

UM BANCO DE DADOS TERMODINÂMICOS PARA AÇOS IF (INTERSTITIAL FREE)

André Luiz Vasconcellos da Costa e Silva¹
Roberto Ribeiro de Aveliz²

Resumo

O controle das propriedades dos aços IF (*interstitial free*) depende de um controle preciso dos teores de vários elementos na corrida e, após processamento, em solução na ferrita. As relações empíricas derivadas para outros aços (como os ARBL) têm aplicação limitada nas faixas de composição dos aços IF. Em particular, para os aços IF com adição de titânio, as relações entre os elementos Ti e Nb, C, N, P e S são extremamente importantes para definir as quantidades dos elementos presentes em solução e os precipitados formados.

Através de uma avaliação crítica dos dados termodinâmicos e de diagramas de fases experimentais, empregando o método Calphad, esse trabalho apresenta o desenvolvimento de um pequeno banco de dados termodinâmico apropriado para aços IF envolvendo os elementos Fe-Mn-Ti-(Nb)-C-N-P-S. A consistência do banco de dados é conferida por comparação com resultados experimentais, e as limitações e necessidades de futuros trabalhos são destacadas.

Palavras-chave: termodinâmica computacional, aços, transformação de fases, IF

A Thermodynamic Database for Intertitial Free Steels

Abstract

Controlling the properties of IF ("interstitial free") steels depends on a close control of the chemical composition of the heat and of the elements dissolved in ferrite after processing. The empirical relations derived for the prediction of precipitation in other steels (such as HSLA) have limited application in the ranges of compositions of IF steels. In special, for IF steels in which Ti is added, the relations between Ti e Nb, C, N, P e S are extremely important in order to define the amount of the elements precipitated and the ferrite composition.

Starting with established thermodynamic databases and through a critical evaluation of thermodynamic and phase diagram data, using the CALPHAD method, a concise thermodynamic database for use with IF steels was developed in this work. In this stage, the elements Fe-Mn-Ti-(Nb)-C-N-P-S are considered, albeit not all Fe-Nb-P interactions are yet considered. The consistency of the database is verified through the comparison with experimental results for IF steels and its limitations as well as prospects for future work are highlighted.

Key-words: computational thermodynamics, steels, IF, phase transformations

INTRODUÇÃO

A demanda por aços de elevada conformabilidade e boas propriedades mecânicas tem fomentado o constante desenvolvimento da indústria de aços planos. Conciliar esses requisitos de propriedades mecânicas e tecnológicas com custos razoáveis e tempos de processamento curtos, tem sido o desafio das últimas três décadas.

Três progressos significativos levaram aos principais desenvolvimentos para atender a esta demanda: (a) a compreensão do efeito dos

teores de elementos residuais em solução na ferrita (CCC) sobre a textura cristalográfica, (b) o entendimento do efeito de outros elementos sobre a recristalização e sobre a segregação para os contornos de grão e (c) a compreensão e determinação das fases que podem precipitar, nesses aços, removendo elementos relevantes de solução.

Assim, um dos importantes resultados, foi o desenvolvimento de aços *Interstitial Free (IF)*, em que os teores totais de carbono e nitrogênio são drasticamente reduzidos para níveis de dezenas de ppm (em peso) através do tratamento sob vácuo e o nível desses elementos, em solução, é controlado pela adição de outros que (a) conduzem a sua precipitação em compostos e (b) podem

¹Membro da ABM, PhD, professor da EEIMVR-UFF, Av. dos Trabalhadores 420, Volta Redonda, RJ, e diretor técnico do IBQN, Rio de Janeiro, RJ

²Membro da ABM, PhD, professor da PUC-RJ, DCMM, Rua Marquês de São Vicente, 255, Rio de Janeiro, RJ.

ter efeito favorável sobre recristalização, segregação e demais propriedades. Em contraste com as composições classicamente empregadas, esses aços podem atingir as propriedades desejadas utilizando o processamento via tratamento de recozimento contínuo, uma grande vantagem do ponto de vista industrial.

O controle das propriedades mecânicas tem requerido, cada vez mais, um controle rigoroso do teor total e em solução dos elementos residuais, não sendo mais suficiente a busca pelos valores mais baixos possíveis, apenas.

Nesse cenário, a capacidade de prever as fases precipitadas durante o processamento desses aços e, conseqüentemente, os teores dos elementos relevantes em solução no aço, se torna essencial para o projeto eficiente de ligas e de seu processamento. O emprego das relações empíricas e da experiência adquirida com o processamento de outros aços, como os ARBL, se mostrou inadequado, na medida que as regiões de composição química são significativamente diferentes, o que invalida a aplicação de diversas relações empíricas para a previsão da precipitação de fases conhecidas. Por outro lado, nestas faixas de composição, compostos cuja precipitação não era relevante em outros aços, como carbosulfeto de titânio e fosfeto de titânio e ferro podem se tornar relevantes, afetando significativamente o teor dos elementos em solução.

Naturalmente, a previsão das fases precipitadas depende de modelos cinéticos adequados, em especial quando se espera que uma fração significativa dessa precipitação possa ocorrer a temperaturas inferiores a do equilíbrio austenita-ferrita. Entretanto, as técnicas de modelamento cinético mais confiáveis, requerem um conhecimento razoável da termodinâmica do sistema em questão, para que potenciais químicos e forças motrizes para a precipitação possam ser calculadas.

Assim, o objetivo deste trabalho é desenvolver, através da metodologia Calphad, um banco de dados conciso para aplicação em aços IF, considerando os elementos Fe-Mn-Ti-C-N-P-S com a inclusão, posteriormente, do elemento Nb.

O ENFOQUE CALPHAD

O enfoque Calphad (*computer calculation of phase diagrams*) foi discutido em detalhe em publicações anteriores (p. ex. [1] [2]). Para a compreensão deste trabalho, é suficiente salientar seus principais aspectos. Como todas as funções termodinâmicas de determinado elemento, composto ou solução estão relacionadas entre si através da termodinâmica, é suficiente conhecer uma das funções para que as demais sejam conhecidas. Em geral, no enfoque Calphad escolhe-se descrever a energia livre de Gibbs, G , em função da temperatura, pressão e composição. Pelo mesmo princípio, dados experimentais de qualquer tipo, sejam termodinâmicos ou derivados de diagramas experimentais de equilíbrio de fases, dão informações importantes sobre o valor absoluto ou relativo da função escolhida, G . Escolhendo-se modelos matemáticos adequa-

dos para descrever a dependência de G com a temperatura, pressão e composição é possível obter equações que descrevam essas propriedades para todas as fases possíveis de existir em um sistema. Definidas as condições em que determinado sistema se encontra, é possível minimizar a energia livre total do sistema, determinando assim sua configuração de equilíbrio.

Sistemas contendo Fe-Mn-C-N-(Nb)-Ti

Os binários Fe-C, Fe-Mn, Fe-N, Fe-Nb e Fe-Ti, especialmente nas regiões ricas em ferro, estão entre os sistemas mais bem avaliados no enfoque CALPHAD (p. ex. [3] [4] [5]), em face de sua importância tecnológica. Por outro lado, há um volume significativo de trabalhos de avaliação nos ternários e até em alguns aspectos específicos de quaternários, o que não é usual (p. ex. [6]). Desde que a descrição dos carbonitreto de Nb e Ti passou a ser feita como parte da fase CFC, adotando o modelo $(Fe, Nb, Ti)(C, N, Va)$, resultados bastante satisfatórios têm sido obtidos, tanto para aços ARBL como para aços IF.

Recentemente Inoue e colaboradores reavaliaram o equilíbrio entre esses carbonitreto e a austenita [7] e B Lee [8] reavaliou esse equilíbrio para a faixa de composição dos aços IF, mas não foram propostas alterações significativas para os parâmetros correntemente adotados nos bancos de dados comerciais SGTE [9] e TCFE [10].

Aplicações industriais desses bancos de dados foram apresentados em trabalhos anteriores (p. ex. [11] [2]), como mostram as Figuras 1 e 2.

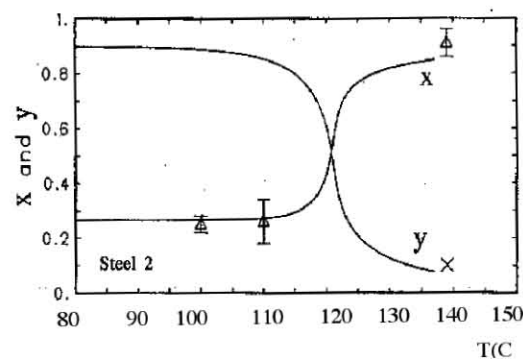


Figura 1. Fração de sítios calculada e medida por Zou e Kirkaldy um aço experimental com 0,075%C, 0,0016%N, 0,013%Ti e 0,070%Nb. Valores de x e y no carbonitreto $Ti_xNb_{1-x}C_yN_{1-y}$

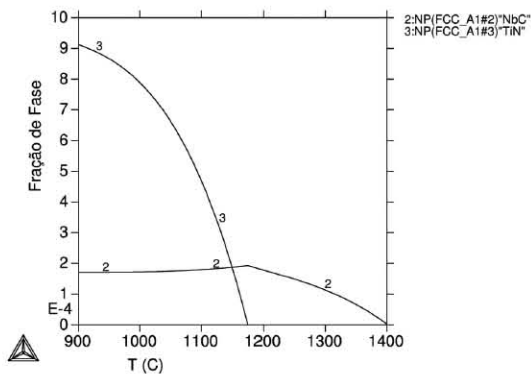


Figura 2. Fração de fases precipitadas no aço da Figura 1. As duas fases são CFC (Nb,Ti) (C,N). Fases indetificadas pelos elementos predominantes, “NbC” e “TiN”.

Sistemas contendo Fe-Mn-P-S

Os sistemas Fe-P (p. ex.[12]) e Fe-S (p. ex.[13] [10]), foram avaliados, assim como as principais interações no sistema Fe-Mn-S, de grande importância na siderurgia. Para incorporação aos bancos de dados das informações referentes ao comportamento do enxofre em solução no ferro, parâmetros foram ajustados por Sundman e colaboradores [10] [14]. O conhecimento das interações entre os diversos elementos e os residuais P e S é limitado, mesmo quando se considera os solutos mais comuns no ferro, como Mn e Si, o que se reflete nas descrições termodinâmicas disponíveis. Evidentemente, como discutido no próximo item, as interações com Ti e Nb, são bastante mal conhecidas.

O sulfeto mais comum, MnS, é comumente modelado como sendo uma solução sólida dos diversos sulfetos, com a fórmula (Fe, Mn, Ti, Va) (S).

Sistemas contendo Fe-(Nb)-Ti-P-S

As informações sobre alguns dos sistemas binários, nesse grupo de sistemas, como por exemplo, P-Ti e Nb-P, são extremamente escassas. Assim, não é surpreendente que não existam avaliações termodinâmicas seguindo o enfoque Calphad para esses sistemas. Entretanto, essas lacunas têm impacto significativo principalmente quando se avalia o efeito dos elementos Nb e Ti nos aços IF. Os sistemas ternários Fe-Ti-P [15] e Fe-Nb-P [16] foram parcialmente avaliados, indicando, em ambos os casos, a formação de composto ternário estável até seu ponto de

fusão, do tipo FeXP. Essa é, naturalmente, uma limitação conhecida do enfoque Calphad: não é possível prever a formação de fases não conhecidas por ocasião da avaliação dos sistemas. Assim, os dados dos compostos FeTiP e FeNbP não estão incorporados a nenhum banco de dados comercial, em que pese existirem referências sobre sua observação em aços (p. ex. [17-19]).

A ocorrência do composto $Ti_4C_2S_2$ tem histórico semelhante: sua formação foi detectada em aços, especialmente, aços IF (p. ex.[20-22]), antes que dados fossem incorporados a qualquer dos

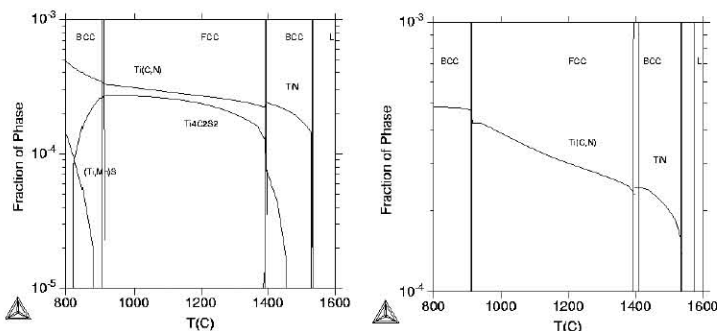


Figura 3. Fases presentes em aço IF com ou sem a presença de S (C = 26ppm N=30ppm S=40ppm Ti=0,075% Mn=0,11%)

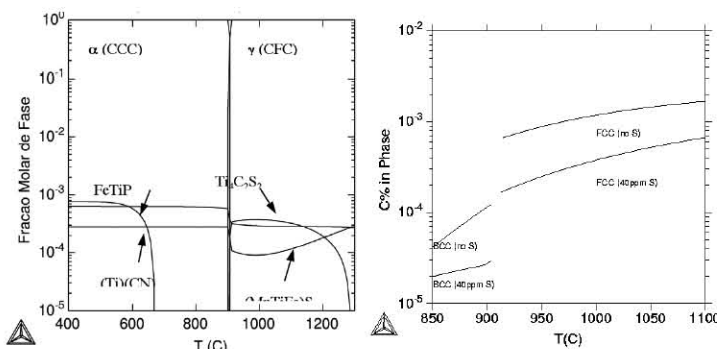


Figura 4. Efeito da presença de S sobre a quantidade de C em solução na ferrita para o aço da figura 3. A precipitação do carbosulfeto reduz o teor de C em solução

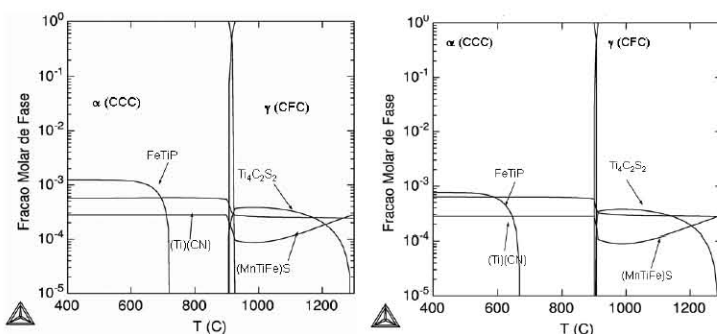


Figura 5. Fases presentes em aço IF experimental (C = 35ppm N = 3 |ppm Fatores de Risco para Doença Cardiovascular: Velhos e Novos Fatores de Risco, Velhos Problemas !**Raul D. Santos Filho*Tânia L. da Rocha Martinez**Unidade Clínica de Dislipidemias, InCor, HC-FMUSP e Departamento de Aterosclerose, Sociedade Brasileira de C = 80ppm Ti=0,06% Mn=0,16%). Na figura da esquerda, P=0,06%, na direita P=0,014%) [24]

bancos de dados comerciais disponíveis. Cálculos realizados em trabalhos anteriores indicam que, efetivamente, consideradas as propriedades termodinâmicas desse carbosulfeto, a ocorrência de precipitados pode ser prevista, como mostram as Figuras 3 e 4.

A literatura indica que a precipitação de FeTiP foi observada em recozimento em caixa de aço IF [17,23], enquanto que a formação de FeNbP só foi observada em condições de composição pouco usuais para aços IF [19]. Mais recentemente, Rege [24] relatou a precipitação de FeTiP e Fe(TiNb)P em aços IF. Optou-se por modelar parcialmente o sistema Fe-Ti-P, inicialmente, de modo a poder tratar corretamente o comportamento desse fosfeto. O modelamento do sistema Fe-Nb-P está em andamento, principalmente para incorporação ao banco de dados do composto FeNbP em uma próxima etapa.

Os primeiros trabalhos indicaram que é possível, efetivamente, em condições que conduzam a equilíbrio a temperaturas relativamente baixas, precipitar FeTiP, como apresentado na Figura 5.

Tanto no caso da precipitação do $Ti_4C_2S_2$ como do FeTiP, uma informação importante que pode ser obtida através dos cálculos é a evolução do teor dos diversos elementos em solução, como mostra a Figura 6.

É evidente que esses resultados indicam que um estudo cinético detalhado é necessário, em vista das temperaturas em que parte das precipitações relevantes ocorreriam e dos ciclos de processamento tipicamente aplicados a aços IF.

O Banco de Dados

Para os sistemas compostos por Fe-Mn-C-N-Ti-(Nb)-S adotou-se todas as fases previstas no banco de dados de ligas ferrosas, TCFE 2000, que foram incorporadas ao banco de dados.

Utilizando os dados disponíveis no banco de dados SGTE para soluções, para os binários Fe-P e Fe-Ti, ajustou-se os coefi-

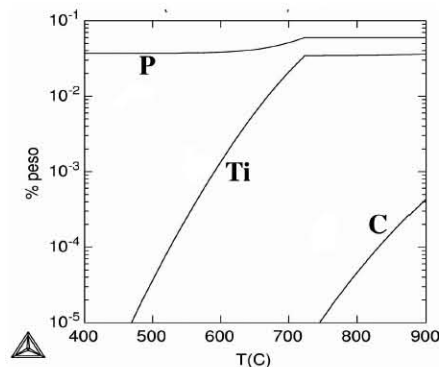


Figura 6. Efeito da precipitação de FeTiP sobre a composição da ferrita no aço com P = 0,06%, da Figura 5. O aumento da resistência mecânica desejado pode ser perdido pela remoção do P de solução.

cientes para as fases relevantes no sistema Fe-Ti-P, introduzindo-se a fase FETIP e coeficientes adicionais na descrição da fase líquida.

A fase $Ti_4C_2S_2$ foi descrita utilizando os dados de Spencer e incorporada ao banco de dados.

A próxima etapa, em andamento, é a obtenção da descrição das propriedades termodinâmicas da fase FeNbP, para incorporação ao banco de dados.

É importante observar que determinados compostos (como FeTi e fase de Laves), relevantes para otimização do sistema Fe-Ti-P podem não ser relevantes para um banco de dados para cálculos de aços baixa liga e IF, de modo que podem ser excluídos do banco de dados final, como realizado no caso do banco TCFE 2000 e seu sucessores.

CONCLUSÕES

À medida que se estuda a aplicação de aços em faixas de composição previamente não examinadas em detalhe, a adequação dos bancos de dados empregados para realizar previsões deve ser avaliada. Isso não se limita ao caso evidente de situações em que os limites superiores das faixas de composição testadas são excedidos, como por exemplo, na extensão de informações obtidas em situações "diluídas" para aços de alta-liga. Os resultados da presente série de trabalhos indica que mesmo quando se explora regiões com baixos teores de elementos previamente estudados, situações inesperadas podem ser encontradas. Evidentemente, isto não implica em erro conceitual no enfoque Calphad, mas sim demonstra que, quando se emprega avaliações limitadas dos sistemas binários ou ternários relevantes para um sistema multicomponente, podem ocorrer falhas difíceis de antecipar. Ao desenvolver bancos de dados para aplicação tecnológica, com base em informações restritas, essa limitação deve ser considerada.

O banco de dados desenvolvido neste trabalho permite a avaliação das fases estáveis em uma série de aços IF comerciais e pode ser empregado como base para estudos cinéticos das transformações nesses aços.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio do CNPq e Capes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. COSTA E SILVA, A. Representação de dados termodinâmicos de soluções em siderurgia In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 51., 1996, Porto Alegre. **Anais...** São Paulo: ABM, 1996.
2. COSTA E SILVA, A.; AVILLEZ, R.R. Avaliação de precipitados em aços baixo carbono IF (Interstitial Free) através da termodinâmica computacional. In: 56 CONGRESSO ANUAL DA ABM, 56., 2001, Belo Horizonte. **Anais...** São Paulo: ABM, 2001.
3. DU, H.; HILLERT, M. An assessment of the Fe-C-N system. **Zeitschrift fur Metallkunde**, Stuttgart, v.82, n.4, p. 310-316, Apr. 1991.
4. FRISK, K. A thermodynamic evaluation of the Cr-N, Fe-N, Mo-N and Cr-Mo-N systems. **Calphad**, v.15, n.1, p. 79-106, Jan.-Mar. 1991.
5. HUANG, W., A thermodynamic evaluation of the Fe-Nb-C system. **Zeitschrift fur Metallkunde**, Stuttgart. v.81, n.6, p.397-404, Juni 1990.
6. DUMITRIESCU, L.F.S.; HILLERT, M. Reassessment of the solubility of TiC and TiN in Fe. **ISIJ International**, Tokyo, v. 39, n. 1, p. 84-90, 1999.
7. INOUE, K.; ISHIKAWA, N.; OHNUMA, I.; OHTANI, H.; ISHIDA, K. Calculation of phase equilibria between austenite and (Nb, Ti, V)(C, N) in microalloyed steels. **ISIJ International**, Tokyo, v. 41, n.2, p. 175-182, 2001.
8. LEE, B.-J. **Personal communication**. Pohang, Korea, 2002.
9. SCIENTIFIC GROUP THERMODYNAMIC DATA EUROPE - SGTE. **SGTE solution database: thermo-calc program**. Stockholm: TCAB, 1994.
10. SUNDMAN, B. **TCFE- Database**. Stockholm: KTH-TCAB, 2000.
11. COSTA E SILVA, A.C.; AVILLEZ, R.R.; CORDEIRO, N.B. Modelos para a solubilidade de precipitados relevantes para a laminação a quente de aço. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 54. 1999, São Paulo. São Paulo: ABM, 1999.
12. GUSTAFSON, P. **Study of the thermodynamic properties of the C-Cu-Fe-P Fe-Mo-P and Fe-Ni-P systems**. Stockholm: Institutet for Metallforskning, 1990.
13. FERNANDEZ GUILLERMET, A., HILLERT, M.; JANSSON, B.; SUNDMAN, B. An assessment of the Fe-S system using a two-sublattice model for the liquid phase. **Metallurgical Transactions B**, v. 12B, n.12, p. 745-754, June 1981.
14. SUNDMAN, B. **TCFE 2000 database: Thermocalc program**. Stockholm: TCAB, 2000.
15. VOGEL, R.; GIESSEN, B. Das System Eisen-Titan-Phosphor. **Archiv fur das Eisenhuttenwesen**, v.30, n.9, p. 565-576, Sept 1959.
16. VOGEL, R.; BLEICHROTH, W. The Iron-Phosphorous-Niobium system. **Archiv fur das Eisenhuttenwesen**, v. 33, n.3, p. 195-203, Mar. 1962.
17. GUPTA, R.P.; MARTIN, G.; LANTERI, S.; MAUGIS, P.; GUTTMANN, M. Relationship between the electronic structure and the precipitation of FeTiP in interstitial-free ferritic steels. **Philosophical Magazine A**, London, v. 80, n. 10, p. 2393-2403, 2000.
18. SHI, J.; WANG, X. Comparison of precipitate behaviors in ultra-low carbon, titanium-stabilized interstitial free steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, New York, v. 8, n. 6, p. 641-648, 1999.
19. RAMOS, A.S., SANDIM, H.R.Z.; HASHIMOTO, T.M. FeNbP in ultra-low carbon Nb-added steel containing high P. **Materials Characterization**, v. 45, n.3, p. 171-174, Sep. 2000.
20. LIU, W.J.; JONAS, J.J. A reexamination of the gibbs energies of formation of TiS and Ti₄C₂S₂ in austenite. **ISIJ International**, Tokyo, v.34, n.9, p. 761-763, 1994.
21. HUA, M.; GARCIA, C.I.; ELOOT, K.; DeARDO, A.J. Identification of Ti-S-C-containing multi-phase precipitates in ultra-low carbon steels by analytical electron microscopy. **ISIJ International**, v. 37, n.11, p. 1129-1132, 1997.
22. GAO, Y.; SORIMACHI, K. Effect of Mn and Ti precipitates on the hot ductility of low carbon and ultra low carbon steels. **ISIJ International**, v. 35, n.7, p. 914-919, 1995.
23. ALAOUA, D.; LARTIGUE, S.; LARERE, A.; PRIESTER, L. Precipitation and surface segregation in low carbon steels. **Materials Science and Engineering A**, New York, v. 189, n.1-2, p. 155-163, Dec. 1994.
24. REGE, J. The role of phosphorous in interstitial-free steels. In: IF STEELS 2000 INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE PROCESSING, MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF IF STEEL, 2000, Pittsburgh. **Proceedings...** 2000. p.327-338.