorre por processo de nucleação e crescimento. Fatores que tendem a aumentar a taxa de nucleação diminuem o tamanho

de grão ferrítico recristalizado. Se a taxa de recristalização aumenta devido a presença de partículas, resulta um significativo refino de tamanho de grão ferrítico recristalizado (5 μm).

No caso oposto, isto é, precipitados muito finos e dispersos, ocorre um atraso na recristalização, por causa da inibição de nucleação. Sob este aspecto diminui o número de núcleos ativos para recristalização e o tamanho de grão ferrítico final aumenta.

O processo de crescimento do grão recristalizado pode ser classificado em dois tipos: a) crescimento de grão recristalizado sobre matriz deformada ou recuperada, e b) crescimento de grão recristalizado sobre matriz já recristalizada.

Outro fator também importante na cinética de recristalização é a temperatura de bobinamento após a laminação de tiras a quente. Para aços com alto teor de nióbio ($> 0,109\%$) o bobinamento entre 650 a 550°C tem pouca influência. Por outro lado para menores teores de nióbio ($< 0,085\%$ e razão $\text{Nb}/(\text{C} + \text{N}) = 7,0$) o material bobinado a 550°C recristaliza a uma temperatura menor: nem todo o C e N estão na forma de precipitados e podem precipitar durante o tratamento de recristalização promovendo a nucleação e suprimindo o crescimento dos grãos recristalizados (5).

As estruturas metalográficas são totalmente diferentes. Aços ao nióbio ($\text{Nb} > 0,03\%$) quando bobinados a 550°C tem os grãos recristalizados equiaxiais e menor anisotropia plástica; por sua vez o aço bobinado a 650°C tem grãos alongados e maior anisotropia plástica (4, 8, 9).

Outro fator que afeta a cinética é a velocidade de aquecimento. Um aumento na velocidade de aquecimento aumenta a temperatura de recristalização, independentemente do teor de nióbio (0,034 - 0,32%) e da temperatura de bobinamento (650-550°C) (5).

II - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

O material escolhido para este estudo foi um aço micro-ligado ao nióbio.

O tratamento térmico realizado foi baseado em ciclo térmico real de tratamento de bobinas da COSIPA. O ciclo experimental cumpriu os mesmos parâmetros de tempo, temperatura e velocidade de aquecimento do processo industrial.

Para a execução do ciclo térmico programado foi utilizado um controlador/programador digital, acoplado a um micro-computador da linha IBM/PC. Introduziu-se através de programação BASIC um sistema de controle de temperatura do forno por média móvel nas últimas 8 medidas, e um sistema de gravação de dados durante o ciclo e após o final do ciclo, por medida de segurança. Além disso aprimorou-se o aterramento de todo o sistema para evitar flutuação na milivoltagem medida pelos termopares. Um segundo termopar foi adicionado ao sistema para se medir a temperatura real da amostra durante o ciclo térmico executado.

Para a realização do ciclo térmico simulado a curva de aquecimento da carga de um ciclo operacional foi dividida em 9 segmentos de reta, em função do tempo de aquecimento.

A simulação foi realizada em um forno-mufla do Departamento de Engenharia Metalúrgica da EPUSP. As amostras foram protegidas contra a oxidação através da colocação de granalha de aço sobre as mesmas, juntamente com a injeção de nitrogênio no interior do forno, como é utilizado no processo industrial para evitar recozimento azul. Foram extraídas 27 amostras ao longo do aquecimento, as quais foram resfriadas rapidamente em água. Uma amostra adicional resfriou dentro do forno experimental. Elas foram designadas por letras: A...M, AA, N...Z, ZA. Os tempos e temperaturas programados e reais para a retirada das amostras podem ser vistos na tab. I.

Foram retiradas maior número de amostras em três faixas de temperaturas, pois nelas devem ocorrer os principais fenômenos microestruturais. A primeira faixa de temperaturas selecionada foi de 150 a 400°C pois nela ocorre o início do processo de recuperação. Foram retiradas 6 amostras em um intervalo de 4 horas. A segunda faixa de temperaturas selecionadas foi de 480 a 580°C, sendo retiradas 6 amostras em um intervalo de 4 horas. A última faixa de temperaturas selecionadas variou entre 630 a 670°C em um intervalo de 7 horas, para acompanhar os fenômenos de recristalização, inclusive através de microscopia ótica.

AMOSTRA	TEMP. PROGR. (°C)	TEMP. OBTIDA (°C)	TEMP. PROC. (hh:mm)	DIF. TEMP. (°C)	DUREZA (HV)
A	100	84	0:15	16	280
B	174	152	0:30	22	281
C	224	213	0:40	11	292
D	276	273	1:00	3	295
E	303	302	1:15	1	293
F	386	372	2:45	14	303
G	408	399	3:15	9	291
H	440	439	5:15	1	290
I	476	470	8:15	6	286
J	506	499	9:00	7	282
K	533	526	10:00	7	295
L	550	559	11:00	-9	297
M	558	549	12:00	9	271
AA	569	580	13:30	-11	285
N	583	588	15:15	-5	278
O	590	587	16:15	3	254
P	598	606	17:15	-8	263
Q	609	612	18:45	-3	203
R	618	620	20:15	-2	196
S	629	626	21:45	3	176
T	640	642	23:15	-2	168
U	653	657	25:15	-4	175
V	668	672	27:30	-4	173
W	670	676	30:00	-6	162
X	670	676	32:30	-6	158
Y	670	675	35:00	-5	162
Z	670	665	40:00	5	160
ZA	20	20	48:00	0	141

Tab. I - Temperaturas e tempos programados e reais da retiradas de amostras e suas respectivas durezas.

As amostras restantes serviram para acompanhamento do ciclo térmico como um todo e da evolução microestrutural durante o período de encharque (670°C por 10 horas). A amostra resfriada dentro do forno foi utilizada para fins de comparação com o material durante o período de encharque do material a 670°C (V, W, X, Y, Z).

A técnica metalográfica utilizada para a revelação da micro-estrutura consistiu em: 1) Lixamento com granulometria decrescente, de ~~180~~ até ~~600~~; 2) Polimento em politrizes giratórias com pasta de diamante de 6, 3, e 1 micrometro; 3) Ataques metalográficos: a) Nital 3% para revelar os contornos de grãos ferríticos, e b) Picral 4% para revelar os precipitados. Para a determinação do tamanho do grão ferrítico e do tamanho e grau de dispersão de precipitados foi utilizada ocular com círculo gravado de 25132,7 micrometros e aumento de 800X (10, 11). A fração volumétrica de precipitados e fração volumétrica recristalizada foram determinadas utilizando-se uma rede de 169 pontos (10, 12). Foram efetuados ensaios de dureza Vickers com carga de 500g após as amostras terem sido atacadas metalograficamente (10, 13). As medidas foram executadas até se obter um erro da média inferior a 5% com 95% de nível de confiança (10, 13).

Para a identificação dos precipitados uma amostra foi submetida a tratamento isotérmico a 630°C por 10h, para crescimento dos precipitados. Ela sofreu dissolução seletiva em 1 a 20%, e os precipitados foram extraídos a partir da filtragem dessa solução. Eles foram identificados posteriormente através de difração de raios-X (10).

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para se verificar início de recuperação e recristalização das amostras durante o ciclo simulado. As amostras selecionadas para análise foram: LTF, F, P, Q, ZA.

III- RESULTADOS OBTIDOS

As amostras de material proveniente da Laminação de Tiras a Quente (LTQ), da Laminação de Tiras a Frio (LTF) e dos Fornos de Recozimento de Bobinas (REC) foram caracterizadas em termos de tamanho de grão ferrítico, precipitados e dureza, pois elas servirão de parâmetros de referência para o estágio inicial e final da simulação física do recozimento. Os resultados obtidos estão mostrados na tabela II.

		LTQ	LTF	REC
Tamanho de grão	(μm)	5,6	2,0	5,2
Dureza Vickers	(HV)	175	264	134

Tab. II - Resultados obtidos na análise do material processado na COSIPA.

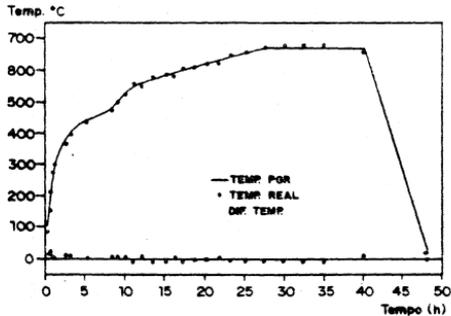
A tabela I mostra o resultado obtido pela simulação física no instante de retirada de amostras, quanto a tempo, temperatura real e programada, diferença de temperatura e dureza das amostras. A tabela III mostra o resultado da análise estatística da diferença entre a temperatura programada e a real, isto é, o desvio entre as temperaturas. Os gráficos 1 e 2 mostram o ciclo programado, o real, e os desvios ocorridos ao longo do tempo e a variação da dureza ao longo do ciclo realizado, respectivamente.

Valor Máximo :	22,00°C
Valor Mínimo :	-11,00°C
Média dos Desvios :	1,86°C
Desvio Padrão :	8,04°C
Erro Padrão da Média :	1,52°C

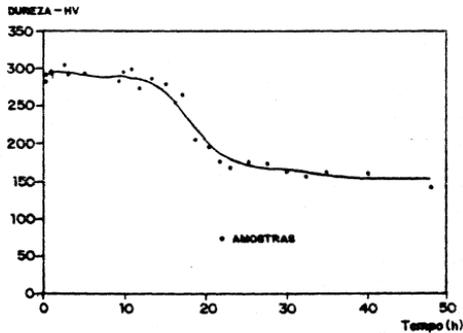
Tab. III - Resultado estatístico do ciclo programado.

A análise metalográfica das amostras foi separada em dois grupos: a) aquelas que sofreram o processo de recristalização, analisadas por microscopia ótica, amostras 'O' até 'U'; e b) aquelas que sofreram crescimento de grãos após recristalização total, amostras 'T' até 'ZA'. A tabela IV mostra os resultados obtidos para os itens a) e b). Os gráficos 3 e 4 mostram a variação da porcentagem recristalizada e o crescimento de grão recristalizado a partir do início de cada fenômeno ao longo do tempo, respectivamente.

Os precipitados extraídos foram identificados por difração de raios-X como sendo carbonetos de nióbio (NbC) através da comparação dos picos do aspecto de difração com os cartões padrão do Joint Committee on Powder Diffractions Standards - J.C.P.D.S..



Gráf.1 - Ciclo programado, real e os desvios de temperatura ao longo do tempo.



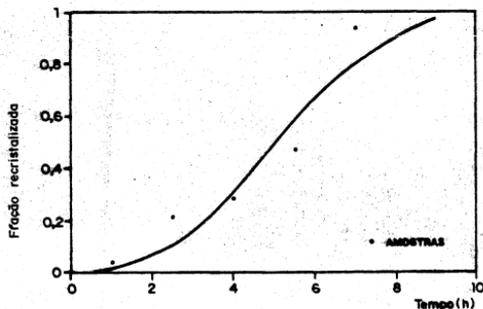
Gráf.2 - Variação de dureza Vickers ao longo do ciclo.

Através da análise por microscopia eletrônica de transmissão não foi possível detectar diferença entre as amostras 'LTF' e 'F', ambas totalmente encruadas. Na amostra 'P' foi possível verificar o início

de recristalização ferrítica pois a amostra apresentou regiões recristalizadas e não-recristalizadas, como mostrado na figura 1.

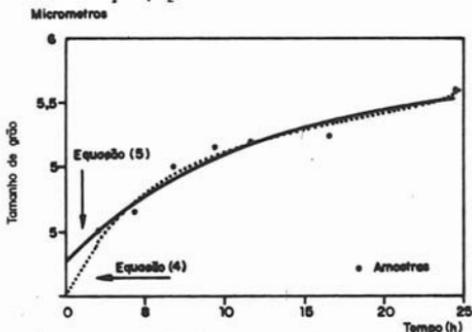
AMOSTRA	PORC. RECRIST.	TAM. DE GRÃO (μm)
O	0,00	-----
P	3,73	-----
Q	21,58	-----
R	28,43	-----
S	47,12	-----
T	93,25	4,30
U	100,00	4,50
V	-----	4,65
W	-----	5,00
X	-----	5,15
Y	-----	5,20
Z	-----	5,25
ZA	-----	5,60

Tab.IV - Resultados obtidos para porcentagem recristalizadas e tamanho de grão ferrítico.



Gráf.3 - Variação da porcentagem recristalizadas após início de recristalização.

A amostra 'Q' apresentou-se quase totalmente recristalizada, como mostrado na figura 2. Nesta figura nota-se os grãos já recristalizados e a heterogeneidade dos tamanhos de grão recristalizados na fase final de recristalização, para uma mesma amostra.



Gráf.4 - Variação do tamanho de grão ferrítico após completa recristalização.

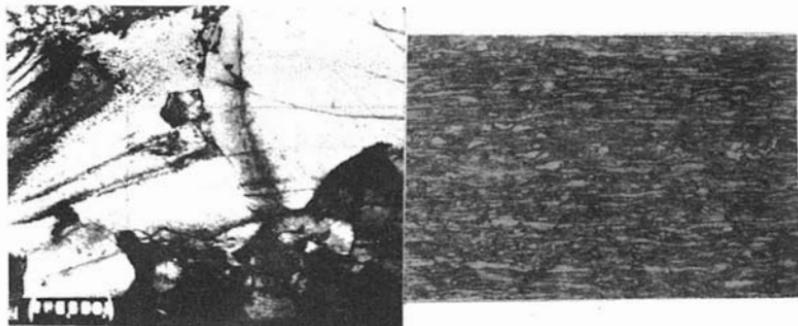


Fig.1 - a) Amostra 'P' com regiões recristalizadas e não recristalizadas. Aumento 6000X. b) Amostra 'P' região recristalizada. Aumento: 500 X. Ataque: Nital.

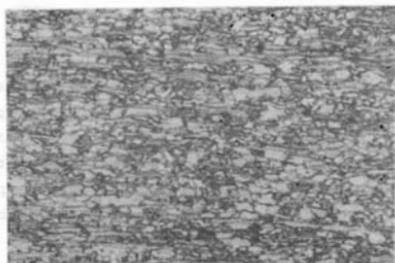
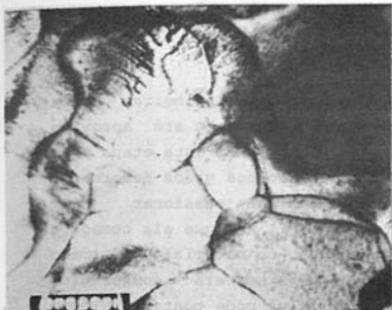


Fig.2 - a) Amostra 'Q' com os grãos já recrystalizados. Aumento: 15000X. b) Amostra 'Q' região recrystalizada. Aumento: 500 X. Ataque: Nital.

A amostra 'ZA' apresentou-se totalmente recrystalizada e com crescimento de grão ferrítico recrystalizado, conforme mostrado na figura 3.

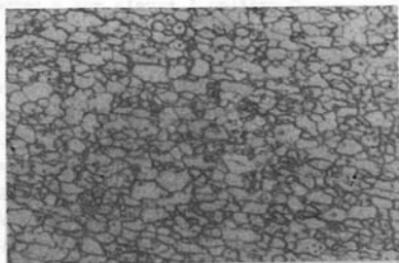
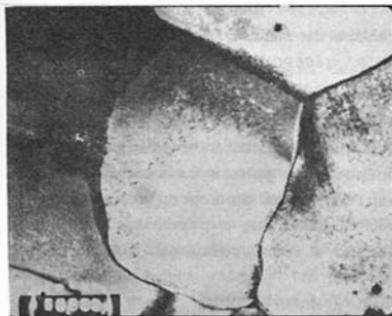


Fig.3 - a) Amostra 'ZA' grãos ferríticos recrystalizados. Aumento: 6000X. b) Amostra 'ZA' região recrystalizada. Aumento: 500 X. Ataque: Nital.

IV- DISCUSSÃO

O gráfico 2 revela que a dureza aumenta nas três primeiras horas (amostra F) para então manter-se praticamente constante até aproximadamente a 17^a hora de tratamento (amostra P). Durante esta etapa pode estar ocorrendo uma competição entre recuperação dos grãos deformados e precipitação de segunda fase. A precipitação pode ocasionar um aumento na dureza das amostras (amostras A...F), até que ela começa a cair como resultado do processo de recuperação do material deformado a frio (amostras G...P). A segunda fase precipitada era constituída de carbonetos de nióbio, pois a matriz ferrítica pode conter nióbio em solução sólida devido a baixa temperatura de bobinamento deste material (600°C). Estes carbonetos se precipitam de forma fina e dispersa na ferrita e atrasam o processo de recuperação. Após a 17^a hora de processo (amostra P) a dureza cai rapidamente e tende a se estabilizar (amostra Q). Este fato está relacionado ao início de recristalização ferrítica que provoca uma queda brusca da dureza do material.

O gráfico 2 revela também que durante o resfriamento da amostra dentro do forno (amostra ZA) houve uma diminuição da dureza, amostra ZA (140 HV), em relação a amostra Z (160 HV), que foi resfriada rapidamente após o término do período de encharque. Se compararmos a dureza da amostra ZA (140 HV) com a dureza do material recozido sob condições industriais, REC (135 HV), nota-se que as duas medidas são equivalentes, visto que com o erro da média de 5% ambas as faixas se sobrepõem.

O gráfico 5 revela que a temperatura de início de recristalização situa-se entre 600 e 612°C, amostra 'P' (606°C) e amostra 'Q' (612°C), pois ocorreu uma queda brusca da dureza medida. Vale destacar que entre as amostras 'P' e 'Q' transcorreu um tempo de 90 minutos.

A tabela IV e o gráfico 3 mostram que o início de recristalização, em termos de microscopia ótica, é detectado a partir da amostra 'P' e se completa na amostra 'U'. Este resultado está de acordo com os resultados de dureza, pois estes também mostram que a partir da amostra 'P' há uma queda brusca de dureza devido a recristalização que se iniciou.

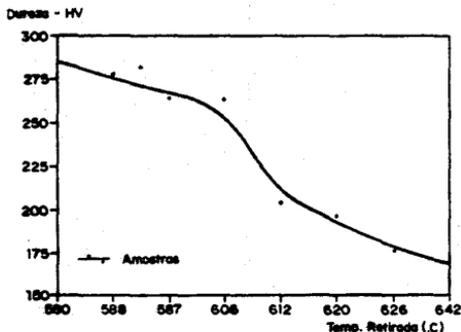


Fig.5 - Dureza das amostras 'AA' até 'T' versus a temperatura real de retirada de amostras.

Pode-se notar no gráf. 3 que a evolução da recristalização ao longo do tempo seguiu a lei de Avrami:

$$f_r = 1 - \exp(-B t^k) \quad (1)$$

Ajustando os dados aqui obtidos à essa equação através de regressão não-linear (14) tem-se que:

$$f_r = 1 - \exp(-0,00566 t^{2,958}) \quad r^2 = 0,940 \quad (2)$$

onde f_r é a fração recristalizada e t é o tempo em horas, contado a partir do início da recristalização.

A equação de Avrami descreve a cinética de recristalização isotérmica⁽¹⁵⁾, o que não é o caso do presente trabalho, onde a recristalização ocorre numa determinada faixa de temperaturas crescentes. Contudo, pode-se considerar a recristalização aqui aplicada como uma sequência de recozimentos isotérmicos atuantes durante um período de tempo dt . As constantes B e k da equação (2) seriam, por assim dizer, uma "média" dos valores relativos às equações correspondentes a cada temperatura dentro da faixa aplicada. Note-se, entretanto, que a constante k tem valor entre 2 e 3, que é característico para as equações de Avrami determinadas para a recristalização em chapas (caso bidimensional)⁽¹⁵⁾, que é justamente o caso do presente trabalho. Isto pode ser decorrente do fato de que essa constante é, na verdade, função das condições de nucleação e crescimento, enquanto que a constante B

varia efetivamente com a temperatura (15).

De toda forma, deve-se ressaltar que a equação (2) é válida apenas para as condições específicas do processo de recozimento aqui estudado.

O gráfico 4 mostra a evolução do tamanho de grão ferrítico recristalizado, após recristalização total, ao longo do tempo, considerando-se as amostras 'U' até 'Z'. Neste caso a temperatura ao longo do tempo de crescimento de grão se manteve praticamente constante, pois o ciclo se encontra no período de encharque a temperatura de 670°C. Este caso faz a análise ser próxima a de um recozimento isotérmico e pode ser descrito como tal.

Desse modo, o crescimento de grão pode ser descrito pela equação (3) (15):

$$D = C t^n \quad (3)$$

onde C e n são constantes independentes do tempo: a primeira depende fortemente da temperatura, enquanto que a outra é função do material, sendo aproximadamente igual a 0,5 para metais puros. A equação (3) é assintótica, pois o crescimento de grão se interrompe assim que se atinge um determinado valor, o qual é função da temperatura (15).

O ajuste dos dados obtidos no presente trabalho através de regressão não-linear (14) levou às seguintes equações:

$$D = 4,1965 t^{0,0870} \quad r^2 = 0,960 \quad (4)$$

$$D = 5,7119 - 1,4280 \times 0,91557^t \quad r^2 = 0,972 \quad (5)$$

onde D é o diâmetro médio do grão ferrítico em micrometros e t é o tempo em horas, contado a partir do final da recristalização. Note-se que as equações (4) e (5) são apropriadas para descrever modelos assintóticos.

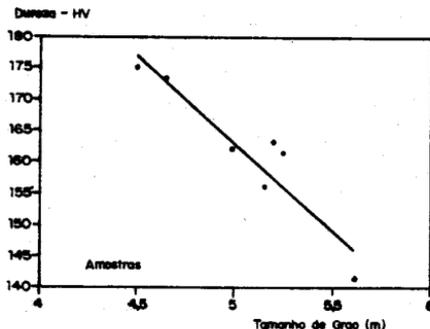
O valor da constante n da equação (4) foi muito baixo: 0,0870, em relação ao 0,5 observado para metais puros. Isto é justificável, uma vez que o aço aqui estudado não é um metal puro, e seu crescimento de grão sofre forte efeito de retardamento proporcionado pela concentração e grau de dispersão dos carbonetos, bem como dos elementos de liga presentes em solução sólida no aço, o que se traduz matematicamente no abaixamento da constante n da equação (4).

O grão recristalizado continua a crescer durante o resfriamento da amostra após o período de encharque, como pode ser observado pelo tamanho de grão recristalizado final da amostra 'ZA' (tabela 6). Neste caso o tamanho de grão recristalizado final, amostra 'ZA', também é equivalente ao da amostra 'REC' do material processado industrialmente.

O gráfico 6 mostra a correlação linear obtida entre a dureza medida e o tamanho de grão ferrítico recristalizado. A equação ajustada é:

$$HV = 306,66 - 28,71 D \quad r^2 = 0,890 \quad (6)$$

onde HV é a dureza Vickers e D o diâmetro médio do grão ferrítico em micrometros.



Gráf.6 - Correlação linear obtida entre dureza Vickers e tamanho de grão ferrítico.

A constatação de que a dureza e tamanho de grão são equivalentes entre as amostras ZA e 'REC', sugerem que quanto a estes parâmetros o período de resfriamento da carga de um ciclo operacional pode ser diminuído de 54 para 8 horas, que foi o tempo em que a amostra resfriou após o ciclo experimental. Deve ser destacado o fato de que mesmo não se atingindo essa redução no tempo de resfriamento por questões operacionais, o tempo de resfriamento pode ser diminuído sem afetar estas duas grandezas.

VII-CONCLUSÕES

O método proposto de simulação física em forno-mufla controlado por computador apresentou bons resultados, produzindo diferenças mínimas entre o ciclo de temperatura efetivamente aplicado e o previsto, bem como entre a microestrutura e dureza das amostras processadas industrialmente e em laboratório.

Para o esquema de recozimento empregado observou-se uma possível competição entre a precipitação de carbonitreto e a recuperação até a 17^a hora de tratamento, quando a amostra se encontra a aproximadamente 610°C, a partir do que observou-se recristalização, a qual reduziu acentuadamente a dureza do material.

Foram obtidas boas correlações estatísticas entre a fração recristalizada e o crescimento de grão com o tempo de tratamento, e entre o tamanho de grão e a dureza do material.

Verificou-se ainda que o tempo de resfriamento das bobinas no processo industrial pode ser reduzido de 54 para 8 horas sem que haja prejuízo em suas propriedades objetivadas.

VIII-BIBLIOGRAFIA

1 - BRANCHINI, O.L.G & GORNI, A.A.: In: 43º Congresso Anual da A.B.M. Associação Brasileira de Metais, Belo Horizonte, 1985, p. 411-423.

2 - BRANCHINI, O.L.G. & TSCHIPTSCHIN, A.P.: "Simulação Física de Recozimento de Bobinas em Caixa", Relatório F.D.T.E. - Projeto 452, 1989.

3 - HOOK, R.E. et al. Metallurgical Transactions A, Jul/1975, 1443-51.

4 - GALVEN, J.A. et al. Scandinavian Journal of Metallurgy 4(1975), 250-4.

5 - GLADMAN, T. et al. Journal of the Iron and Steel Institute, Mai/1971, 380-90.

6 - MESSIEN, P. et al. C.R.M. Report, Dez/1976, 3-21.

7 - SATOH, S. et al. Transactions ISIJ, 1986, 737-44.

8 - MOULD, P.R. et al. Metallurgical Transactions, Dez/1972, 3121-

- 9 - DAVISON, A.P. et al. Metal Science, Mar-Abr/1979, 170-8.
- 10- PADILHA, A.F. & AMBROSIO FILHO, F. "Técnicas de Análise Mi
croestrutural", São Paulo, Ed. Hemus, 1985. p. 1-190.
- 11- Norma A.S.T.M. E-562.
- 12- Norma A.S.T.M. E-112.
- 13- Norma A.S.T.M. E-384.
- 14- RATKOWSKY, D.A. "Non-Linear Regression Modelling", Marcel
Dekker, New York, 1983. 252 p.
- 15- GORELIK, S.S. "Recrystallization in Metals and Alloys". MIR.
Publishers, Moscow, 1981, 479 p.