

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

EFEITOS DA ADIÇÃO DO NÍOBIO NA ESTRUTURA E PROPRIEDADES DOS AÇOS COM MÉDIO E ALTO TEOR DE CARBONO

Paulo Roberto Mei

Trabalho apresentado à Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia de Campinas como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica

- CAMPINAS -
NOVEMBRO DE 1983

"Uma teoria é algo que ninguém acredita, exceto a pessoa que a formulou, enquanto que um resultado experimental é algo que todos acreditam, exceto a pessoa que o obteve".

A. Einstein

A Lúcia e Paulo Afonso

Agradecimentos

Aos orientadores deste trabalho; Prof. Dr. Robert W. K. Honeycombe, do Departamento de Metalurgia da Universidade de Cambridge (de set/80 a set/81) e Prof. Dr. Ettore Bresciani Filho, do Departamento de Engenharia Mecânica da Unicamp (de out/81 a out/83) pela dedicação com que me conduziram neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Harry K.D.H. Bhadeshia, da Universidade de Cambridge e ao Dr. José Roberto C. Guimarães da Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia (CBMM) pelas críticas e sugestões apresentadas.

Aos Drs. José Dinis de Souza e Alain Jean-Isore, da Eletrometal - Aços Finos S.A. pela preparação dos aços.

Ao Eng^o Carlos Alfredo B. Campos, do Centro de Tecnologia da Unicamp, pelo auxílio prestado nos ensaios de tração e de dureza.

Aos Profs. Drs. Stephenson Caticha Ellis e Eduardo Araújo Farah, do Instituto de Física da Unicamp, pelas análises realizadas na microsonda iônica.

A analista de sistemas, Srta. Loraine G. Mondini pelo auxílio na resolução de equações por computador.

Aos técnicos: Antonio Laerte Struziato (construção de fornos), Antonio Roberto Donadon (fotografias), D. Duke (tratamentos térmicos), Emílio Cardoso (usinagem de corpos de prova), J. Leader (dilatometria), M. Stocker (microscopia eletrônica de transmissão), Rita Helena B. Jacom (microscopia ótica e eletrônica de varredura) e V. Kohler (microscopia quantitativa) pela valiosa colaboração.

Aos Profs. Drs. Maurício Prates de Campos Filho e Amauri Garcia pela utilização das facilidades do Laboratório de Engenharia de Materiais.

Às Srtas. Luíza Maria de Campos e Yoshiko Hashimoto pela paciência infinita que tiveram para desenhar e datilografar este trabalho.

Ao CNPq - Conselho Nacional de Pesquisas e Desenvolvimento e à CBMM - Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia, pelo suporte financeiro.

Finalmente desejo agradecer à minha esposa Lúcia pelo seu contínuo apoio e incentivo ao longo de todo este trabalho.

EFEITOS DA ADIÇÃO DE NIÓBIO NA ESTRUTURA E PROPRIEDADES DOS AÇOS COM MÉDIO E ALTO TEOR DE CARBONO.

RESUMO

Atualmente começa-se a utilizar aços com médio e alto teor de carbono microligados com nióbio em componentes forjados para a indústria automotiva, trilhos ferroviários e barras reforçadas para concreto de alta resistência. Porém como a otimização desses aços, no que diz respeito à resistência mecânica e tenacidade tem sido quase sempre realizada de uma maneira empírica pelos fabricantes, este trabalho foi iniciado, com o intuito de contribuir para a compreensão dos mecanismos de atuação do nióbio nos mesmos.

Realizou-se uma exaustiva pesquisa bibliográfica coletando e analisando todas as informações relativas ao uso de elementos microligantes (V, Ti e Nb) nos aços com médio e alto teor de carbono.

Foram desenvolvidas equações que permitem calcular de uma maneira rápida e precisa a solubilidade do nióbio na austenita na presença de carbonetos, nitretos e carbonitretos de nióbio.

Resultados experimentais indicaram que a adição de 0,03%Nb em aços com 0,2; 0,4 e 0,8%C, forjados a 900°C, levou a uma redução de 20 a 50% no diâmetro do grão austenítico.

O nióbio em solução na austenita atrasou a nucleação da ferrita e sua precipitação como NbC elevou sua dureza de 150 para 200 VHN (dureza Vickers). O nióbio em solução na austenita atrasou a nucleação da perlita, aumentou seu espaçamento interlamelar e precipitou como NbC na ferrita da perlita, provocando um efeito global de não alteração na dureza da perlita.

Análises com microsonda iônica revelaram que nem o nióbio, nem o carbono segregam no contorno do grão austenítico, sugerindo que o atraso na nucleação da ferrita ou perlita estivessem associados à elevação da energia interfacial γ/α ou γ /perlita, provocado pelo nióbio em solução na austenita. O atraso no crescimento da ferrita, provocado pelo nióbio, foi verificado ser devido à partição do mesmo entre a austenita e a ferrita.

A adição de 0,03%Nb em aços com médio e alto teor de carbono, resfriados ao ar, elevou em até 150 MPa a resistência mecânica, sem no entanto, provocar alterações significativas na ductilidade.

Finalmente foi realizado uma análise conjunta das relações entre Composição-Tratamento Termomecânico-Estrutura-Propriedades dos aços com médio e alto teor de carbono microligados com nióbio.

EFFECTS OF NIOBIUM ADDITION ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF MEDIUM AND HIGH CARBON STEELS.

ABSTRACT

Medium and high carbon steels containing microalloying additions of niobium have, in recent years, been used for the manufacture of forged components in the automotive industry, rails and high strength concrete reinforcing bars. However, optimization of the strength and toughness properties of these materials has largely been empirical. The present work was therefore initiated to gain a more basic understanding of the effects of niobium on the structure and mechanical properties of medium and high carbon steels.

An exhaustive bibliographical research was made, collecting and analysing all the information related to the usage of microalloying elements (V, Ti and Nb) in medium and high carbon steels.

Some equations to calculate, easy and precisely the solubility of niobium in austenite, in the presence of niobium carbides, nitrides or carbonitrides were developed.

Experiments carried out with 0.2; 0.4 and 0.8%C, microalloyed with 0.03%Nb, forged at 900°C, led to an reduction of 20 to 50% in the austenite grain diameter.

The niobium dissolved in the austenite delayed the ferrite nucleation, and the precipitation of NbC increased the ferrite hardness from 150 to 200 VHN (Vickers). The niobium dissolved in the austenite delayed the pearlite nucleation, increased its interlamellar spacing and precipitated as NbC in the ferrite of the pearlite. The result of these effects was that the pearlite hardness was not affected.

Analysis carried out with an Ionic Microprobe showed that neither niobium nor carbon segregate at the austenite grain boundary, suggesting that the delay observed in the nucleation of ferrite or pearlite was associated with the increase of the energy at the interfaces γ/α or γ /pearlite provoked by the niobium dissolved in the austenite. The delay observed in ferrite growth,

was verified to be caused by the partitioning of niobium between ferrite and austenite.

The addition of 0,03%Nb in medium and high carbon steels, air cooled, increased the strength of these steels by up to 150 MPa without decreasing their ductility.

Finally, the complex relationships among Composition-Thermo-mechanical Treatment-Structure and Mechanical Properties of the medium and high carbon steels microalloyed with niobium were analysed.

Í N D I C E

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	iii
ABSTRACT	v
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	
1.1. Objetivos	2
1.2. Desenvolvimento da tese	3
CAPÍTULO II - SOLUBILIDADE DO Nb(C,N) NA AUSTENITA E NA FERRI TA	
2.1. O sistema Fe-Nb	6
2.2. O sistema Fe-C	6
2.3. O sistema Nb-C	6
2.4. O sistema Fe-C-Nb	6
2.4.1. Solubilidade do carboneto de nióbio na auste- nita	6
2.4.2. Solubilidade do nióbio na cementita	11
2.4.3. Solubilidade do carboneto de nióbio na fer- rita	14
2.4.4. Solubilidade do eutético Fe-NbC	14
2.5. O sistema Fe-Nb-N	16
2.5.1. Solubilidade do nitreto de nióbio na auste- nita	16
2.5.2. Solubilidade do nitreto de nióbio na ferri- ta	16
2.6. O sistema Fe-C-N-Nb	17
2.6.1. Solubilidade do carboneto de nióbio na aus- tenita	17
2.6.2. Solubilidade do carboneto de nióbio na fer- rita	18
2.7. O sistema Fe-C-N-Nb-X	19
2.8. Resumo	21
Referências bibliográficas	23

CAPÍTULO III - EFEITO DO NIÓBIO NO CRESCIMENTO DO GRÃO AUSTENÍTICO

3.1. Introdução	26
3.2. Aspectos teóricos da influência de partículas precipitadas sobre o crescimento de grão dos metais	27
3.3. Crescimento de partículas de 2ª fase em um sistema de dois componentes	32
3.3.1. Crescimento controlado por interface	34
3.3.2. Crescimento controlado por difusão	34
3.3.2.1. Primeiro estágio de crescimento devido à supersaturação	34
3.3.2.2. Segundo estágio de crescimento devido à coalescência	39
3.4. Efeito do nióbio no crescimento do grão austenítico nos aços com baixo teor de carbono	42
3.5. Efeito do nióbio no crescimento do grão austenítico no aços com médio teor de carbono	53
3.5.1. Tamanho do grão austenítico	53
3.5.2. Distribuição dos precipitados de Nb(C,N)	57
3.5.3. Efeito do Nb(C,N) no crescimento do grão austenítico	61
3.6. Resumo	62
Referências bibliográficas	67

CAPÍTULO IV - EFEITO DO NIÓBIO NA FORMAÇÃO DA FERRITA

4.1. Cinética de nucleação em contorno de grão	69
4.1.1. Introdução	69
4.1.2. Alotriomorfos incoerentes	71
4.1.3. Alotriomorfos semi-coerentes	74
4.1.4. Interfaces coerentes e incoerentes	75
4.1.5. Cálculo do tempo de incubação	77
4.1.6. Cálculo da taxa de nucleação	80
4.2. Efeito do nióbio na formação da ferrita	81
4.2.1. Transformação isotérmica	81
4.2.2. Resfriamento contínuo	85
4.3. Mecanismos de atuação do nióbio na nucleação da ferrita	94
4.4. Mecanismos de atuação do nióbio no crescimento da ferrita	105

4.4.1. Partição	107
4.4.2. Segregação ou cossegregação	114
4.4.3. Efeito de soluto (solute drag effect)	116
4.4.4. Precipitação de carbonetos	118
4.4.5. Resultados recentes sobre a cinética de crescimento da ferrita	118
4.5. Resumo	119
Referências bibliográficas	123

CAPÍTULO V - EFEITO DO NIÓBIO NA FORMAÇÃO DA PERLITA

5.1. Nucleação da perlita	129
5.2. Crescimento da perlita na liga Fe-C	134
5.3. Efeito dos elementos de liga na formação da perlita..	141
5.4. Resumo	147
Referências bibliográficas	150

CAPÍTULO VI - PRECIPITAÇÃO DO Nb(C,N) NA FERRITA E NA AUSTENITA

6.1. Composição do Nb(C,N)	153
6.1.1. Carboneto de nióbio	153
6.1.2. Nitreto de nióbio	155
6.1.3. Carbonitreto de nióbio	159
6.2. Cristalografia da precipitação	159
6.2.1. Precipitação na austenita	162
6.2.2. Precipitação na ferrita supersaturada	163
6.2.3. Precipitação na interfase γ/α (interphase precipitation)	165
6.2.4. Identificação do local de precipitação	167
6.3. Morfologia e distribuição dos precipitados de Nb(C,N)	168
6.4. Cinética de precipitação do Nb(C,N)	172
6.5. Efeitos da precipitação do Nb(C,N) nos aços	185
6.5.1. Atraso na recuperação e recristalização da austenita	185
6.5.2. Refino do grão austenítico	188
6.5.3. Endurecimento da ferrita	188
6.6. Resumo	192
Referências bibliográficas	196

CAPÍTULO VII - EFEITO DO Nb, V e Ti NAS PROPRIEDADES DOS AÇOS COM MÉDIO E ALTO TEOR DE CARBONO

7.1. Introdução	200
7.2. Relações Estrutura-Propriedades nos aços ferrítico-perlíticos com médio e alto teor de carbono	200
7.3. Efeito do Nb, V e Ti nas propriedades mecânicas dos aços com médio e alto teor de carbono	212
7.3.1. Titânio	212
7.3.2. Vanádio	212
7.3.3. Nióbio	213
7.4. Aplicações dos aços com médio e alto carbono micro-ligados com Nb ou V	220
7.4.1. Vanádio	220
7.4.2. Nióbio	222
7.5. Resumo	230
Referências bibliográficas	231

CAPÍTULO VIII - DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

8.1. Preparação dos aços e das ligas Fe-Nb-Mn	233
8.1.1. Aços preparados em Cambridge	233
8.1.2. Aços preparados pela Eletrometal	233
8.1.3. Ligas Fe-Nb-Mn preparadas pela Eletrometal ...	241
8.2. Reagentes utilizados	241
8.3. Equipamentos utilizados e técnicas de utilização	246
8.3.1. Microscópio ótico	246
8.3.2. Microscópio eletrônico de varredura	246
8.3.3. Microscópio eletrônico de transmissão	246
8.3.4. Microsonda iônica	246
8.3.5. Analisador de imagem	248
8.3.6. Durômetro	248
8.3.7. Dilatômetro	248
8.3.8. Equipamento para ensaio de tração	248
8.3.9. Forno de alta temperatura	250
8.3.10. Banho de estanho	256
8.3.11. Sistema para encapsulamento em quartzo	256
8.4. Técnicas experimentais	256
8.4.1. Determinação do tamanho de grão austenítico...	256
8.4.2. Tratamentos térmicos	262

8.4.2.1. Ligas Fe-Nb-Mn	262
8.4.2.2. Aços	267
8.4.3. Determinação do espaçamento interlamelar da perlita	273
8.5. Resumo	274
Referências bibliográficas	

CAPÍTULO IX - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

9.1. Solubilidade do nióbio na austenita na presença do Nb(C,N)	278
9.1.1. Os sistemas Fe-C-Nb e Fe-N-Nb	278
9.1.1.1. Elaboração do modelo	278
9.1.1.2. Aplicação do modelo	280
9.1.1.3. Comparação com resultados experimentais	286
9.1.2. O sistema Fe-C-N-Nb	286
9.1.2.1. Elaboração do modelo	286
9.1.2.2. Comparação com resultados experimentais	293
9.1.3. O sistema Fe-Nb-Mn	293
9.2. Efeito do nióbio no crescimento do grão austenítico..	302
9.3. Efeito do nióbio na formação e nas propriedades da ferrita	316
9.3.1. Formação da ferrita	316
9.3.2. Dureza da ferrita transformada por resfriamento contínuo	316
9.3.3. Dureza da ferrita obtida isotermicamente	331
9.4. Efeito do nióbio na formação e nas propriedades da perlita	331
9.4.1. Curva TTT	331
9.4.2. Dureza da perlita transformada isotermicamente	334
9.4.3. Dureza da perlita obtida por resfriamento contínuo	350
9.4.4. Efeito do nióbio na temperabilidade dos aços com 0,8%C	355

9.5. Mecanismos de atuação do nióbio na formação da ferrita e da perlita	361
9.5.1. Nucleação	362
9.5.2. Crescimento	369
9.5.2.1. Teorias sobre os efeitos dos elementos de liga no crescimento da ferrita e da perlita	369
9.5.2.2. Reação austenita → ferrita	374
9.5.2.3. Reação austenita → perlita	380
9.6. Efeito do nióbio nas propriedades mecânicas dos aços com médio e alto teor de carbono	384
9.7. Relações Composição-Tratamento Termomecânicos-Estrutura-Propriedades dos aços com médio e alto teor de carbono microligados com nióbio	400
Referências bibliográficas	403

CAPÍTULO X - CONCLUSÕES

10.1. Solubilidade do nióbio na austenita	412
10.2. Efeito do nióbio no tamanho do grão austenítico	412
10.3. Efeito do nióbio na formação e propriedades da ferrita	413
10.4. Efeito do nióbio na formação e propriedades da perlita	414
10.5. Mecanismos de atuação do nióbio na formação da ferrita e da perlita	415
10.6. Efeito do nióbio nas propriedades mecânicas dos aços com médio e alto teor de carbono	415

SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES	417
--	-----

BIBLIOGRAFIA GERAL	419
--------------------------	-----

ANEXO I - Programa para o cálculo da solubilidade do nióbio na austenita ou na ferrita na presença de NbC ou NbN	438
--	-----

ANEXO II - Diferentes morfologias da ferrita	442
--	-----

ANEXO III - Dados experimentais das curvas TTT obtidas	444
--	-----

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Os efeitos de microadições ($< 0,1\%$ em peso) de elementos com forte tendência à formação de carbonitretos, como o vanádio, titânio e nióbio, nas propriedades mecânicas dos aços com baixo teor de carbono ($C < 0,20\%$) são, atualmente, bem conhecidas¹⁻⁴. Esses elementos refinam o grão ferrítico e endurecem a ferrita pela precipitação de carbonitretos, causando um aumento na resistência mecânica dos aços. Entretanto, se os efeitos do vanádio, titânio e nióbio nos aços com baixo teor de carbono são bem conhecidos, o mesmo não se pode dizer em relação aos efeitos destes elementos nos aços com médio e alto teor de carbono ($0,20 < C < 0,80\%$).

As primeiras microadições de elementos com forte tendência à formação de carbonitretos, nos aços com médio e alto teor de carbono, foram feitas com vanádio⁵⁻⁶, pois, segundo Gladman⁷, o nióbio e o titânio não alterariam as propriedades mecânicas destes aços devido à baixa solubilidade destes elementos na austenita. Entretanto outros pesquisadores⁸⁻¹⁰ verificaram, recentemente, que o nióbio poderia elevar em até 100 MPa o limite de escoamento destes aços, desde que se realizasse o tratamento termomecânico em temperaturas compatíveis com a solubilização do nióbio na austenita (1200 a 1300°C).

O interesse de se utilizar o nióbio no Brasil reside no fato do mesmo possuir a maior reserva mundial de minério deste metal conhecida e ser também um grande produtor e exportador de ligas ferro-nióbio.

Atualmente começa-se a utilizar aços com médio e alto teor de carbono microligados com nióbio em componentes forjados para a indústria automotiva¹¹, trilhos ferroviários¹²⁻¹³ e barras reforçadas para concreto de alta resistência¹⁴. Porém a otimização das propriedades mecânicas pelos fabricantes é quase sempre feita de uma maneira empírica, pois pouco se conhece sobre os mecanismos de atuação do nióbio na estrutura e, conseqüentemente, nas propriedades mecânicas desses aços. Isto leva, certas vezes, à

uma deterioração na qualidade do aço microligado com nióbio, devido a um uso inadequado do mesmo¹⁴.

1.1. Objetivo

O objetivo geral deste trabalho, em decorrência do exposto, é:

"Contribuir para a avaliação do potencial de aplicação do nióbio nos aços com médio e alto teor de carbono, com estrutura ferrítica-perlítica, através da compreensão dos mecanismos de atuação do nióbio na estrutura, e por consequência nas propriedades mecânicas desses aços".

Para alcançar este objetivo foram propostas quatro etapas básicas:

- a) Análise detalhada de todas as informações relativas ao uso de elementos microligantes (V, Ti e Nb) nos aços com médio e alto teor de carbono.
- b) Estudo dos efeitos do nióbio na formação e propriedades da ferrita e da perlita.
- c) Estudo dos efeitos do nióbio na estrutura e propriedades mecânicas dos aços com médio e alto teor de carbono.
- d) Análise das relações entre Composição - Parâmetros do Tratamento Termomecânico - Estrutura - Propriedades Mecânicas desses aços.

1.2. Desenvolvimento da tese

Como os aços com médio e alto teor de carbono apresentam uma solubilidade limitada do nióbio nas temperaturas usuais de laminação ou forjamento (900 a 1200°C), e como na literatura hã haviam tabelas que fornecessem de uma maneira rápida e precisa a solubilidade do nióbio na austenita na presença de Nb(C,N) (família dos carbonetos, nitretos e carbonitretos de nióbio), este estudo foi realizado. Observou-se também a afinidade de combinação entre o nióbio e manganês, pois sendo o manganês o elemento de liga que, em geral, entra em maior quantidade na elaboração desses aços, sua interação com o nióbio pode afetar a solubilidade do mesmo na austenita.

Posteriormente estudou-se o efeito do nióbio na cinética de crescimento do grão austenítico nos aços com médio e alto teor de carbono, visto que estes dados também não eram disponíveis na literatura.

Como a estrutura predominante destes tipos de aços é de ferrita e perlita, estudou-se também o efeito do nióbio na formação (nucleação e crescimento) e propriedades (dureza, morfologia, espaçamento interlamelar da perlita, etc) desses constituintes.

Através da microsonda iônica foram explorados os possíveis mecanismos do nióbio em atrasar a decomposição difusional da austenita, devido à segregação e partição em interfaces γ/γ , γ/α e γ /perlita.

A seguir, foram observados os efeitos do nióbio na estrutura e nas propriedades mecânicas (dureza, resistência mecânica e ductilidade) de aços submetidos a diferentes tipos de tratamentos térmicos.

Finalmente, utilizando-se os dados disponíveis no trabalho procurou-se obter uma relação qualitativa entre Composição, Tratamento Termomecânico, Estrutura e Propriedades dos aços com médio e alto teor de carbono microligados com nióbio, com vistas a uma aplicação mais racional deste elemento, no sentido de se produzir aços com alta resistência mecânica e boa ductilidade.

Referências bibliográficas

- 1) GLADMAN, T. et alii - Structure - property relationships in high-strength microalloyed steels. In: Microalloying 75, Proc. Conf. , Union Carbide Corp., New York, 1977, p. 25.
- 2) MEYER, L. et alii - Nb, Ti and V in normalized, thermomechanically treated and cold-rolled steels. Idem ref. 1, p. 153.
- 3) BAKER, T.N. - Sci. Progress, Oxford, vol. 65, 1978, p. 493.
- 4) COHEN, M. & HANSEN, S.S. - Micro-structural control in microalloyed steels. In: MiCon 78, Proc. Conf., ABRAMS, H. et alii, Eds., ASTM, 1979, p. 31.
- 5) FLÜGGE, J. et alii - Stahl und Eisen, vol. 99, nº 16, 13 Aug. 1979, p. 841.
- 6) ENGINEER, S. Von - Technische Bericht, vol. 2, nº 2, 1976, p. 105.
- 7) GLADMAN, T. et alii - J.I.S.I., Dec. 1972, p. 916.
- 8) BROWNRIGG, A. & BOELEN, R. - Phase Transformations, vol. II, 1979, p. V-15.
- 9) STEINEN, A. von den et alii - Stahl und Eisen, vol. 95, nº 6, 13 Mar. 1975, p. 209.
- 10) FRODL, D. et alii - Härterei Technische Mitterlungen, vol. 29, 1974, p. 169.
- 11) ALBIERO, W. - Metalurgia - ABM, vol. 37, nº 281, Abr. 1981, p. 192.
- 12) NOLASCO, C. A. et alii - Metalurgia - ABM, vol. 33, nº 294, Mai. 1977, p. 257.

- 13) NOLASCO, C.A. et alii - Metalurgia - ABM, vol. 34, n° 245,
Abr. 1978, p. 241.
- 14) GRAY, M. - Hot-rolling of HSLA concrete reinforcing bar and
other niobium containing steel. ILAFA Conf., Lima, Peru,
21-25 Sep. 1975.

CAPÍTULO II

SOLUBILIDADE DO Nb(C,N) NA AUSTENITA E NA FERRITA

2.1. O Sistema Fe-Nb

O elemento nióbio é razoavelmente solúvel no ferro. A 1200°C consegue-se dissolver 1,4% de nióbio no ferro γ , e 1% de nióbio dissolve-se no ferro α a 900°C (figs. 2.1 e 2.2).

2.2. O Sistema Fe-C

O sistema Fe-C é apresentado na fig. 2.3 pois será usado posteriormente.

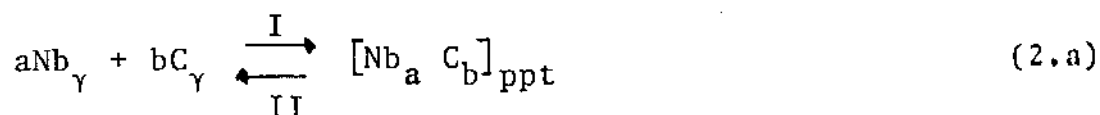
2.3. O Sistema Nb-C

O nióbio também combina-se com o carbono formando as fases Nb₂C e NbC (fig. 2.4). Esta última apresenta 10% C em peso, tendo seu ponto de fusão ao redor de 3500°C.

2.4. O Sistema Fe-C-Nb

2.4.1. Solubilidade do carboneto de nióbio na austenita

O nióbio adicionado na liga Fe-C fica em parte dissolvido na austenita e em parte combinado com o carbono formando o carboneto de nióbio, segundo a reação:



sendo que o aumento da temperatura favorece a reação II, ou seja, a dissolução do carboneto de nióbio.

A constante de equilíbrio dessa reação é dada pela equação:

$$K_1 = \frac{[\text{Nb}]_{\gamma}^a [\text{C}]_{\gamma}^b}{[\text{Nb}_a \text{C}_b]} \quad \text{onde} \quad (2.1)$$

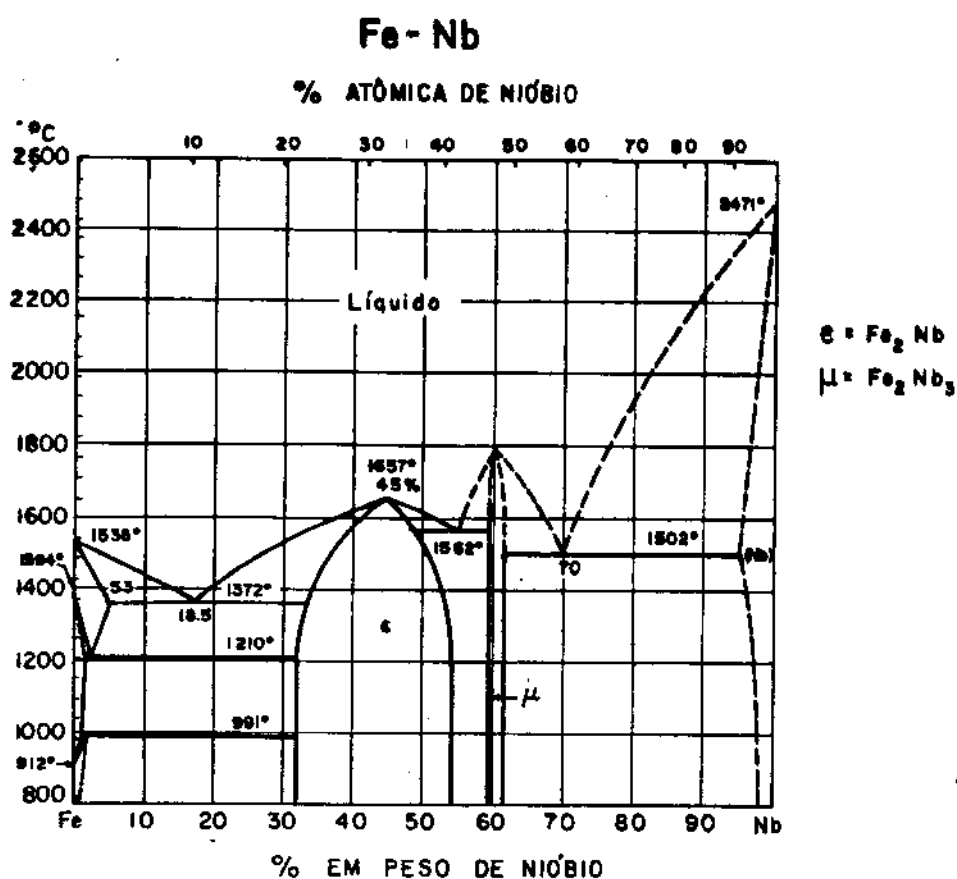


Fig. 2.1. Diagrama de equilíbrio para o sistema ferro-niôbio [ref. 1; p. 282].

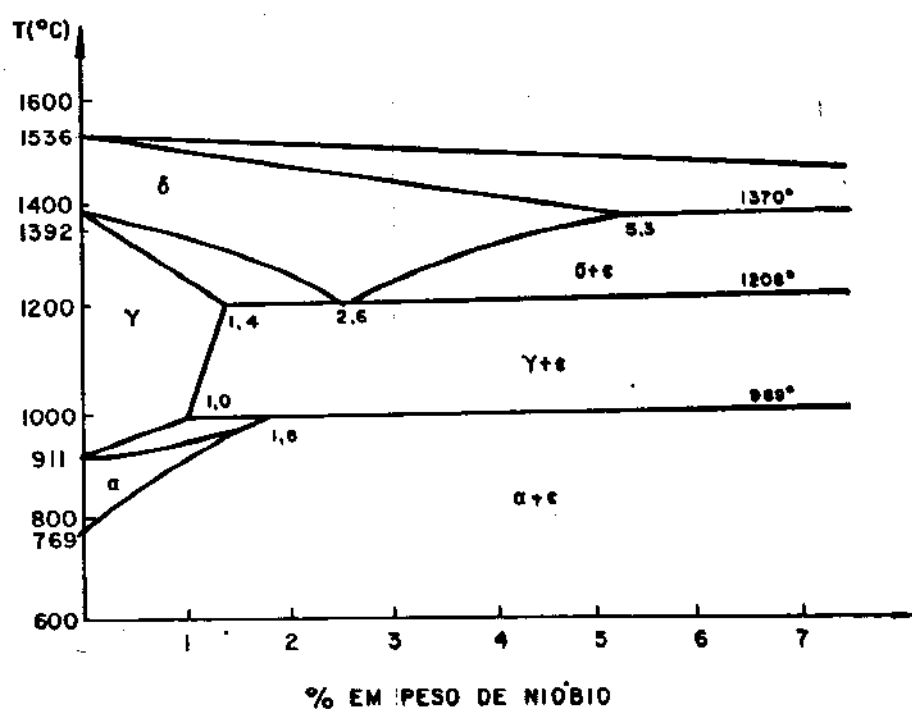
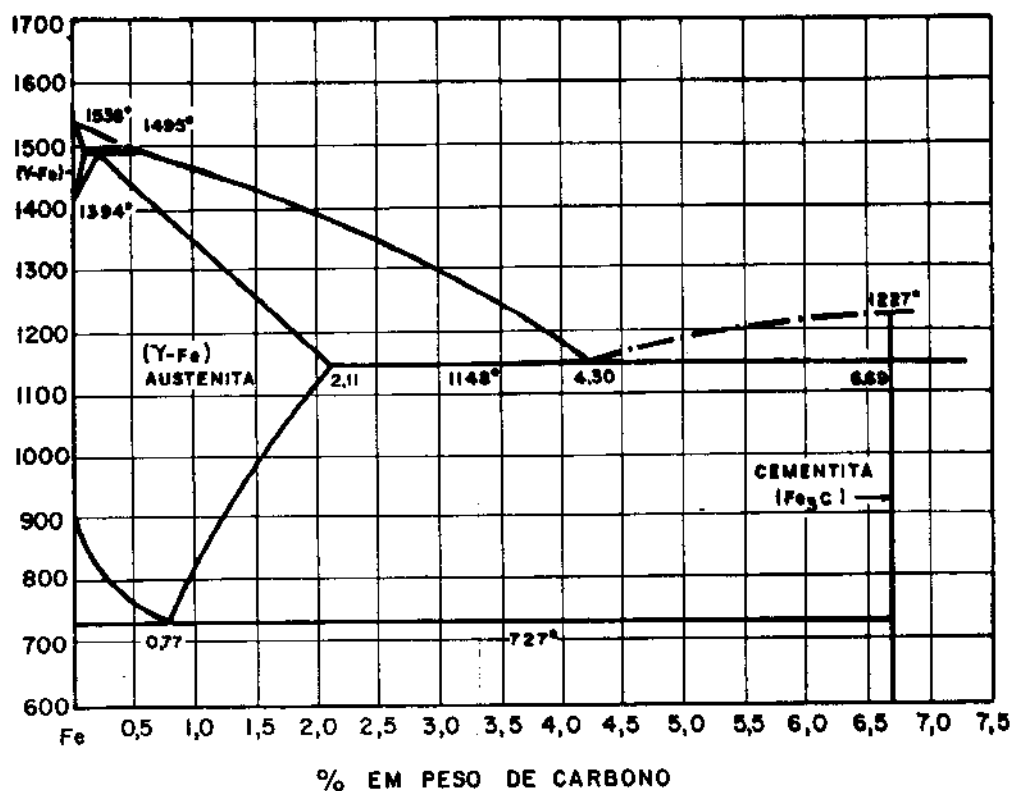
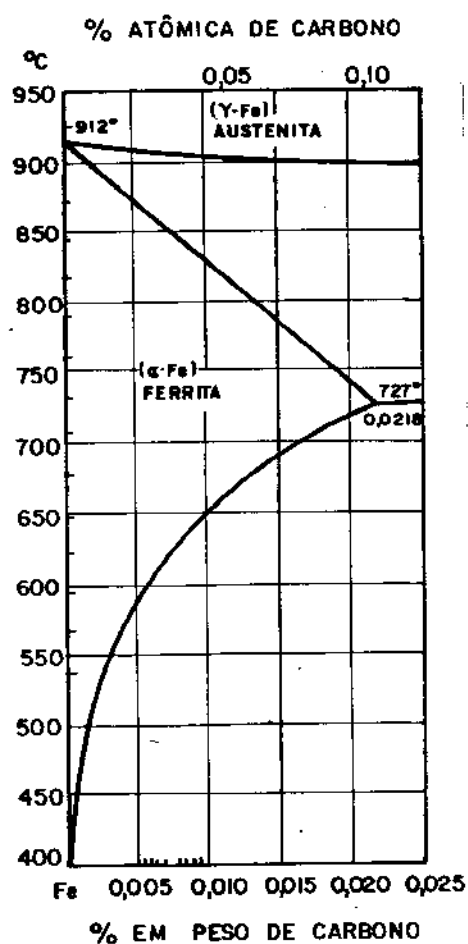


Fig. 2.2. Detalhe do diagrama de equilíbrio do sistema ferro-niôbio. (Construído a partir dos dados da ref. 2).

Fe - C



(a)



(b)

Fig.2.3. Diagrama do sistema ferro-carbono com formação de cementita [ref. 1 : p.275-276].

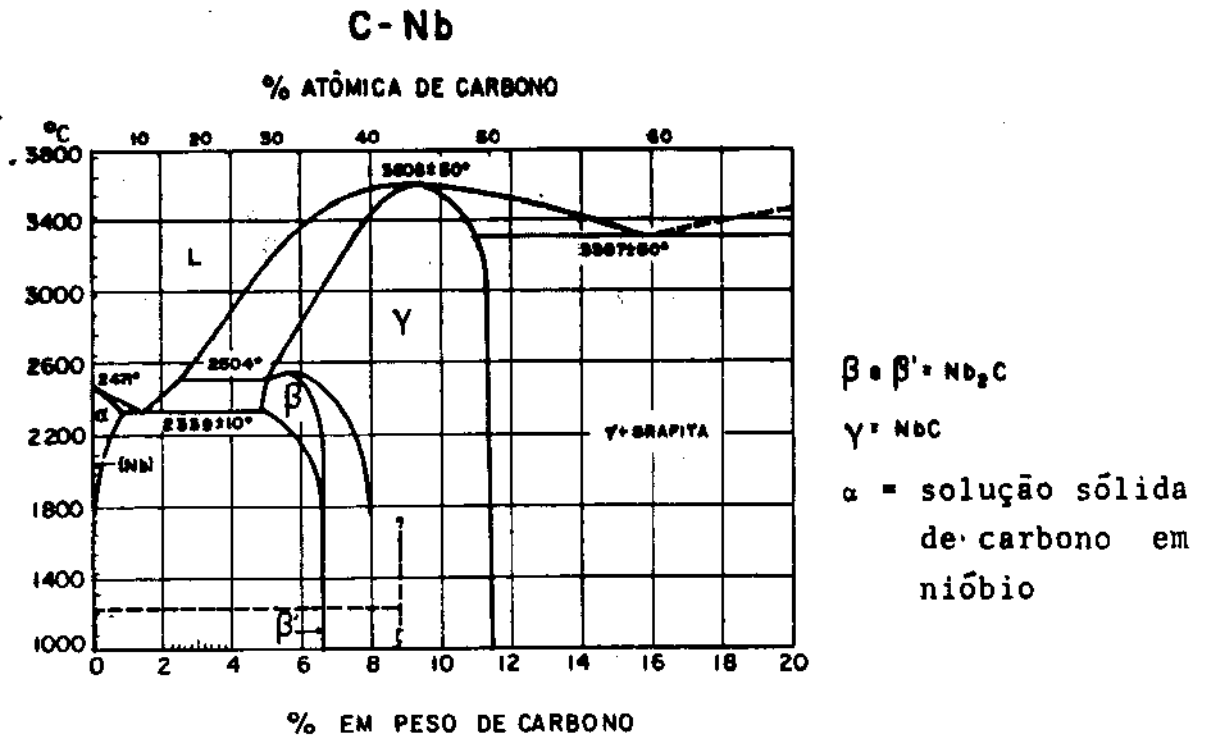


Fig. 2.4 - Diagrama de equil rio para o sistema carbono-nióbio [ref. 1; p. 274].

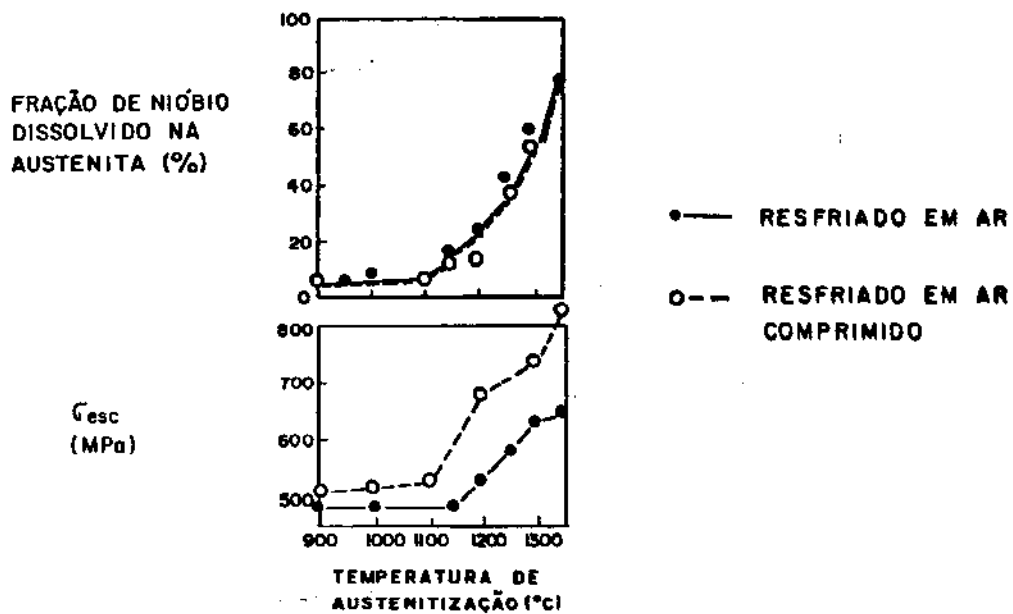


Fig. 2.5 - Correla o entre a resistência mecânica ($0,2\% \sigma_0$) e a quantidade de nióbio dissolvido na austenita de um aço 0,5%C [ref.12].

- $[Nb]_{\gamma}$ é a atividade do nióbio em solução e suposta igual à sua porcentagem em peso.
- $[C]_{\gamma}$ é a atividade do carbono em solução e suposta igual à sua porcentagem em peso.
- $[Nb_a C_b]$ é a atividade do carboneto de nióbio e tomada como 1.

$$\text{logo} \quad K_1 = [Nb]_{\gamma}^a [C]_{\gamma}^b \quad (2.2)$$

O valor de K_1 foi calculado ao longo do tempo por vários pesquisadores como: Kazinczy³ em 1963, Mori⁴ em 1965, Smith⁵ em 1966, Narita⁶ em 1966, Meyer⁷ em 1967 e Johansen⁸ em 1967. Em 1968 Nordberg⁹ usando todas as equações publicadas na literatura sobre a solubilidade do carboneto de nióbio na austenita, calculou, por regressão linear a seguinte expressão:

$$\log_{10} [Nb]_{\gamma} [C]_{\gamma}^{0,87} = \frac{-7520}{T} + 3,11 \quad (2.3)$$

$$[Nb]_{\gamma} \text{ e } [C]_{\gamma} = \% \text{ em peso} \quad T = \text{Kelvin}$$

que é muito próximo da encontrada por Mori⁴. Nordberg⁹ também concluiu que o carboneto de nióbio era deficiente em carbono, ou seja, sua fórmula seria $NbC_{0,87}$ e não NbC .

Na realidade a equação (2.3) assim como todas as outras encontradas na literatura³⁻⁹ expressam o limite de solubilidade do nióbio na austenita, sem a formação do $NbC_{0,87}$. Assim para um aço com 0,4%C a 1200°C, pela equação (2.3) calcula-se que o limite de solubilidade do nióbio na austenita seria de 0,022%. Ou seja, se esse aço contiver um teor de nióbio menor que 0,022% o mesmo estará em solução na austenita. Do mesmo modo se esse aço contiver mais que 0,022% de nióbio, uma fração deste elemento apresentar-se-á na forma de $NbC_{0,87}$ e outra dissolvida na austenita.

Essa solubilidade de 0,022%Nb em um aço 0,4%C a 1200°C é 55 vezes menor que a do vanádio e pouco menor que a do titânio na mesma temperatura (tabela II.1).

ELEMENTO	TEMPERATURA (°C)					
	800	900	1000	1100	1200	1300
Nb	0,00028	0,0011	0,0035	0,0095	0,022	0,047
Ti	0,00042	0,0015	0,0044	0,0110	0,025	0,050
V	0,01100	0,0140	0,1700	0,4900	1,220	2,730

Tabela II.1. Solubilidade do nióbio, titânio e vanádio (em % de peso) na austenita de um aço com 0,4% C.

As solubilidades da tabela II.1 foram calculadas a partir das seguintes equações:

$$\log_{10} [\text{Nb}]_{\gamma} [\text{C}]_{\gamma}^{0,87} = \frac{-7520}{T} + 3,11 \quad (2.3) \quad [\text{ref.9}]$$

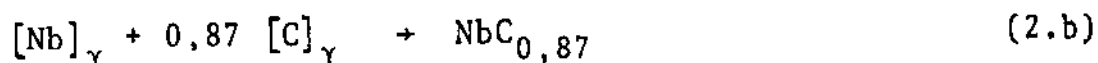
$$\log_{10} [\text{Ti}]_{\gamma} [\text{C}]_{\gamma} = \frac{-7000}{T} + 2,75 \quad (2.4) \quad [\text{ref.10}]$$

$$\log_{10} [\text{V}]_{\gamma}^{4/3} [\text{C}]_{\gamma} = \frac{-10800}{T} + 7,05 \quad (2.5) \quad [\text{ref.11}]$$

Essa preocupação com a solubilidade do nióbio é fundamentada, pois como será visto posteriormente todos os efeitos do nióbio nos aços (controle do grão austenítico, endurecimento por precipitação, retardamento da decomposição da austenita por processo difusionais, etc) estão relacionados com o nióbio dissolvido na austenita. Um exemplo que ilustra bem este fato são os resultados de Steinen¹². Ele observou que o 0,2% σ_e (limite de escoamento que corresponde a 0,2% de deformação residual no ensaio de tração) aumentava proporcionalmente com quantidade de nióbio dissolvido na austenita de um aço 0,5% C (fig. 2.5).

2.4.2. Solubilidade do nióbio na cementita

O carbono tem mais afinidade de combinação com o nióbio do que com o ferro. Isto pode ser demonstrado termodinamicamente:



$$\begin{aligned} \Delta G_1 = & -32800 + 15,69 T - \\ & - 4,575 T \log_{10} ([\text{C}]_{\gamma}^{0,87} [\text{Nb}]_{\gamma}) \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \end{aligned} \quad (2.6)$$

[ref.9,13-16]

(em todas as equações de ΔG , T é a temperatura absoluta (K))



$$\Delta G_2 = 8380 - 7,94 T + 4,575 T \log_{10} [\text{C}]_{\gamma}^{0,87} \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \quad (2.7)$$

[ref.9]

Como o ΔG da reação :



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} \quad (2.8)$$

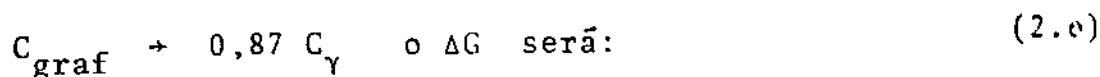
[ref.17]

$$\text{e como } \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.9)$$

tem-se pelas equações (2.8) e (2.9):

$$\Delta G = \Delta H^0 - T\Delta S^0 + RT \ln \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} \quad (2.10)$$

Logo para a reação:

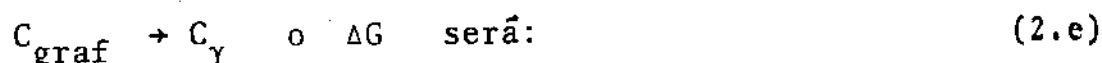


$$\Delta G = \Delta H^0 - T\Delta S^0 + RT \ln \frac{[\text{C}]_{\gamma}^{0,87}}{[\text{C}]_{\text{graf}}} \quad (2.11)$$

como $[C]_{\text{graf}} = 1$, tem-se que:

$$\Delta G = \Delta H^0 - T\Delta S^0 + RT \ln [C]_{\gamma}^{0,87} \quad (2.12)$$

Então para a reação



$$\Delta G = \Delta H^0 - T\Delta S^0 + RT \ln [C]_{\gamma} \quad (2.13)$$

que é a equação (2.12) com expoente 1 para o $[C]_{\gamma}$. Colocando-se em termos numéricos, obtém-se então o seguinte ΔG para a reação (2.e):

$$\Delta G_3 = 8380 - 7.94 T + 4,575 T \log_{10} [C]_{\gamma} \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \quad (2.14)$$

A formação da cementita poderia ser expressa pelas equações:



$$\Delta G_4 = 671 - 0,65 T \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \quad (2.15)$$

[ref.18]

Combinando-se as reações 2.e e 2.f obtém-se:



Cujo ΔG será $\Delta G_5 = \Delta G_4 - \Delta G_3$

$$\Delta G_5 = -7709 + 7,284 T + 4,575 T \log_{10} [C]_{\gamma} \quad (2.16)$$

Logo, para um aço com $C_{\gamma} = 1\%$ e $T = 750^{\circ}\text{C}$ obter-se-ia os seguintes valores de energia livre para a formação do $\text{NbC}_{0,87}$ (ΔG_1) e de cementita (ΔG_5):

$$\Delta G_1 = -9738 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \quad \Delta G_5 = -257 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

ou seja, a formação de $\text{NbC}_{0,87}$ seria muito mais favorecida termodinamicamente que a formação da cementita.

Segundo os estudos de Stuckens^{19,20} não haveria a possibilidade de formação de uma cementita substitucional (isto é, saindo alguns átomos de ferro e entrando outros de nióbio) devido às diferenças de raio atômico²¹ ($\text{Fe} = 1,29 \text{ \AA}$ e $\text{Nb} = 1,43 \text{ \AA}$ a 1000°C) e considerações termodinâmicas desfavoráveis.

2.4.3. Solubilidade do carboneto de nióbio na ferrita

Hudd²², calculou a solubilidade do nióbio na ferrita, a partir de dados termodinâmicos e chegou à seguinte equação:

$$\log_{10} [\text{Nb}]_\alpha [\text{C}]_\alpha = \frac{-10960}{T} + 5,43 \quad (2.17)$$

$$[\text{Nb}]_\alpha [\text{C}]_\alpha = \% \text{ em peso} \quad T = \text{Kelvin}$$

Esta equação vale quando existe apenas ferrita (não havendo cementita ou carboneto de nióbio), ou seja $[\text{C}]_\alpha$ na realidade é o teor de carbono dissolvido na ferrita e suposto igual ao teor de carbono total do aço.

Para um aço 0,4%C a solubilidade do nióbio na ferrita a 800°C é de 0,000041%, ou seja 7 vezes menor que sua solubilidade na austenita na mesma temperatura.

Então durante a transformação $\gamma \rightarrow \alpha$ praticamente todo o nióbio dissolvido na austenita precipita sob a forma de carboneto de nióbio na ferrita. Isto, obviamente, se houver carbono suficiente para promover a precipitação.

2.4.4. Solubilidade do eutético Fe-NbC

No sistema Fe-C-Nb há a possibilidade de formação de um eutético, o Fe-NbC, de composição 90,5%Fe e 9,5%NbC e com ponto de fusão em 1310°C (fig. 2.6).

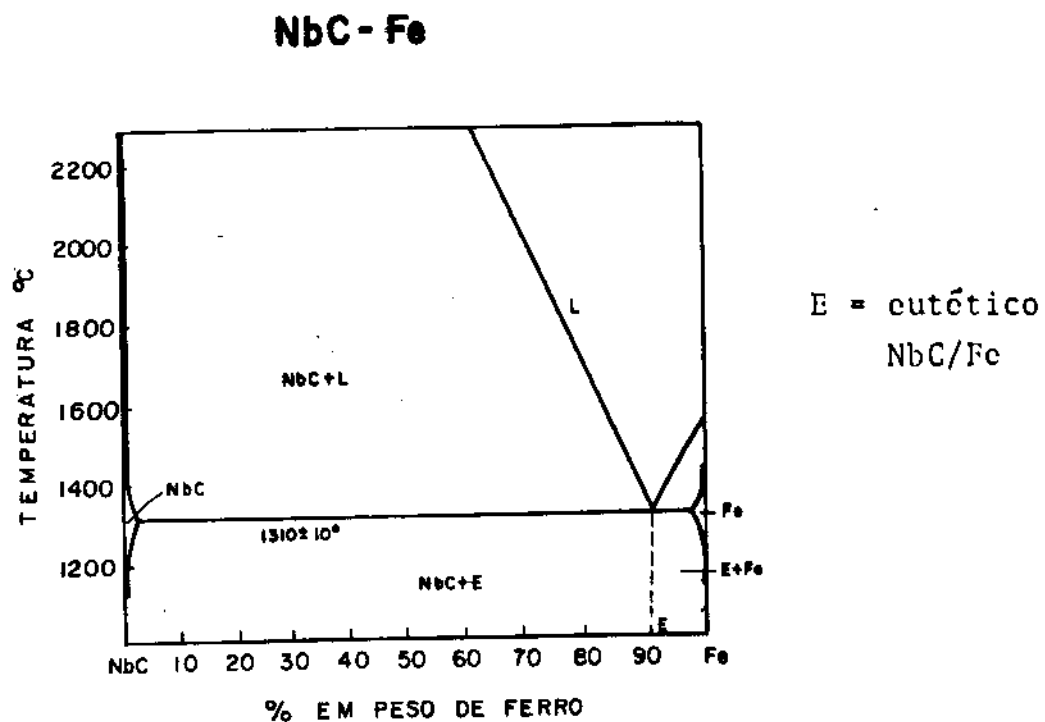


Fig. 2.6 - Diagrama de equilíbrio para o sistema NbC-Fe. [ref. 23]

O aparecimento deste eutético nos aços ocorre nos estágios de laminação a altas temperaturas²⁴ (1250 - 1350°C). Ele apresenta-se nos contornos de grãos austeníticos na forma de finas ripas²⁵ (200 a 500 nm de largura e 20 a 50 µm de comprimento). Esses precipitados provocam trincas durante os primeiros estágios de laminação controlada dos aços ARBL microligados com nióbio, reduzindo a ductilidade e a trabalhabilidade dos mesmos.

Ainda sobre o sistema Fe-C-Nb existe uma revisão bibliográfica feita por Prince²⁶ de 1955 a 1973.

2.5. O Sistema Fe-Nb-N

2.5.1. Solubilidade do nitreto de nióbio na austenita

Segundo Mori²⁷ a solubilidade do nitreto de nióbio na austenita (sem a formação de NbN) seria representada por:

$$\log_{10} [\text{Nb}]_{\gamma} [\text{N}]_{\gamma} = \frac{-10.150}{T} + 3,79 \quad (2.18)$$

$$[\text{Nb}]_{\gamma}, [\text{N}]_{\gamma} = \% \text{ em peso} \quad T = \text{Kelvin}$$

2.5.2. Solubilidade de nitreto de nióbio na ferrita

A solubilidade do nióbio na ferrita (sem a formação do NbN ou Fe₃C) foi calculada por Hudd²², a partir de dados termodinâmicos, obtendo-se a seguinte expressão:

$$\log_{10} [\text{Nb}]_{\alpha} [\text{N}]_{\alpha} = \frac{-12230}{T} + 4,96 \quad (2.19)$$

$$[\text{Nb}]_{\alpha}, [\text{N}]_{\alpha} = \% \text{ em peso} \quad T = \text{Kelvin}$$

A reatividade do nitrogênio com o nióbio é maior que a do carbono com o nióbio. Isto pode ser comprovado pelas equações:

$$\log_{10} [\text{Nb}]_{\gamma} [\text{C}]_{\gamma}^{0,87} = \frac{-7520}{T} + 3,11 \quad (2.3)$$

$$\log_{10} [\text{Nb}]_{\alpha} [\text{C}]_{\alpha} = \frac{-10960}{T} + 5,43 \quad (2.17)$$

$$\log_{10} [\text{Nb}]_{\gamma} [\text{N}]_{\gamma} = \frac{-10150}{T} + 3,79 \quad (2.18)$$

$$\log_{10} [\text{Nb}]_{\alpha} [\text{N}]_{\alpha} = \frac{-12230}{T} + 4,96 \quad (2.19)$$

Logo, numa liga Fe-C-Nb com 0,02%C a 1200°C haveria a formação de carboneto de nióbio com 0,30%Nb. Na mesma temperatura para uma liga Fe-N-Nb com 0,02%N haveria a formação do nitreto de nióbio com 0,04%Nb. Isto significa que na mesma temperatura e com composições equivalentes de carbono e nitrogênio, o nitreto de nióbio seria formado com uma quantidade de nióbio 8 vezes menor que a necessária para formar o carboneto de nióbio. Em outras palavras há uma maior facilidade para se formar o nitreto do que o carboneto de nióbio na austenita.

Na ferrita, ocorre o mesmo. Para uma temperatura de 600°C seria necessário de 4×10^{-6} %Nb para a formação do carboneto de nióbio numa liga Fe-C-Nb com 0,02%C. Para uma liga Fe-N-Nb com 0,02%N seria necessário de 4×10^{-8} %Nb para formar o nitreto de nióbio a 600°C. Isto significa que é mais fácil a formação do NbN do que a do NbC também na ferrita.

2.6. O Sistema Fe-C-N-Nb

2.6.1. Solubilidade do carboneto do nióbio na austenita

Houghton²⁸ desenvolveu um modelo matemático baseado em observações experimentais, para prever e calcular o teor de nióbio dissolvido na austenita em aços microligados com nióbio e titânio. Seu modelo, no entanto, implica na resolução de uma equação para cada valor de nióbio, carbono e nitrogênio, tornando difícil sua aplicação.

Hudd²² desenvolveu uma equação para se calcular a solubi

lidade do nióbio na austenita na presença de $\text{NbC}_x\text{N}_{(1-x)}$. A resolução da mesma fornece dois tipos de respostas; ou não apresenta raiz real, ou apresenta 2 raízes reais. No primeiro caso, isso pode indicar que ou todo o nióbio está dissolvido na austenita ou praticamente todo o nióbio está precipitado na forma de carbonitreto. No segundo caso (2 raízes reais) não se sabe qual é a correta. Em vista disto conclui-se que a equação de Hudd²² é de nenhuma utilidade prática.

Keown²⁹ obteve equações para prever a sequência de precipitação do NbC e do NbN. Seu método, no entanto, tem duas limitações; não permite calcular o teor de nióbio dissolvido na austenita e trata o NbC e o NbN como precipitados independentes, quando na realidade sabe-se que o precipitado formado seria um carbonitreto¹¹.

Irvine¹¹ e Mandry³⁰ desenvolveram equações para se calcular o limite de solubilidade do nióbio na austenita, empregando-se o teor de carbono e de nitrogênio do aço. Porém, obviamente, essas equações não calculam o teor de nióbio dissolvido na austenita, na presença do NbC_xN_y .

As equações encontradas Irvine¹¹ e Mandry³⁰ foram:

$$\log_{10} [\text{Nb}]_{\gamma} \left[\text{C} + \frac{12}{14} \text{N} \right]_{\gamma} = \frac{-6770}{T} + 2,26 \quad (2.20)$$

$$\log_{10} [\text{Nb}]_{\gamma} [\text{C}]_{\gamma}^{0,83} [\text{N}]_{\gamma}^{0,14} = \frac{-9800}{T} + 4,46 \quad (2.21)$$

2.6.2. Solubilidade do carbonitreto de nióbio na ferrita

Hudd²² desenvolveu uma equação para se calcular a solubilidade do carbonitreto de nióbio na ferrita na presença de cementita, empregando os resultados de Petrova³¹. Entretanto os resultados obtidos com sua equação não concordaram com os dados experimentais encontrados na literatura. Porém como na literatura só haviam resultados experimentais de um único pesquisador, Hudd²² não pode concluir se era sua equação que estava errada ou se as medidas experimentais do outro pesquisador.

2.7. O Sistema Fe-C-N-Nb-X

Outros elementos além do nitrogênio e carbono podem influir na solubilidade do nióbio na austenita. Koyama³² observou que o manganês, e o cromo e o níquel aumentavam a solubilidade do nióbio na austenita e silício a diminuía (fig. 2.7).

Com a adição destes elementos na liga Fe-C-Nb as equações experimentais de limite de solubilidade do nióbio na austenita passariam a:

$$\begin{aligned} \log_{10} [\text{Nb}] [\text{C}] = & \frac{-7970}{T} + 3,31 + \left(\frac{1371}{T} - 0,9 \right) [\text{Mn}] - \\ & - \left(\frac{75}{T} - 0,0504 \right) [\text{Mn}]^2 \end{aligned} \quad (2.22)$$

$$\log_{10} [\text{Nb}] [\text{C}] = \frac{-7970}{T} + 3,31 - \left(\frac{735}{T} - 0,348 \right) [\text{Si}] \quad (2.23)$$

$$\begin{aligned} \log_{10} [\text{Nb}] [\text{C}] = & \frac{-7970}{T} + 3,31 + \left(\frac{1113}{T} - 0,691 \right) [\text{Cr}] - \\ & - \left(\frac{38}{T} - 0,0228 \right) [\text{Cr}]^2 \end{aligned} \quad (2.24)$$

$$\begin{aligned} \log_{10} [\text{Nb}] [\text{C}] = & \frac{-7970}{T} + 3,31 + \left(\frac{148}{T} - 0,0904 \right) [\text{Ni}] + \\ & + \left(\frac{8,5}{T} - 0,0068 \right) [\text{Ni}]^2 \end{aligned} \quad (2.25)$$

T = Kelvin

[] = % em peso

Os efeitos de tais elementos foram atribuídos à mudança da atividade tanto do nióbio como o do carbono. Koyama³² observou que o manganês e o cromo diminuíam a atividade do carbono e que o silício e o níquel a aumentavam.

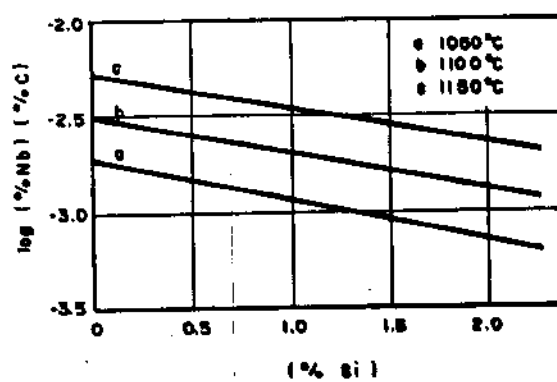
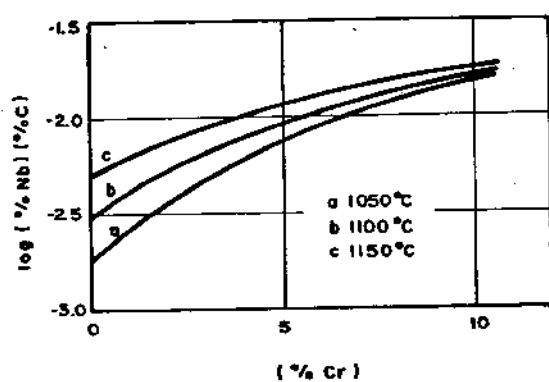
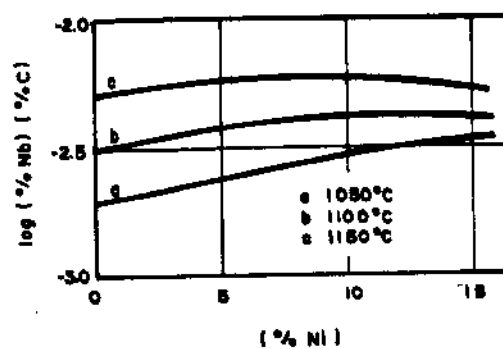
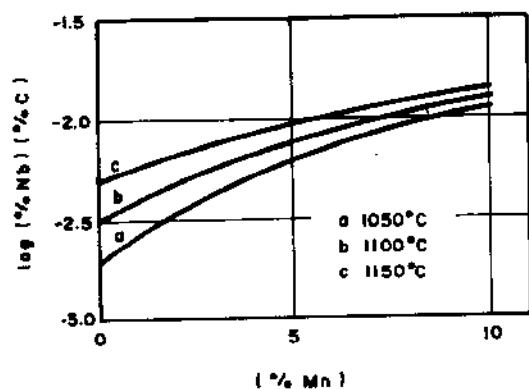


Fig. 2.7 - Variação do produto de solubilidade [Nb].[C] com a adição de elementos de liga [ref. 32]

A diminuição da atividade do carbono pelo manganês e cromo poderia explicar o aumento da solubilidade do nióbio, pois o carbono diminuiria seu potencial de combinação com o nióbio para formar o carboneto de nióbio. De maneira análoga, o aumento da atividade do carbono pelo silício poderia explicar a diminuição da solubilidade do nióbio na austenita. Porém o níquel aumenta a atividade do carbono e aumenta ligeiramente a solubilidade do nióbio na austenita. Então outros aspectos devem ser levados em conta para esta análise, como a tendência a formar carbonetos ou a mudança a atividade do nióbio pelos outros elementos de liga, além do carbono. Na tabela II.2 estão sumarizadas estas tendências:

Elemento	Atividade C	Solub. Nb na γ	Formador carboneto
Mn	+	↑	Não
Cr	+	↑	Fraco
Si	+	+	Não
Ni	+	↑ pouco	Não

Tabela II.2. Influência dos elementos de liga na solubilidade do nióbio na austenita.

2.8. Resumo:

Equações para o limite de solubilidade na austenita

$$\underline{\text{NbC}_{0,87}} \quad \log_{10} [\text{Nb}] [\text{C}]^{0,87} = \frac{-7520}{T} + 3,11 \quad [\text{ref.9}]$$

$$\underline{\text{NbN}} \quad \log_{10} [\text{Nb}] [\text{N}] = \frac{-10150}{T} + 3,79 \quad [\text{ref.27}]$$

$$\underline{\text{NbCN}} \quad \log_{10} [\text{Nb}] \left[\text{C} + \frac{12}{14} \text{N} \right] = \frac{-6770}{T} + 2,26 \quad [\text{ref.11}]$$

$$\frac{\text{NbC}_{0,83} \text{N}_{0,14}}{\log_{10} [\text{Nb}] [\text{C}]^{0,83} [\text{N}]^{0,14}} = \frac{-9800}{T} + 4,46 \quad [\text{ref.30}]$$

$$\begin{aligned} \frac{\text{NbC} + \text{Mn}}{\log_{10} [\text{Nb}] [\text{C}]} &= \frac{-7970}{T} + 3,31 + \left(\frac{1371}{T} - 0,9 \right) [\text{Mn}] - \\ &- \left(\frac{75}{T} - 0,0504 \right) [\text{Mn}]^2 \quad [\text{ref.32}] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\text{NbC} + \text{Si}}{\log_{10} [\text{Nb}] [\text{C}]} &= \frac{-7970}{T} + 3,31 - \left(\frac{735}{T} + 0,348 \right) [\text{Si}] \\ &[\text{ref.32}] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\text{NbC} + \text{Cr}}{\log_{10} [\text{Nb}] [\text{C}]} &= \frac{-7970}{T} + 3,31 + \left(\frac{1113}{T} - 0,691 \right) [\text{Cr}] - \\ &- \left(\frac{38}{T} - 0,0228 \right) [\text{Cr}]^2 \quad [\text{ref.32}] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\text{NbC} + \text{Ni}}{\log_{10} [\text{Nb}] [\text{C}]} &= \frac{-7970}{T} + 3,31 + \left(\frac{148}{T} - 0,0904 \right) [\text{Ni}] + \\ &+ \left(\frac{8,5}{T} - 0,0068 \right) [\text{Ni}]^2 \quad [\text{ref.32}] \end{aligned}$$

$$\frac{\text{TiC}}{\log_{10} [\text{Ti}] [\text{C}]} = \frac{-7000}{T} + 2,75 \quad [\text{ref.10}]$$

$$\frac{\text{V}_4\text{C}_3}{\log_{10} [\text{V}]^4 [\text{C}]^3} = \frac{-10800}{T} + 7,05 \quad [\text{ref.11}]$$

Equações para o limite de solubilidade na ferrita

$$\frac{\text{NbC}}{\log_{10} [\text{Nb}] [\text{C}]} = \frac{-10960}{T} + 5,43 \quad [\text{ref.22}]$$

$$\frac{\text{NbN}}{\log_{10} [\text{Nb}] [\text{N}]} = \frac{-12230}{T} + 4,96 \quad [\text{ref.22}]$$

Referências bibliográficas

- 1) METALS Handbook, vol. 8, ASM, Metals Park, Ohio, USA, 1973.
- 2) SELECTED values of the thermodynamics properties of binary alloys, ASM, USA, 1973, p. 846.
- 3) KAZINCZI, F. DE et alii - Jernkontorets Annaler, Stockholm, vol. 147, nº 4, 1963, p. 408.
- 4) MORI, T. et alii - Tetsu to Hagane, vol. 51, 1965, p. 2031.
- 5) SMITH, R.P. - Trans. Met. Soc. AIME, vol. 236, Feb. 1966, p. 220.
- 6) NARITA, K. - Trans. ISI Japan, vol. 15, 1975, p. 145.
- 7) MEYER, L. - Z. Metallkde., Bd. 58, H. 5, 1967, p. 334.
- 8) JOHANSEN, T.H. et alii - Trans. Met. Soc. AIME, vol. 239, Oct. 1967, p. 1651.
- 9) NORDBERG, H. & ARONSSON, B. - J.I.S.I., Dec. 1968, p. 1263.
- 10) BAKER, T.N. - Sci. Prog., Oxford, vol. 65, 1978, p. 493.
- 11) IRVINE, K. J. et alii - J.I.S.I., Feb. 1967, p. 161.
- 12) STEINEN, A. von der et alii - Stahl und Eisen, vol. 95, 1975, p. 209.
- 13) HUBER, E.J. et alii - J. Phys. Chem., vol. 65, Oct. 1961, p. 1846.
- 14) SANDENAW, T.A. e STORMS, E.K. - J. Phys. Chem. Solids, vol. 27, 1966, p. 217.
- 15) SCHENCK, H. et alii - Stahl und Eisen, vol. 83, nº 2, 17 Jan. 1963, p. 93.

- 16) SMITH, R. P. - Trans. Met. Soc. of AIME, vol. 224, Feb. 1962, p. 190.
- 17) MAHAN, B.C. - Química. Edgard Blücher, São Paulo, 1970, p.256.
- 18) Idem ref. 2, p. 480.
- 19) STUCKENS, W. - Ann. Chim., France, vol. 8, 1963, p. 229.
- 20) STUCKENS, W. & MICHEL, A. - Bull. Soc. Chimie. France, 1962, p. 1541.
- 21) HANDBOOK of Chemistry and Physics - WEAST, R.C., Ed., 58^a ed., CRC Press, USA, 1977, p. F-215.
- 22) HUDD, R.C. - J.I.S.I., Feb. 1971, p. 121.
- 23) GUHA, J.P. & KOLAR, E. - J. Less Common Metals, vol. 29, 1972, p. 33.
- 24) HANNERZ, N.E. et alii - J.I.S.I., vol. 206, 1968, p. 68.
- 25) HONEYCOMBE, R.W.K. - Scand. J. Met., vol. 8, 1979, p. 21.
- 26) PRINCE, A. - Multicomponent alloy constitution bibliography 1955-1973, The Metals Society, London, 1975, p. 319.
- 27) MORI, T. et alii - Tetsu to Hagane, vol. 54, 1968, p. 763.
- 28) HOUGHTON, D.C. et alii - Characterization of carbonitrides in Ti bearing HSLA steel. Int. Symp. Niobium - 81, San Francisco, USA, Nov. 8-11, 1981.
- 29) KEOWN, S.R. e WILSON, W.G. - in: Thermomechanical processing of microalloyed austenite. De Ardo, A.J. - Ed., AIME, Warrendable, Pa, 1982, in press.
- 30) MANDRY, P. & DORNELAS, W. - Compt. Rendus, Série C, vol. 263, Nov. 1966, p. 1118.

- 31) PETROVA, E.F. et alii - Soviet Phys. Doklady, vol. 3, 1958,
p. 876.
- 32) KOYAMA, S. et alii - Japan Inst. Metals, vol. 35, 1971, p.1089.

CAPÍTULO III

EFEITO DO NÍOBIO NO CRESCIMENTO DO GRÃO AUSTENÍTICO

3.1. Introdução

O crescimento do grão é um processo termicamente ativado, onde influem o tempo e a temperatura. Outros fatores porém podem influir na migração dos contornos de grão. Entre estes, tem-se a concentração de elementos de liga nos contornos de grão e as partículas precipitadas (carbonetos, nitretos, etc) na matriz.

Miller¹ observou que para uma certa temperatura, o raio médio do grão austenítico, em aço carbono, variava segundo a equação obtida de experiências realizadas (Tab. III.1)

$$R = \frac{\beta}{2} t^n \quad (3.1)$$

R = raio médio do grão

t = tempo de aquecimento numa certa temperatura

β, n = constantes que dependem do material (ver Tab. III.1)

Temp. (°C)	Teor de carbono (% em peso)							
	0,08		0,20		0,60		0,88	
	β	n	β	n	β	n	β	n
815	-	-	-	-	0,10	0,13	0,03	0,16
925	0,12	0,08	0,14	0,08	0,19	0,10	0,07	0,15
1040	0,17	0,05	0,20	0,09	0,30	0,09	0,11	0,19
1260	0,36	0,06	0,40	0,17	0,66	0,09	0,33	0,23

Tab. III.1 - Valores de β e n para vários tipos de aço carbono comercial. $R = \frac{\beta}{2} t^n$, onde R = mm e t = horas. ref. [1].

Porém o crescimento do grão austenítico pode ser modificado com a adição de elementos como Nb, V, Ti, Al, etc., ou seja, elementos que produzem precipitados finos e dispersos.

Existem 2 tipos principais de curvas para crescimento de grão, identificadas por Bain e Paxton². Nos aços carbono sem adição de alumínio, Bain e Paxton² observaram um aumento gradual do tamanho de grão, à medida que a temperatura era aumentada. Com a adição do alumínio, o grão crescia pouco até um determinado valor de temperatura (fig. 3.1). Depois disso, havia o crescimento de alguns grãos (processo conhecido como recristalização secundária) e a estrutura tornava-se mista (grãos grossos e finos). Aumentando-se mais ainda a temperatura ocorria o crescimento dos grãos restantes formando uma estrutura uniforme de granulação grossa. A temperatura a partir da qual era observado um crescimento acentuado do grão foi denominada de "Temperatura crítica para o crescimento de grão (Tcg)". Estas inflexões observadas na curva de crescimento de grão austenítico nos aços com alumínio, foram atribuídas à formação de partículas de nitreto de alumínio (impedindo o crescimento do grão) e posterior dissolução ou coalescimento das mesmas com o aumento de temperatura (liberando o contorno de grão).

Com a adição de nióbio no aço carbono o efeito é semelhante, devido à formação de partículas finas de Nb(C,N) (família do carboneto, nitreto e carbonitreto de nióbio). Essa preocupação com o tamanho de grão do aço é fundamentada, pois como será visto posteriormente o tamanho de grão austenítico influi não só na resistência mecânica e ductilidade do aço, mas também na sua temperabilidade.

3.2. Aspectos teóricos da influência de partículas precipitadas sobre o crescimento de grão dos metais

Após a constatação de que finas partículas precipitadas no aço (ex.: AlN, NbC, VC, etc) provocavam um retardamento no crescimento do grão austenítico, surgiram os modelos matemáticos que tentavam prever este crescimento.

Zener³ considerou a relação entre grãos esféricos de raio R, e partículas de precipitado também esféricas, de raio r.

Em seu modelo Zener³ chegou à seguinte equação:

$$R = \frac{3}{4} \frac{r}{f} \quad (3.2)$$

onde

f = fração volumétrica do precipitado.

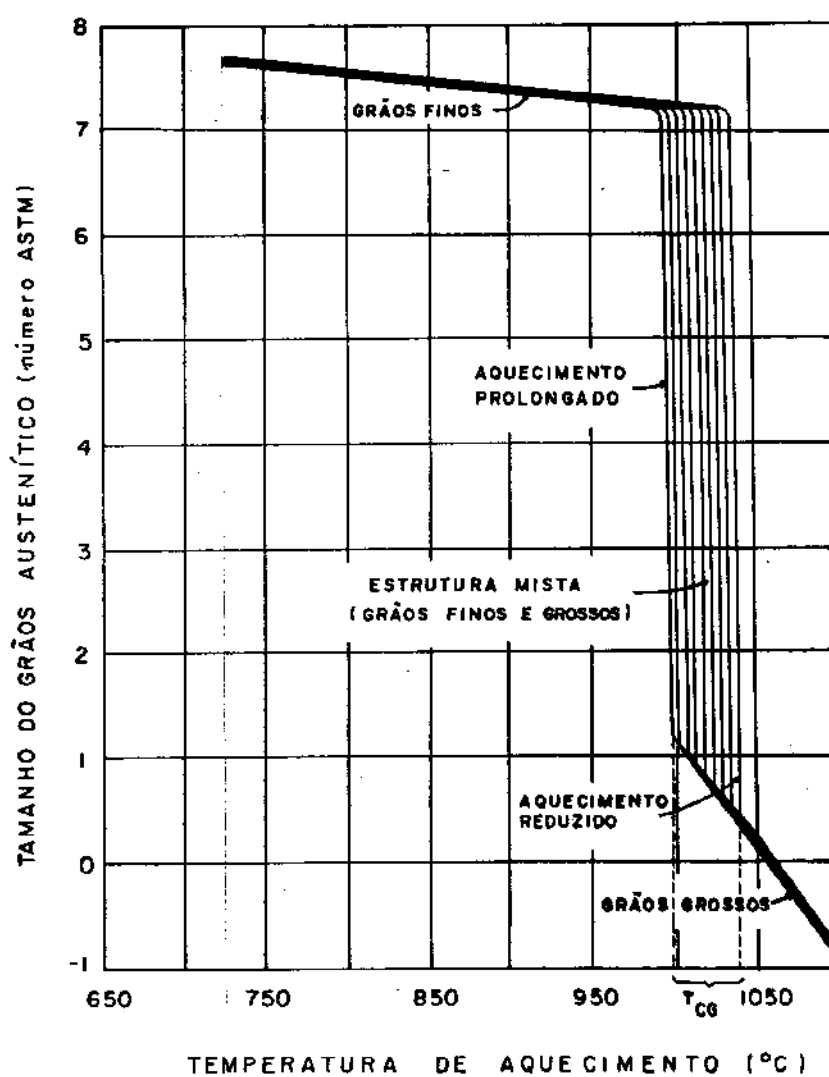


Figura 3.1 - Efeito do nitreto de alumínio no tamanho do grão austenítico [ref. 2]

Substituindo-se os valores de r e f medidos experimentalmente na equação 3.2 chega-se a valores de R muito maiores que os observados no material. Isto deve-se ao fato de que em seu modelo, Zener³ não previu a interação entre os grãos do material, o que também ajuda a impedir o crescimento de um grão.

Posteriormente, Hillert⁴ relacionou a energia livre com o crescimento de grão, obtendo a equação:

$$\frac{dR}{dt} = \alpha M \sigma \left(\frac{1}{R_c} - \frac{1}{R} \right) \quad (3.3)$$

t = tempo

R = raio de um grão qualquer da matriz

R_c = raio crítico

α = fator de proporcionalidade

M = mobilidade do contorno de grão

σ = tensão interfacial do contorno de grão

Hillert⁴ observou que os grãos grandes cresciam às custas dos pequenos, e que grãos com um raio maior que um certo raio crítico ($R > R_c$) cresciam, enquanto que grãos com $R < R_c$ diminuíam.

Coube a Gladman⁵ desenvolver uma teoria geral sobre o efeito das partículas precipitadas no crescimento do grão austenítico. Em seu modelo matemático o aprisionamento (pinning) do contorno de grão (suposto plano) era feito por partículas esféricas.

Sabe-se que os grãos metálicos de uma estrutura não possuem o mesmo tamanho e forma, porém segundo Gladman⁵ uma forma geométrica que se assemelharia ao grão real seria o cubo-octaedro ou o tetracaidecaedro (fig. 3.2). O modelo desse metal numa representação plana seria o da figura 3.3, onde existe um grão maior que seus vizinhos. O raio médio dos grãos seria R_0 . Com esse modelo Gladman⁵ chegou à seguinte expressão para a variação de energia com o crescimento do grão:

$$E_N = \frac{S_Y}{R_0} \left(\frac{2}{Z} - \frac{3}{2} \right) \quad (3.4)$$

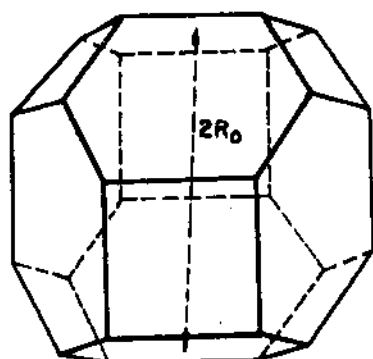


Figura 3.2 - Representação do cubo-octaedro (ou tetracaidecaedro). [ref.5]

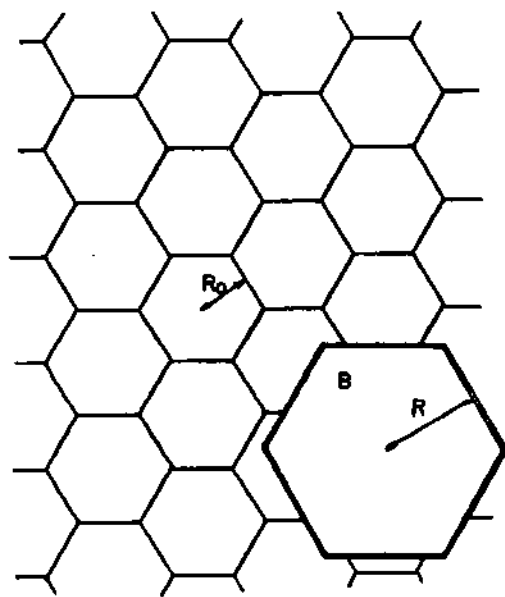


Figura 3.3 - Modelo do crescimento do grão B (raio R) em uma matriz de raio médio R_0 . [ref. 5]

onde:

- γ = energia superficial por unidade de área
- E_N = energia livre para o crescimento do grão
- S = deslocamento do contorno de grão
- R_0 = raio médio dos grãos da matriz
- Z = fator de heterogeneidade = $\frac{R}{R_0}$
- R = raio do grão que está crescendo

É óbvio pela equação 3.4 que o crescimento de grão é espontâneo ($E_N < 0$) para $Z > \frac{4}{3}$, ou seja, se existir uma heterogeneidade nos grãos da matriz, de tal modo que o diâmetro dos grãos maiores excedem os grãos menores em 33% (isto é, independente do material apresentar precipitado de 2ª fase). Se o material apresentar precipitados (supostos esféricos), a fração volumétrica destes precipitados seria dada por:

$$f = \frac{4}{3} \pi r^3 n_v \quad (3.5)$$

- r = raio dos precipitados
- n_v = número de precipitados por unidade de volume

A partir de considerações de energia, Gladman⁵ chegou à seguinte equação para o raio crítico das partículas de precipitado:

$$r_c = \frac{6 R_0 f}{\pi} \left(\frac{3}{2} - \frac{2}{Z} \right)^{-1} \quad (3.6)$$

Isto significa que se o raio das partículas de precipitado fosse maior que r_c ($r > r_c$) não haveria o aprisionamento dos contornos do grão da matriz, ou seja, haveria o crescimento do grão. Para valores de $r < r_c$ não haveria crescimento de grão. É importante notar que quanto menor for o tamanho de grão da matriz, menor deverá ser o tamanho dos precipitados para segurá-lo. Também quanto mais heterogênea for a matriz (maior o valor de Z), mais difícil será "segurar" o crescimento de grão. Ainda deve-se notar que o raio crítico depende da fração volumétrica das partículas (f), ou seja, quanto maior for a densidade de partículas mais fácil será "segurar" o crescimento do grão.

Definindo agora V , como o volume médio das partículas, e usando a equação:

$$n_v = \frac{f}{\bar{V}} \quad (3.7)$$

n_v = número de partículas por unidade de volume

Gladman⁵ chegou à seguinte equação para descrever o número crítico de partículas por unidade de volume:

$$n_c = \left(\frac{3}{2} - \frac{2}{Z} \right) \frac{1}{8 R_0} \left(\frac{4\pi}{3\bar{V}} \right)^{2/3} \quad (3.8)$$

Isto significa que o número de partículas por unidade de volume for maior que n_c ($n > n_c$) não haverá crescimento do grão. Analogamente se $n < n_c$ haverá o crescimento do grão.

Usando valores de $R_0 = 14 \mu\text{m}$ e Z entre $\sqrt{2}$ e 2 Gladman⁵ resolveu a equação 3.8 (fig. 3.4) e comparou os resultados obtidos com os valores experimentais obtidos para o NbC e o AlN, observando que estes permaneceram dentro da faixa de variação esperada. Nota-se pela figura 3.4 que quanto menor forem as partículas, maior se rá a quantidade necessária das mesmas para impedir o crescimento do grão.

3.3. Crescimento de partículas de 2ª fase em um sistema de dois componentes

O crescimento difusional de uma 2ª fase em um sistema de dois componentes envolve não apenas a transferência de átomos através da interface 2ª fase/matriz mas também a redistribuição dos átomos, pois a fase que está crescendo tem uma composição diferente da matriz⁶. O crescimento de precipitados a partir de soluções sólidas supersaturadas é um exemplo (Ex.: Fe_3C crescendo em matriz de ferrita). A taxa de crescimento da partícula de 2ª fase dependerá da velocidade com que os átomos são trazidos para a interface (crescimento controlado por difusão) ou da velocidade com que

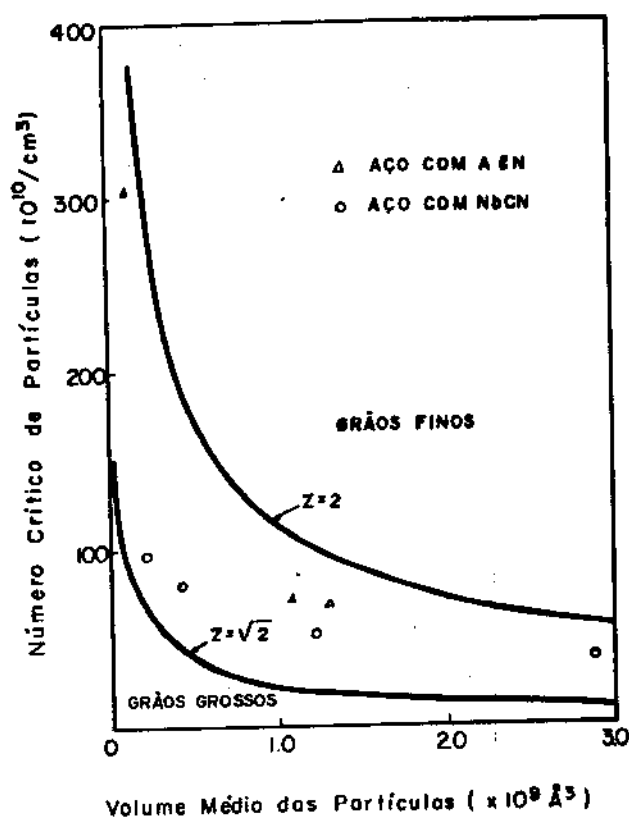


Figura 3.4 - Cálculo teórico do número crítico de partículas (n_c) em função do volume médio das partículas ($\bar{V}$), usando a equação:

$$n_c = \left(\frac{3}{Z} - \frac{2}{Z} \right) \frac{1}{8R_0} \left(\frac{4\pi}{3\bar{V}} \right)^{2/3} \quad (3.8)$$

onde:

Z = fator de heterogeneidade da estrutura.
 R_0 = raio médio dos grãos da matriz, suposto igual a $14\mu\text{m}$.

Foram colocados valores experimentais obtidos com aços, onde havia precipitação de AlN e NbCN, para uma comparação com a curva teórica prevista pela equação 3.8. [ref. 5]

os átomos cruzam esta interface (crescimento controlado por interface). Em muitos casos entretanto, o crescimento ocorre por um processo misto, envolvendo o controle por difusão e interface. Neste caso a velocidade com que os átomos são trazidos para a interface é próxima da velocidade com que eles cruzam a interface. Na figura 3.5 são apresentados esquematicamente os perfis de distribuição dos átomos nos três processos de crescimento de partículas de 2ª fase.

3.3.1. Crescimento controlado pela interface

Neste modelo é assumido que a difusão do soluto na matriz (difusão por volume) é muito mais rápida que o processo de interface (difusão pela interface). Logo a composição do soluto na matriz permanece constante (o soluto seria, por exemplo, o carbono no caso do crescimento do Fe_3C em matriz ferrítica).

A taxa de crescimento linear seria expressa por⁶:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{\alpha(C(t) - C_E)}{(C_C - C_E)} \quad (3.9)$$

onde:

r = raio do precipitado

α = constante

C_C = concentração de soluto do precipitado (ver fig. 3.5)

$C(t)$ = concentração de soluto na matriz (variável com o tempo)

C_E = concentração de equilíbrio matriz/precipitado (obtida pelo diagrama de fases, fig. 3.10).

3.3.2. Crescimento controlado por difusão

3.3.2.1. Primeiro estágio de crescimento devido à supersaturação

Se, por exemplo, uma liga Fe-C (fig. 2.3), com 0,015% C for aquecida a 750°C conterá apenas ferrita. Porém se esta for resfriada bruscamente para 600°C, observa-se pelo diagrama Fe-C que a mesma será uma solução supersaturada de carbono em ferrita (ou seja, existirá mais carbono dissolvido na ferrita do que aquele que seria possível de estar dissolvido em equilíbrio). Haverá então, uma força motriz para provocar a nucleação e crescimento do Fe_3C .

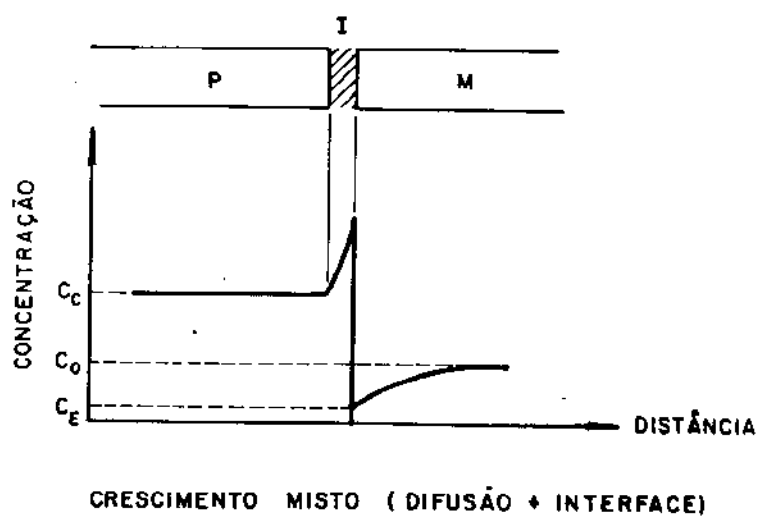
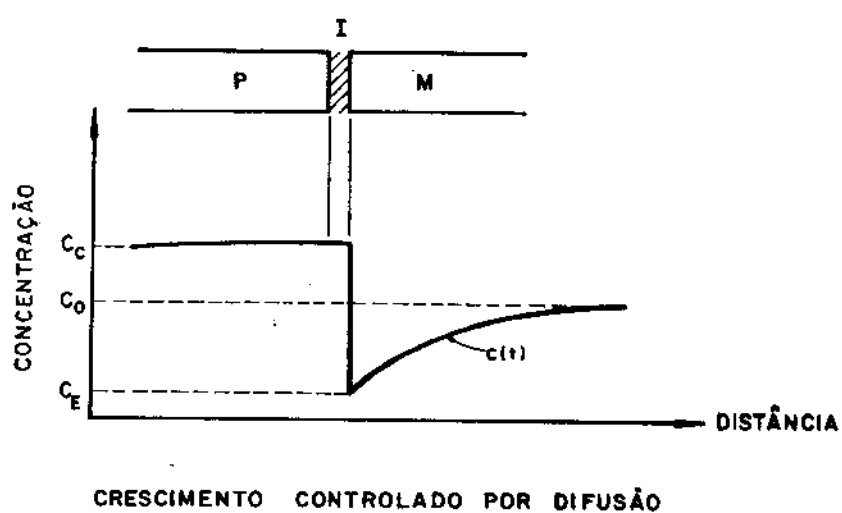
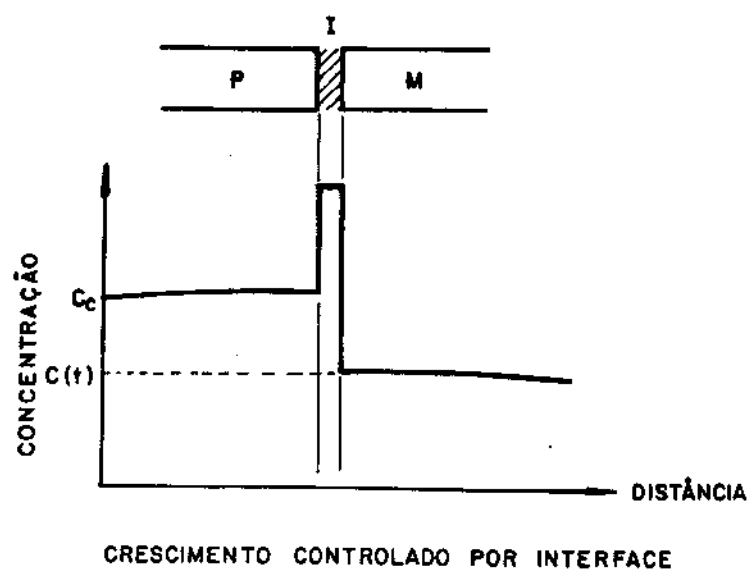


Fig. 3.5 - Processos de crescimento de partículas de 2^a fase.

Diz-se, então que está ocorrendo um crescimento devido à supersaturação. Durante essa precipitação o teor de carbono começa a diminuir na ferrita e quando o mesmo alcançar o valor de 0,005% C o processo de nucleação e crescimento do Fe_3C será interrompido, pois não há mais supersaturação (embora possa haver coalescência que será vista a seguir).

O crescimento de partículas de 2ª fase (ou seja, partículas com composição diferente da matriz) foi estudado inicialmente por Wert⁷ para a reação de precipitação da cementita em solução supersaturada de ferrita. Zener⁸ utilizando os dados de Wert⁷ propôs um modelo matemático simples para o crescimento dessas partículas. Em seu modelo a partícula era isolada, em forma de placas e o crescimento unidirecional (fig. 3.6). Também ele assumiu que o tempo necessário para um átomo cruzar a fronteira entre o precipitado e matriz seria pequeno em comparação com o tempo necessário para um átomo difundir-se da matriz até o precipitado. Sob essa condição a concentração do soluto na interface matriz/precipitado é assumida como a concentração de equilíbrio obtida pelo diagrama de fase. (Estas equações são desenvolvidas para sistemas binários, como o Fe-C, sendo o soluto neste caso, o carbono. Para sistemas ternários, como Fe-Nb-C, o equacionamento é muito mais difícil, pois existe a difusão do nióbio e do carbono dentro da matriz de ferro).

Zener⁸ simplificou ainda mais o seu modelo supondo um perfil linear de concentração entre a interface precipitado/matriz e a concentração inicial do soluto na matriz (C_0) (fig. 3.7). A equação deste perfil é calculada sabendo-se que as áreas A_1 e A_2 devem ser iguais. A partir dessas considerações Zener⁸ chegou à seguinte equação para prever o crescimento unidirecional de uma partícula isolada com interface plana:

$$x = \alpha_1 \sqrt{Dt} \quad (3.10)$$

onde:

$$\alpha_1 = \frac{C_0 - C_E}{(C_C - C_E)^{1/2} (C_C - C_0)^{1/2}} \quad (3.11)$$

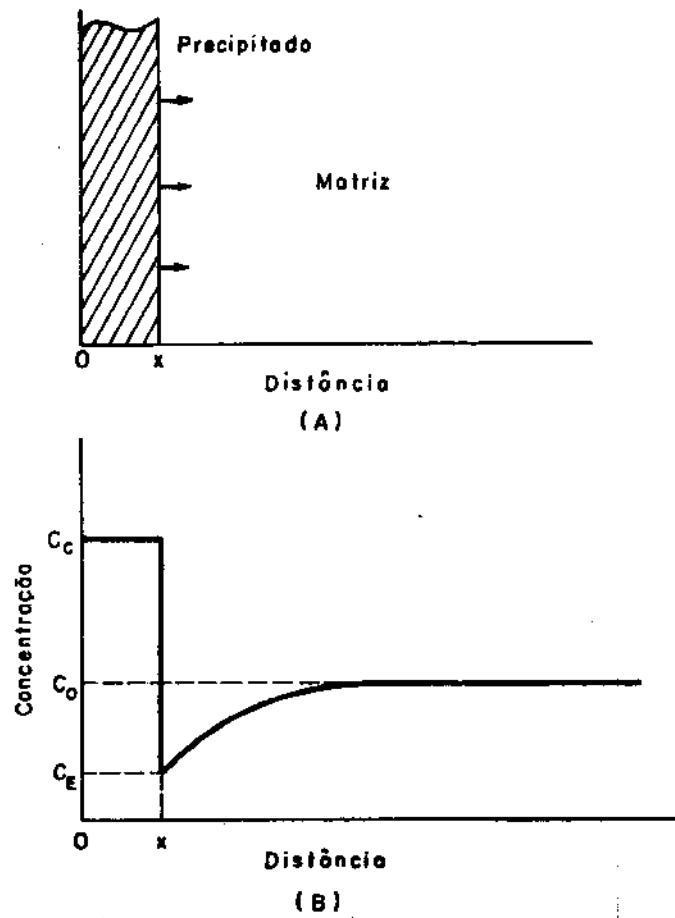


Figura 3.6 - Crescimento de precipitado com interface plana, controlado por difusão. A figura (B) mostra esquematicamente como varia a composição com a distância.

C_c = concentração do soluto na partícula

C_0 = concentração inicial do soluto na matriz.

C_E = Concentração do soluto na interface matriz/precipitado (equilíbrio).

[ref. 8]

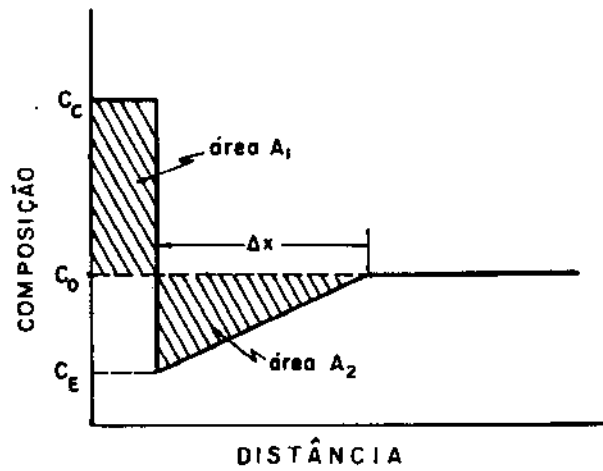


Figura 3.7 - Aproximação de Zener para o perfil de concentração linear do soluto. [ref. 8]

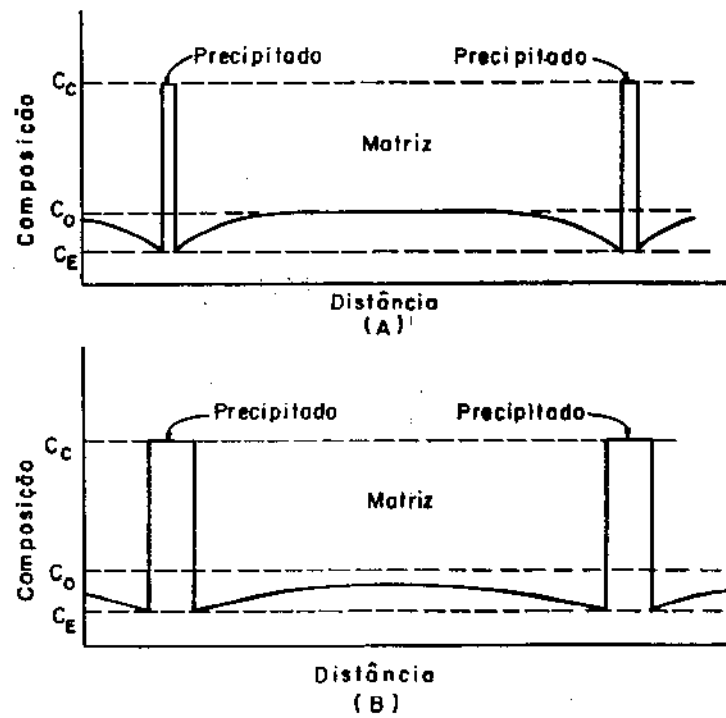


Figura 3.8. - Durante o crescimento controlado por difusão ocorre um abaixamento do nível de soluto da matriz. [ref. 11]

e

D = coeficiente de difusão

C = concentração do soluto em átomos/cm³

t = tempo.

Posteriormente Wert e Zener⁹ adaptaram essas equações para crescimento de precipitados esféricos, com interferência entre as partículas.

Ham¹⁰ utilizando um modelo de precipitados esféricos isolados de raio r , chegou à equação:

$$r = \left[\frac{2(C_0 - C_E)}{(C_c - C_E)} \right]^{1/2} \cdot \sqrt{Dt} \quad (3.12)$$

Ham¹⁰ também desenvolveu um modelo para precipitados esféricos, em arranjo regular repetitivo, supondo partículas de igual tamanho e composição (fig. 3.8). Chegou à seguinte equação para o crescimento dos precipitados:

$$[C(x,t) - C_E] = [C(x,0) - C_E] \cdot \exp - \left(\frac{2D[C(x,0) - C_E]^{1/3} t}{r_s^2 (C_c - C_E)^{1/3}} \right)^{3/2} \quad (3.13)$$

válida para $\frac{C(x,t)}{C(0,t)} < \frac{1}{2}$

r_s = raio da esfera (e não o raio da partícula observado na superfície e igual a r) (fig. 3.9).

Ham¹⁰ ainda desenvolveu equações para precipitados elípticos e cilíndricos em distribuição periódica e não periódica na matriz.

3.3.2.2. Segundo estágio de crescimento devido à coalescência

Após o crescimento por supersaturação ocorre um processo de coalescência, ou seja, as partículas precipitadas maiores come-

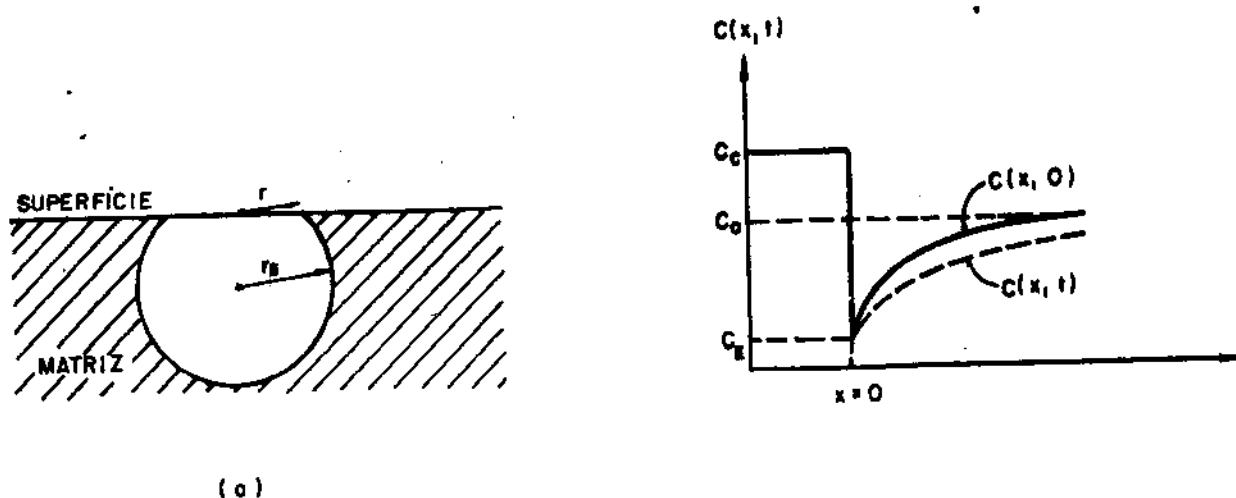


Figura 3.9 - Modelo de crescimento para precipitado esférico proposto por Ham.

- o raio da esfera (r_s) é diferente do raio observado na superfície (r).
- $C(x,t)$ fornece o perfil de distribuição do soluto, a partir da interface precipitado/matrix, em função da distância e do tempo. [ref. 10]

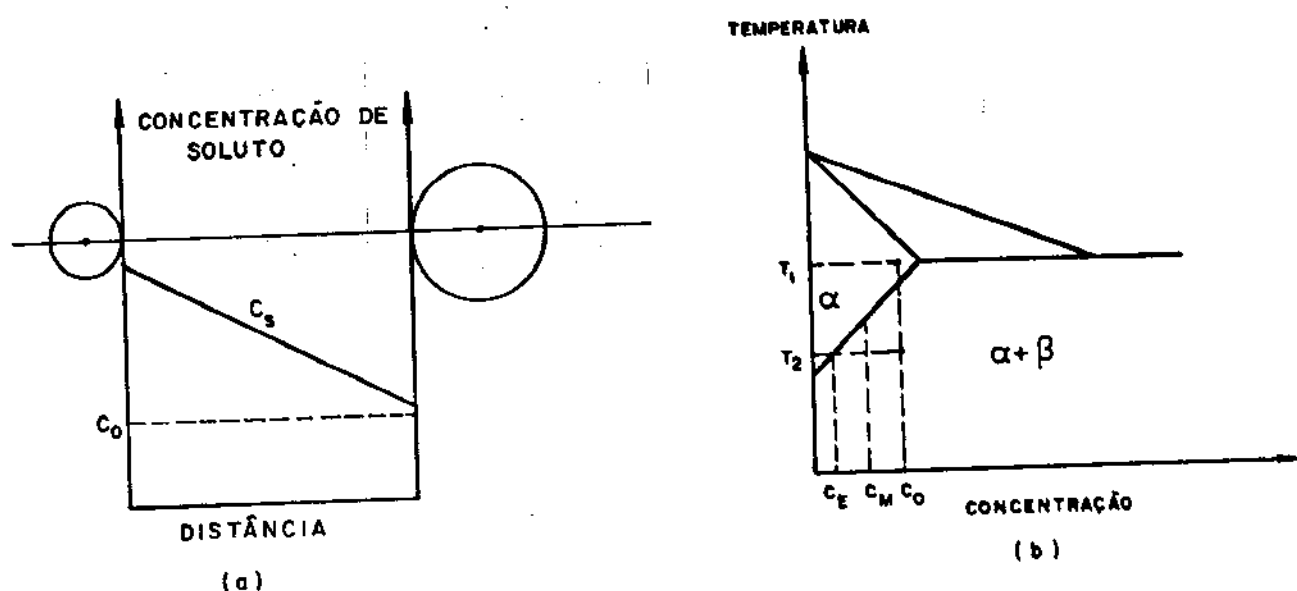


Figura 3.10- a) Perfil de distribuição do soluto entre duas partículas de precipitado, para crescimento por coalescência, no modelo de Lifshitz.

b) Em um resfriamento brusco de T_1 para T_2 , haverá crescimento da fase β dentro da fase α . A concentração da fase α diminuirá gradativamente de C_0 até C_E . [ref.12]

çam a crescer a partir do soluto retirado das partículas menores, até estas desaparecerem.

A força motriz desse processo é a minimização da energia interfacial (poucas partículas com grande volume têm menor área que muitas partículas com pequeno volume).

Lifshitz¹² propôs uma equação para descrever o crescimento de partículas esféricas no estágio de coalescência. A concentração de soluto na superfície da partícula (C_s) seria dada por (fig. 3.10):

$$C_s = C_E + \frac{\alpha}{r} \quad (3.14)$$

onde

$$\alpha = \left(\frac{\gamma}{KT} \right) VC_E \quad (3.15)$$

V = volume do átomo de soluto

C_E = concentração de soluto na matriz (em equilíbrio)

γ = tensão superficial de interface matriz/precipitado

T = temperatura em Kelvin

r = raio do precipitado

K = constante de Boltzmann

Pela equação (3.14) observa-se que quanto maior for o raio do precipitado (r), menor será a concentração do soluto na superfície do mesmo.

Assumindo que a supersaturação na matriz (Δ) seja pequena ($\Delta = C_M - C_E \ll 1$, onde C_M é a concentração real de soluto na matriz e C_E a concentração de equilíbrio do soluto na matriz), Lifshitz¹² chegou ao seguinte valor para o raio crítico:

$$r_c = \frac{\alpha}{\Delta} \quad (3.16)$$

ou seja, partículas com $r > r_c$ cresceriam e as com $r < r_c$ diminuiriam de tamanho.

Lifshitz¹² também desenvolveu uma equação para calcular a cinética de coalescimento da partícula de precipitado:

$$r = \left(\frac{4\gamma D V}{9KT} \right)^{1/3} \cdot t^{1/3} \cdot C_E^{1/3} \quad (3.17)$$

válida para $r \gg r_c$

onde

r = raio médio das partículas

3.4. Efeito do nióbio no crescimento do grão austenítico nos aços com baixo carbono

Gladman¹³ trabalhando com aço baixo carbono ($C < 0,20\%$) observou que a "temperatura crítica para o crescimento de grão", T_{cg} , aumentava a medida que aumentava o teor de nióbio no aço (fig. 3.11). Ele também observou que o crescimento do grão ocorria por um processo onde alguns grãos cresciam rapidamente, enquanto os outros permaneciam com seus tamanhos originais, isto é, pelo processo de recristalização secundária. Depois de 1200°C a estrutura tornava-se totalmente grosseira e o crescimento do grão desenvolvia-se como em aço carbono não microligado.

Gladman¹³ observou que o teor de carbono e nitrogênio do aço não tinham influência na T_{cg} .

Gladman¹³ também estudou a distribuição de tamanhos de partículas do NbCN, observando 3 grupos principais. O primeiro era de partículas do eutético NbC-Fe, com diâmetro de $3000 \text{ \AA}$, ocorrendo em aços com alto teor de nióbio ($\frac{\text{Nb}}{\text{C}} > 0,4$). O segundo, de partículas de NbCN não dissolvidas na temperatura de solubilização (1150°C). Finalmente ele observou um grupo de partículas pequenas (100 a $1000 \text{ \AA}$) resultante da precipitação do NbCN durante o resfriamento. (Este aço foi solubilizado à 1150°C , resfriado em água e depois reaquecido à várias temperaturas para se observar a precipitação do NbCN). Na figura 3.12 observa-se a sequência de precipitação das partículas de NbCN. Gladman¹³ notou que o volume das

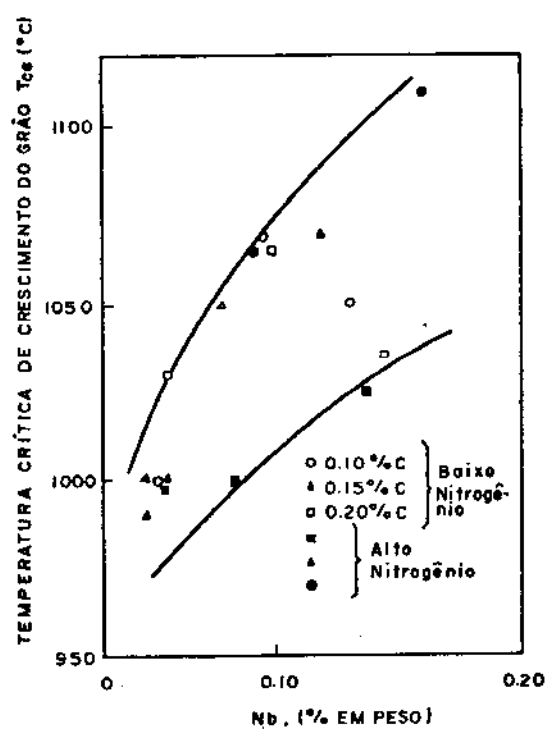


Figura 3.11 - Efeito do nióbio na temperatura de crescimento de grão nos aços baixo carbono ($\text{C} < 0,20\%$ em peso). [ref.13]

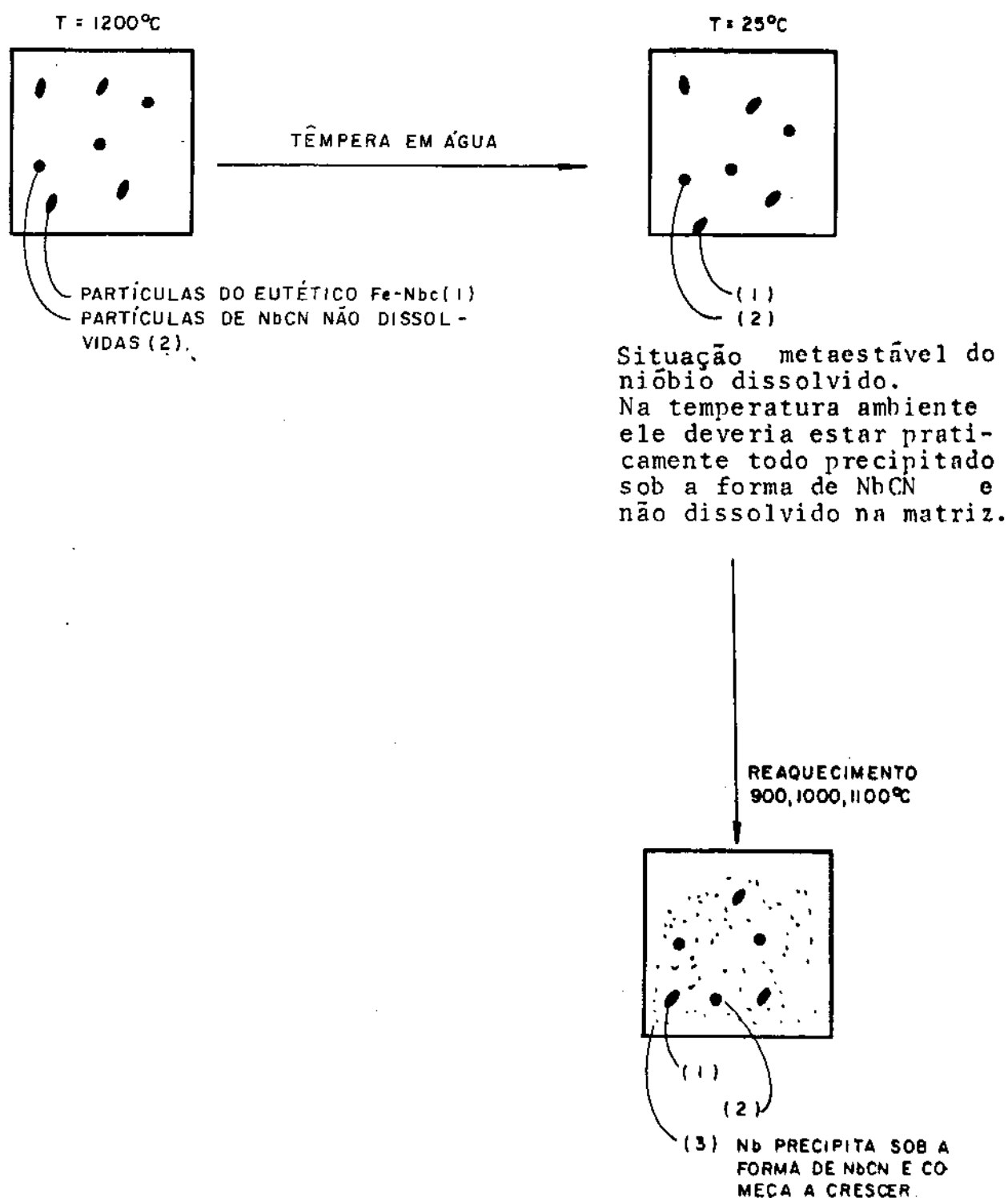


Figura 3.12 - Seqüência do tratamento térmico utilizado por Gladman¹³ para o estudo da precipitação do Nb(CN).

partículas do NbCN aumentava proporcionalmente com a temperatura de reaquecimento (fig. 3.13). Neste gráfico não foi computado o volume das partículas do eutético Fe-NbC. Gladman¹³, também correlacionou a quantidade de nióbio das partículas finas (ou seja, as resultantes da precipitação do NbCN durante o reaquecimento) com a temperatura de crescimento do grão (fig. 3.14), observando uma relação linear entre essas grandezas. Ele então concluiu que apenas as partículas finas de carbonitreto de nióbio, isto, as precipitadas durante o tratamento térmico e/ou mecânico, é que limitavam o crescimento do grão austenítico, pois sendo finas e dispersas elas dificultavam a movimentação do contorno de grão.

Voltando agora à figura 3.11, Gladman¹³ concluiu que o aumento Tcg com a elevação do teor total de nióbio no aço ocorria porque um acréscimo no teor total de nióbio em um aço baixo carbono provocaria um aumento na fração volumétrica do NbCN precipitado. Como a eficiência de um precipitado em "segurar" o contorno de grão, depende não só do tamanho desse precipitado como também de sua fração volumétrica (eq. 3.7), a explicação de Gladman¹³ parece satisfatória.

Embora Gladman⁵ tenha calculado o valor de r_c (eq. 3.6), deve-se notar que as partículas de 2ª fase coalescem, ou seja, existe o crescimento das partículas maiores pelo consumo das menores. Devido ao coalescimento das partículas de segunda fase, o seu raio antes menor que r_c , pode superar este valor após um aquecimento prolongado do material a altas temperaturas não evitando o crescimento do grão austenítico.

Segundo Gladman¹³, o crescimento da partícula de 2ª fase se daria de acordo com a equação:

$$r = K_0 t^{1/3} \exp^{-\alpha/T} \quad (3.18)$$

K_0, α = constantes

t = tempo

T = temperatura

(Gladman¹³ não cita a origem desta equação, mas ela é próxima à de Lifshitz¹² (3.17)).

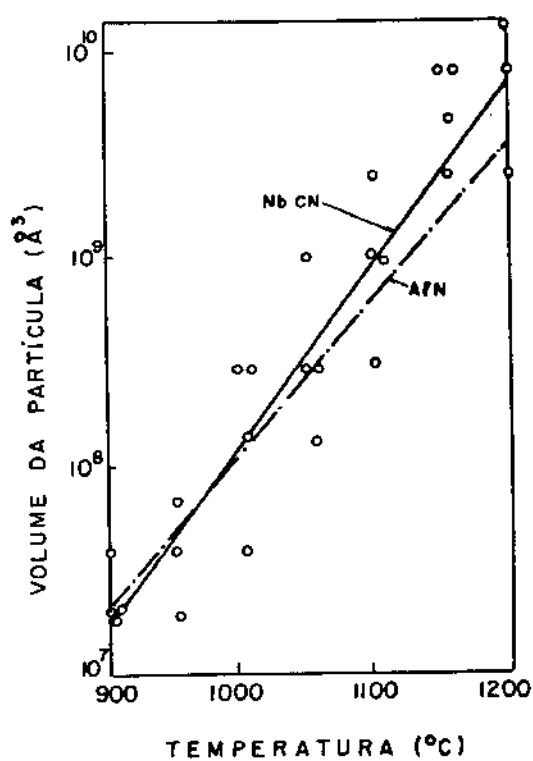


Figura 3.13 - Efeito da temperatura do tamanho da partícula de carbonitreto de nióbio para 1 hora de aquecimento. A curva para o nitreto de alumínio foi colocada para efeito de comparação [ref. 13].

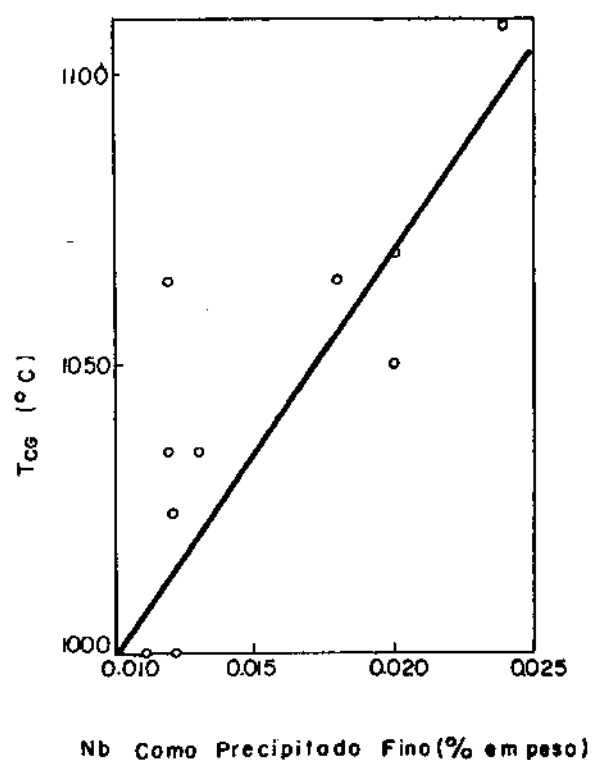


Figura 3.14 - Relação entre a temperatura crítica de crescimento do grão (T_{cg}) e o teor de nióbio precipitado em partículas finas (diâmetro menor que 150 Å). [ref.13]

Gladman¹³ encontrou a seguinte equação experimental para o crescimento de partículas de Nb(C,N), após 1 hora de aquecimento:

$$\log_{10} r = - \frac{5167}{T} + 2,593 \quad (3.19)$$

$$r = \text{micron} \quad T = \text{Kelvin}$$

Combinando as equações (3.18 e 3.19), Gladman¹³ obteve a seguinte equação:

$$\log_{10} r = - \frac{5167}{T} + 2,593 + \frac{1}{3} \log_{10} t \quad (3.20)$$

$$t = \text{segundos} \quad r = \text{micron} \quad T = \text{Kelvin}$$

Com esta equação pode-se então prever o tamanho das partículas de Nb(C,N) com a temperatura T, e o tempo t.

Com as equações 3.20 e 3.6

$$r_c = \frac{6 R_o f}{\pi} \left(\frac{3}{2} - \frac{2}{Z} \right)^{-1} \quad (3.6)$$

não se pode prever a temperatura do crescimento de grão, pois pela equação (3.6) não se conhece a variação de R_o , f e Z com a temperatura. Mesmo assumindo que R_o e Z não variem muito com a temperatura, ou seja, possam ser assumidos como constantes, sabe-se que a fração volumétrica do precipitado (f), varia com a temperatura.

Gladman¹³ então desenvolveu uma equação para se calcular a fração volumétrica de um precipitado MX (por exemplo NbC) em função da temperatura:

$$f = \frac{\rho_m}{100 \cdot \rho_p} (A_m + A_x) \left(\frac{M}{A_m} + \frac{X}{A_x} \right) \cdot \left\{ 1 - \left[1 - \frac{4A_m A_x}{(MA_x + XA_m)^2} \left(MX - a \cdot \exp \left(\frac{-H}{RT} \right) \right) \right] \right\}^{1/2} \quad (3.21)$$

- ρ_m = densidade da matriz (aço no caso)
 ρ_p = densidade de MX
 A_m = peso atômico de M
 A_x = peso atômico de X
 T = Kelvin
 a, H = obtidos da equação de solubilidade
 $[M][X] = a \cdot \exp\left(\frac{-H}{RT}\right)$

M e X da equação (3.21) não são claramente definidos no trabalho de Gladman¹³ ($\underline{R}$ é a constante dos gases)*

A partir das equações 3.20 e 3.21 pode-se então prever a temperatura crítica de crescimento de grão (T_{cg}). Para isto basta calcular o valor de r_c e r para várias temperaturas. Na fig. 3.15 tem-se um exemplo deste cálculo, para aços com precipitado de AlN, o qual tem atuação parecida com o NbCN no que se refere ao crescimento do grão austenítico. Na fig. 3.15a foram calculados os valores de r para 1 e 8 horas de aquecimento, e os valores de r_c para tamanho de grão austenítico entre 7 e 8 da escala ASTM, supondo $Z=1,5$. A intersecção entre r e r_c fornece a T_{cg} . Na fig. 3.15b nota-se que as curvas de r são as mesmas que para 3.15a, havendo diferença apenas nas curvas de r_c devido ao aumento do teor de alumínio (0,02% para 0,04%).

Uma conclusão importante que se pode tirar da figura 3.15 é que não existe uma única T_{cg} para um certo aço, mas uma faixa de temperatura, pois a T_{cg} dependerá do tempo de aquecimento em que foi submetida a amostra. Aumentando-se o tempo de aquecimento a T_{cg} diminuirá, pois haverá um maior coalescimento dos precipitados que estão "segurando" o contorno de grão e este "escapará" mais facilmente, ou seja, com uma temperatura menor.

O uso das equações 3.20 e 3.21 deve ser feito com cuidado pois elas assumem que todo o precipitado estava dissolvido antes do reaquecimento. Porém, em aços comerciais, principalmente os com alto teor de nióbio, existem algumas partículas de NbCN não dissolvidas, o que podem levar a uma superestimação da T_{cg} . Um

*A notação convencional da constante dos gases é R , mas empregou-se $\underline{R}$ para não haver confusão com o raio do grão austenítico, denominado de R .

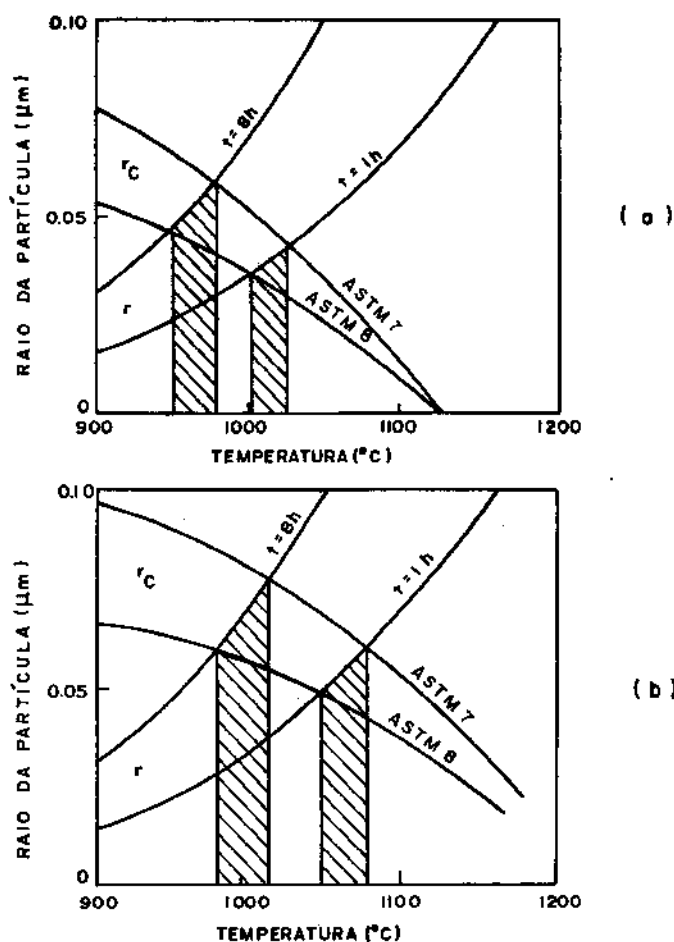


Figura 3.15 - Cálculo da temperatura crítica de crescimento de grão (T_{CG}) a partir dos valores de r_c e r .

a) aço com 0,02% Al e 0,008% N.

b) aço com 0,04% Al e 0,008% N.

Para a figura 3.15a observa-se que para 1 hora de aquecimento e supondo que o aço inicialmente tenha granulação entre 7 e 8 ASTM, a T_{cg} seria 1000 a 1020 $^{\circ}\text{C}$. Se para esse mesmo aço o tempo de aquecimento for aumentado para 8 horas a T_{cg} cairia para 960-980 $^{\circ}\text{C}$.

Aumentando-se o teor de alumínio do aço, embora o valor de r não se altere, o valor de r_c aumenta para um mesmo valor de temperatura. Logo a T_{cg} é também aumentada, pois há uma maior quantidade de partículas disponíveis de AlN para "segurar" o contorno de grão. [ref.13]

exemplo disso é mostrado por Gladman¹³ para aços com precipitados de AlN. (fig. 3.16). Nota-se que a amostra com partículas de Nb(C,N) não dissolvidas antes do reaquecimento apresentou uma T_{cg} menor que a calculada. Após um tratamento de solubilização a 1350°C, a T_{cg} apresentou o resultado previsto pelo cálculo teórico. Na figura 3.17 observa-se os resultados de Gladman¹³ obtidos pela comparação da T_{cg} medida e calculada para aços com precipitados de AlN ou NbCN. Observa-se novamente que para aços sem partículas precipitados antes do reaquecimento os resultados são bastante satisfatório. Porém para os aços com partículas precipitadas antes do reaquecimento a T_{cg} medida é menor que a T_{cg} calculada, e as equações 3.6 e 3.20 podem ser usadas apenas para estimar a T_{cg} .

Finalmente, Gladman¹³ concluiu que o crescimento do grão austenítico ocorreria em três faixas de temperaturas distintas:

- a) abaixo da T_{cg} : o crescimento do grão austenítico com o aumento da temperatura era pequeno devido ao ancoramento dos contornos de grão pelas partículas de precipitados;
- b) acima da T_{cg} e abaixo da temperatura de dissolução das partículas: o crescimento do grão austenítico era grande devido a perda de eficiência das partículas de precipitado em ancorar o contorno de grão. Isto ocorria devido ao coalescimento das partículas com o aumento da temperatura e à diminuição de sua fração volumétrica devido à dissolução parcial das mesmas;
- c) acima da temperatura de dissolução das partículas: o crescimento era controlado por inclusões inertes, como algumas não metálicas, ou por ativação térmica somente, se não houvessem tais inclusões.

O processo de crescimento, segundo Gladman¹³ ocorreria por recristalização secundária, ou seja, um grão maior que a média libertaria-se das partículas que o prendem devido ao coalescimento das mesmas durante o aquecimento, e cresceria consumindo seus vizinhos menores. Com o passar do tempo, um segundo grão cresceria pelo mesmo processo e assim sucessivamente, até toda a estrutura ficar grosseira.

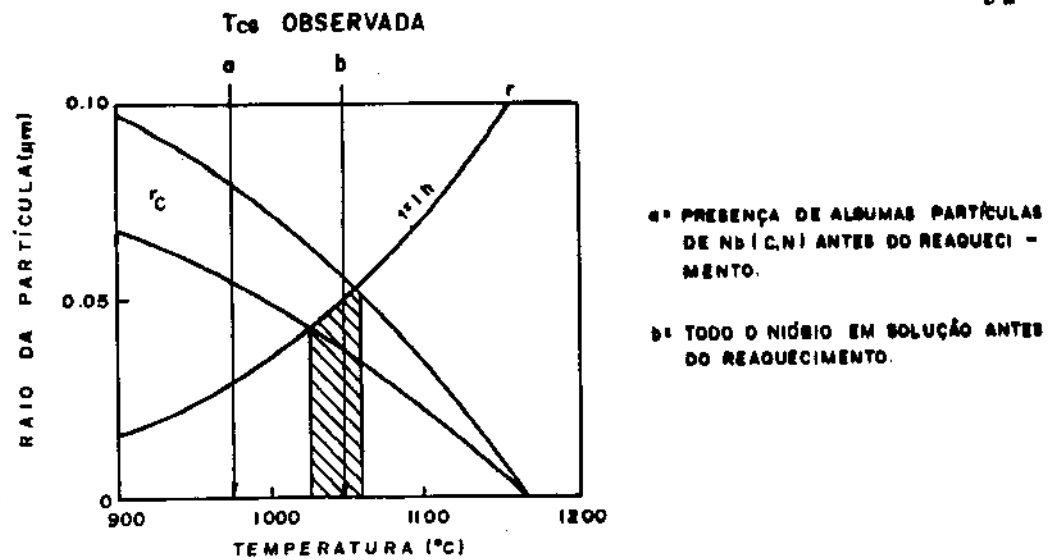


Figura 3.16 - Temperatura observada e calculada para o crescimento de grão. [ref.13]

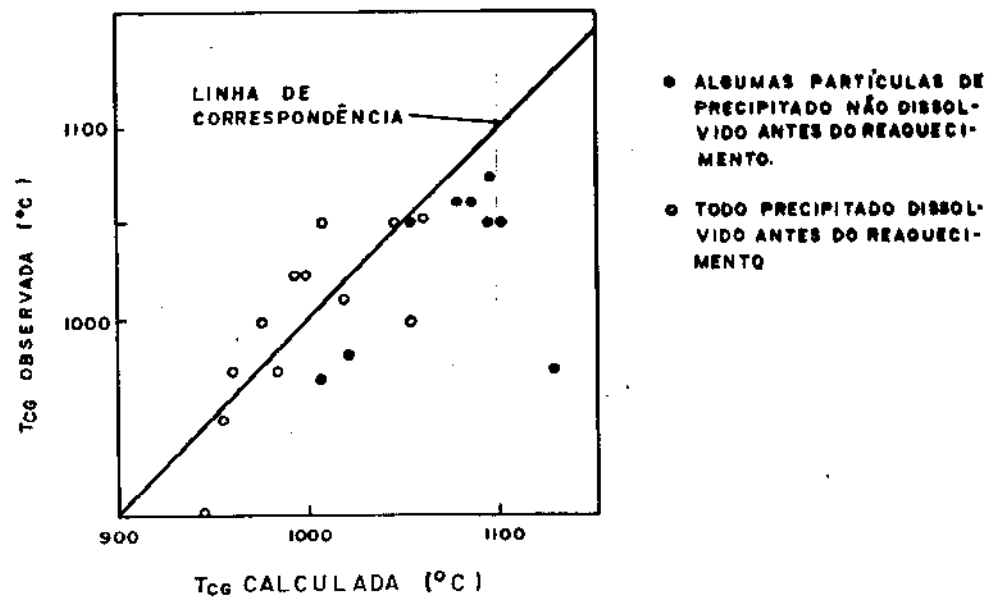


Figura 3.17 - Efeito de partículas não dissolvidas de NbCN antes do reaquecimento na T_{cg} . Essas partículas precipitadas, influem no crescimento de grão, abaixando a T_{cg} . [ref.13]

3.5. Efeito do nióbio no crescimento de grão austenítico dos aços com médio teor de carbono

Após 10 anos da publicação do trabalho clássico de Gladman e Pickering¹³ sobre o crescimento de grão austenítico em aços com partículas de 2ª fase, Coladas e colaboradores^{14,15} publicaram um trabalho sobre os efeitos do nióbio no crescimento de grão dos aços com médio teor de carbono, cujos resultados serão analisados a seguir:

3.5.1. Tamanho de grão austenítico

Para aços sem a adição de nióbio, Coladas^{14,15} observou que o crescimento do grão austenítico variava exponencialmente com a temperatura (fig. 3.18), conforme a equação:

$$R = \alpha \exp \left[\frac{-Q}{2RT} \right] \quad (3.22)$$

onde:

α = fator que depende do tempo

R = constante dos gases*

T = Kelvin

Q = energia de ativação

R = raio médio do grão austenítico

Pela figura 3.18, Q foi calculado, encontrando-se o valor médio $75 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. A energia de ativação não pareceu variar significativamente com o teor de carbono entre 0,4 e 0,8% em peso.

A equação 3.22 pode ser obtida a partir da equação de Shewmon¹⁶ para crescimento normal de grão:

$$D^2 - D_0^2 = K_1 t \quad (3.23)$$

*a diferença entre a constante dos gases (R) e a constante de Boltzmann (K), é que a primeira refere-se a 1 mol de átomos ou moléculas (energia/mol.grau) e a segunda refere-se a 1 átomo ou molécula (energia/átomo-grau). Logo $K = \frac{R}{6,02 \times 10^{23}}$

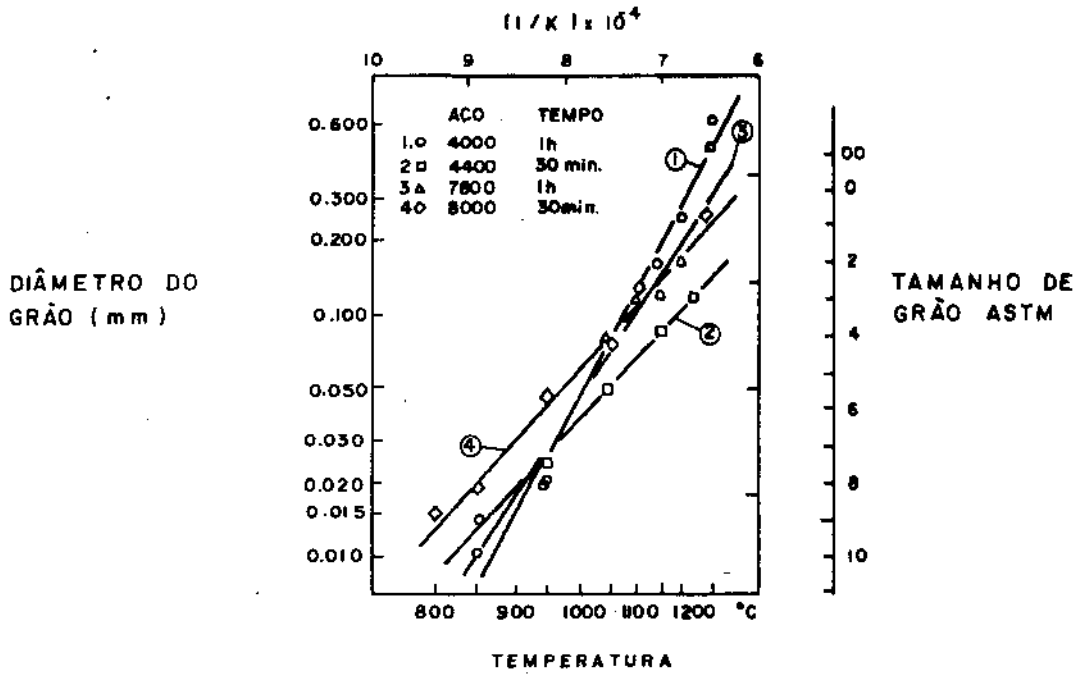


Figura 3.18 - Crescimento do grão austenítico para aço carbono. 7800 significa $C=0,78\%$ ($Mn=0,6$ a $0,8\%$ em todos os aços). $R = 367 \exp\left(\frac{-12246}{T}\right)$ [ref.14]
 $R = \text{mm}$ $T = \text{Kelvin}$

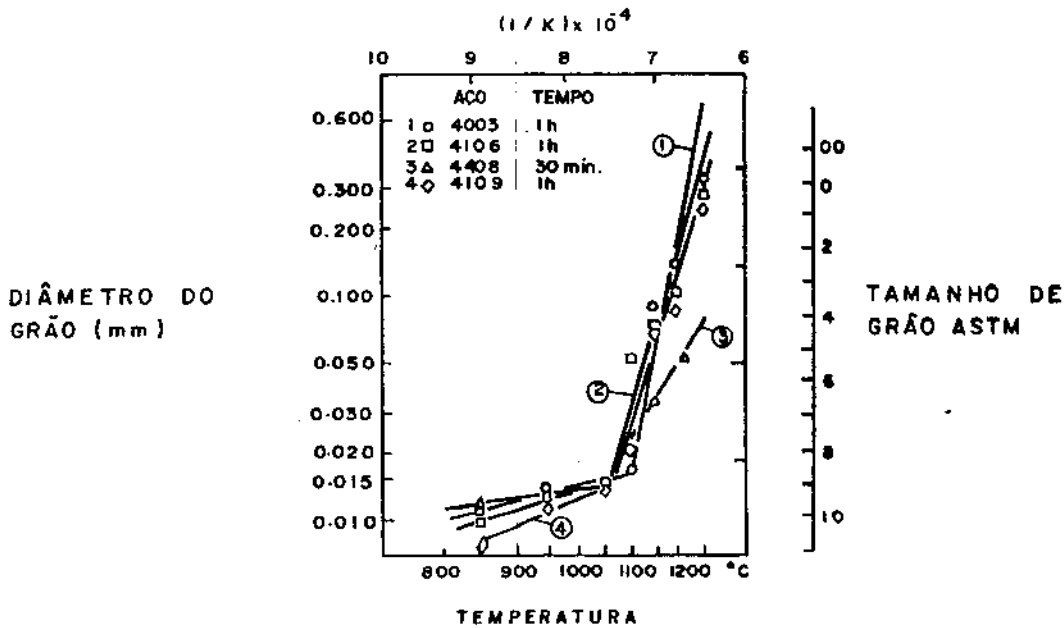


Figura 3.19 - Crescimento do grão austenítico para aço micro-ligado com nióbio. 4408 significa $C=0,44\%$ ($Mn=0,6$ a $0,8\%$ em todos os aços) e $Nb=0,03$. [ref.14]
 $T < 1075^{\circ}\text{C}$; $R = 0,05 \exp\left(\frac{-2520}{T}\right)$
 $T > 1075^{\circ}\text{C}$; $R = 10^9 \exp\left(\frac{-34455}{T}\right)$
 $R = \text{mm}$ $T = \text{Kelvin}$

onde:

$$K_1 = \frac{4 \gamma \Omega M}{\delta \alpha} \quad (3.24)$$

γ = energia associada ao contorno de grão

Ω = volume atômico do material

M = mobilidade da interface

δ = espessura do contorno de grão

α = constante de proporcionalidade

Como o processo é termicamente ativado tem-se:

$$M = M_0 \exp \left(\frac{-Q}{RT} \right) \quad (3.25)$$

A partir das equações 3.23-25 e supondo $D_0 = 0$ obtêm-se

$$D = \left[\frac{4 \gamma \Omega M_0}{\delta \alpha} \right] \exp \left[\frac{-Q}{2RT} \right]$$

$$R = \left[\frac{2 \gamma \Omega M_0}{\delta \alpha} \right] \exp \left[\frac{-Q}{2RT} \right] \quad \text{ou}$$

$$R = K_2 \exp \left[\frac{-Q}{2RT} \right] \quad \text{que é a própria equação 3.22}$$

Para os aços microligados com nióbio (fig. 3.19 e 3.20) nota-se dois estágios de crescimento de grão. Abaixo de 1075°C (que é a T_{cg}) a variação do tamanho de grão é muito pequena com o aumento de temperatura, porém acima da T_{cg} o crescimento do grão é bastante rápido. Coladas¹⁴ observou, da mesma maneira que Gladman¹³, que o crescimento do grão era por recristalização secundária. Na faixa de crescimento lento (abaixo de 1075°C), Coladas¹⁴ determinou que a energia de ativação média valia $12,6 \pm 5,0 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ e era independente do teor de carbono. Na faixa de crescimento rápido Coladas¹⁴ não determinou o valor de Q , porém observa-se pelas

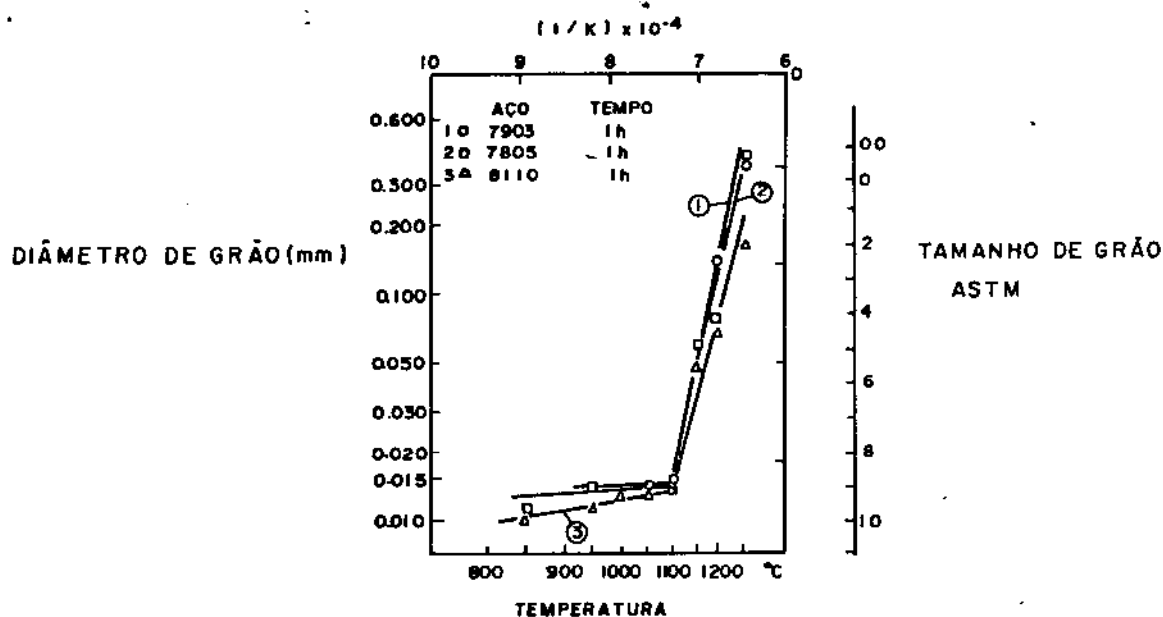


Figura 3.20 - Crescimento do grão austenítico para aço micro-ligado com nióbio. 7903 significa $C=0,79\%$, $Nb=0,03\%$ ($Mn=0,6$ a $0,8\%$ em todos os aços). [ref.14]

$$T < 1100^{\circ}\text{C} \rightarrow R = 0,012 \exp\left(\frac{-757}{T}\right) \quad R = 2,6 \cdot 10^{10} \exp\left(\frac{-39763}{T}\right) \text{ p/T} > 1100^{\circ}\text{C}$$

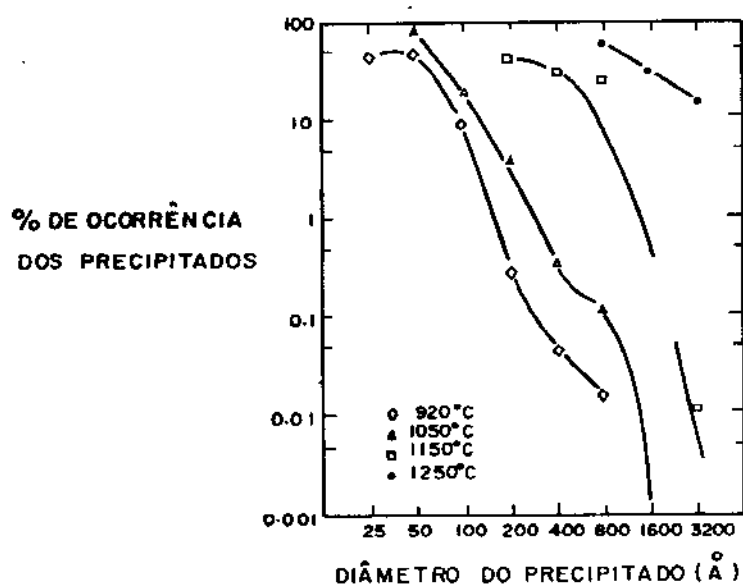


Figura 3.21 - Distribuição de precipitados de carbonitreto de nióbio no aço 4109 ($C=0,41$, $Nb=0,09$, $Mn=0,7$ e $N=0,04$), após aquecimento por 1 hora em várias temperaturas. [ref.14]

figuras 3.19 e 3.20 que a inclinação das retas praticamente independe do teor de carbono dos aços.

Deve-se observar 2 coisas importantes neste trabalho de Coladas¹⁴:

- a) A dimensão correta de Q na equação 3.22 seria $[\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$ ao invés da usada por Coladas $[\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}]$.
- b) Recalculando-se os valores de Q a partir das figuras 3.18 a 3.20 chegou-se a valores diferentes de Coladas¹⁴. Para o aço sem nióbio, foi encontrado o valor de $Q = 18,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ contra $12,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de Coladas¹⁴. Para o aço com nióbio, em temperatura menores que T_{cg} o valor encontrado foi $Q = 209 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ contra $75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de Coladas¹⁴. Para temperaturas maiores de T_{cg} o valor de Q foi $580 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3.5.2. Distribuição dos precipitados de NbCN

Segundo Coladas¹⁴ o número de precipitados por unidade de volume (m_v) seria expresso por:

$$m_v = \frac{m_s}{2d} \quad (3.26)$$

m_s = nº de precipitados por unidade de área obtidos por microscopia eletrônica
 d = diâmetro dos precipitados

O raio médio seria calculado a partir de dados de várias fotografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão:

$$r = \frac{1}{2} \left(\frac{\sum m_{vi} \cdot d_i^3}{\sum m_{vi}} \right)^{1/3} \quad (3.27)$$

A fração volumétrica dos precipitados (admitidos esféricos) seria expressa por:

$$f = \frac{4}{3} \pi \sum m_{v_i} \left(\frac{d_i}{2} \right)^3 \quad (3.28)$$

A distribuição dos precipitados de NbCN para um aço 0,4%C e reaquecido (ou austenitizado) a temperaturas entre 900 e 1250°C é mostrada na figura 3.21. Como se pode observar nesta figura, um aumento da temperatura de reaquecimento provocou um aumento no diâmetro do precipitado. É importante ressaltar que as partículas grandes ($> 4800 \text{ \AA}$), não dissolvidas durante o forjamento do lingote, não foram incluídas na figura 3.21. Na figura 3.22 é mostrada a dependência do raio médio dos precipitados com a temperatura de reaquecimento. Na mesma figura estão os dados obtidos por Gladman¹³ para efeito de comparação.

Coladas¹⁴ chegou à seguinte equação para prever o raio médio dos precipitados de NbCN em função da temperatura:

$$\log_{10} r = - \frac{8333}{T} + 4,48 \quad (3.29)$$

$r = \mu\text{m}$

$T = \text{Kelvin}$

$t = 1 \text{ hora}$

que é um pouco diferente da calculada por Gladman¹³:

$$\log_{10} r = - \frac{5167}{T} + 2,59 \quad (3.19)$$

$r = \mu\text{m}$

$T = \text{Kelvin}$

$t = 1 \text{ hora}$

Segundo Coladas¹⁴ a diferença entre os seus valores e os de Gladman¹³ era devida aos teores de carbono nos aços. Enquanto os aços de Coladas¹⁴ apresentavam 0,4 a 0,8% de carbono, os de

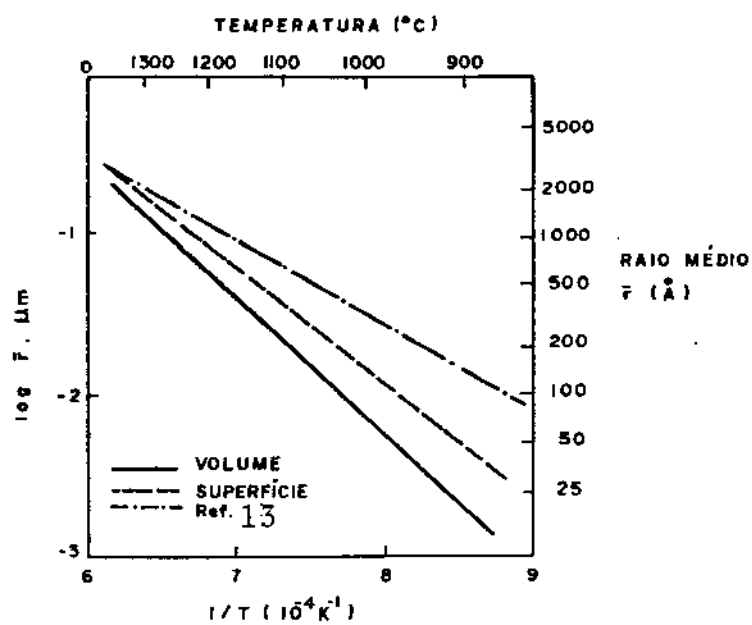


Figura 3.22 - Influência da temperatura no crescimento de partículas de carbonitreto de nióbio na austenita, após 1 hora de aquecimento

Aços Usados { 6909 - C=0,69 Nb=0,09.
4109 - C=0,41 Nb=0,09.
[ref.14]

Gladman¹³ continham menos que 0,2%C. Isto pode ser explicado pelas teorias de coalescimento de partículas.

Segundo Lifshitz¹² o crescimento de uma partícula seria dado pela equação:

$$r(t) = \left(\frac{4 \gamma V D}{9 K T} \right)^{1/3} \cdot t^{1/3} \cdot C_E^{1/3} \quad (3.17)$$

Pela equação 3.17 é fácil de observar que para 2 aços similares (só que com diferentes teores de carbono), aquecidos na mesma temperatura, durante o mesmo tempo, e com o mesmo teor de nióbio total a relação entre os raios das partículas formadas de NbC seria:

$$\frac{r_1}{r_2} = \left(\frac{B_{\gamma 1}}{B_{\gamma 2}} \right)^{1/3} \quad (3.30)$$

onde $B_{\gamma i}$ = teor de nióbio dissolvido na austenita do aço i.

Supondo uma temperatura de 1000°C e concentração total de nióbio no aço de 0,30%, pode-se calcular pela figura 8.2 o teor do nióbio dissolvido na austenita (vide figuras 9.2 a 9.7, cap. 9).

Por ex., um aço com 0,4%C teria 0,0063%Nb dissolvido na austenita e um aço com 0,01%C dissolveria 0,24%Nb na austenita. Logo:

$$\frac{r(0,4C)}{r(0,01C)} = \left(\frac{0,0063}{0,24} \right)^{1/3} = 0,29$$

Com esses cálculos torna-se evidente que o aço com maior teor de carbono, apresentará uma maior fração do nióbio total como carboneto de nióbio, e conseqüentemente, apresentará um menor teor de nióbio dissolvido na austenita (supondo a comparação entre aços com diferentes teores de carbono, porém com igual quantidade de nióbio total). Como o raio de precipitado varia proporcionalmente com o teor do nióbio dissolvido na austenita, o aço com maior

teor de carbono apresentará precipitados menores, embora sua fração volumétrica seja maior.

Um outro argumento que Coladas¹⁴ usou para explicar a diferença entre os seus valores e os de Gladman¹³ sobre o raio dos precipitados é o devido à procedimentos experimentais diferentes. Gladman¹³ solubilizou os carbonitretos a 1150°C, seguindo-se resfriamento em água e posterior reaquecimento para provocar a sua precipitação. No trabalho de Coladas¹⁴ não houve solubilização dos precipitados. Após o forjamento o aço era resfriado ao ar e depois reaquecido para provocar a precipitação. Como então o Nb(C,N) precipitava sob deformação (precipitação induzida por deformação) é provável que as partículas formadas tivessem um diâmetro menor que o esperado. Segundo Le Bon¹⁷ as partículas de carbonitreto de nióbio apresentam um diâmetro bem menor na precipitação induzida por deformação do que em tratamento térmico (30 contra 3000 Å de diâmetro, respectivamente para temperatura de austenitização de 900°C). Isso é evidenciado pela figura 3.16 na qual se observa que a maior diferença entre os resultados de Coladas e Gladman ocorreu nas temperaturas mais baixas (900°C) onde a precipitação do Nb(C,N) era mais acentuada.

3.5.3. Efeito do Nb(C,N) no crescimento do grão austenítico

Coladas¹⁴ concluiu que a temperatura crítica de crescimento do grão austenítico (T_{cg}) não dependia diretamente da quantidade de nióbio do aço, ou seja, para se provocar um atraso no crescimento do grão austenítico de um aço, não adiantaria colocar mais nióbio do que o mesmo pudesse dissolver na austenita durante o tratamento térmico ou termomecânico que precedesse o reaquecimento final do aço.

Também para diferentes teores de carbono (0,4 a 0,8%), Coladas¹⁴ não encontrou variações significativas na T_{cg} .

Coladas¹⁴ também calculou o valor de Z (fator de heterogeneidade dos grãos) através das fórmulas de Gladman¹³, chegando à conclusão de que o mesmo situaria-se em 1,5 e 2. Este valor concorda com os sugeridos por Gladman¹³ para os aços com baixo teor de carbono.

3.6. Resumo

Na Tabela III.2 encontram-se de forma resumida todas as equações apresentadas neste capítulo.

O carbonitreto nióbio precipitado durante o resfriamento do aço impede o crescimento do grão austenítico quando este aço é reaquecido até uma certa temperatura (denominada temperatura crítica de crescimento do grão austenítico - T_{cg}). Porém se o reaquecimento ultrapassar a T_{cg} , as partículas de $Nb(C,N)$ dissolvem-se e coalescem rapidamente, liberando o contorno de grão, e o aço apresenta um crescimento do grão austenítico análogo a um aço sem nióbio.

Se existe uma certa concordância entre os resultados da literatura sobre este aspecto, o mesmo não se pode dizer em relação ao cálculo da T_{cg} . Gladman¹³ trabalhando com aços de baixo teor de carbono ($C < 0,20\%$) observou que a T_{cg} aumentava com a elevação do teor de nióbio no aço, a diminuição do tempo de austenitização e a diminuição do grão austenítico médio do aço. Por outro lado, Coladas¹⁴ trabalhando com aço de médio teor de carbono (0,4 a 0,8%C) observou que a T_{cg} era constante, independente do teor de nióbio ou carbono no aço e do tempo de austenitização.

Tab. III.2 - Equação para crescimento de partículas de 2ª fase e do grão austenítico dos aços com ou sem a presença de nióbio.

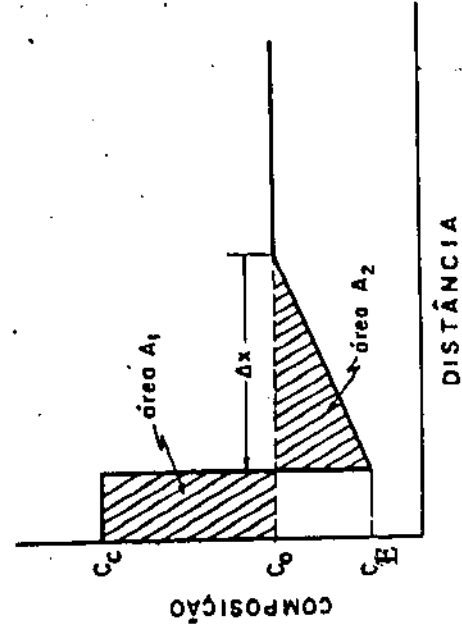
Tipo de Crescimento	Autor [ref]	Restrições	Equação
Crescimento de partículas de 2ª fase devido a supersaturação.	ZENER (Teórico) [8]	Partícula isolada, em forma de placa, difusão de volume, crescimento unidirecional, perfil de concentração de soluto linear entre a interface e a matriz. (Ver modelo 1)	$x = \alpha_1 \sqrt{Dt}$ $\alpha_1 = \frac{C_0 - C_E}{(C_C - C_E)^{1/2} (C_C - C_0)^{1/2}}$ $t = \text{tempo}$ $C_0 = \text{Conc. inicial soluto matriz}$ $C_C = \text{Conc. soluto precipitado}$ $C_E = \text{Conc. equilíbrio do soluto matriz}$ $D = \text{Coef. de difusão}$
	HAM (Teórico) [10]	Partícula esférica isolada. (Ver modelo 1)	$r = \left[\frac{2(C_0 - C_E)}{(C_C - C_E)} \right]^{1/2} \sqrt{Dt}$ $r = \text{raio médio da partícula}$
	HAM (Teórico) [10]	Partícula esférica, arranjo regular repetitivo, partículas com igual tamanho e com posição. (Ver modelo 2)	$\left[C(x,t) - C_E \right] = \left[C(x,0) - C_E \right] \cdot \exp \left[\frac{2D(C_C - C_E)^{1/3} t}{r^2 (C_C - C_E)^{1/3}} \right]^{3/2}$ válida $\frac{C(x,t)}{C(0,t)} < \frac{1}{2}$ $C(x,t) = \text{perfil de dist. do soluto na matriz}$
	HAM (Teórico) [10]	Partículas elípticas e cilíndricas em distribuição periódica e não periódica.	Ver ref. 10

Crescimento de partículas na 2ª fase devido a coalescência.	LIFSHITZ (Teórico) [12]	Partículas esféricas V = volume do átomo do soluto T = Kelvin r_c = raio crítico C_E = concentração de equilíbrio do soluto na matriz C_M = conc. real do soluto na matriz C_S = conc. soluto na superfície do precipitado	$r = \left(\frac{4D\alpha}{9} \right)^{1/3} \cdot t^{1/3}$ $\alpha = \frac{\gamma V C_E}{KT}$ válida para $C_M - C_E \ll 1$ e $r \gg r_c$ onde $r_c = \frac{\alpha}{C_M - C_E}$ $C_S = C_E + \frac{\alpha}{r}$ (Ver modelo 3)
Crescimento de partículas de Nb(C,N) em aços	GLADMAN (Exp.) [13]	Aço baixo carbono ($C < 0,20$) tempo = 1 hora	$\log_{10} r = - \frac{5167}{T} + 2,593$ $r = \mu m$ $T = \text{Kelvin}$
	COLADAS (Exp.) [14]	Aço médio carbono (0,40 a 0,80%C) tempo = 1 hora	$\log_{10} r = - \frac{8333}{T} + 4,48$ $r = \mu m$ $T = \text{Kelvin}$

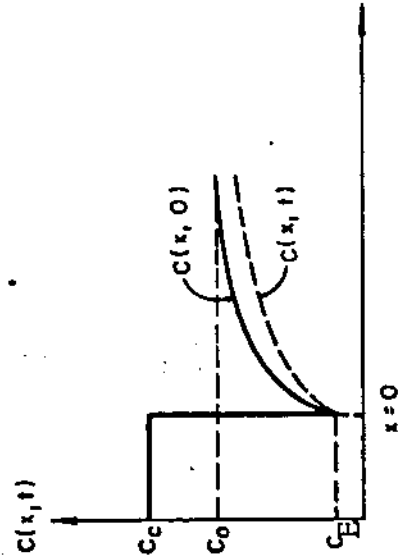
Cont.

Crescimento do grão austenítico em aço sem partículas dispersas	MILLER (Exp.) [1]	Aço carbono	$R_o = \frac{\beta}{2} t^n$ $R_o = \text{raio médio do grão austenítico.}$ $\beta, n \text{ dependem do material e da temperatura - valores na ref. 1.}$
	GLADMAN (Teórico) [5]	Grão cubo-octaédrico R = raio de grão austenítico que está crescendo R_o = raio médio do grão austenítico na matriz	Haverá crescimento de grão se: $\frac{R}{R_o} > \frac{4}{3}$
	COLADAS (Exp.) [14]	Aço médio carbono, (0,4 < C < 0,8%), com Mn=0,8% tempo = 30 a 60 min	$R_o = 367 \exp(-12246/T)$ $R_o = \text{mm}$ $T = \text{Kelvin}$
Crescimento do grão austenítico em aço com partículas dispersas	ZENER (Teórico) [3]	Grão esférico da matriz Partícula esférica do precipitado Grãos isolados. Fornece valores de R maiores que os experimentais.	$R_o = \frac{3}{4} \frac{r}{f}$ $r = \text{raio médio da partícula de precipitado}$ $f = \text{fração volumétrica do precipitado}$
	GLADMAN (Teórico) [13]	Grão da matriz é cubo-octaédrico Z = fator de heterogeneidade de R/ R_o R_o = raio médio dos grãos da matriz R = raio do grão que está crescendo	haverá crescimento do grão se $r > r_c$ $r_c = \frac{6R_o f \left[\frac{3}{2} - \frac{2}{Z} \right]^{-1}}{\pi}$

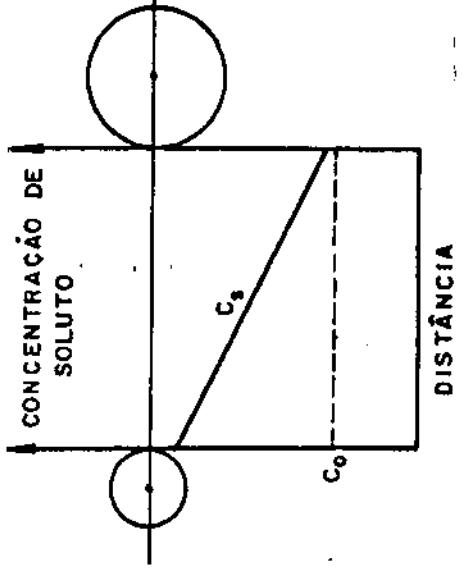
Crescimento do grão austenítico em aço com partículas dispersas.	COLADAS (Exp.) [14]	Aço com C=0,40, Mn=0,7 e Nb=0,03 a 0,09% tempo = 1 hora	T<1075°C R = 0,05 exp(-2520/T) T>1075°C R = 10 ⁹ exp(-34455/T) R = mm T = Kelvin
		Aço com C=0,80, Mn=0,7 e Nb=0,03 a 0,10% tempo = 1 hora	T<1100°C R=0,012 exp(-757/T) T>1100°C R=2,6.10 ¹⁰ exp(-39763/T) R=mm T Kelvin



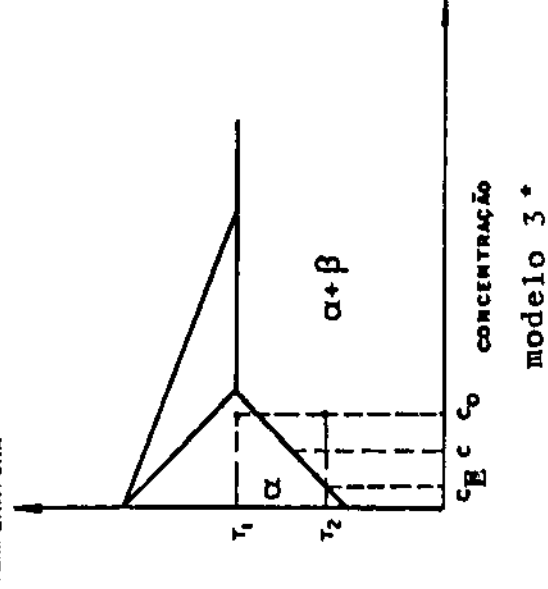
modelo 1



modelo 2



* No modelo 3 há o crescimento de β dentro de α quando a temperatura muda bruscamente de T₁ para T₂.



modelo 3 *

Referências bibliográficas

- 1) MILLER, O.O. - Trans. ASM, vol. 43, 1951, p. 260.
- 2) BAIN, E.C. & PAXTON, H.W. - Alloying elements in steels. ASM , 1947, p. 119.
- 3) ZENER, C. - citado em SMITH, C.S. - Trans. AIME, vol. 175, 1948, p. 15.
- 4) HILLERT, M. - Acta Met., vol. 13, 1965, p. 227.
- 5) GLADMAN, T. - Proc. Royal Society, A, nº 294, 1966, p. 298.
- 6) BURKE, J. - The kinetics of phase transformations in metals. Pergamon Press, London, 1965, p. 160.
- 7) WERT, C. - J. Appl. Phys., vol. 20, Oct. 1949, p. 943.
- 8) ZENER, C. - J. Appl. Phys., vol. 20, Oct.: 1949, p. 950.
- 9) WERT, C. & ZENER, C. - J. Appl. Phys., vol. 21, Jan. 1950, p.5.
- 10) HAM, F.S. - J. Phys. Chem. Solids, vol. 6, 1958, p. 335.
- 11) REED-HILL, R.E. - Physical Metallurgy Principles, 2^a ed., D. Von Nostrand, USA, 1973, p. 510.
- 12) LIFSHITZ, I.M. & SLEZOV, V.V. - Soviet Physics, JETP, vol. 35 (8), nº 2, Feb. 1959, p. 331.
- 13) GLADMAN, T. & PICKERING, F.B. - J.I.S.I., Jun. 1967, p. 653.
- 14) COLADAS, R. et alii - Metal Science, Nov. 1977, p. 509.
- 15) COLADAS, R. et alii - The influence of niobium on the austenite processing of medium and high carbon steels. In: The hot deformation of austenite, Symposium. Ballance, J.B., Ed., N.York, 1976, p. 341.

- 16) SHEWMON, P.G. - Transformations in metals. McGraw-Hill, USA, 1969, p. 121.
- 17) LE BON, A. et alii - Metal Science, vol. 9, 1975, p. 36.

CAPÍTULO IV

EFEITO DO NIÓBIO NA FORMAÇÃO DA FERRITA

4.1. Cinética de nucleação em contorno de grão

4.1.1. Introdução

A ferrita (sempre que não houver designação conjunta, o termo ferrita subentenderá ferrita proeutectóide) nucleia preferencialmente nos contornos do grão austenítico¹. Por isso será interessante rever a teoria de nucleação em contorno de grão, proposta por Russel².

Um processo de nucleação ativado termicamente tem a característica mostrada na figura 4.1. A princípio existe uma região transiente, onde há a formação de embriões (que são ajuntamento de átomos com composição semelhante à nova fase que vai se formar, porém ainda ligados à matriz), os quais geram os núcleos do precipitado. Após esse transiente, a nucleação entra em regime estacionário e ocorre rapidamente a formação de núcleos. No final da reação a taxa de nucleação cai praticamente à zero, completando-se a reação.

O modelo utilizado por Russell² assumia:

- solução sólida substitucional,
- substancial diferença de composição entre a matriz e os núcleos,
- sistema isobárico e isotérmico.

A formação de embriões seria como a apresentada na figura 4.2, onde ΔG_n^0 é a variação de energia livre de Gibbs ocorrida na formação de um embrião com n átomos, K é a constante de Boltzmann e T a temperatura em Kelvin.

Pela figura 4.2 observa-se que embriões com menos de n_K átomos tendem a desaparecer e os com mais de n_K átomos tendem a crescer.

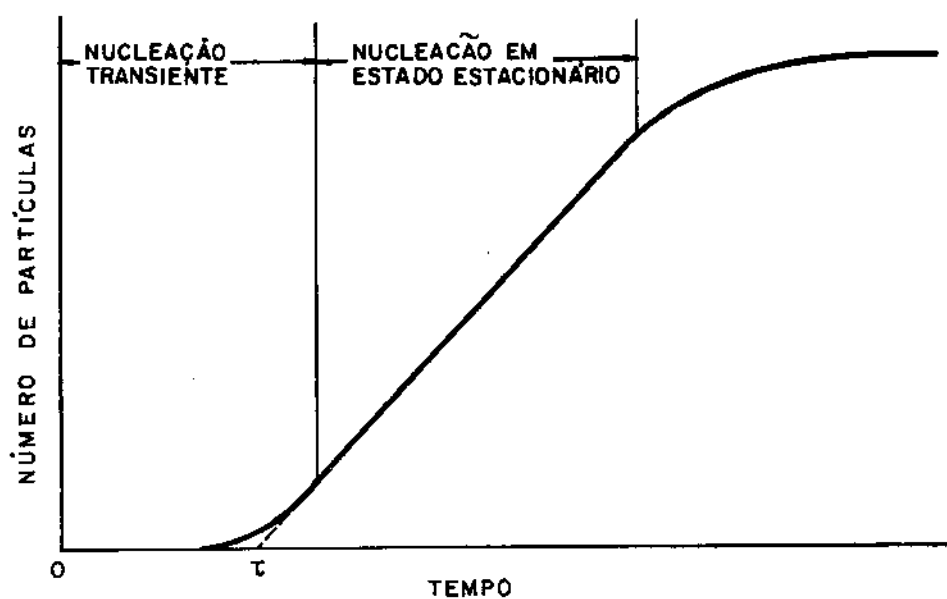


Fig. 4.1 - Número de partículas nucleadas por unidade de volume, em função do tempo. τ é o tempo de incubação. [ref. 2]

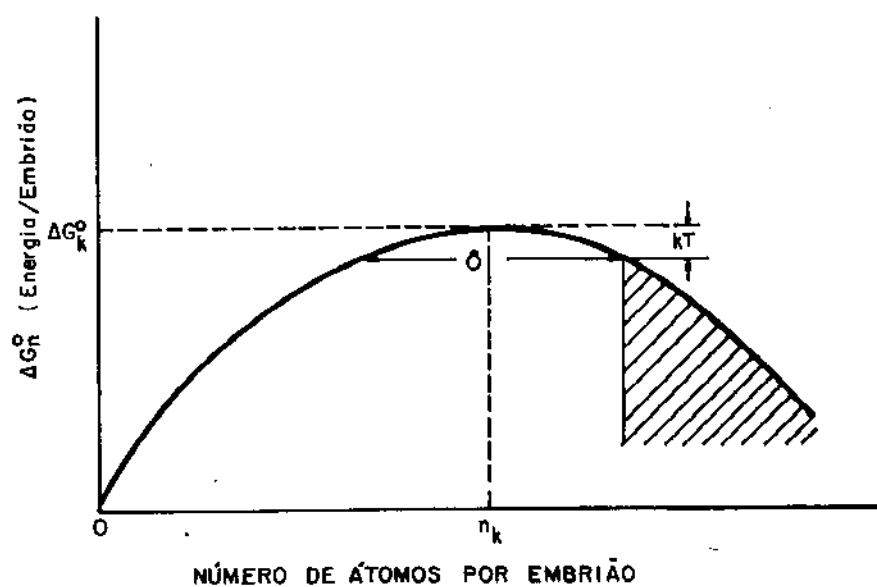


Fig. 4.2 - Energia livre de Gibbs para a formação do embrião em função do número de átomos do mesmo. δ é a largura da região crítica. [ref. 2]

Um embrião seria efetivamente nucleado somente se contivesse mais que n_k átomos e possuisse energia livre menor que $\Delta G_k^0 - KT$ (região hachurada da figura 4.2). Estas duas condições são necessárias devido a existência de uma flutuação térmica na nucleação, com energia equivalente a KT . Essa flutuação térmica é devido ao movimento cooperativo dos átomos em torno dos seus sítios na matriz, de modo a atingir suas novas posições no reticulado do novo núcleo. Obviamente nem todas as flutuações produzem um novo núcleo³.

4.1.2. Alotriomorfos incoerentes

Desenvolvendo suas equações para núcleos alotriomorfos (precipitados no contorno de grão) incoerentes com a matriz e esféricos (fig. 4.3), Russell² chegou às seguintes expressões:

$$r_k = \frac{-2 \cdot \sigma_{\alpha\beta}}{\Delta G_V^2} \quad (4.1)$$

$$n_k = \frac{64 \cdot \pi \cdot \sigma_{\alpha\beta}^3 \cdot \hat{c} \cdot f(\theta)}{3 \cdot \Delta G_V^2} \quad (4.2)$$

$$\Delta G_k^0 = \frac{32 \cdot \sigma_{\alpha\beta}^3 \cdot f(\theta)}{3 \cdot \Delta G_V^2} \quad (4.3)$$

$$\tau = \frac{6 \cdot K \cdot T \cdot n_k^2}{\Delta G_k^0 \cdot \beta_k} \quad (4.4)$$

onde:

$$f(\theta) = \frac{(2-3 \cdot \cos\theta + \cos^3\theta)}{4} \quad (4.5)$$

θ = ângulo que a interface forma com a matriz (ver figura 4.3)

r_k = raio crítico (raio acima do qual há a nucleação do embrião)

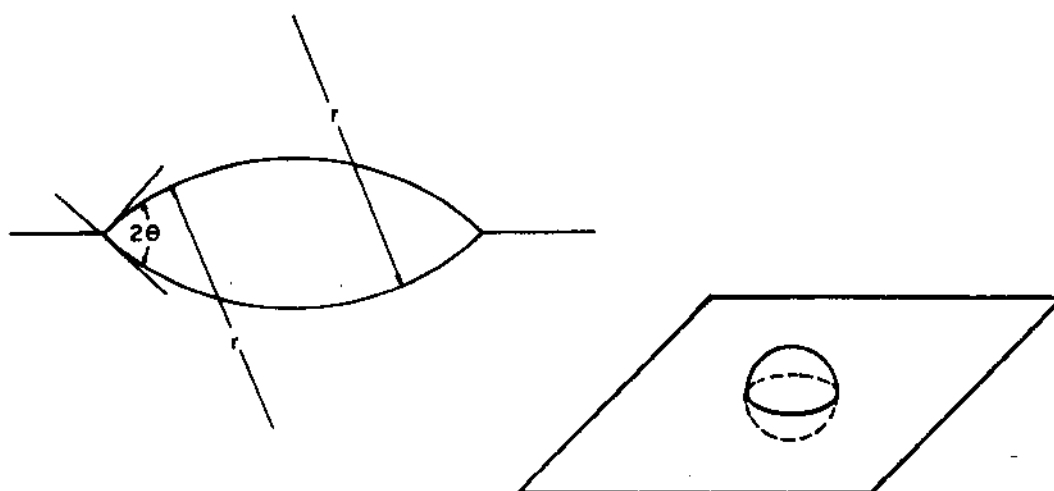


Fig. 4.3 - Contorno de grão alotriomorfo com interfaces superior e inferior de mesma energia. [ref. 2]

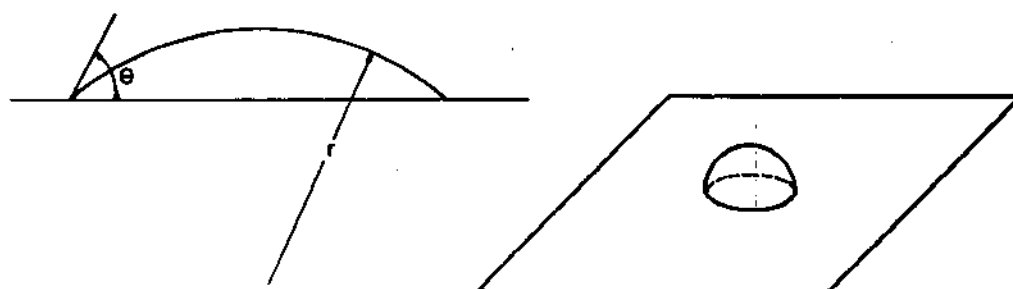


Fig. 4.4 - Alotriomorfo com interface superior de baixa energia e interface inferior de alta energia. Deve-se lembrar que energia interfacial ($\sigma_{\alpha\beta}$) é proporcional a ΔG_V e ao raio do precipitado ($\sigma_{\alpha\beta} = -2r\Delta G_V$). Logo aumentando-se o raio de curvatura da interface, aumentar-se-á sua energia interfacial [ref. 2].

- α = índice da nova fase nucleada
 β = índice da matriz
 $\sigma_{\alpha\beta}$ = energia superficial na interface α/β
 ΔG_V = variação de energia livre que ocorre na formação de um volume unitário de α a partir da matriz β supersaturada
 n_k = número crítico de átomos do embrião. Se o embrião contiver mais que n_k átomos sua tendência será nuclear
 $\bar{c}$ = fração atômica do elemento A em α (essa nucleação é desenvolvida para um sistema binário, de elementos A-B). O elemento A é majoritário (soluto) na fase α
 $\bar{c}$ = fração atômica do elemento A em β
 G_k^0 = variação de energia livre necessária para a formação de um embrião com n_k átomos
 τ = tempo de incubação
 K = constante de Boltzmann
 T = temperatura em Kelvin
 β_k = fator de frequência. Neste caso é assumido que a difusão ao longo da interface α/β é mais rápida que na interface α/α . O fator de frequência será então o número de átomos do elemento A dentro de uma distância de salto da periferia vezes a frequência de salto para o alotriomorfo α . Para cada átomo de A que chega ao alotriomorfo, um átomo de B deve ser rejeitado para que o cristal cresça livre de tensões. O valor de β é da do por:

$$\beta_k = \frac{\pi \cdot r_k \cdot \sin\theta \cdot \bar{c}}{a^3} \cdot D_{ef} \quad (4.6)$$

onde:

a = espaçamento atômico no alotriomorfo e

$$D_{ef} = \frac{D_A^b \cdot D_B^b}{\bar{c} \cdot D_A^b + (1-\bar{c}) D_B^b} \quad (4.7)$$

onde:

D_A^b , D_B^b são os coeficientes de difusão dos elementos A e B através da interface α/β .

Obs.: A equação 4.2 proposta por Russell² está errada. A dedução correta seria:

$$n_k = \frac{64 \pi \sigma_{\alpha\beta}^3 \bar{c} f(\theta)}{3 V_m \Delta G_V^3} \quad (4.8)$$

onde:

V_m = volume atômico de A

4.1.3. Alotriomorfos coerentes

Para alotriomorfos coerentes (fig. 4.4), Russell² chegou às mesmas equações para r_k (4.1), τ (4.4) e $f(\theta)$ (4.5), porém com valores diferentes para:

$$G_k^0 = \frac{16 \cdot \pi \cdot \sigma_{\alpha\beta}^3}{3 \cdot \Delta G_V^2} \quad (4.9)$$

$$n_k = \frac{32 \cdot \pi \cdot \sigma_{\alpha\beta}^3}{3 \cdot \Delta G_V^3} \quad (4.10)$$

$$\beta_k = \frac{2 \cdot \pi \cdot \bar{D}}{a^4} r_k^2 \cdot \bar{c} \cdot (1 - \cos\theta) \quad (4.11)$$

onde:

$\sigma_{\alpha\beta}$ = energia superficial na interface curva α/β

A interface curva é coerente neste modelo e a interface plana é incoerente

$$\bar{D} = D_A(1 - \bar{c}) + D_B \bar{c} \quad (4.12)$$

D_A e D_B = coeficiente de difusão de volume

$\bar{D}$ = difusão química

Como uma interface será coerente com a matriz poderá haver uma energia de deformação associada à mesma. Então, ΔG_V , na realidade, deveria ser substituído por $\Delta G_V + \epsilon$, onde ϵ é a energia de deformação por unidade de volume. O valor de ϵ pode ser calculado pelo método de Eshelby⁴ a partir de dados de mudança de volume, fator de forma, e constante de elasticidade.

Depois que o embrião da fig. 4.4 ultrapassar o tamanho crítico, ele poderá crescer por adição de material na interface incoerente. Esse crescimento envolve apenas difusão em volume (no caso de crescimento da interface coerente). Então, a partícula nucleia em um grão e cresce em direção ao grão vizinho, com aparência de agulha, placas, etc. A forma do núcleo crítico não se parece, necessariamente, com forma macroscópica da partícula, depois de seu crescimento.

4.1.4. Interfaces coerentes e incoerentes

Uma interface é denominada incoerente quando não apresenta continuidade cristalográfica através da mesma⁵. Na ausência desta continuidade cristalográfica, a deformação provocada pela formação de um embrião está associada à deformação hidrostática produzida pela colocação de uma inclusão de volume V em um vão de volume $V \pm \Delta V$. Essa dilatação ou contração será então acomodada pelo escoamento plástico se α (precipitado) e β (matriz) forem suficientes "moles", ou pela deformação elástica se α e β forem fases rígidas. No primeiro caso a energia de deformação elástica será desprezível, enquanto no segundo dependerá do módulo de elasticidade e a da forma do embrião, conforme critério de Nabarro⁶ (fig. 4.5). Embora o disco apresente uma energia de deformação mínima, sua alta relação área/volume implica em uma alta energia de superfície. A forma mais favorável em termos de minimizar a energia de deformação e de superfície seria a elipsoidal (fig. 4.3).

Uma superfície é denominada coerente ou semi-coerente quando existe uma continuidade cristalográfica através da mesma, sendo sua energia interfacial moderada ($< 500 \text{ erg/cm}^2$). Uma interface entre dois cristais é coerente (ou totalmente coerente) quando o plano de átomos desta interface (independentemente de suas naturezas químicas) é comum a ambos os cristais. Porém na prática o que ocorre é que o encaixe "(match)" entre os planos não é

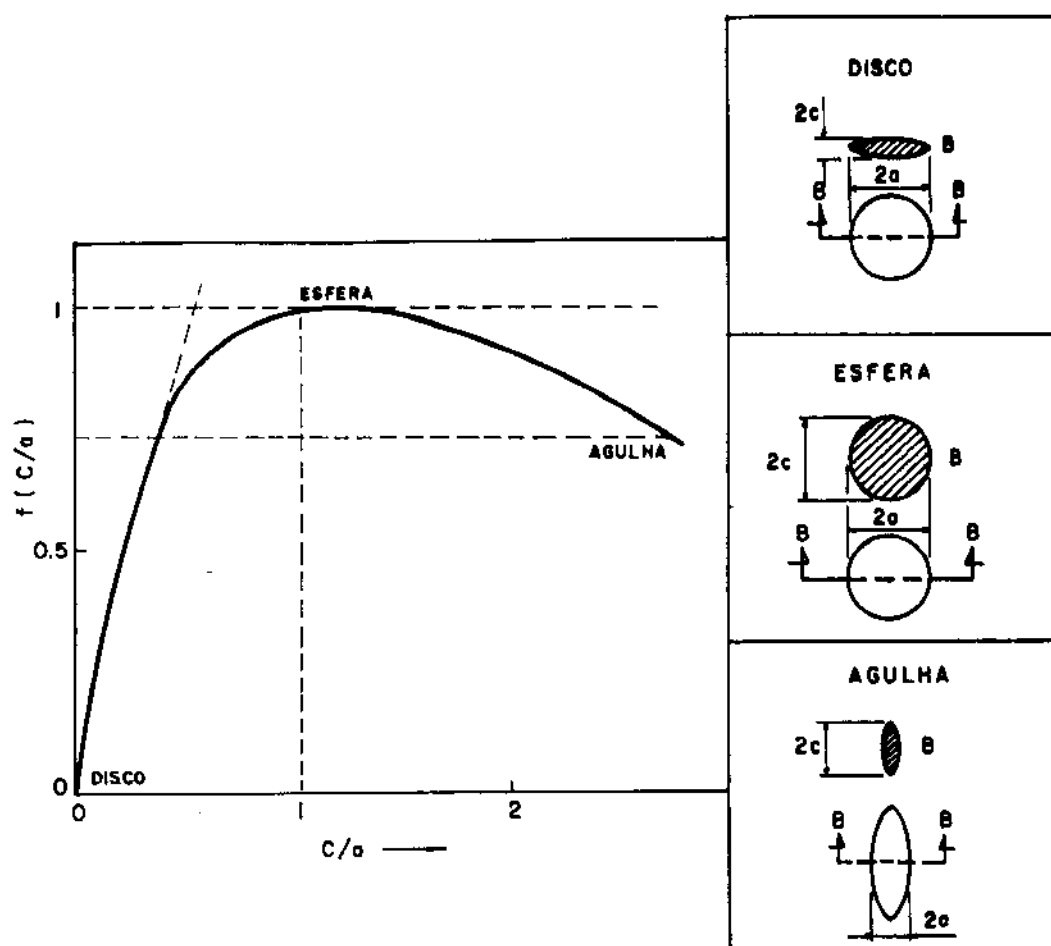


Fig. 4.5 - Fator de forma de Nabarro⁶ para o cálculo da energia de deformação de núcleos esferoidais.

$$\sigma = -\frac{2}{3} \mu \Delta^2 f\left(\frac{c}{a}\right) \text{ onde:}$$

σ = energia de deformação por unidade de volume da partícula

μ = módulo de rigidez da matriz

Δ = variação entre o volume da partícula e o volume do vão na matriz.

V = volume do vão

$(1 + \Delta)V$ = volume da partícula

$f(\frac{c}{a})$ = fator de forma, onde

a = raio do esferoide

$2c$ = espessura

perfeito, havendo então uma "interferência" (mismatch) definida como:

$$\delta = \left[\frac{a_p - a_m}{a_m} \right] \quad (4.13)$$

onde:

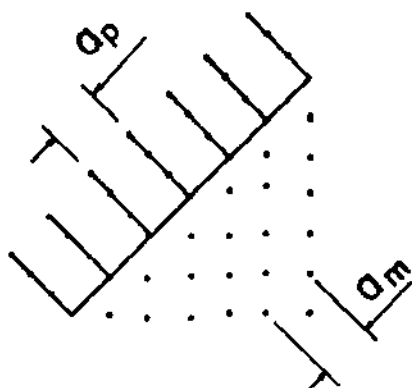
a_p e a_m são os espaçamentos interatômicos do precipitado e da matriz, medidos na interface p/m (ver fig. 4.6). A proporção com que a distorção será distribuída entre a matriz e o precipitado irá depender das constantes elásticas de ambos. A energia interfacial será composta de dois termos: o químico - resultante das forças de curto alcance entre átomos diferentes em posições adjacentes ao longo da interface; e o estrutural - associado a diferenças cristalográficas (δ). Para um valor fixo de δ , a energia de deformação aumenta com o crescimento do núcleo. Para $\delta=0,01$, o núcleo seria completamente coerente até um tamanho de 100 espaços atômicos, e a partir daí seria parcialmente coerente (com 1 discordância a cada 100 espaço atômico). A partir dessas observações, Burke⁵ concluiu que os núcleos se formariam coerentes com a matriz, a menos que suas estruturas fossem tão diferentes de modo a não ser possível um "encaixe" entre as redes cristalinas. A medida que o núcleo crescesse haveria um aumento na deformação do mesmo, até haver uma quebra parcial da coerência. Continuando este crescimento poderia haver um aumento de densidade de discordâncias tão grande de modo que toda a coerência fosse perdida (o precipitado passaria a ser incoerente com a matriz). Burke⁵ calculou que uma partícula esférica com $\delta=0,01$ tornar-se-ia totalmente incoerente com a matriz quando seu raio chegasse a 625 Å;

4.1.5. Cálculo do tempo de incubação

A partir das equações 4.1 a 4.6 (sendo que a 4.2 foi substituída pela 4.8) calculou-se o seguinte valor para o tempo de incubação em alotriomorfo incoerente:

$$\tau = -128 \cdot KT \cdot \frac{\pi a^3}{V_m} \cdot \sigma_{\alpha\beta}^2 \cdot \frac{\bar{c}^2}{\bar{c}} \cdot \frac{f(\theta)}{\sin(\theta)} \cdot \frac{1}{D_{ef}} \cdot \frac{1}{\Delta G_v^3} \quad (4.14)$$

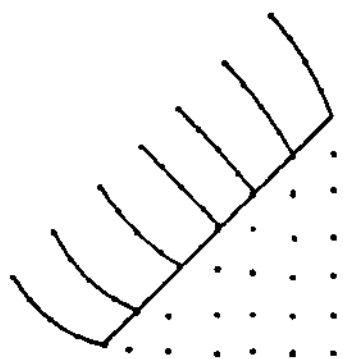
ou



Interface coerente sem deformação

$$\delta = 0$$

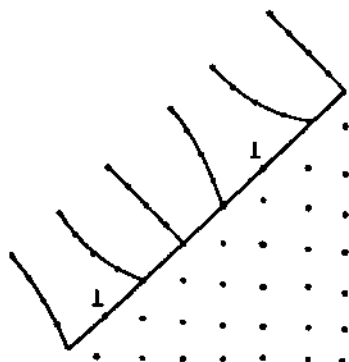
baixa γ ($< 25 \text{ erg/cm}^2$) e nulla σ



Interface coerente com deformação

$$\delta = 0,1$$

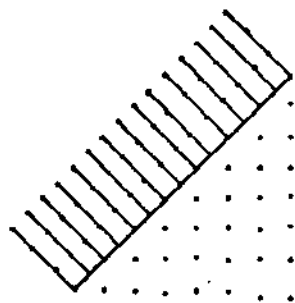
baixa γ ($< 200 \text{ erg/cm}^2$) e pequena σ



Interface semi-coerente (re-giões coerentes separadas por discordâncias)

$$\delta = 0,30$$

média γ (200 a 500 erg/cm^2) e alta σ



Interface incoerente. Não há continuidade cristalográfica entre a matriz e o núcleo.

$$\delta = 0,60$$

alta γ ($> 500 \text{ erg/cm}^2$) e variável σ (função do modulo de elasticidade e forma da particula)

Fig. 4.6 - Relações de crescimento entre a matriz e a nova fase [ref. 5].

γ = energia interfacial

σ = energia de deformação

$$\tau = \alpha_1 \frac{T}{D_{ef} \cdot \Delta G_V^3} \quad (4.15)$$

onde

α = fator de proporcionalidade.

Para alotriomorfo coerente o tempo de incubação seria:

$$\tau = \frac{16 \cdot K \cdot T \cdot \sigma_{\alpha\beta} \cdot a^4}{\bar{c}(1 - \cos\theta)} \cdot \frac{1}{D} \cdot \frac{1}{\Delta G_V^2} \quad (4.16)$$

ou

$$\tau = \alpha_2 \frac{T}{\bar{D} \cdot \Delta G_V^2} \quad (4.17)$$

Isto significa que em ambos os casos de crescimento de alotriomorfos o tempo de incubação seria proporcional à temperatura, pois quanto maior for a temperatura menor será a força motriz (no caso da supersaturação) disponível para provocar a nucleação, e mais tempo ela levará para iniciar-se (maior τ). O tempo de incubação mostrou ser inversamente proporcional ao coeficiente de difusão (difusão pela interface alotriomorfo/matriz no caso de alotriomorfos incoerentes e difusão pela matriz para o caso de alotriomorfos coerentes com a mesma), pois quanto maior for a difusão atômica mais rápida será a formação do alotriomorfos (menor τ). Também o tempo de incubação mostrou ser inversamente proporcional à variação de energia livre por unidade de volume para formação do alotriomorfo. Isto também é razoável, pois quanto maior for a variação da energia livre (em valores absolutos, é claro), maior será a força motriz para promover a reação, diminuindo o τ .

Ainda de acordo com Russell², as soluções sólidas diluídas apresentariam:

$$\Delta G_V \propto \Delta T \quad (4.18)$$

onde ΔT é super-resfriamento.

Logo, o tempo de incubação calculado pelas equações 4.15 e 4.18 seria:

$$\tau = \alpha_1 \frac{T}{D_{ef} \Delta T^3} \quad \text{para alotriomorfos incoerentes (4.19)}$$

e para alotriomorfos coerentes (equações 4.17 e 4.18) seria:

$$\tau = \alpha_2 \frac{T}{D \Delta T^2} \quad (4.20)$$

A comparação entre os resultados experimentais e os teóricos levaram Russell² a concluir que α_2 era independente da temperatura, e que α_1 era dependente da mesma.

4.1.6. Cálculo da taxa de nucleação

A partir das equações de Feder⁷ e Turnbull⁸⁻⁹, Russel¹⁰ também desenvolveu uma equação para a taxa de nucleação homogênea em sistema binário no estado estacionário:

$$J^S = Z \beta_k C_k^0 \quad (4.21)$$

onde:

Z = fator de não equilíbrio de Zeldovich¹¹ e, em geral $\approx 10^{-1}$

β_k = fator de frequência

$$C_k^0 = \frac{N_0}{\hat{c}} \exp \left(- \frac{\Delta G_k^0}{K.T} \right) \quad (4.22)$$

C_k^0 = número crítico de embrião por unidade de volume

N_0 = número total de átomos por unidade de volume

A partir das equações 4.21 e 4.22 para nucleação homogênea, pode-se prever que a taxa de nucleação de alotriomorfos nos

contornos de grão (nucleação heterogênea, pois ocorre num substrato). Esta seria igual a:

$$J^S \propto \beta_k C_k^0 \quad (4.23)$$

Com as equações 4.1, 4.3, 4.6, 4.22 e 4.23, pode-se calcular a taxa de nucleação para alotriomorfos incoerentes, em regime estacionário:

$$J^S = \alpha_1 \frac{D_{ef}}{\Delta G_V} \cdot \exp \left(\frac{-\alpha_2}{\Delta G_V^2 \cdot K \cdot T} \right) \quad (4.24)$$

$\alpha_1, \alpha_2 = \text{constantes}$

ou seja, a taxa de nucleação aumentaria com o aumento da difusão, a diminuição de temperatura e a diminuição da energia livre por unidade de volume para a formação do núcleo.

Para alotriomorfos coerentes a taxa de nucleação seria:

$$J^S = \alpha_3 \frac{\tilde{D}}{\Delta G_V^2} \exp \left(\frac{-\alpha_4}{\Delta G_V^2 \cdot K \cdot T} \right) \quad (4.25)$$

$\alpha_3, \alpha_4 = \text{constantes}$

4.2. Efeito do nióbio na formação de ferrita

Pequenas adições de nióbio retardam a formação da ferrita, tanto na decomposição isotérmica da austenita como no resfriamento contínuo da mesma.

4.2.1. Transformação isotérmica

Em 1964, Webster e Woodhead¹² observaram que aços ao nióbio apresentavam um tamanho de grão austenítico menor que os aços carbono sem nióbio, para as mesmas condições de obtenção. Isto

resultava num menor tamanho de grão ferrítico após a transformação isotérmica (fig. 4.7). Também a cinética de crescimento do grão ferrítico variava para os aços com e sem nióbio (fig. 4.8). Com isso eles concluíram que o crescimento do grão ferrítico nos aços era controlado não só pela temperatura de austenitização, como também pela temperatura de decomposição isotérmica da austenita (além do tempo, obviamente). Um grão fino da austenita produziria um grão fino na ferrita por duas razões; primeiro porque havendo uma maior quantidade de contornos de grão, eles agiriam como uma barreira para o crescimento do grão ferrítico. A segunda razão seria que uma maior área de contorno de grão provocaria uma taxa de nucleação por unidade de volume maior, favorecendo a nucleação da ferrita. Com a adição de nióbio, haveria uma terceira razão para o refino de grão ferrítico. A medida que o grão ferrítico crescesse sua força motriz para o crescimento diminuiria e as partículas de carbonetos de nióbio (NbCN) ajudariam a impedir esse crescimento. À medida que se aumentava a temperatura essas partículas de NbCN ficariam menos eficiente para impedir o crescimento do grão austenítico, devido ao coalescimento das mesmas (tabela IV.1). Webster e Woodhead¹² também observaram que transformações isotérmicas de amostras austenitizadas a 1000°C levavam aos mesmos resultados para aços com e sem nióbio (fig. 4.9). Porém, para altas temperaturas de austenitização (1225°C), o nióbio atrasava a formação da ferrita (fig. 4.10). Este atraso estaria ligado então ao nióbio em solução na austenita.

TEMP. °C	PARTÍCULAS DE NbCN
	Diâmetro (Å)
900	100
1000	300
1100	900

Tabela IV.1. Crescimento de partículas de NbCN [ref. 13].

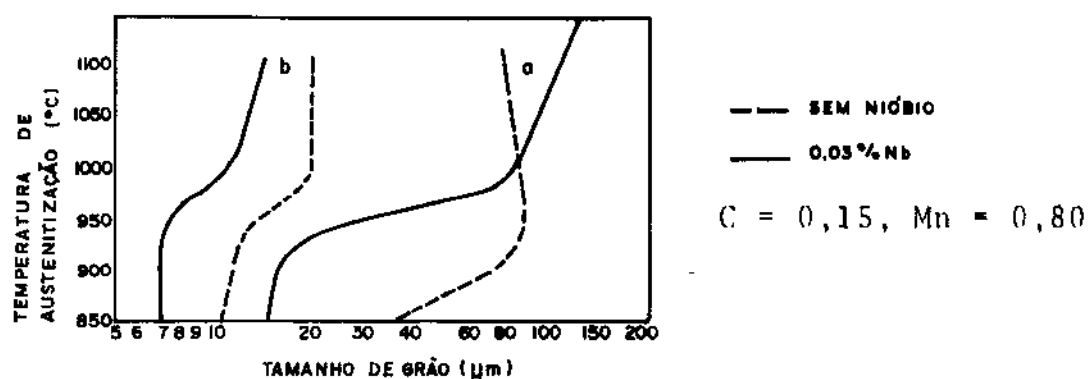


Fig. 4.7 - Relação entre tamanho de grão austenítico (a) e tamanho do grão ferrítico (b) para aço com e sem nióbio. [ref. 12]

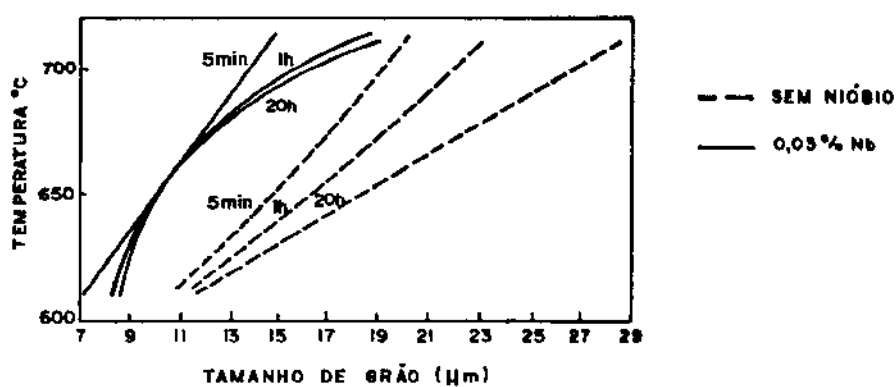


Fig. 4.8 - Crescimento do grão ferrítico em tratamento isotérmico. [ref. 12]

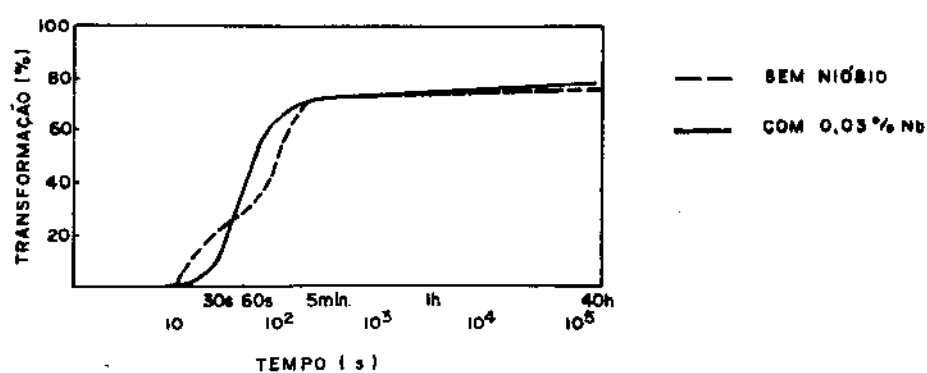


Fig. 4.9 - Transformação isotérmica de austenita em ferrita a 710°C , após austenitização a 1000°C . [ref.12]

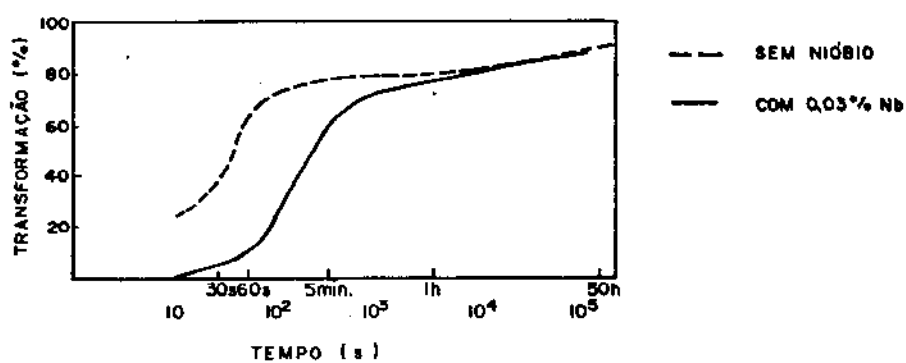


Fig. 4.10 - Transformação isotérmica de austenita em ferrita a 710°C , após austenitização a 1225°C . [ref.12]

Em 1978, Serin¹⁴ trabalhando com aço baixo carbono ($C < 0,10\%$) observou o efeito do nióbio em retardar a formação da ferrita (fig. 4.11), porém sem modificar a forma da mesma. Ele ainda notou que a taxa de nucleação por unidade de superfície, era diminuída com a adição de nióbio nos aços (fig. 4.12). Serin¹⁴ também estudou a cinética de crescimento da ferrita constatando que o nióbio retardava o crescimento da mesma (fig. 4.13). O crescimento obedecia a lei de Zener¹⁵, ou seja, era do tipo:

$$D = \alpha \sqrt{t} \quad (4.26)$$

onde:

D = diâmetro do grão ferrítico

α = constante de proporcionalidade

Serin¹⁴ concluiu então que este crescimento era controlado por difusão em volume. Calculando o valor de α , ele observou seus valores para o aço carbono concordavam com os obtidos por Aaronson¹⁶.

4.2.2. Resfriamento contínuo

Em 1963, Morrison¹⁷ trabalhando com aço baixo carbono observou um efeito antagônico do nióbio, ou seja, para baixas temperaturas de austenitização (920°C) o nióbio elevava ligeiramente a temperatura de início da reação $\gamma \rightarrow \alpha$, (tabela IV.2), o que foi atribuído à granulação austenítica mais fina do aço com nióbio. Porém a temperatura final de reação não era alterada pelo nióbio. Entretanto, para altas temperaturas de austenitização (1200°C) havia um acentuado abaixamento nas temperaturas de início e fim de transformação $\gamma \rightarrow \alpha$ com a adição de nióbio no aço. Em seu trabalho, Morrison¹⁷ não especificou o tamanho do grão austenítico nas amostras utilizadas para se medir a temperatura de transformação $\gamma \rightarrow \alpha$. Com isto, torna-se difícil a análise dos resultados, pois tanto o nióbio como o tamanho de grão austenítico influem na cinética de transformação $\gamma \rightarrow \alpha$. A única maneira segura de se estudar o efeito isolado do nióbio, seria utilizar amostras de aço com e sem nióbio com o mesmo tamanho de grão austenítico.

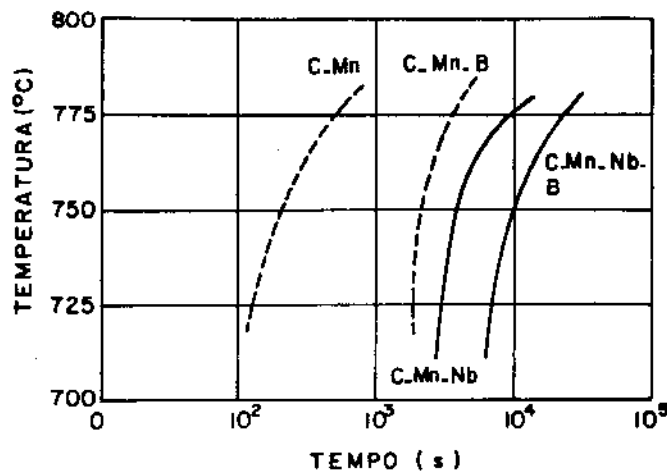


Fig. 4.11 - Curvas TTT (5% de transformação) para formação da ferrita em aços com adições de nióbio e boro. Austenitização a 1150°C, exceto para o aço C-Mn-B (1100°C) [ref. 14].

Aço	C	Mn	Nb	B	N
C-Mn	0,10	1,1	-	-	-
C-Mn-Nb	0,10	1,2	0,042	-	0,002
C-Mn-B	0,10	1,2	-	0,0050	0,002
C-Mn-B-Nb	0,10	1,2	0,041	0,0050	0,002

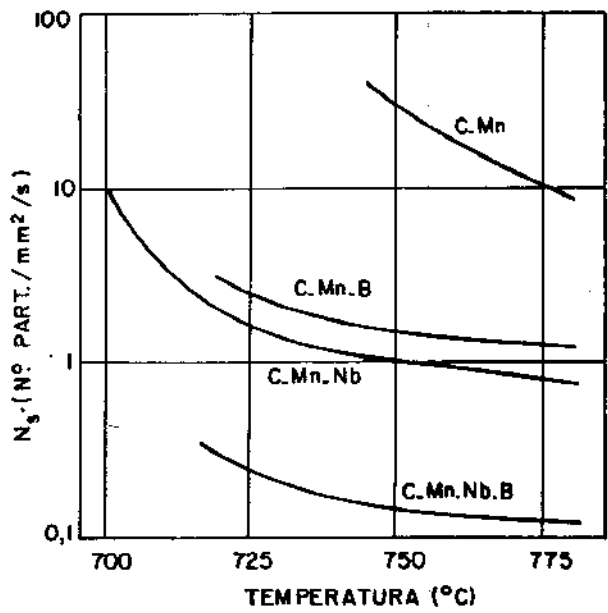


Fig.4.12 - Velocidade de nucleação por unidade de área de ferrita em função do tratamento isotérmico (Ver Fig. 4.11 para composição dos aços). [ref.14]

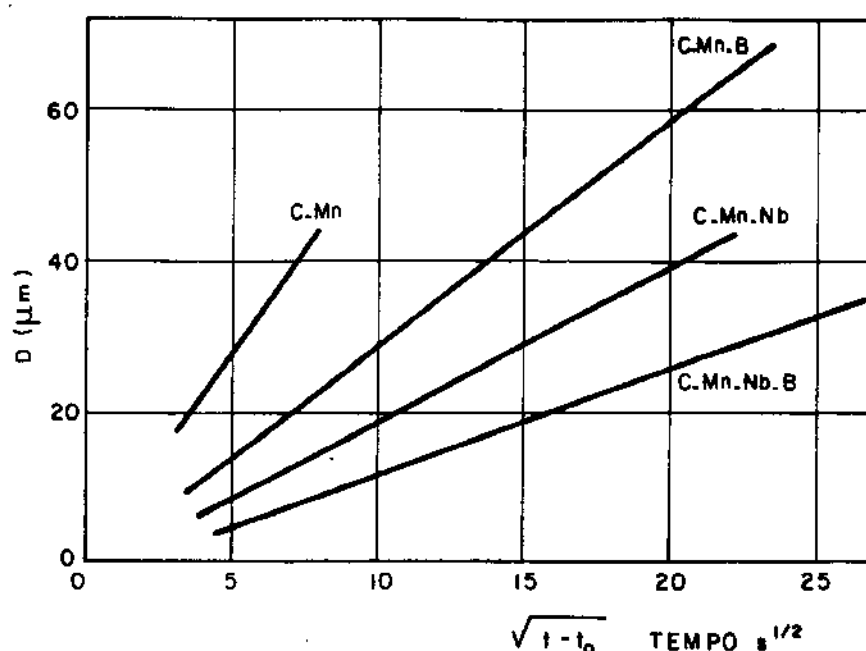


Fig. 4.13 - Crescimento de partículas de ferrita em função do tempo, para tratamento isotérmico a 750°C (t_0 = tempo de incubação). Ver Fig. 4.11 para composição dos aços. [ref. 14]

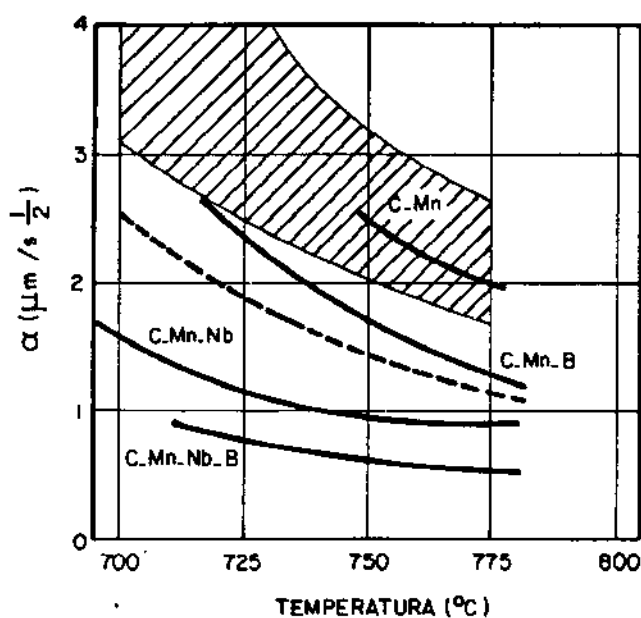


Fig. 4.14 - Variação do coeficiente α com a temperatura isotérmica de decomposição. [ref. 14]

$$D = \alpha \sqrt{t - t_0}$$

Região hachurada - resultados experimentais de Aaronson [ref. 16]

Curva pontilhada - Determinada a partir do modelo de Zener [ref. 15]

COMPOSIÇÃO

Aço	C	Mn	N	Nb
C	0,16	1,17	0,005	-
C-Nb	0,15	1,11	0,005	0,02

Temp. aust. °C	Aço	Temperatura de transformação (°C) ã:	
		10°C/min	80°C/min
1200	C	782 - 632	721 - 597
	C-Nb	766 - 601	708 - 562
920	C	769 - 635	735 - 603
	C-Nb	774 - 633	759 - 610

Tabela IV.2 - Efeito do nióbio na temperatura de início e fim de formação da ferrita, durante o resfriamento contínuo [ref. 17].

Em 1964, Webster e Woodhead¹² observaram que durante o resfriamento contínuo o tamanho do grão ferrítico diminuía com a adição de nióbio no aço. A diferença de diâmetro entre o grão ferrítico do aço carbono e do aço com nióbio aumentava com a elevação da taxa de resfriamento (a 9°C/h os tamanhos de grão eram 28,0 e 21,4 μm e a 0,5% C/h eram 34,8 e 32,4 μm , respectivamente para os aços sem e com nióbio).

Em 1969, Fisher e Geils¹⁸ trabalhando com aços à base de níquel-cobre observaram que a adição de nióbio abaixava a temperatura da transformação $\gamma \rightarrow \alpha$ (fig. 4.15). A medida que se aumentava o teor de nióbio maior era a diminuição da temperatura de transformação, porém eles não puderam quantificar uma correlação entre a concentração de nióbio no aço e a temperatura de transformação. Fisher e Geils¹⁸ também observaram uma diferença de forma entre as curvas dos aços com e sem nióbio. Para o aço sem nióbio eles sugeriram que a curva de transformação fosse na realidade uma combinação de duas outras curvas: formação de ferrita equiaxial alotrópica e ferrita acicular (fig. 4.16). A ferrita acicular seria a nucleada no interior do grão austenítico em forma de plaquetas. Empregando uma menor temperatura de austenitização (950°C) Fisher e Geils¹⁸ repetiram as curvas de transformação $\gamma \rightarrow \alpha$ (fig. 4.17). Observaram que para baixas velocidades de resfriamento (20°C/min) praticamente não havia diferenças nas temperaturas de transformação $\gamma \rightarrow \alpha$ para os aços com e sem nióbio. Essa diferença só era significativa para altas velocidades de resfriamento (360°C/min). Através de observações metalográficas Fisher e Geils¹⁸ concluíram que em aços carbono a ferrita mantinha-se equiaxial até taxas de resfriamento de 440°C/min. Os aços com nióbio, entretanto, apresentavam uma estrutura mista (ferrita equiaxial + ferrita idiomorfa) a partir de 130°C/min. Eles concluíram que o nióbio abaixava a temperatura de transformação $\gamma \rightarrow \alpha$ por suprimir a nucleação da ferrita no contorno de grão austenítico. Sugeriram que isso deveria ser devido a segregação do nióbio nos contornos de grão austenítico, o que provocaria um abaixamento da taxa de difusão do carbono para fora do núcleo ferrítico (impedindo o seu crescimento, pois a ferrita para crescer tem que rejeitar carbono da austenita) ou aumentando a ΔG_v (energia livre para a formação do núcleo). Essa dedução foi obtida por analogia aos efeitos do boro em aços, baseada nos resultados de Kapadia¹⁹. Este¹⁹ notou que au

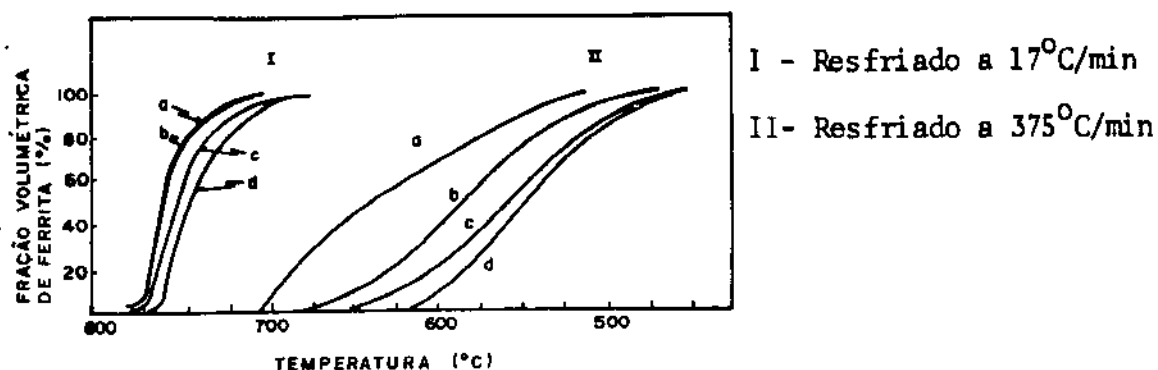


Fig. 4.15 - Efeito do nióbio na temperatura de transformação de um aço Ni-Cu austenitizado a 1068°C. [ref.18]

	C	Mn	Si	Ni	Cu	Nb
a	0,023	0,46	0,30	0,90	1,20	-
b	0,023	0,49	0,32	0,88	1,20	0,04
c	0,028	0,52	0,27	0,88	1,16	0,07
d	0,027	0,56	0,27	0,84	1,22	0,10

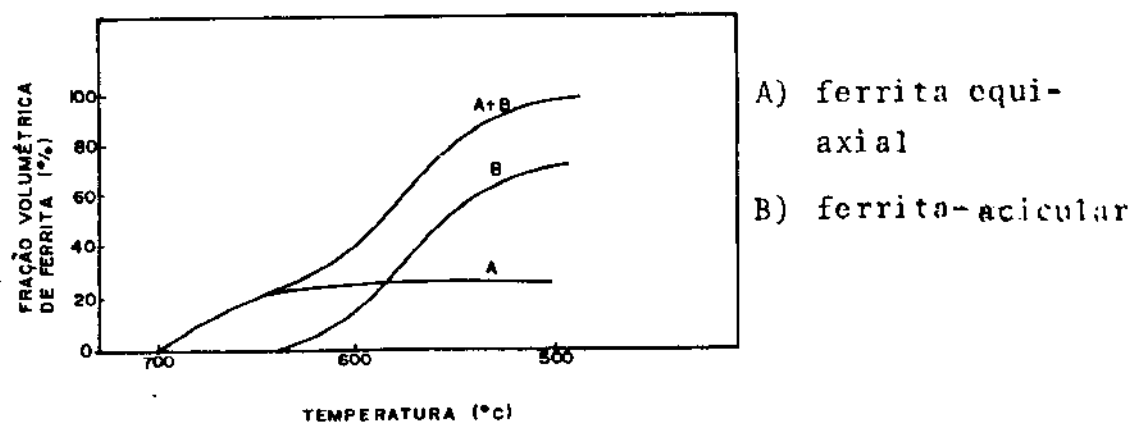


Fig. 4.16 - Separação das transformações $\gamma \rightarrow \alpha_A + \alpha_B$ em aço baixo carbono (aço a, com composição dada pela Fig. 4.15). [ref. 18]

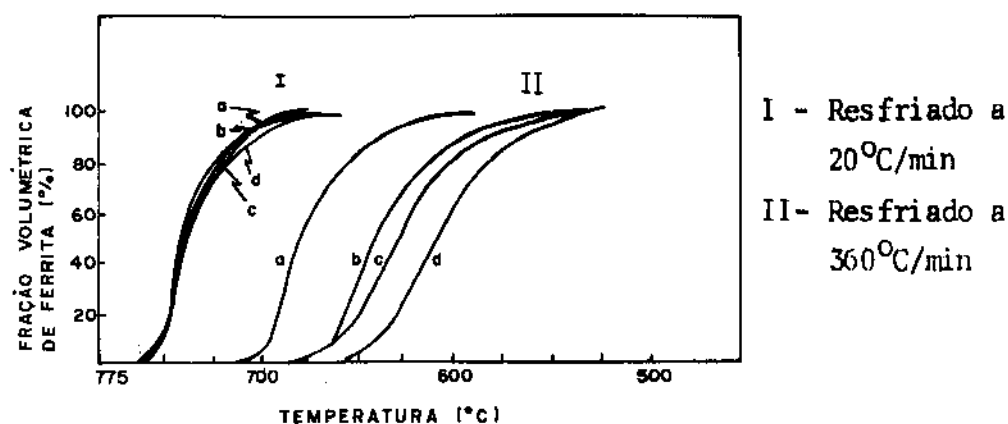


Fig. 4.17 - Efeito de nióbio na temperatura de transformação de um aço Ni-Cu austenitizado a 950°C . A composição dos aços é dada na Fig. 4.15. [ref. 18]

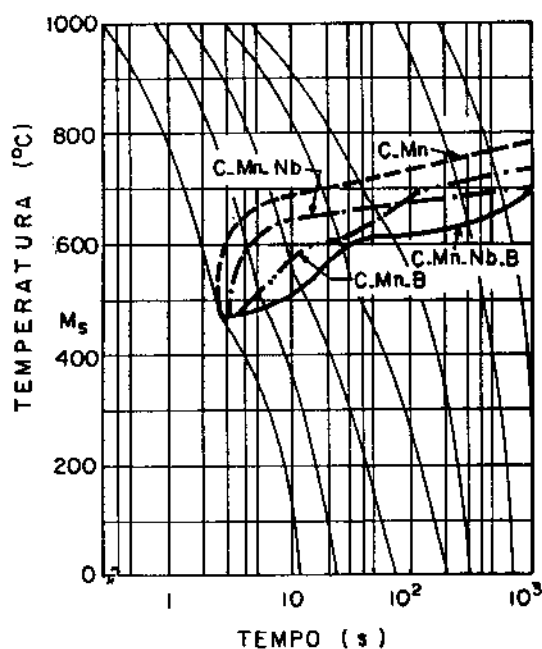


Fig. 4.18 - Curva TRC (transformação com resfriamento contínuo) para aços com adições de nióbio e boro. Austenitização a 1100°C , exceto aço C-Mn-Nb que foi a 1150°C . Ver na Fig. 4.11 a composição dos aços. [ref. 14]

mentando-se o teor de boro do aço aumentava-se a temperabilidade do mesmo (ou seja aumentava o diâmetro ideal da barra) até um certo valor crítico. A partir daí, novas adições de boro provocavam uma queda da temperabilidade destes aços. Kapadia¹⁹ explicou esse efeito do boro assumindo que aumentando-se o teor de boro (antes do valor crítico) o mesmo preencheria os sítios de alta energia nos contornos dos grãos austeníticos. Isto abaixaria a energia do contorno dificultando uma possível nucleação de ferrita naquele sítio (os locais com alta energia são substratos favoráveis à nucleação heterogênea). Quando todos os sítios estivessem preenchidos com átomos de boro, ter-se-ia chegado a um valor crítico. Adições posteriores de boro levariam à precipitação de um carbeto de ferro e boro nos contornos do grão austenítico, aumentando a energia do contorno e favorecendo a nucleação da ferrita.

Em 1976, Brownrigg²⁰ trabalhando com aço C-Mn ($C \approx 0,20\%$ e $M \approx 1,30\%$) sem e com adição de nióbio ($0,03$ a $0,09\%$) observou que apenas o nióbio dissolvido na austenita é que abaixava a temperatura de transformação da austenita em ferrita ou bainita. Ele também concluiu que o nióbio provocava uma maior dureza nos aços, pela supressão da nucleação nos contornos de grão austenítico, o que provocava o aparecimento de um produto de transformação mais duro (bainita no lugar de ferrita). Ou seja, o endurecimento era devido a modificação na estrutura e não devido ao endurecimento por precipitação, pois como as taxas de resfriamento usadas eram altas ($600^{\circ}\text{C}/\text{min}$), não havia tempo para a precipitação.

Serin¹⁴, em 1978, trabalhando com aço baixo carbono ($C < 0,10\%$) observou que a adição de $0,04\%$ Nb abaixava a temperatura de transformação $\gamma \rightarrow \alpha$ (fig. 4.18). A adição simultânea de boro e nióbio retardava ainda mais a reação. Este sinergismo (efeito cooperativo) B-Nb também foi observado por Thivellier²¹ e Maitrepierre²². Eldis²³ observou que o nióbio aumentava a temperabilidade dos aços baixo carbono ($C = 0,10\%$) se adicionado em pequenas porcentagens ($0,03\%$). Acima disso provocava um abaixamento da temperabilidade (fig. 4.19). Segundo Eldis²³ acima do limite de solubilidade do nióbio na austenita, haveria a precipitação do Nb[CN], sendo que o carbono e o nitrogênio seriam retirados de solução e isso contribuiria para diminuir a temperabilidade. Ele ainda observou que o nióbio favoreceria a formação da bainita no lugar da ferrita, o que aumentava a dureza do aço e por conseguinte o seu

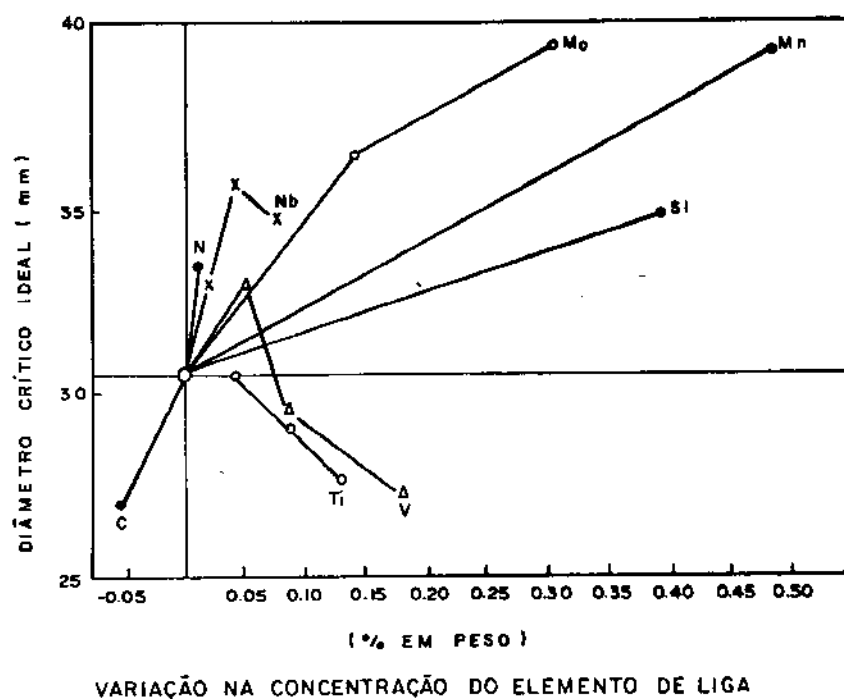


Fig. 4.19 - Efeito dos elementos de liga na temperabilidade dos aços austenitizados a 1200°C e com tamanho de grão nº 2 ASTM.
 Composição base: C=0,10, N=0,008, Si=0,11 e Mn=1,47%. [ref. 23]

diâmetro crítico (temperabilidade). Ele também observou um sinergismo Nb-Mo na temperabilidade dos aços. Embora esses resultados de temperabilidade não expliquem diretamente a influência do nióbio na formação da ferrita, eles contribuem de maneira indireta para isso. Um aumento na temperabilidade pode indicar uma supressão da região ferrítica com formação de bainita (com um aumento de dureza) e/ou um deslocamento da curva de transformação $\gamma \rightarrow \alpha$ para tempos mais longos (havendo maior tempo para a formação de martensita).

O sinergismo Nb-Mo foi notado também por Kanazawa²⁴. Ele observou que o aumento na dureza do revenido em aços com adição conjunta de nióbio e molibdênio era maior que os aumentos de dureza obtidos em aço só com nióbio e só com molibdênio. Kanazawa²⁴ também notou que a adição de nióbio retardava a decomposição da austenita durante o resfriamento contínuo (fig. 4.20).

Em 1982, Thomas²⁵ observou atrasos cada vez maiores na formação da ferrita com adições sucessivas de nióbio até 0,04% em aço baixo carbono (0,08%C). Porém com adições acima de 0,04%Nb os atrasos na formação da ferrita eram menores. Thomas²⁵ concluiu que o atraso inicial (Nb até 0,04%) era devido ao nióbio em solução na austenita. A partir de 0,04% Nb a reação $\gamma \rightarrow \alpha$ seria novamente acelerada devido a precipitação de Nb(C,N) nos contornos de grãos austeníticos.

Esse efeito comprovado de inibição da decomposição $\gamma \rightarrow \alpha$ pelo nióbio em solução na austenita, ainda não tem uma explicação satisfatória. As teorias que se propõe a esclarecer esse efeito foram divididas em dois grupos: efeito do nióbio na nucleação da ferrita e efeito do nióbio no crescimento da ferrita.

4.3. Mecanismos de atuação do nióbio na nucleação da ferrita

Os estudos sobre a influência dos elementos de liga na nucleação da ferrita foram feitos de uma forma geral para elementos estabilizadores da ferrita e/ou formadores de carbonetos. O nióbio atende essas duas condições. Sua classificação como elemento estabilizador na ferrita, pode ser entendida observando-se as figuras 2.2 e 4.21. Também o nióbio é um elemento com forte tendência à formação de carbonetos (tab. IV.3).

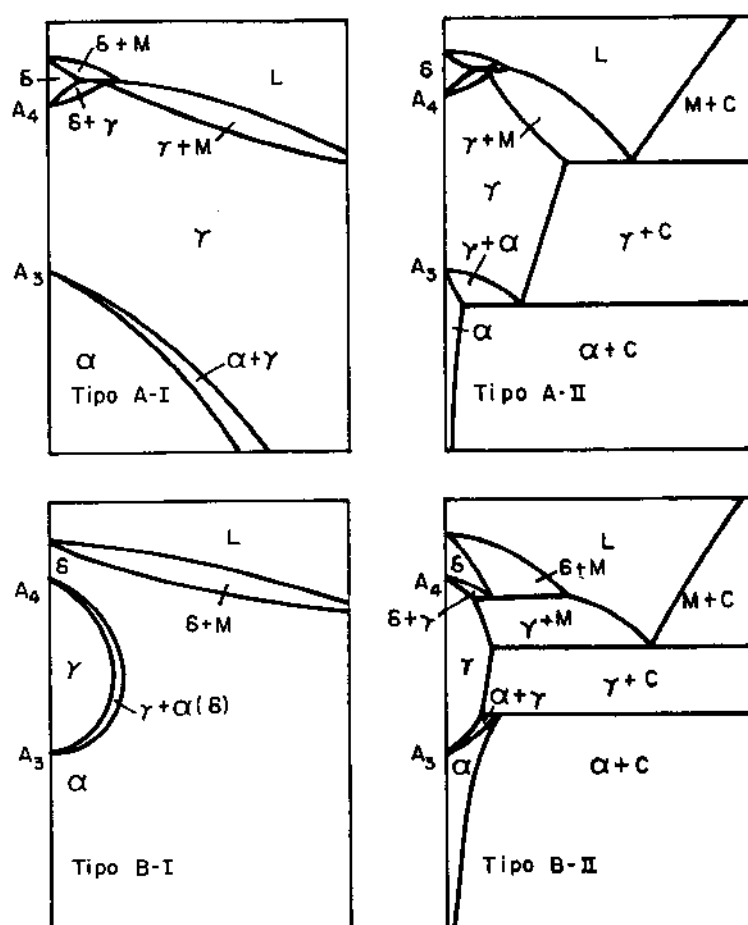


Figura 4.21 - Dois tipos possíveis de diagramas de fase para ligas de ferro. Tipo A: estabilizador da austenita. Tipo B: estabilizador da fer_rrita. [ref. 26]

Tipo A-I - Ex.: Mn, Ni, Co.

Tipo A-II- Ex.: Cu, Zn, Au, N, C.

Tipo B-I - Ex.: Si, Cr, W, Mo, P, V, Ti, Be, Sn, Sb, As e Al.

Tipo B-II- Ex.: Ta, Zn, B, S, Ce e Nb.

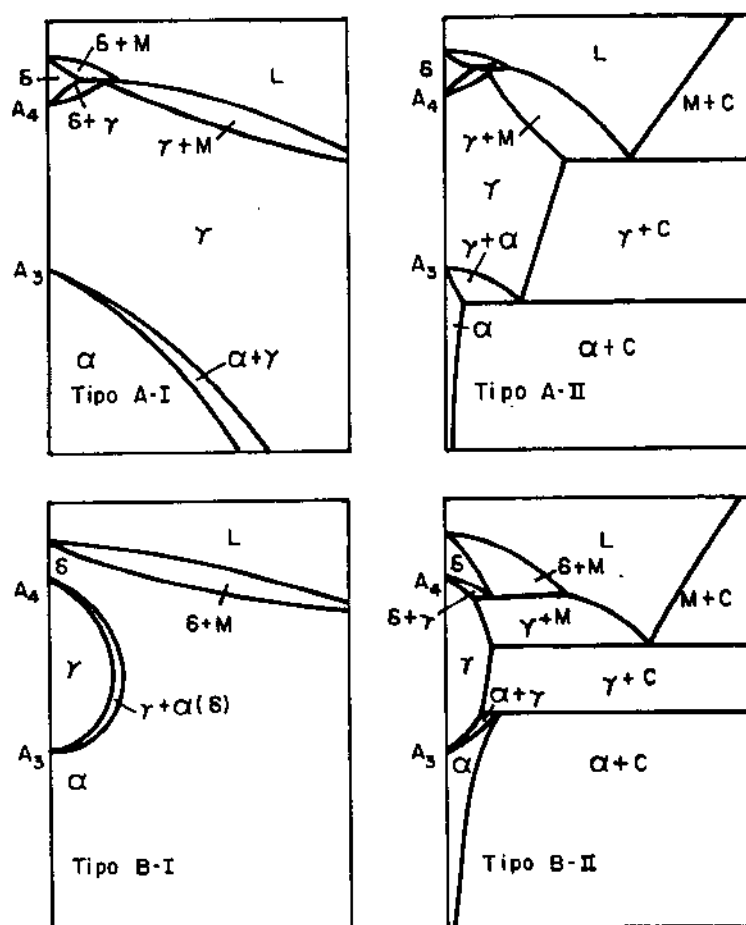


Figura 4.21 - Dois tipos possíveis de diagramas de fase para ligas de ferro. Tipo A: estabilizador da austenita. Tipo B: estabilizador da ferrita. [ref. 26]

Tipo A-I - Ex.: Mn, Ni, Co.

Tipo A-II- Ex.: Cu, Zn, Au, N, C.

Tipo B-I - Ex.: Si, Cr, W, Mo, P, V, Ti, Be, Sn, Sb, As e Al.

Tipo B-II- Ex.: Ta, Zn, B, S, Ce e Nb.

Dissolvido na Ferrita	Combinado na Forma de Carboneto	Na Forma de Inclusões Não-Metálicas	Na Forma de Compostos Intermetálico	No Estado Elementar
Ni	—	—	Ni ₃ Al	—
Si	—	SiO ₂ M _x O _y	—	—
Al	—	Al ₂ O ₃ , etc	Al _x N _y	—
Zr	—	ZrO ₂	Zr _x N _y	—
Cu	—	—	—	p/Cu > 0,8%
P	—	—	—	—
Mn (↑↑↑)	Mn (↑)	MnS, MnO, SiO ₂	—	—
Cr (↑↑)	Cr (↑)	Cr _x O _y	—	—
W (↑↑)	W (↑↑)	—	—	—
Mo (↑↑)	Mo (↑↑)	—	—	—
V (↑)	V (↑↑)	V _x O _y	V _x N _y	—
Ti (↑)	Ti (↑↑)	Ti _x O _y	Ti _x N _y C _z	—
Nb (↑)	Nb (↑↑↑)	—	Ti _x N _y	—

Tabela IV.3. - Tendência geral de distribuição dos elementos de liga nos aços recozidos. [ref. 27]

↑↑↑-Forte ↑↑-Média ↑-Frac

Zener²⁸ sugeriu que os elementos formadores de carbonetos, quando adicionados aos aços resultavam em nucleação copiosa de carbonetos, os quais teriam um crescimento extremamente lento e interfeririam na nucleação da perlita (e por extensão, da ferrita).

Sharma e Purdy²⁹ partindo desse pressuposto analisaram o efeito dos elementos formadores de carbonetos na nucleação da ferrita. Primeiro eles consideraram o efeito do boro, o qual forma um borocarboneto do tipo $M_{23}C_3B_3$. Este é cúbico e admite uma relação de orientação com a austenita, proporcionando uma interface coerente e de baixa energia. Isto dificultaria então a nucleação da ferrita (pois a interface seria de baixa energia). Com o crescimento do borocarboneto, este tornar-se-ia incoerente com a matriz austenítica, favorecendo então a nucleação da ferrita. Em outras palavras haveria um atraso na nucleação da ferrita provocado pela nucleação do borocarboneto, ou seja, a ferrita teria que "esperar" primeiro o crescimento do borocarboneto, para depois poder nuclear sobre o mesmo e crescer. A nucleação da ferrita (depois da formação de um filme incoerente de borocarboneto) seria ainda facilitada pelo aparecimento de uma região vizinha a este filme, com uma baixa concentração de carbono (devido à retirada do carbono da austenita para formar o borocarboneto).

Sharma e Purdy²⁹ não consideram a influência de elementos de liga na solubilidade, atividade e difusividade do carbono. Segundo Mc Lellan³⁰⁻³¹ a adição de um elemento de liga pode aumentar (ex. cobalto), ou diminuir (ex. manganês e cromo) a difusividade do carbono na liga Fe-C (fig. 4.22). Também, segundo Mc Lellan³²⁻³⁴, a atividade do carbono na liga Fe-C pode variar com a adição de elementos de liga (fig. 4.23).

Greenbank³⁵ observou que elementos com forte tendência a formar carbonetos como Cr, Mo e W reduzem a atividade do carbono na austenita na faixa de 900 a 1150°C e que esta redução era mais acentuada com a diminuição da temperatura. Greenbank³⁵ embora não tenha medido, calculou o parâmetro de interação entre o carbono e os outros elementos fortemente formadores de carboneto como o nióbio, o zircônio e o tântalo (fig. 4.24). Segundo Greenbank³⁵ o nióbio diminuiria drasticamente a atividade do carbono na austenita. Koyama³⁶ também observou que o Mn e Cr diminuíam a atividade do carbono na austenita enquanto que o Si e Ni a aumentavam, o que está de acordo com os cálculos de Greenbank³⁵. Ainda, a solubili-

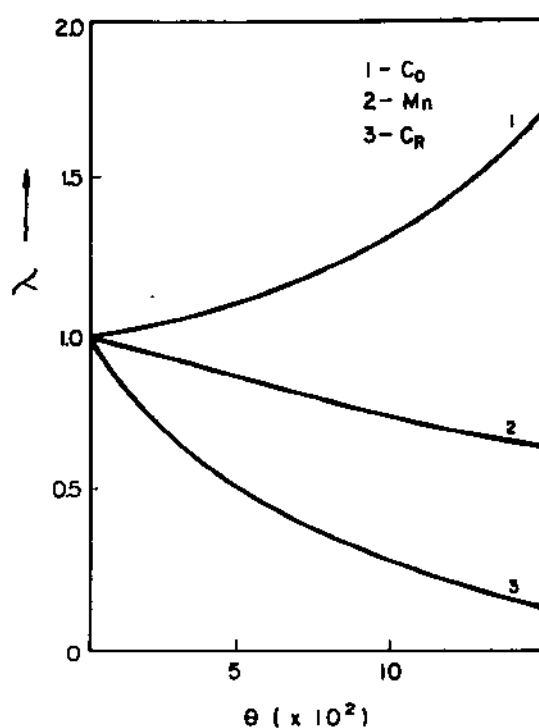


Figura 4.22 - Relação de difusividade do carbono (λ) em função da concentração dos átomos substitucionais (θ) onde:

$$\theta = \frac{N_S}{N_S + N_M} = \text{fração atômica do substitucional}$$

N_S = número de átomos do substitucional (Co, Mn ou Cr)

N_M = número de átomos da matriz (Fe)

$$\lambda = \frac{D_t}{D_b}$$

D_t = difusividade do carbono na liga Fe-C-S (S=subst.)

D_b = difusividade do carbono na liga Fe-C.

[ref. 30]

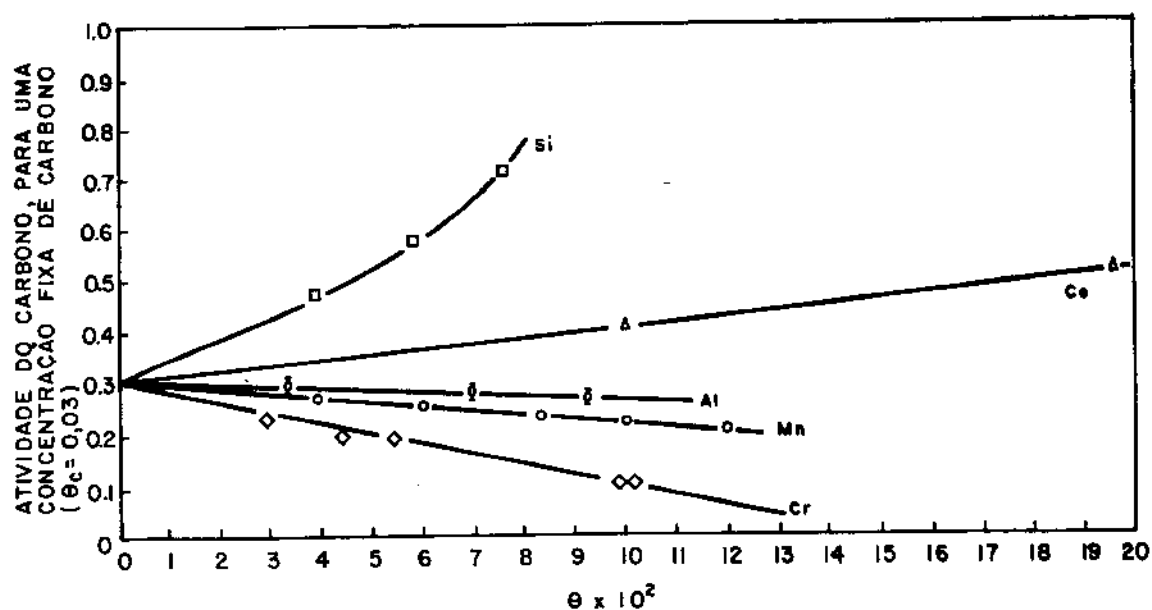


Fig. 4.23 - Variação da atividade do carbono em uma liga Fe-C-X, em função da concentração de X. [ref. 33]

θ = fração atômica do elemento substitucional
(definido na figura 4.22).

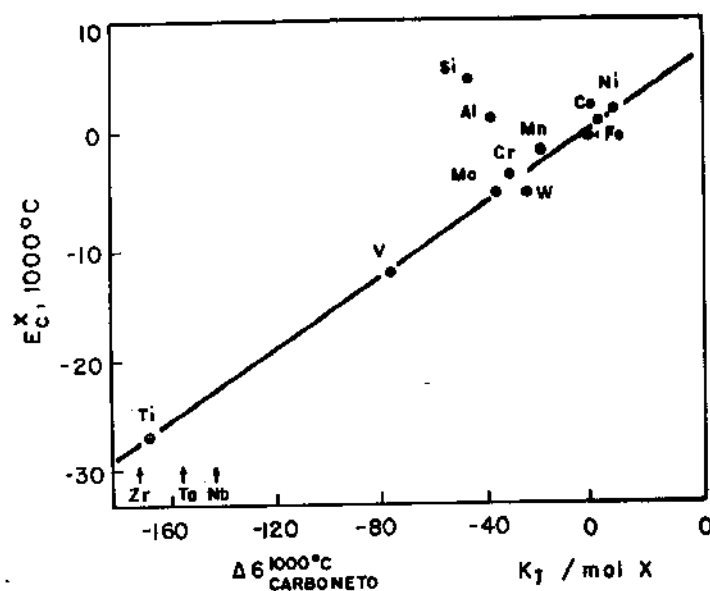


Fig. 4.24 - Correlação entre o fator de interação do carbono com o elemento X (E_C^X) na liga Fe-C-X e a energia livre de formação do carboneto de X a 1000°C (ΔG). A atividade do carbono (a_C) é relacionada com o fator de interação pela relação:

$$E_C^X = \frac{d \left(\frac{\log \gamma^e}{\log \gamma^c} \right)}{d \theta_X} \quad \text{onde:}$$

$$\gamma^e = \frac{a_{\text{Fe-C-X}}}{\theta_C} \quad \text{e} \quad \gamma^c = \frac{a_{\text{Fe-C}}}{\theta_C} \quad [\text{ref. 35}]$$

dade do carbono na austenita diminui com a adição de certos elementos de liga³⁵⁻³⁷. Por exemplo, a 1100°C a solubilidade do carbono na austenita de uma liga Fe-C situa-se em torno de 1,6% em peso (fig. 4.25). Com a adição de 0,7% Ti nesta liga a solubilidade do carbono na austenita a 1100°C reduz-se a 0,6%. Isto resulta da formação de carbonetos mais estáveis que a cementita. Guttman³⁹⁻⁴¹ observou que no sistema Fe-M-I, (onde M = metal de transição e I = Sb, P, Se, C, ou seja, elemento do grupo IV A ou V A), sempre que houvesse uma forte atração entre M e I (no caso C e Nb em matriz de ferro) haveria uma forte segregação (ou cossegregação, usando o termo mais correto) de M e I no contorno de grão austenítico, mesmo que M e I isoladamente apresentassem baixa segregação no ferro. Também a interação entre M e I causaria uma diminuição da solubilidade de I na austenita. Este seria o caso apresentado na figura 4.25, para o sistema Fe-C-Ti.

Em trabalho recente McMahon⁴² utilizou a hipótese da segregação do boro e fósforo no contorno de grão austenítico para explicar o retardamento da reação $\gamma \rightarrow \alpha$. Segundo ele a idéia de Sharma e Purdy²⁹ não poderia ser aplicada ao fósforo devido a grande solubilidade deste na austenita⁴³ (fig. 4.26), aliado ao fato de que em aços comerciais não são encontrados carbonetos de fósforo. Além do que, segundo McMahon⁴² os argumentos baseados em energia interfacial utilizados por Sharma e Purdy²⁹ seriam insuficientes para explicar o retardamento da reação $\gamma \rightarrow \alpha$ devido à formação de borocarbonetos. Toda essa ênfase no estudo dos efeitos do boro e do fósforo decorre do fato desses elementos serem os que mais aumentam a temperabilidade dos aços^{42,44-45} (fig. 4.27). Segundo McMahon⁴², a nucleação da ferrita ocorreria em alguns locais preferenciais do contorno de grão austenítico tais como: escorregamentos (glide) ou saltos (climb) de discordâncias. O boro ou o fósforo segregariam nestes locais preferenciais de nucleação estabilizando o embrião de ferrita ou modificando-o de modo a reduzir sua efetividade em nuclear grãos de ferrita. Com isso a reação $\gamma \rightarrow \alpha$ seria retardada com consequente aumento da temperabilidade. Então qualquer elemento que segregasse no contorno do grão austenítico estaria retardando a reação $\gamma \rightarrow \alpha$. A teoria de McMahon⁴² tem respaldo experimental nos trabalhos de Ogura⁴⁶ e Banerji⁴⁷ que evidenciaram a segregação de fósforo no contorno de grão austenítico e de Ohmori⁴⁸⁻⁴⁹ que evidenciou a segregação de boro, no mesmo local na forma de

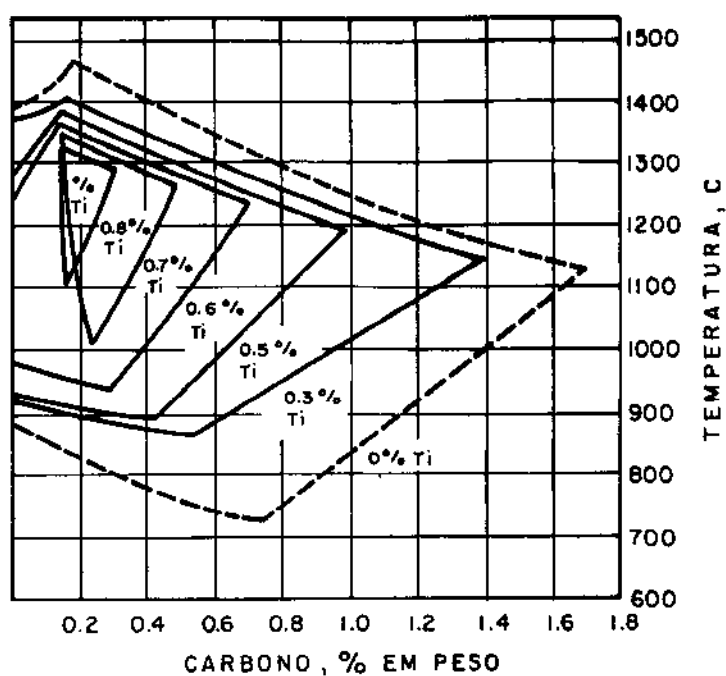


Figura 4.25 - Efeito do titânio no campo austenítico dos aços. [ref. 38]

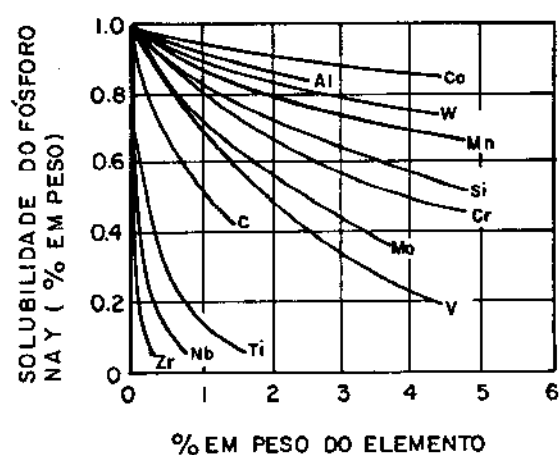


Figura 4.26 - Solubilidade do fósforo no austenita de uma liga Fe-12%Ni a 1000°C [ref. 43].

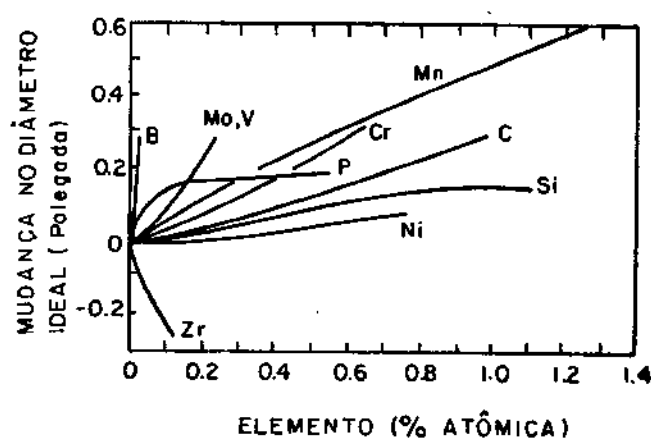


Figura 4.27 - Efeito de vários elementos na temperabilidade de um aço 0,2%C; 0,5%Mn. [ref: 42, 44, 45]

$\text{Fe}_{23}(\text{C.B})_6$. No caso do nióbio a teoria de Mc Mahon⁴² é reforçada pela de Guttman³⁹⁻⁴¹, segundo a qual a tendência do nióbio seria a de cossegregar com o carbono nos contornos de grão austeníticos. O mecanismo de McMahon⁴² proposto em 1980 é bastante semelhante ao mecanismo proposto por Kapadia¹⁹ em 1968.

4.4. Mecanismos de atuação do nióbio no crescimento da ferrita

O crescimento dos grãos de ferrita é geralmente controlado pela difusão dos átomos de carbono. Numa liga binária Fe-C sob condições isotérmicas, o crescimento de um grão esférico de ferrita, segundo Burke⁵⁰, seria dado por:

$$r = \left(\frac{C_o - C_\gamma}{C_\alpha - C_\gamma} \right)^{1/2} \sqrt{2Dt} \quad (4.27)$$

onde:

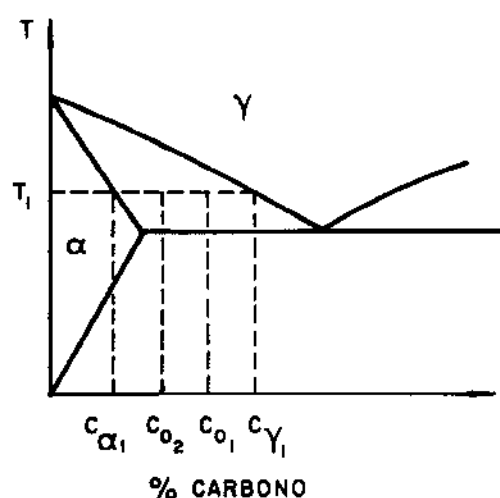
- r = raio do grão ferrítico
- t = tempo
- C_o = concentração inicial de carbono na austenita
- C_γ = concentração de carbono em equilíbrio na austenita
- C_α = concentração de carbono em equilíbrio na ferrita
- D = coeficiente de difusão

(deve-se observar que esta é a mesma fórmula encontrada por HAM⁵¹, para crescimento de partículas esféricas, isoladas, de 2ª fase, devido a supersaturação - eq. 3.12).

Pela equação 4.27 pode-se calcular a velocidade de crescimento da ferrita:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \left(\frac{C_o - C_\gamma}{C_\alpha - C_\gamma} \right)^{1/2} \cdot \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{t}} \quad (4.28)$$

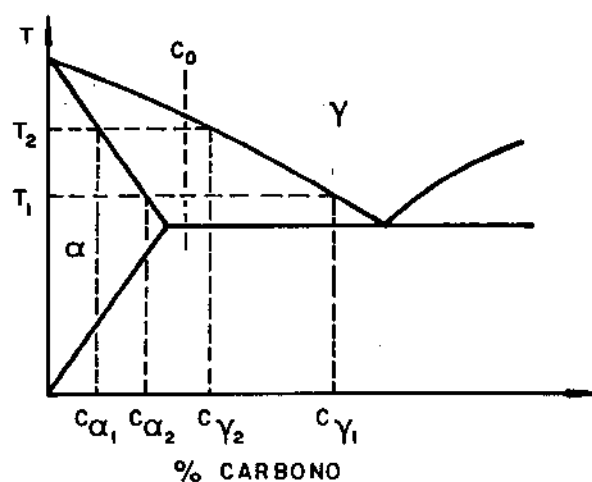
Observa-se que para um determinado período de tempo a velocidade de crescimento aumentará com a diminuição do teor total de carbono do aço (C_o) ou com a supersaturação (fig. 4.28). Isto



Para uma temperatura fixa (T_1)
diminuindo-se C_o , aumenta-se o η

$$\eta_1 = \frac{C_{o1} - C_{\gamma 1}}{C_{\alpha 1} - C_{\gamma 1}} \quad \eta_2 = \frac{C_{o2} - C_{\gamma 1}}{C_{\alpha 1} - C_{\gamma 1}}$$

$$C_{o2} < C_{o1} \rightarrow \eta_2 > \eta_1$$



Para uma concentração de carbono fixa (C_o)
abaixando-se a temperatura (ou seja, aumentando a supersatura-
ção), aumenta-se o η

$$\eta(T_1) = \frac{C_o - C_{\gamma 1}}{C_{\alpha 1} - C_{\gamma 1}} \quad \eta(T_2) = \frac{C_o - C_{\gamma 2}}{C_{\alpha 2} - C_{\gamma 2}}$$

$$T_1 < T_2 \rightarrow \eta(T_1) > \eta(T_2)$$

Fig. 4.28 - Variação de η com a supersaturação e a concen-
tração de carbono da liga Fe-C.

$$\eta = \frac{C_o - C_{\gamma}}{C_{\alpha} - C_{\gamma}}$$

era de se esperar, pois observando o diagrama Fe-C (fig. 2.3) nota-se que a solubilidade do carbono na ferrita é extremamente baixa (solubilidade máxima de 0,0218% C a 727°C). Logo, para haver o crescimento da ferrita em qualquer liga Fe-C, deverá haver rejeição de carbono para a austenita e quanto mais carbono houver dissolvido na mesma, mais lento será o processo. Para um mesmo aço, quanto maior for a supersaturação maior será a força motriz disponível para o crescimento da ferrita, e a reação será mais rápida.

Embora a velocidade da formação da ferrita em uma liga Fe-C seja bem determinada (eq. 4.28), ela poderá sofrer modificações sensíveis se forem adicionados outros elementos de liga.

4.4.1. Partição

Hultgreen⁵² observou que nos aços carbono onde era adicionado elementos fortemente formadores de carbonetos, ocorria a formação, na curva TTT, de duas "baías" na região da ferrita (fig. 4.29). Hultgreen⁵² denominou a ferrita da baía superior de ortoferrita, a qual seria formada através de completo equilíbrio (para o carbono e os outros elementos de liga) na interface γ/α . Na baía inferior seria formada a para ferrita, onde haveria apenas o equilíbrio para o carbono (e não para os outros elementos de liga).

Aaronson⁵³⁻⁵⁴, observou através de microsonda eletrônica que alguns elementos estabilizadores da ferrita como Si, Cr, Mo e Al não sofriam partição durante a formação da ferrita, enquanto que alguns elementos estabilizadores da austenita como Mn, Ni e Pt apresentavam partição. Aaronson⁵⁴ notou uma característica interessante nas curvas TTT dos aços com elementos de liga que apresentavam partição: havia uma descontinuidade das mesmas na temperatura onde começava a partição do elemento de liga (fig. 4.30). Ele também observou que quando havia partição o elemento de liga concentrava-se na austenita (fig. 4.31). Na figura 4.31 verifica-se ainda que o elemento de liga concentra-se mais na austenita a medida em que a temperatura de transformação isotérmica aproxima-se de Ae_3 . Com relação a esta figura nota-se que a faixa de temperatura onde existe a partição varia de acordo com o elemento (20°C para a Pt e 120°C para o Mn). Aaronson⁵⁴ mediu a taxa de concentração entre o elemento de liga na ferrita e na austenita (0), observando que a mesma não variava com o tempo para os tratamentos isotérmicos

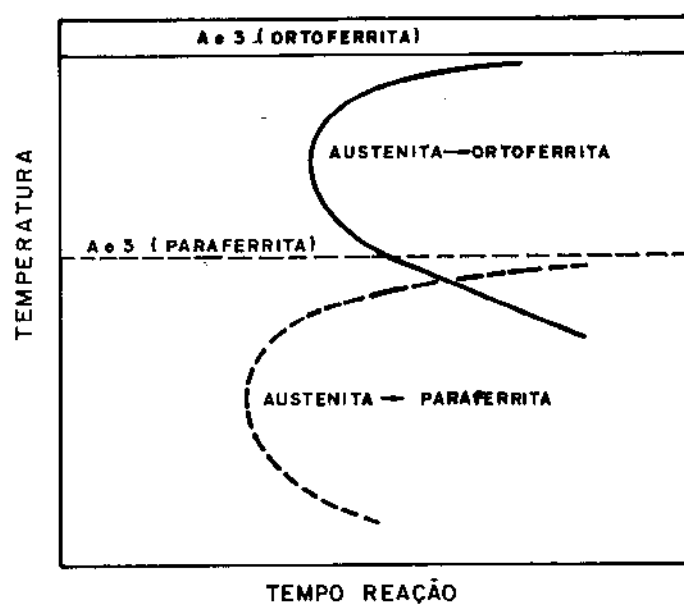


Fig. 4.29 - Representação esquemática da curva TTT para o início da formação da ortoferrita e da para-ferrita, em um aço hipocutetóide [ref. 52].

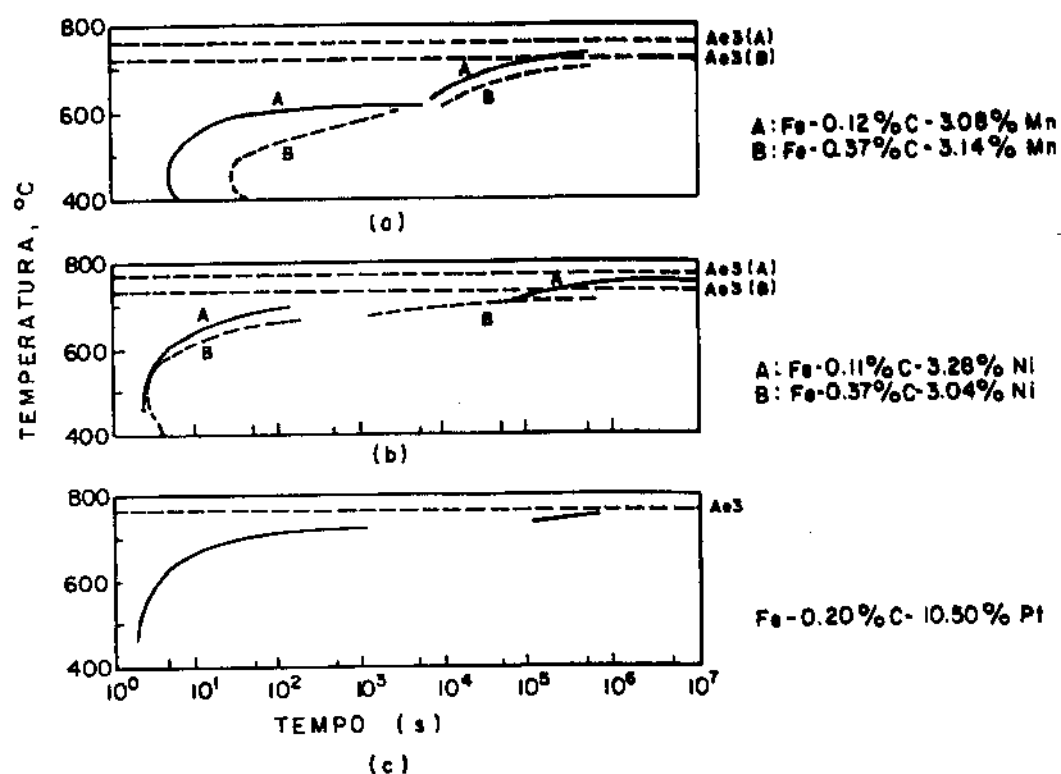


Figura 4.30 - Início de formação de ferrita para aços com adição de Mn, Ni e Pt. [ref. 54]

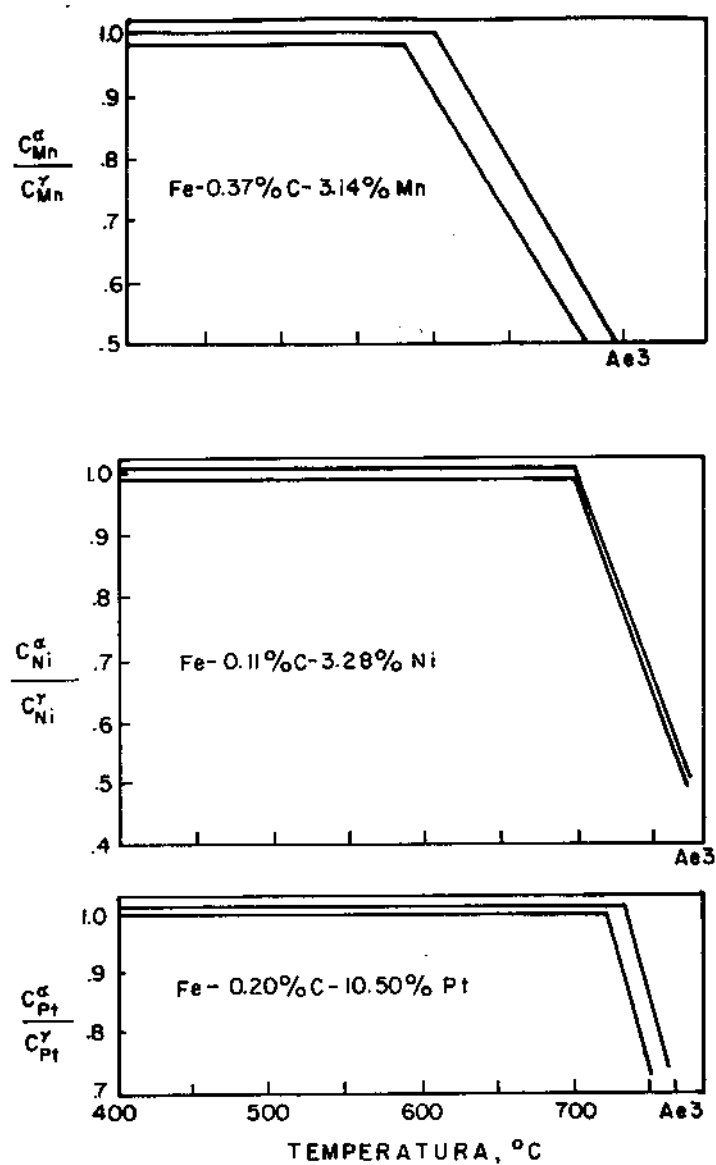


Figura 4.31 - Relação de concentração (porcentagem em peso) entre o elemento substitucional na ferrita (α) e na austenita (γ), durante tratamento isotérmico. [ref. 54]

(fig. 4.32), mostrando com isso que a partição ocorrida era estável. No caso do manganês Aaronson⁵⁴ verificou que sua difusão ocorria através dos contornos de grãos austeníticos. Finalmente ele concluiu que o crescimento da ferrita era controlada pela difusão do elemento de liga X, na liga Fe-C-X, se houvesse partição do mesmo entre a ferrita e a austenita. Caso contrário o crescimento seria controlado pela difusão do carbono.

Aaronson⁵⁵ também desenvolveu um modelo matemático para prever a termodinâmica da reação $\gamma \rightarrow \alpha$, em sistemas ternários Fe-C-X onde X é um elemento substitucional. As comparações entre os resultados previstos por sua teoria e os experimentais, mostraram uma concordância qualitativa entre os mesmos, para todos os elementos testados (Si, Mn, Ni, Co, Mo, Al, Cu) exceto o cromo.

É sabido que o nióbio atrasa o crescimento da ferrita¹⁴ (figs. 4.13 e 4.14). Sendo porém um estabilizador da ferrita²⁶, os resultados de Aaronson⁵³⁻⁵⁵ sugerem que a partição não deveria ser o mecanismo pelo qual o nióbio atrasaria o crescimento da ferrita. De qualquer maneira como não há uma certeza sobre esta hipótese, a mesma deveria ser testada. O inconveniente em se utilizar a microsonda eletrônica para este tipo de verificação é que nos aços de Aaronson⁵³⁻⁵⁴ a quantidade de elemento de liga X era bem grande (1 a 4% em peso), enquanto que nos aços microligados com nióbio, o teor desse elemento é bem menor (0,03% em peso). As alternativas seriam então, a microsonda iônica e a espectroscopia Auger⁵⁶.

Coates⁵⁷ também estudou o efeito de elementos estabilizadores da ferrita ou da austenita no sistema ternário Fe-C-X, supondo um equilíbrio local na interface α/γ . Ele classificou então os elementos substitucionais (X) em dois grupos: P-EL (elementos onde haveria a sua partição durante o crescimento da ferrita, sob condições de equilíbrio local) e NP-EL (elemento onde não haveria a sua partição durante o crescimento da ferrita, sob condições de equilíbrio local). Para o grupo P-EL, o crescimento do precipitado (ferrita no caso) seria lento, e a velocidade de crescimento seria limitada pelo elemento com difusão mais lenta (X). Ou seja, X exerceria um papel de "limitante difusional" (diffusional drag) na cinética do processo, devido ao fato dele difundir-se na matriz (Fe) com velocidades de ordens de grandeza menores que a do carbono^{30, 58-59} (fig.4.33). A velocidade de crescimento da ferrita seria dada no sistema P-LE por:

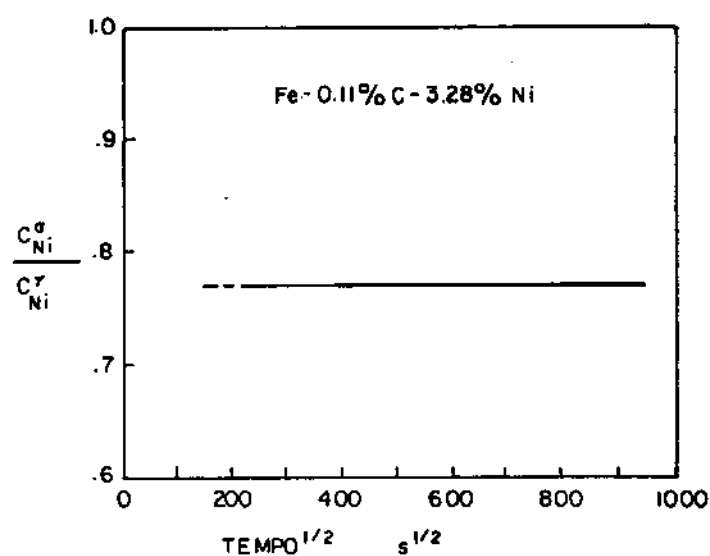


Figura 4.32 - Relação da concentração de níquel entre a ferrita e a austenita, após tratamento isotérmico a 734°C , em função do tempo de aquecimento. [ref. 54]

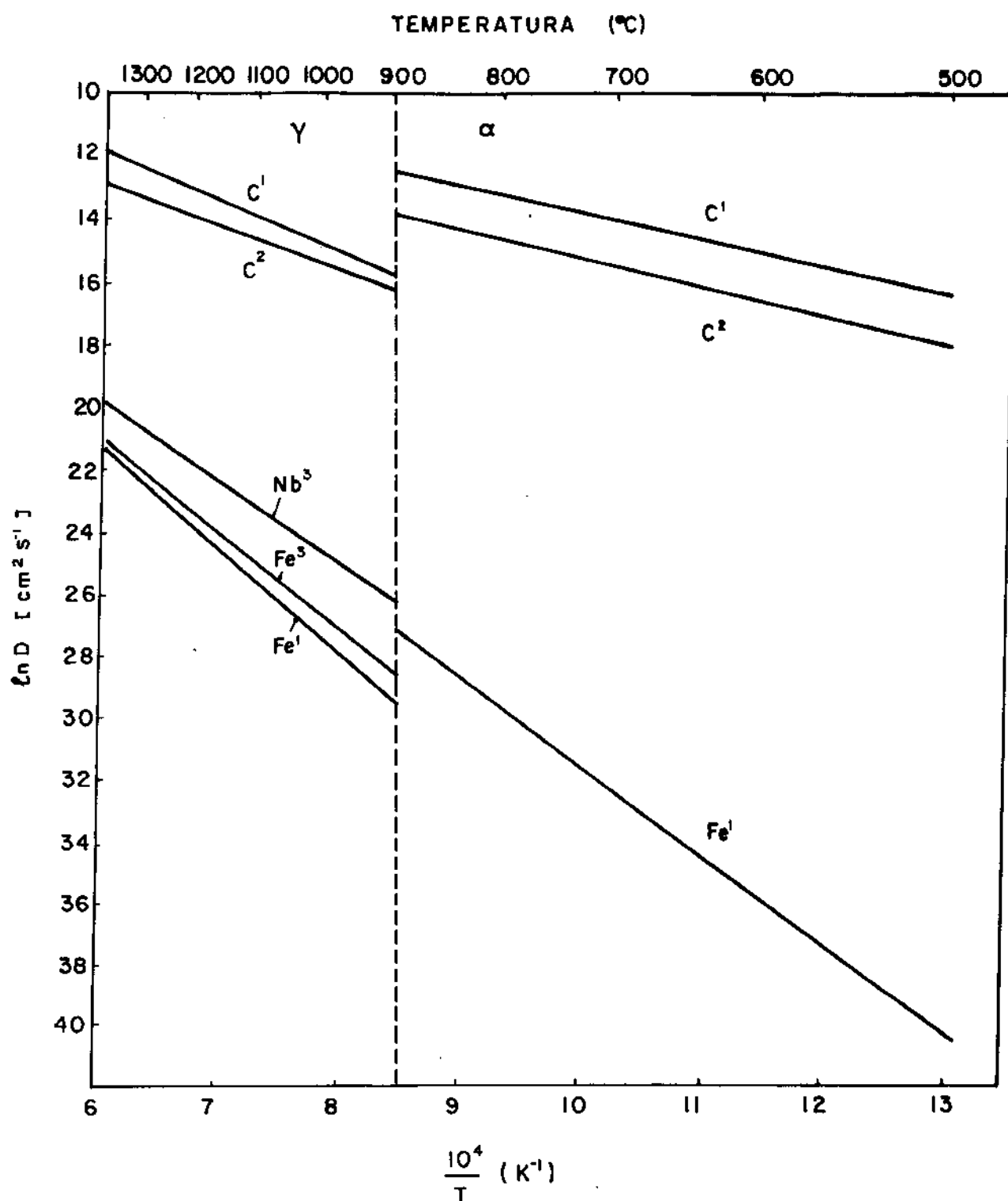


Fig. 4.33 - Variação do coeficiente de difusão com a temperatura para o Nb, C e Fe (auto difusão) no ferro α e no ferro γ .

C^1 , Fe^1 - Guy [ref. 58]

C^2 - Mc Lellan [ref. 34]

Nb^3 , Fe^3 - Kurokawa [ref. 59]

$$\frac{ds^*}{dt} = \frac{1}{2} n \sqrt{D} \cdot t^{-\frac{1}{2}} \quad (4.29)$$

onde:

D = coeficiente de difusão de X no ferro
 n = constante
 t = tempo
 s = distância $\begin{cases} s = x, & \text{para crescimento planar} \\ s = r, & \text{para crescimento esférico} \end{cases}$
 s^* = posição na interface γ/α

É importante notar que esta equação não prevê a interação difusional entre X e C, e assume que a atividade do carbono na austenita seja uniforme. No sistema NP-EL a velocidade de crescimento de precipitado seria relativamente alta e controlada pela difusão do carbono. Nesse sistema não haveria partição de X e a velocidade de reação seria dada pela equação 4.28. Coates⁵⁷ também propôs um possível terceiro modelo para o crescimento da ferrita, usando os conceitos de paraequilíbrio.

4.4.2. Segregação ou cossegregação

Aaronson^{60,61} sugeriu que numa liga ternária Fe-C-X (onde X seria um elemento substitucional do ferro), se houvesse uma grande diferença de tamanho entre os átomos de X e Fe, e se ainda este substitucional diminuísse apreciavelmente a atividade do carbono na liga, então os átomos destes substitucionais poderiam segregar na interface γ/α . Com isto haveria uma diminuição da atividade do carbono e consequentemente uma redução na cinética da reação $\gamma \rightarrow \alpha$.

Hillert⁶² propôs um mecanismo no qual a ferrita seria formada com equilíbrio apenas local (na interface α/γ) do elemento X da liga Fe-C-X. Isto ocorreria devido à segregação (pile-up) do elemento X à frente da interface α/γ conforme mostra a figura 4.34. O maior efeito do elemento liga na decomposição da austenita seria devido à mudança na atividade do carbono. Esta relação de atividades seria dada por:

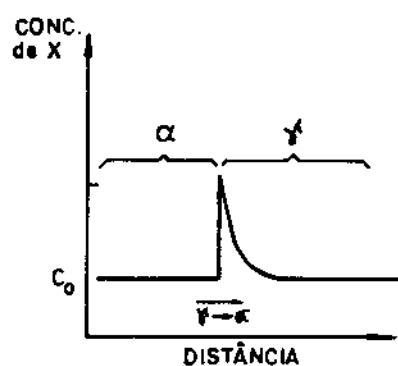


Figura 4.34 - Segregação de X à frente da interface α/γ (ou seja segregação na austenita) [ref. 60].

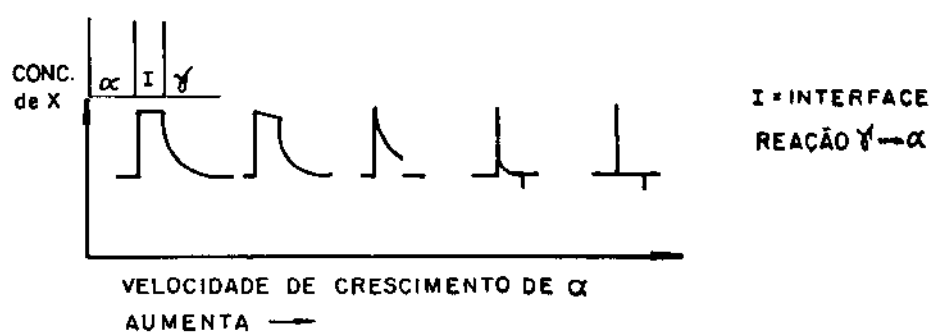


Figura 4.35 - Perfil de concentração de X (elemento substitucional na liga Fe-C-X) na interface α/γ à frente da interface (na austenita) em função da velocidade de reação $\gamma \rightarrow \alpha$ [ref. 62].

$$\ln \frac{a_c^1}{a_c^0} = - \left(\frac{K^{\gamma/\alpha} \cdot X_{Fe}^\alpha - X_{Fe}^\gamma}{X_C^\gamma - X_C^\alpha} \right) \cdot X_X^\alpha \quad (4.30)$$

onde:

a_c^1 e a_c^0 são respectivamente as atividades do carbono no aço com e sem a adição do elemento de liga X.

$K^{\gamma/\alpha}$ = coeficiente de partição no equilíbrio do elemento X entre as duas fases.

X_A^B = fração do elemento A na fase B

Segundo Hillert⁶² o perfil de distribuição do elemento X variaria de acordo com a temperatura e a velocidade de reação (fig. 4.35). Para temperaturas muito baixas ou altas velocidades de transformações, praticamente não existiria a segregação de X, e a reação seria controlada apenas pela difusão do carbono.

4.4.3. Efeito de soluto (solute drag effect)

Segundo Honeycombe⁶³, os estudos dilatométricos com um aço 0,26V - 0,020C indicaram uma descontinuidade na formação da ferrita em altas temperaturas (fig. 4.36) (o termo descontinuidade não parece ser correto para tal curva, pois matematicamente ela não é descontínua, apenas não é "suave", pois apresenta um ponto de inflexão). A princípio ele⁶³ pensou que tal inflexão estivesse associada à mudanças na distribuição do vanádio, ocorrendo a partição do mesmo para temperaturas acima de 800°C e deixando de haver partição para temperaturas abaixo de 800°C. Porém como análises de STEM (microscopia eletrônica de varredura e transmissão conjugadas) em aços semelhantes não indicaram partição de vanádio na faixa de 600 a 800°C ele⁶³ concluiu que a teoria de partição não poderia ser aplicada para explicar a inflexão da curva TTT. Entretanto esse raciocínio é um tanto duvidoso, pois para se ter certeza de que não ocorreu partição a análise de STEM deveria ser feita no mesmo aço e não em aço semelhante, e também a temperatura de transformação deveria ir até 860°C, pois é na faixa 800-860°C que haveria possibilidade de haver partição do vanádio. A partir dos seus resultados, Honeycombe⁶³ concluiu que o retardamento da rea-

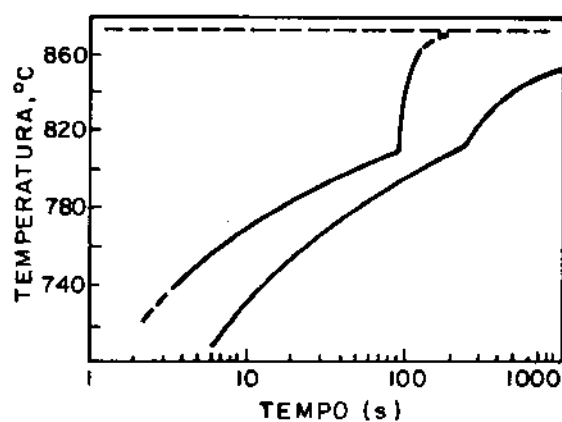


Figura 4.36 - Início e fim da formação isotérmica de ferrita em aço microligado com vanádio (0,26V; 0,022N e 0,020C). [ref. 63]

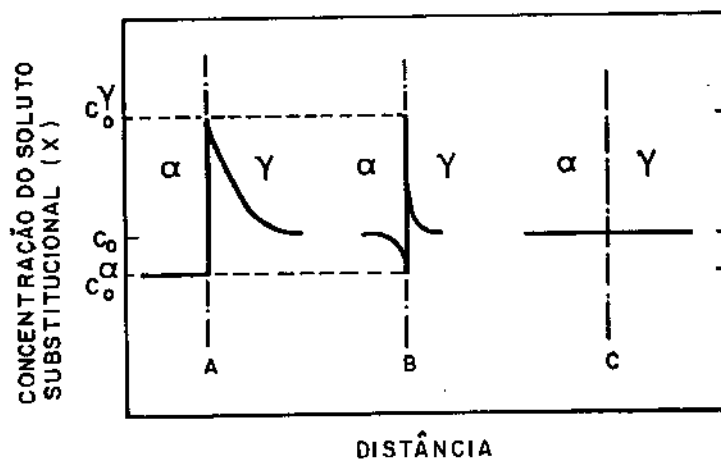


Fig. 4.37 - Representação esquemática da distribuição do elemento X, da liga Fe-C-X, durante o crescimento da ferrita, supondo:

- a) ortoequilíbrio
- b). equilíbrio local com segregação na austenita (pile-up)
- c) para equilíbrio

[ref. 72]

ção γ/α por elementos de liga metálicos (V, Nb, etc) deveria se dar pelo arrasto destes elementos (solute drag effect), baseando-se na teoria de Lucke e Detert⁶⁴. Eles⁶⁴ propuseram que interfaces em movimento coletariam átomos de soluto dissolvidos na matriz. A interface teria então que "arrastar" esses átomos (daí o nome de solute "drag" effect) e mover-se-ia mais lentamente. A velocidade da interface seria então controlada pela difusividade interfacial desses átomos, ou seja, quanto mais rápido esses átomos pudessem caminhar para fora da interface, mais rapidamente a mesma poderia se movimentar. Esse movimento de soluto na interface γ/α torna-se particularmente importante quando carbonetos são formados conjuntamente com a ferrita.

4.4.4. Precipitação de carbonetos

Segundo Purdy⁶⁵ a inibição do crescimento da ferrita na liga Fe-C-Mo seria devido à precipitação de carbonetos de molibdênio na interface austenita/ferrita, conhecida como "precipitação na interfase" (interphase precipitation)⁶⁶⁻⁷⁰.

Entretanto Shiflet⁷¹ observou que em ligas Fe-C-X (X = Cr, Mn, Ni) ou não ocorria a precipitação de carbonetos de X (do tipo $X_a C_b$) ou a precipitação ocorria nas discordâncias dentro da ferrita alotriomorfa, o que não exerceria efeito sobre a cinética de crescimento na mesma. Para a liga Fe-C-Si Shiflet⁷¹ observou a precipitação de interfase. Logo nem sempre o mecanismo de precipitação por interfase pode ser o responsável pelo atraso no crescimento da ferrita observado em todas as ligas estudadas.

4.4.5. Resultados recentes sobre a cinética de crescimento da ferrita

Em 1981, Bradley⁷² mediu o valor de α em alotriomorfos de ferrita no sistema Fe-C-X, onde X = Si, Ni, Mn e Cr, observando que:

$$S = 2 \alpha \sqrt{t} \quad (4.31)$$

onde:

S = largura do alotriomorfo

t = tempo

Posteriormente Bradley⁷² comparou seus resultados com os três modelos básicos de distribuição de soluto X na liga Fe-C-X (fig. 4.37):

- a) ortoequilíbrio (partição de C e X)
- b) equilíbrio local na interface com segregação de X (pile-up), porém sem partição
- c) paraequilíbrio (partição apenas de C).

Bradley⁷² observou (fig. 4.38) que o modelo matemático que melhor se aproximava dos valores experimentais era o de paraequilíbrio e o pior o de ortoequilíbrio. Porém mesmo os resultados obtidos pelo modelo de paraequilíbrio apresentaram desvios significativos dos valores observados experimentalmente para o Mn e Cr. Quanto à teoria do retardamento do crescimento da ferrita pela precipitação de carbonetos de X na interfase γ/α esta não poderia ser aplicada ao Mn e Cr pois Bradley⁷² não observou precipitação interfacial de carbonetos destes elementos. Um mecanismo possível para explicar o comportamento do Mn e Cr seria o de "arrasto de soluto". Para explicar os desvios entre os valores observados e calculados para o silício e para a liga de alto níquel, Bradley⁷⁰ sugeriu uma combinação dos mecanismos de precipitação na interfase γ/α aliado ao de "arrasto de soluto".

4.5. Resumo

Comprovadamente pequenas adições de nióbio (ou seja dentro do seu limite de solubilidade na austenita) retardam a reação $\gamma \rightarrow \alpha$, tanto no resfriamento contínuo, como no tratamento isotérmico. Como a formação da ferrita é um processo difusional, onde ocorre nucleação e crescimento, tentou-se analisar os efeitos que o nióbio teria separadamente em cada uma destas etapas.

Poderia haver um atraso na nucleação da ferrita por:

- a) Formação de um filme fino de precipitados de NbC que recobriria o contorno de grão austenítico. Esse filme de precipitados seria coerente com a austenita no início, produzindo uma interface coerente e de baixa energia nos contornos de grão, o que di

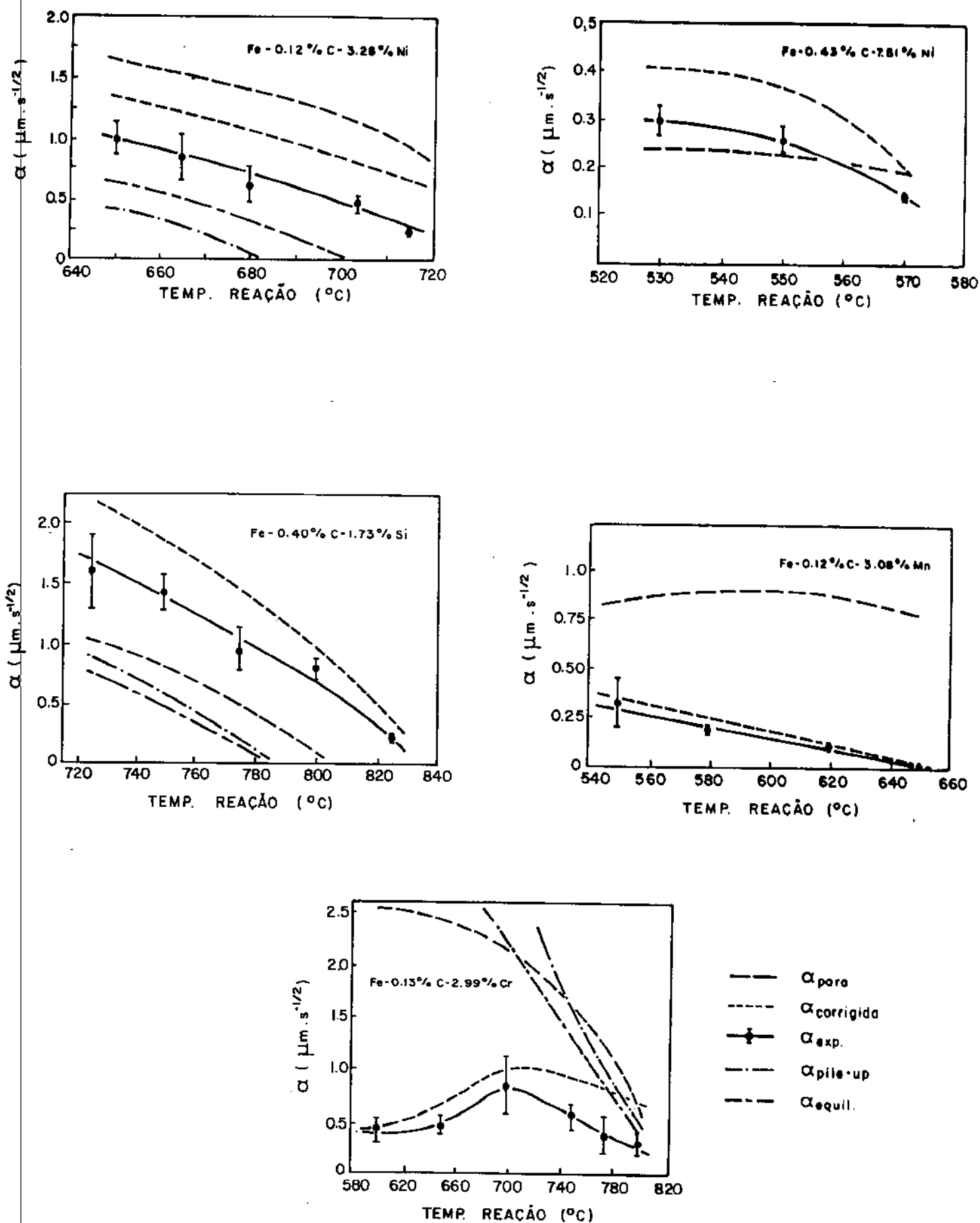


Fig. 4.38 - Comparação entre os resultados experimentais de Bradley⁷² e os previstos pelas teorias de ortoequilíbrio, paraequilíbrio e segregação com equilíbrio local (pile-up), para o crescimento da ferrita proeutetóide [ref. 72].

ficultaria a formação da ferrita. Com o passar do tempo esses precipitados cresceriam e/ou coalesceriam, transformando essa interface em incoerente com a austenita, e assim permitindo a formação da ferrita.

- b) Segregação de Nb ou cossegregação de C e Nb no contorno de grão austenítico. Isto poderia diminuir a solubilidade, atividade ou difusividade do carbono na austenita, dificultando a nucleação da ferrita. Também o nióbio poderia estabilizar o embrião de ferrita ou modificá-lo estruturalmente, reduzindo sua efetividade em nuclear grãos de ferrita.

Poderia haver um atraso no crescimento da ferrita por:

- a) Partição do nióbio entre a austenita e a ferrita. Como o nióbio tem uma difusividade no ferro muito menor que a do carbono, se houvesse partição do nióbio durante o crescimento da ferrita, a cinética de crescimento seria controlada pela difusão do nióbio. Com isto a reação $\gamma \rightarrow \alpha$ seria mais lenta na liga Fe-C-Nb do que na liga Fe-C.
- b) Segregação (pile-up) do nióbio na interface γ/α , causando uma redução na atividade do carbono, e como consequência uma menor velocidade de crescimento da ferrita.
- c) Efeito de arrasto do nióbio (solute drag effect) pela interface γ/α . A interface γ/α ao mover-se coletaria átomos de nióbio, o que diminuiria sua velocidade de avanço.
- d) Precipitação de Nb (C,N) na interface γ/α (interphase precipitation), o que dificultaria o movimento dessa interface e retardaria o crescimento da ferrita.
- e) Combinação dos mecanismos descritos.

Obviamente todas essas hipóteses retiradas da literatura não foram desenvolvidas especificamente para o nióbio, e sim para outros elementos de liga ou classes de elementos de liga (estabilizadores de ferrita, estabilizadores da austenita, formadores de

carbonetos, etc.), e por analogia aplicadas ao nióbio. Em última análise, sabe-se que o nióbio em solução na austenita retarda a nucleação e o crescimento da ferrita, porém não se sabe realmente como isto acontece. O que existe são apenas hipóteses, que podem funcionar como ponto de partida nesta análise, e por isso devem ser verificadas para serem aceitas. Entretanto só o trabalho experimental levará a um entendimento dos mecanismos de atuação do nióbio na formação da ferrita.

Referências bibliográficas

- 1) AARONSON, H.I. - The proeutectoid ferrite and the proeutectoid cementite reactions. In: Decomposition of austenite by diffusional processes. ZACKAY, V.F. & AARONSON, H.I., Eds. Interscience Publishers, USA, 1962, p. 387.
- 2) RUSSEL, K.C. - Acta Met., vol. 17, Aug. 1969, p. 1123.
- 3) BURKE, J. - The kinetics of phase transformations in metals. Pergamon Press, 1965, p. 92.
- 4) ESHELBY, J.D. - Proc. Roy. Soc., London, nº 214, serie A, 1957, p. 376.
- 5) BURKE, J. - Idem ref. 3, p. 138.
- 6) NABARRO, F.R.N. - Proc. Roy. Soc., London, nº 175, serie A, 1940, p. 519.
- 7) FEDER, J. et alii - Adv. Phys., vol. 15, 1966, p. 111.
- 8) TURNBULL, D. & FISHER, J.C. - J. Chem. Phys., vol. 17, nº 1, Jan. 1949, p. 71.
- 9) TURNBULL, D. - Phase changes. In: Solid State Physics, SEITZ, F. & TURNBULL, D., Eds. - vol. 3, Academic Press, New York, 1956, p. 225.
- 10) RUSSEL, K.C. - Acta Met., vol. 16, May 1968, p. 761.
- 11) ZELDOVICH, J.B. - Acta Physicochim., URSS, vol. 18, 1943, p. 1, citado na referência 10.
- 12) WEBSTER, D. & WOODHEAD, J.H. - J.I.S.I., Dec. 1964, p. 987.
- 13) COLADAS, R. et alii - Metal Science, Nov. 1977, p. 509.

- 14) SERIN, B. et alii - Mem. Sci. Revue Met., France, Jui. 1978, p. 355.
- 15) ZENER, C. - J. Appl. Phys., vol. 20, Oct. 1949, p. 950.
- 16) KINSMAN, K.R. & AARONSON, H.I. - Met. Trans., vol. 4, Apr. 1973, p. 959.
- 17) MORRINSON, W.B. - J.I.S.I., Apr. 1963, p. 317.
- 18) FISHER, G.L. & GEILS, R.H. - Trans. M.S. AIME, vol. 245, Nov. 1969, p. 2405.
- 19) KAPADIA, B.M. et alii - Trans. M.S. AIME, vol. 242, Aug. 1968, p. 1689.
- 20) BROWNRIGG, A. & BOELEN, R. - The effect of Nb on hardenability of C-Mn-Si-Al steels. Intern. Inst. of Welding (I.I. W. Publ. Sess. Met. Technol. Conference), Sidney, Australia, 1976, Serie A, Sess. 8-6.
- 21) THIVELLIER, D. et alii - Mem. Sci. Rev. Métallurgie, Oct. 1978, p. 559.
- 22) MAITREPIERRE, Ph. et alii - Microstructure and hardenability of low-alloy boron-containing steels. In: Hardenability concepts with application to steels. DOANA, D.V. & KIRKALDY, J.S., Eds., AIME, 1978, p. 421.
- 23) ELDIS, G.P. & HAGEL, W.C. - Effects of microalloying on the hardenability of steels. Idem ref. 22, p. 397.
- 24) KANAZAWA, S. et alii - Trans. Japan Inst. Metals, vol. 8, 1967, p. 113.
- 25) THOMAS, M.H. & MICHAL, G.M. - The influence of Nb and Nb(C,N) precipitation on the formation of proeutectoid ferrite in low alloy steel. "Internacional Conference on Solid-Solid Phase Transformation", Proc., Carnegie Mellon University, Pittsburgh, Pennsylvania, Sep. 1982.

- 26) BAIN, E.C. & PAXTON, H.W. - Alloying elements in steel - ASM, 1947, p. 119.
- 27) BAIN, E.C. & PAXTON, H.W. - Idem ref. 26, p. 59.
- 28) ZENER, C. - Kinetics of the decomposition of austenite. Trans. AIME, vol. 167, 1946, p. 550.
- 29) SHARMA, R.C. & PURDY, G.R. - Met. Trans., vol. 5, Apr. 1974, p. 939.
- 30) McLELLAN, R.B. & FARRARO, R. - Acta Met., vol. 25, 1977, p. 1217.
- 31) McLELLAN, R.B. & DUNN, W.W. - J. Phys. Chem. Solids, vol. 30, 1969, p. 2631.
- 32) McLELLAN, R.B. & CHRASKA, P. - Materials Science and Engineering, vol. 7, 1971, p. 305.
- 33) ALEX, K. & McLELLAN, R.B. - J. Phys. Chem. Solids, vol. 32, 1971, p. 449.
- 34) McLELLAN, R.B. - Interstitial solid solutions of iron. In: Chemical metallurgy of iron and steel, ISI, London, 1973, p. 337.
- 35) GREENBANK, J.C. - J.I.S.I., Dec. 1971, p. 986.
- 36) KOYAMA, S. et alii - Japan Inst. Metals, vol. 35, 1971, p.1089.
- 37) UHRENIUS, B. - A compedium of ternary iron base phase diagrams, idem ref. 22, p. 28.
- 38) BAIN, E.C. & PAXTON, H.W. - idem ref. 26, p. 108.
- 39) GUTTMANN, M. - Surface Science, vol. 53, 1975, p. 213.

- 40) GUTTMANN, M. - Metal Science, Oct. 1976, p. 337.
- 41) GUTTMANN, M. - Met. Trans., vol. 8A, Sep. 1977, p. 1383.
- 42) McMAHON JR., C.J. - Met. Trans., vol. 11A, Mar. 1980, p. 531.
- 43) KANEKO, H. et alii - J. Japan Inst. Met., vol. 29, 1965, p.166.
- 44) GRANGE, R.A. - Met. Trans., vol. 4, Oct. 1973, p. 2231.
- 45) KAPADIA, B.M. - Idem ref. 22, p. 448.
- 46) OGURA, T. et alii - Acta Met., vol. 26, 1978, p. 1317.
- 47) BANERJI, S.K. et alii - Met. Trans., vol. 9A, 1978, p. 237.
- 48) OHMORI, Y. & YAMANAKA, K. - Hardenability of boron-treated low carbon steels. Intern. symposium on boron steels. AIME, Milwaukee, USA, 1979.
- 49) OHMORI, Y. - Trans. I.S.I. Japan, vol. 11, 1971, p. 339.
- 50) BURKE, J. - Idem ref. 3, p. 189.
- 51) HAM, F.S. - J. Phys. Chem. Solids., vol. 6, 1958, p. 335.
- 52) HULTGREN, A. - Trans. ASM, vol. 39, p. 915.
- 53) AARONSON, H.I. - Trans. Met. Soc. AIME, vol. 224, Aug. 1962, p. 870.
- 54) AARONSON, H.I. - Trans. Met. Soc. AIME, vol. 236, May 1966, p. 781.
- 55) AARONSON, H.I. - Trans. Met. Soc. AIME, vol. 236, May 1966, p. 768.
- 56) JOSHI, A. - Experimental techniques to study segregation. In: Interfacial segregation. JOHNSON, W.C. & BLAKELY, J.M. - Eds. ASM, 1979, p. 39.

- 57) COATES, D.E. - Met. Trans., vol. 4, Oct. 1973, p. 2313.
- 58) GUY, A.G. - Physical metallurgy for engineers, Fondo Educativo Interamericano S.A., USA, 1970, p. 251.
- 59) KUROKAWA, S. et alii - Difusion de Nb en Fe y algunas aleaciones de base Fe. 36º Congresso Anual da ABM, 5 a 10 Jul. 1981, Recife.
- 60) AARONSON, H.I. & LEE, J.K. - Diffusional nucleation and growth. In: Precipitation process in solids. RUSSEL, R.C. & AARONSON, H.I., Eds. - The Institute of Metals, AIME, New York, 1978, p. 31.
- 61) AARONSON, H.I. - On the problem of the definitions and the mechanisms of the bainite reaction. In: The mechanism of phase transformations in crystalline solids. The Institute of Metals, London, 1969, p. 270.
- 62) HILLERT, M. - The role of interfaces in phase transformations. Idem ref. 60, p. 231.
- 63) HONEYCOMBE, R.W.K. - Metal Science, Jun. 1980, p. 201.
- 64) LÜCKE, K. & DETERT, K. - Acta Met., vol. 5, Nov. 1957, p. 628.
- 65) PURDY, G.R. - Acta Met., vol. 26, 1978, p. 487.
- 66) GRAY, J.M. et alii - J.I.S.I., Aug. 1965, p. 812.
- 67) GRAY, J.M. & YEO, R.B.G. - Trans. ASM, vol. 61, 1968, p. 255.
- 68) TANINO, M. & AOKI, K. - Trans. Inst. Steel Inst. Japan, vol.8, 1968, p. 337.
- 69) DAVENPORT, A.T. et alii - Metal Science J., vol. 2, 1968, p. 104.
- 70) DAVENPORT, A.T. et alii - J. of Metals, Jun. 1975, p. 21.

- 71) SHIFLET, C.J. et alii - Met. Trans., vol. 12A, 1981, p. 1743.
- 72) BRADLEY, J.R. & AARONSON, H.I. - Met. Trans., vol. 12A, Oct. 1981, p. 1729.

CAPÍTULO V

EFEITO DO NÍOBIO NA FORMAÇÃO DA PERLITA

5.1. Nucleação da perlita

Segundo Mehl¹ a perlita nucleia preferencialmente nos contornos de grão da austenita homogênea (composição uniforme). Porém quando a austenita apresenta gradientes de concentração de carbono ou partículas dispersas, a nucleação da perlita ocorre também no interior do grão austenítico. Mehl¹ propôs um mecanismo para explicar o crescimento da perlita, baseado na nucleação de cementita a partir do contorno de grão austenítico (fig. 5.1). À medida que essa partícula de cementita crescesse ela diminuiria o teor de carbono das regiões vizinhas até ocorrer a formação de ferrita. Com o crescimento da ferrita haveria segregação de carbono para a austenita, até ser atingido o nível de carbono da cementita, quando esta então nuclearia. E assim sucessivamente, com crescimento para a frente (edgeway growth) e para os lados (sideway growth). Este processo de nucleação de uma fase no contorno de grão de uma matriz é conhecido como nucleação "simpatética" (sympathetic nucleation)².

Mehl³, em 1935, determinou a orientação da ferrita da perlita e da ferrita proeutectóide com a austenita, na qual ela foi nucleada:

ferrita proeutectóide	$\{111\}_{\gamma} // \{110\}_{\alpha}$
	$[110]_{\gamma} // [111]_{\alpha}$
ferrita da perlita	$\{110\}_{\gamma} // \{112\}_{\alpha}$
	$[112]_{\gamma} // [110]_{\alpha}$

A partir destes resultados Mehl sugeriu que o mecanismo de formação da ferrita proeutetóide seria diferente do mecanismo de formação da ferrita da perlita.

Smith e Mehl⁴ observaram que as relações de orientação entre a austenita e a ferrita da perlita eram independente do espaçamento interlamelar da perlita. Mehl e Hagel⁵ notaram que a cementita

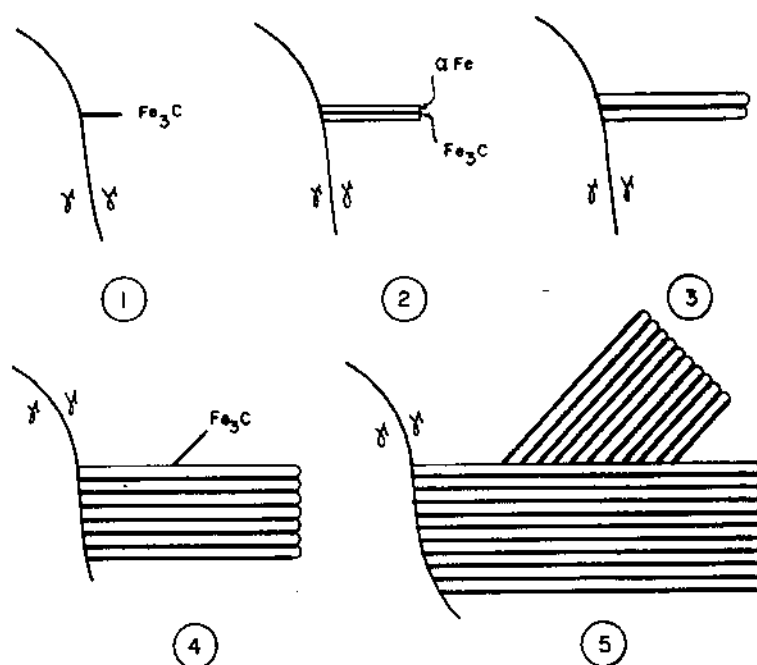


Fig. 5.1 - Crescimento lateral da perlita [ref. 1]

- 1 - núcleo inicial de cementita
- 2 - nucleação de lamelas de ferrita ao lado da cementita
- 3 - crescimento lateral (sideway) e para a frente (edgeway) da colônia
- 4 - novo núcleo de cementita formado com orientação diferente dos anteriores
- 5 - Crescimento da nova colônia.

proeutetóide apresentava, em geral, uma continuidade cristalográfica com a cementita da perlita, o que não ocorria entre a ferrita proeutetóide e a ferrita da perlita. Isto segundo Mehl⁵ era mais uma evidência de que a perlita crescia a partir de um núcleo de cementita.

Posteriormente, Nicholson⁶ sugeriu que a perlita poderia ser nucleada a partir da ferrita ou da cementita, dependendo das condições de temperatura e composição.

Uma outra hipótese para explicar o crescimento da perlita foi proposto por Hillert⁷. No mecanismo proposto o crescimento seria por ramificações da perlita (fig. 5.2).

Darken⁸ empregando microscopia eletrônica de transmissão determinou as seguintes relações de orientação entre a austenita e a ferrita e cementita da perlita:

$$(111)_{\gamma} // (110)_{\alpha} // (001)_c$$

$$[110]_{\gamma} // [111]_{\alpha} // [010]_c$$

Em 1973, Dippenaar e Honeycombe⁹, fizeram uma revisão sobre a nucleação da perlita e suas principais conclusões foram:

a) Existiriam dois tipos distintos de relações de orientação entre a ferrita e a cementita nos nódulos de perlita:

- Relações de Pitsch-Petch¹⁰⁻¹²

$$[100]_c \ 2,6^{\circ} \text{ a partir de } [13\bar{1}]_{\alpha}$$

$$[010]_c \ 2,6^{\circ} \text{ a partir de } [113]_{\alpha}$$

$$(001)_c // (52\bar{1})_{\alpha}$$

- Relações de Bagaryatski¹³

$$(100)_c // (0\bar{1}1)_{\alpha}$$

$$(010)_c // (1\bar{1}\bar{1})_{\alpha}$$

$$(001)_c // (211)_{\alpha}$$

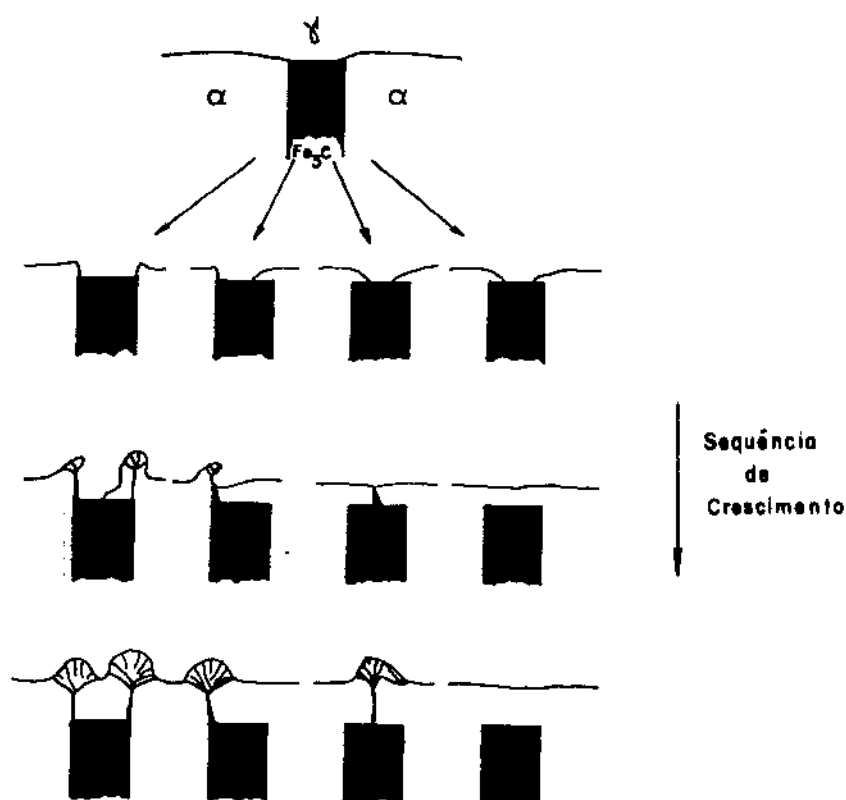


Fig. 5.2 - Crescimento da perlita por ramificações laterais. [ref. 7]

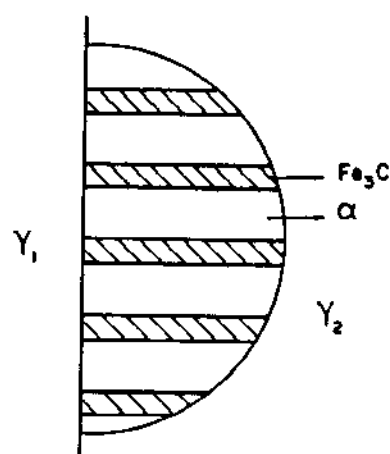


Fig. 5.3 - Diagrama esquemático da formação de uma colônia de perlita nucleada a partir de um contorno de grão austenítico (γ_1) e crescendo em direção a um outro grão austenítico (γ_2). [ref. 9]

- b) A relação de orientação Pitsch-Petch¹⁰⁻¹² ocorreria em colônias nucleadas em contorno de grão austenítico sem a presença de outras partículas. Tanto a cementita como a ferrita da perlita teriam orientação relacionada com o grão de austenita adjacente, onde a colônia não estaria crescendo (γ_1 da fig. 5.3). Essa relação é próxima à de Kurdjumov-Sachs sendo frequentemente encontrada entre fases cúbicas de corpo centrado e face centrada:

$$\{111\}_{\gamma} // \{110\}_{\alpha}$$

$$\langle 110 \rangle_{\gamma} // \langle 111 \rangle_{\alpha}$$

Por outro lado, a ferrita da perlita não apresentaria nenhuma relação de orientação com o grão austenítico, no qual ela está crescendo (γ_2 da fig. 5.3).

A cementita perlítica relacionaria-se cristalograficamente com γ_1 segundo a orientação de Pitsch, com desvios menores que 5° :

$$(100)_c // [\bar{1}\bar{1}1]_{\gamma}$$

$$(010)_c // [110]_{\gamma}$$

$$(001)_c // [\bar{1}12]_{\gamma}$$

Analogamente à ferrita, a cementita perlítica não se relacionaria cristalograficamente com γ_2 (fig. 5.3).

- c) A relação de orientação de Bagaryatski ocorreria entre a ferrita e a cementita da perlita, quando fossem formadas camadas de cementita proeutetóide no contorno de grão austenítico com posterior nucleação das colônias de perlita a partir destas camadas.

Neste caso a ferrita perlítica não apresentaria relação de orientação com γ_1 e γ_2 . Por outro lado a cementita perlítica apresentaria a mesma orientação que a cementita proeutetóide, que gerasse a sua nucleação. As cementitas apresentariam a relação de Pitsch com γ_1 , porém não apresentariam nenhuma relação de orientação com γ_2 .

- d) A nucleação da perlita ocorreria tanto por ramificação como por crescimento lateral, de acordo com as hipóteses previstas por Hillert⁷ e Mehl¹. Porém ainda não haveria uma definição final sobre o mecanismo de crescimento da perlita.
- e) Tanto a ferrita como a cementita de um nódulo de perlita estariam em contato direto com a austenita, na qual esta perlita estaria crescendo, ou seja, não existiria uma faixa de ferrita entre a perlita e a austenita, conforme pensava-se anteriormente.

Posteriormente Honeycombe¹⁴ observou que tanto a ferrita, como a cementita ou a austenita retida poderiam ser substratos para a formação da perlita.

5.2. Crescimento da perlita na liga Fe-C

O crescimento da perlita é um processo controlado pela difusão do carbono entre a austenita e a perlita, sendo assumido pela maioria dos autores que o estudaram, um equilíbrio local entre a austenita e a ferrita e cementita da perlita¹⁵. A diferença em concentração de carbono, que é a força motriz desta reação pode ser extrapolada através do diagrama de fases, pelo método de Hultgren^{16,17} (fig. 5.4).

Brandt¹⁸ foi um dos primeiros a estudar a velocidade de crescimento da perlita, chegando a seguinte equação:

$$V = \alpha f(C) \cdot \frac{D}{S_0} \quad (5.1)$$

onde:

- V = velocidade de avanço da interface perlita/austenita
- D = coeficiente de difusão do carbono na austenita
- S₀ = espaçamento interlamelar da perlita
- α = constante
- f(C) = valor que depende das concentrações de carbono na ferrita, cementita e austenita

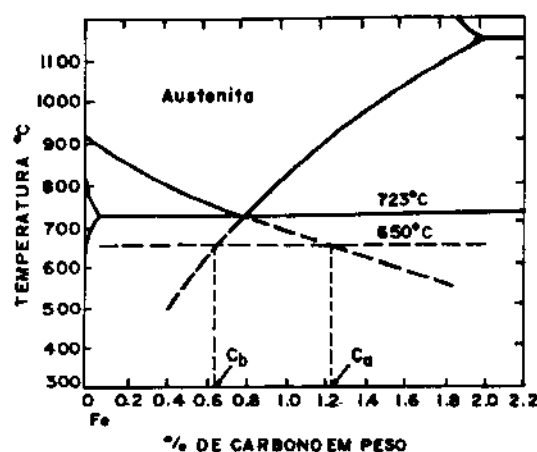


Fig. 5.4 - Extrapolação de Hultgren para o diagrama Fe-C

C_a = composição da austenita que deve estar em equilíbrio com a ferrita a 650°C .

C_b = composição da austenita que deve estar em equilíbrio com a cementita a 650°C .

[ref. 17]

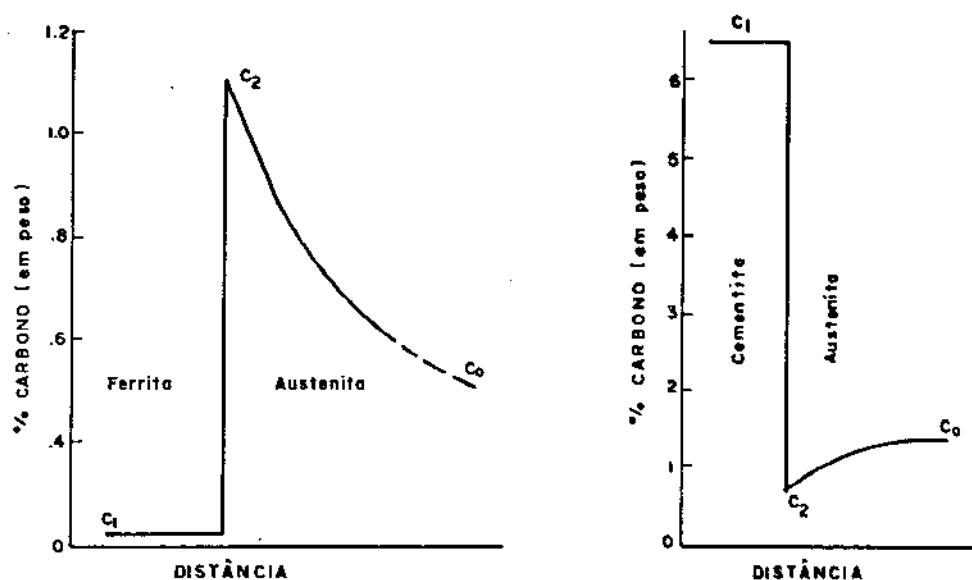


Fig. 5.5 - Modelo de Zener para o perfil da concentração de carbono na ferrita e na cementita, durante o crescimento da perlita.

$$\Delta C = C_2 - C_0 \quad [\text{ref. 19}]$$

Porém a equação de Brandt¹⁸ apresentava taxas de crescimento da perlita menores que as observadas experimentalmente.

Coube então a Zener¹⁹ modificar esta teoria, levando em conta a perda da força motriz de reação devido à criação de interfaces entre as duas fases da perlita. Segundo Zener¹⁹, o crescimento isotérmico da perlita, com equilíbrio local e difusão de carbono pela austenita, seria expresso por (fig. 5.5):

$$v = \frac{(C_2 - C_0)}{(C_2 - C_1)} \cdot \frac{D}{\alpha S_0} \quad (5.2)$$

v = velocidade de avanço da interface perlita/ γ

C_0 = concentração do carbono na austenita, numa região distante da interface γ /perlita

C_2 = concentração do carbono na austenita da interface perlita/ γ

C_1 = concentração do carbono na ferrita ou cementita na interface perlita/ γ

D = coeficiente de difusão química do carbono

α = fator de proporcionalidade

S_0 = espaçamento interlamelar (soma da largura de uma lamela de ferrita e uma de cementita).

Zener¹⁹ também calculou o espaçamento interlamelar encontrando:

$$S_0 = \frac{2 T_E \sigma^{\gamma P}}{\Delta H_V \Delta T} \quad (5.3)$$

onde:

$\sigma^{\gamma P}$ = energia interfacial entre a austenita e a perlita

T_E = temperatura eutetóide

ΔT = super-resfriamento ($T_E - T$), onde T é a temperatura da reação

ΔH_V = variação da entalpia por unidade de volume entre a austenita e a perlita

S_0 = espaçamento interlamelar.

A equação 5.3 deduzida por Zener¹⁹, apresentava valores de S_0 menores que os medidos experimentalmente. Sua teoria sofreu então algumas modificações, as quais foram introduzidas por Hillert²⁰. As principais foram:

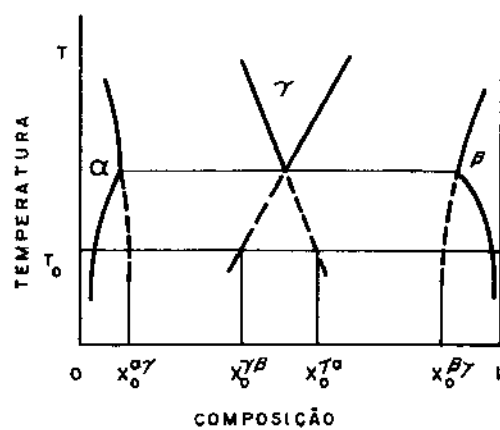
- a) interface suposta plana para austenita/perlita e ferrita/cementita dentro da perlita;
- b) composição da ferrita e cementita supostas constantes durante o crescimento;
- c) o coeficiente de difusão do carbono na austenita suposto constante.

Todas as teorias até agora apresentadas baseavam-se na difusão do carbono pela austenita (difusão por volume). Turnbull²¹ propôs uma teoria para o crescimento dos eutéticos baseado na difusão por interface (difusão superficial). Posteriormente Shapiro²² deu um tratamento mais rigoroso para essa teoria. Supondo equilíbrio local e eutetóide simétrico (fig. 5.6) Shapiro²² chegou à seguinte expressão:

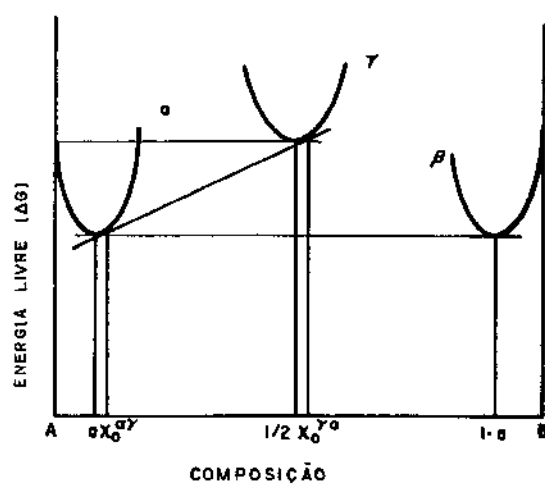
$$v = \frac{24 \ b \ D_B}{S_0^2} \left(\frac{X_0^{Y\alpha} - X_0^{Y\beta}}{\frac{1}{2} - a} \right) \left(\frac{1 + 2\sigma^{\alpha\beta} V}{\Delta F_0 S_0} \right) \quad (5.4)$$

onde:

- v = velocidade de crescimento
- D_B = coeficiente de difusão médio na interface
- b = espessura da interface
- S_0 = espaçamento interlamelar
- $X_0^{Y\alpha}, X_0^{Y\beta}$ = composição da austenita extrapolada a partir do diagrama de fase (ver fig. 5.6)
- a = composição da fase α em equilíbrio
- $\sigma^{\alpha\beta}$ = tensão superficial interlamelar
- V = volume molar
- ΔF_0 = é o total de energia livre disponível para a reação.



(a)



(b)

Fig. 5 .6 - Diagrama de fase (a) e diagrama de energia livre (b) para um eutetóide simétrico.
[ref. 22]

Sundquist²³ também propôs um modelo matemático para prever o crescimento da cementita assumindo difusão de carbono pela interface austenita/perlita e equilíbrio local. A velocidade de crescimento foi determinada igual a:

$$V = K (\Delta T)^3 e^{-Q/RT} \quad (5.5)$$

onde: R = constante universal dos gases

K = constante

$\Delta T = T_E - T$

T = temperatura da reação

T_E = temperatura eutetóide

Q = energia de ativação para difusão do carbono na interface perlita/austenita.

Posteriormente Sundquist²³ modificou sua teoria para levar em conta os elementos de liga. Ele encontrou uma concordância razoável entre os resultados experimentais e os calculados teoricamente para velocidade de crescimento da perlita na liga Fe-C-Mn em função da temperatura. Porém o próprio Sundquist²³ admitiu que a falta de mais dados experimentais dificultava a comprovação de sua teoria.

Em 1970, Bolling²⁵, comparou seus resultados, obtidos experimentalmente, de velocidade de crescimento da perlita versus espaçamento interlamelar, com as curvas teóricas de Zener¹⁹ e as de Turnbull²¹ (fig. 5.7). Observa-se então que fica difícil saber qual é o mecanismo que controla a difusão do carbono: se é o de difusão volumétrica (proposto por Zener¹⁹) ou se é o de difusão por interface (proposto por Turnbull²¹). Deve-se observar que a perlita de Bolling²⁵ foi formada por processo anisotérmico e que as leis de Zener¹⁹ e Turnbull²¹ foram desenvolvidas para processos isotérmicos.

Bolling²⁵ encontrou a seguinte relação entre velocidade de crescimento e o espaçamento interlamelar da perlita:

$$V^{0,41 \pm 0,02} \cdot S_0 = \text{constante} \quad (5.6)$$

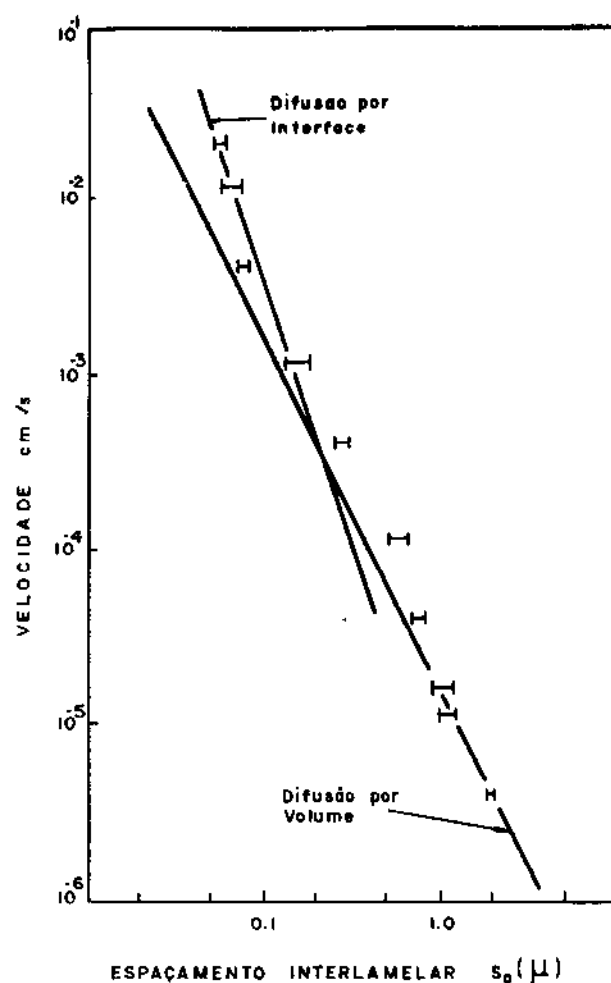


Fig. 5.7 - Variação do espaçamento interlamelar com a velocidade de crescimento da perlita obtido a partir de dados experimentais (—) e das leis teóricas de Zener (difusão volumétrica) e Turnbull (difusão interfacial). [ref. 25]

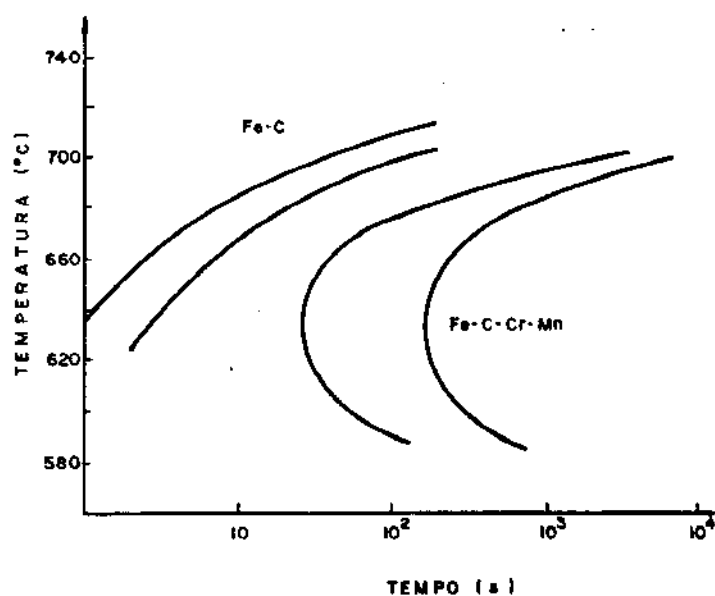


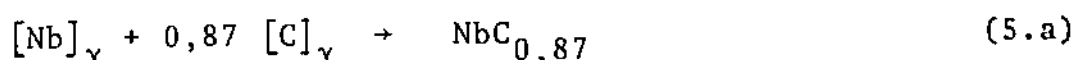
Fig. 5.8 - Efeito de adição conjunta de cromo e manganês na transformação isotérmica de um aço eutetóide. [ref. 29]

Em 1972, Puls e Kirkaldy²⁶, trabalhando com a liga Fe-0,8 C concluíram que para altas temperaturas (600 a 715°C) a formação da perlita era controlada por difusão de carbono na austenita.

Em 1973, Hillert¹⁵ num trabalho de revisão sobre a formação da perlita concluiu que ainda não era possível de se decidir, com os dados experimentais e teóricos disponíveis até aquela data, qual era o mecanismo de difusão do carbono (volumétrico ou interfacial) que comandava a formação da perlita.

5.3. Efeito dos elementos de liga na formação da perlita

A adição de elementos de liga, principalmente os formadores de carbonetos, pode ter um efeito pronunciado na reação perlitica, pois a cementita pode absorver estes elementos ou esta pode ser substituída por outro carboneto¹⁴. No caso do nióbio, como já foi visto no item 2.4.2, não existe a possibilidade de formação de uma cementita substitucional (saindo alguns átomos de ferro e entrando átomos de nióbio). O que ocorre é a formação do NbC_{0,87} no lugar da cementita (Fe₃C). Termodinamicamente isto já foi demonstrado no item 2.4.2 :



$$\Delta G_1 = -32.800 + 15,69T - 4,575 \log_{10} ([\text{C}]^{0,87} \cdot [\text{Nb}]_{\gamma}) \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \quad (5.7)$$

e



$$\Delta G_2 = -7709 + 7,28T + 4,575T \log_{10} [\text{C}]_{\gamma} \quad (5.8)$$

Para um aço com C_γ = 1% e T = 750°C, obter-se-ia:

$\Delta G(\text{NbC}_{0,87}) = -9.738 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$ e $\Delta G(\text{Fe}_3\text{C}) = -257 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$, ou seja a formação do $\text{NbC}_{0,87}$ seria favorecida termodinamicamente.

Além de modificar a estrutura do aço (substituindo a cementita por outros carbonetos) os elementos de liga podem influir na cinética de formação da perlita.

Em 1942, Pellissier²⁷ observou que o manganês e o níquel aumentavam o espaçamento interlamelar da perlita, enquanto que o cobalto o diminuía. Pellissier²⁷ constatou também que o espaçamento interlamelar (S_0) variava linearmente com o recíproco da temperatura, conforme previsto por Zener¹⁹.

Picklesimer²⁸, em 1960, observou que o manganês retardava a formação da perlita, devido a partição do mesmo entre a austenita e a cementita, formando um carboneto do tipo $(\text{Fe,Mn})_3\text{C}$. Posteriormente, em 1979, Al-Salman²⁹ observou que a adição de cromo e manganês retardavam a formação da perlita (fig. 5.8), porém sem provocar grandes variações no espaçamento interlamelar (fig. 5.9). Segundo Al-Salman²⁹ este atraso na formação da perlita seria devido à partição do cromo e do manganês (fig. 5.10) entre a ferrita e a cementita. É interessante observar que a segregação produzida pelo manganês e pelo cromo demorava dias para alcançar o equilíbrio (fig. 5.11), contrariamente ao que acontecia com o silício. Segundo Al-Salman³⁰ a homogeneização do silício, completava-se após 1 minuto de aquecimento em temperaturas de 600 a 730°C (fig. 5.12). Al-Salman³⁰ também observou que o silício causava apenas um ligeiro atraso na reação $\gamma \rightarrow$ perlita. Em seus estudos, Al-Salman²⁹⁻³⁰ não encontrou uma temperatura de transição partição/não partição, ou seja, uma temperatura abaixo da qual a partição deixaria de ocorrer.

Bramfit³¹ estudou o efeito de Mo, Si, Mn, Ni e Co na transformação austenita $\rightarrow$ perlita, durante o resfriamento contínuo. Ele observou que os efeitos desses cinco elementos estavam associados com a sua classificação em estabilizadores da austenita ou ferrita. Os estabilizadores da ferrita (Mo e Si) foram os que mais diminuíram a temperatura de transformação da reação $\gamma \rightarrow$ perlita (fig. 5.13 e 5.14). Em termos de velocidade e tempo crítico (ou seja, para início de formação martensítica) os estabilizadores da ferrita foram os mais eficientes em aumentar a temperabilidade, ou seja, aumentar o tempo crítico (figs. 5.15 e 5.16).

É importante observar esses dois parâmetros do resfriamento contínuo: temperatura de transformação e tempo crítico. Nem

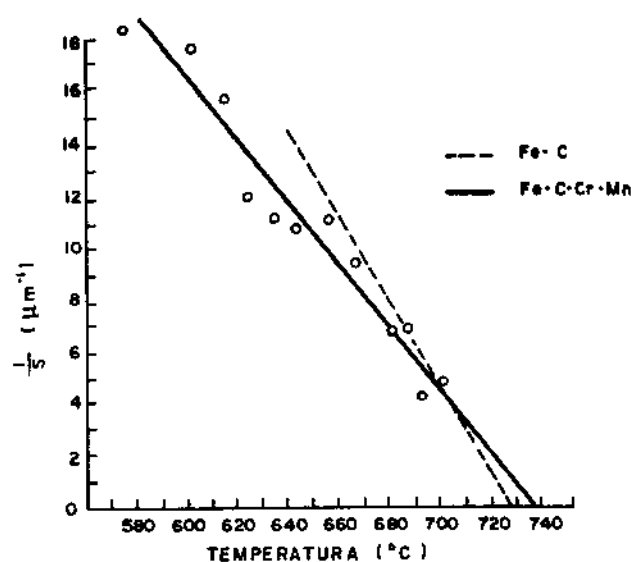


Fig. 5.9 - Variação do recíproco do espaçamento interlamelar com a temperatura de transformação para aços eutetóides. [ref. 29]

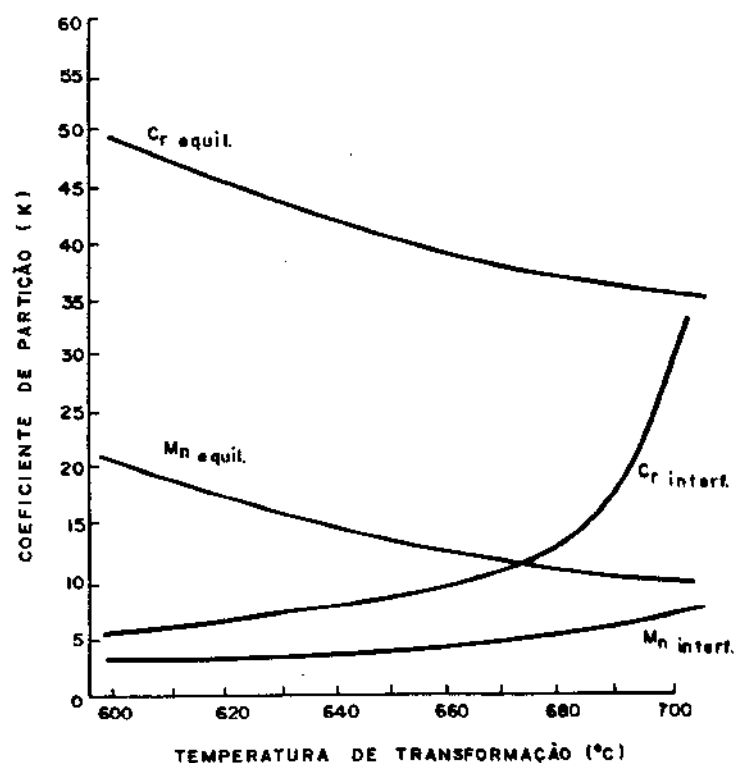


Fig. 5.10 - Variação do coeficiente de partição do cromo e manganês com a temperatura, para aços eutetóides. Equilíbrio na figura, refere-se a análise após 7 semanas de permanência na temperatura indicada. [ref. 29]

$$K = \frac{\text{concentração de X na cementita}}{\text{concentração de X na ferrita}}$$

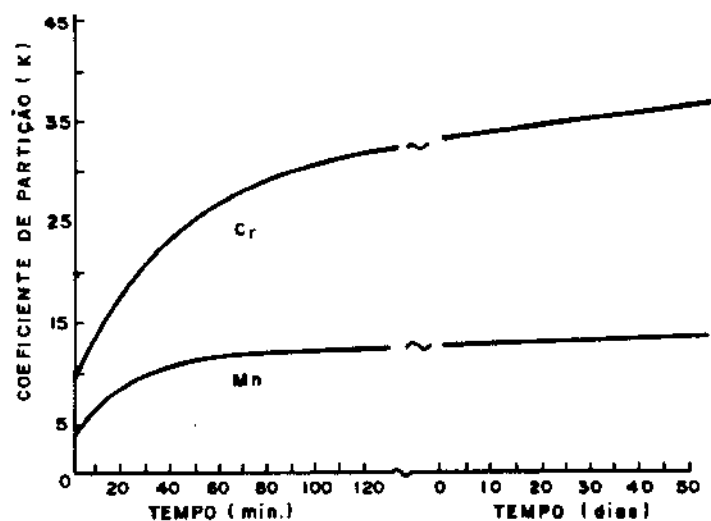


Fig . 5.11 - Homogeneização do cromo e manganês a 650°C , após a partição dos mesmos durante a formação da perlita. [ref. 29]

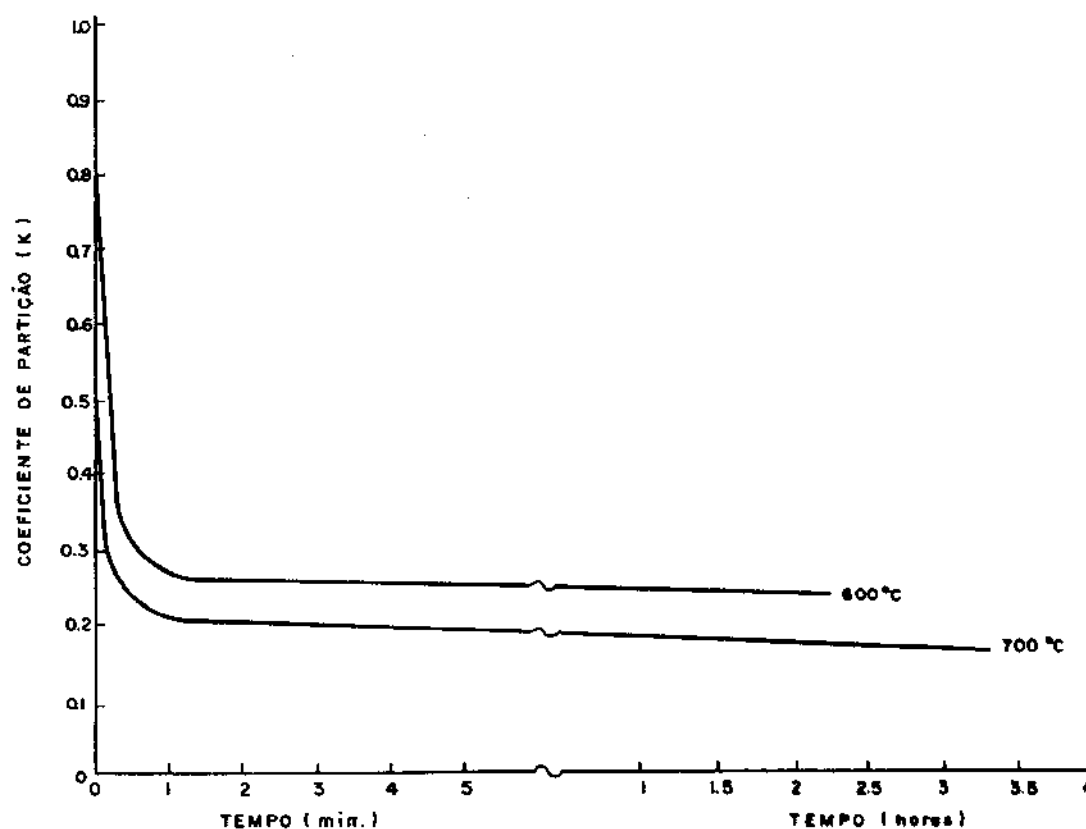


Fig. 5.12 - Homogeneização do silício a 600 e 700°C , após a partição do mesmo durante a formação da perlita. [ref. 30]

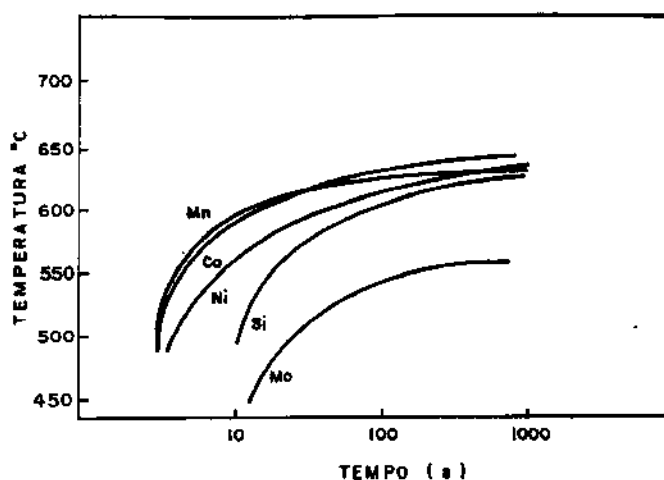


Fig. 5.13 - Diagramas CCT para ligas eutetóides ternárias. Concentração de 0,45% dos elementos de liga, exceto para o silício com 0,3% [ref. 31].

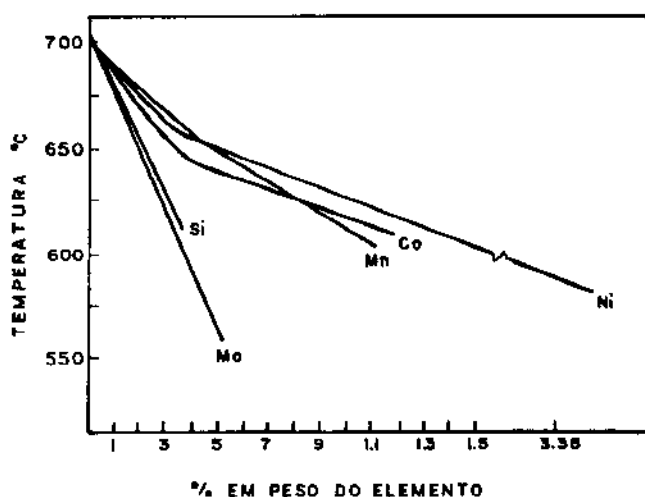


Fig. 5.14 - Efeito da concentração do elemento de liga na temperatura de transformação para taxa de resfriamento contínuo de 10°C/min [ref. 31]

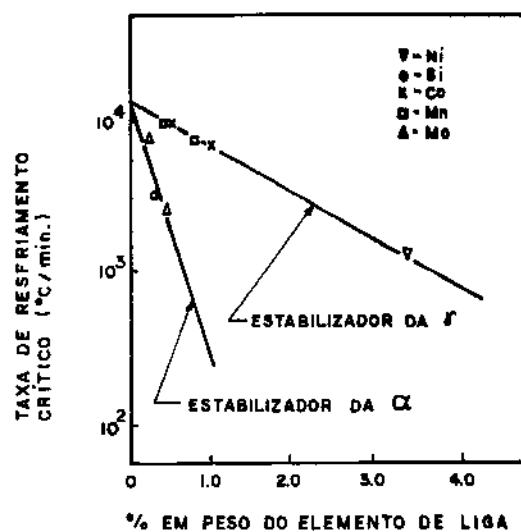


Fig. 5.15 - Efeito da concentração dos elementos de liga na taxa crítica de resfriamento contínuo. Observa-se a diferença do comportamento entre os estabilizadores da ferrita e da austenita [ref. 31].

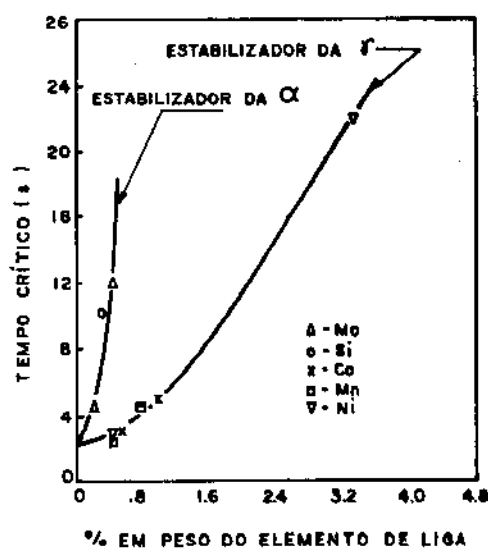


Fig. 5.16 - Efeito da concentração dos elementos de liga no tempo crítico, demonstrando um contraste de comportamento entre os elementos estabilizadores da ferrita e da austenita [ref. 31].

sempre a diminuição da temperatura de transformação acarreta num aumento de temperabilidade, ou seja, num aumento do tempo crítico, como é mostrado esquematicamente na fig. 5.17.

Ridley³² trabalhando com aço eutetóide contendo 1% de manganês ou cromo observou que ambos elementos atrasavam a reação isotérmica $\gamma \rightarrow$ perlita, confirmando os resultados obtidos por outros pesquisadores²⁷⁻³¹. Porém comparando seus resultados experimentais com as leis teóricas de crescimento da perlita propostas por Zener¹⁹, Shapiro²² e Sundquist²³ concluiu que não era possível distinguir se o processo de crescimento era controlado pela difusão volumétrica (pela austenita) ou interfacial (pela interface austenita-perlita). Ridley³² observou também que o recíproco do espaçamento interlamelar ($\frac{1}{S_0}$) variava linearmente com a temperatura, mesmo com a adição dos Mn ou Cr, alterando apenas a inclinação destas curvas. Também Ridley³² não observou uma temperatura de transição partição/não partição para os elementos estudados.

Coates³³, em 1973, sugeriu que o atraso na formação da perlita da liga Fe-C-X (onde X é um elemento substitucional do ferro) poderia ser devido à:

- a) Partição de X, com equilíbrio local na interface γ /perlita
- b) Não partição de X, com equilíbrio local na interface γ /perlita
- c) Difusão conjunta de C e X, com equilíbrio local na interface γ /perlita
- d) Efeito de arrasto de soluto, sem equilíbrio local na interface γ /perlita.

5.4. Resumo

Sabe-se que a perlita nucleia preferencialmente no contorno de grão austenítico, sendo que o substrato pode ser uma partícula de ferrita, cementita ou austenita retida. O crescimento da perlita seria lateral (hipótese de Mehl) ou por ramificação (hipótese de Hillert), porém ainda não se chegou a uma conclusão definitiva sobre seu(s) mecanismo(s) de crescimento.

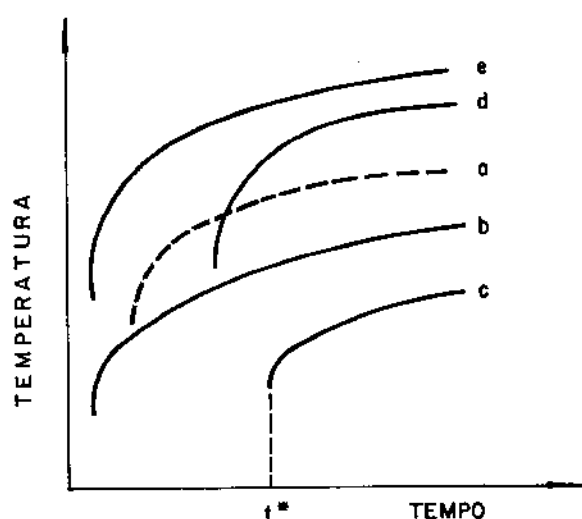


Figura 5.17 - Diagrama esquemático de resfriamento contínuo mostrando os possíveis tipos de efeitos dos elementos de liga na temperatura de início de uma transformação (TIT) da reação $\gamma \rightarrow x$ (onde x = perlita ou ferrita proeutetóide).

a = sem elemento de liga (E.L.)

b = E.L. diminuiu TIT e diminuiu t^*

c = E.L. diminuiu TIT e aumentou t^*

d = E.L. aumentou TIT e aumentou t^*

e = E.L. aumentou TIT e diminuiu t^*

TIT = temperatura de início de transformação

t^* = tempo crítico (para formação de martensita).

A ferrita e a cementita apresentam entre si relação de orientação de Pitsch-Petch ou Bagaryatski. Também relacionam-se cristalograficamente com o grão austenítico adjacente (ou seja, vizinho ao grão austenítico onde está havendo o crescimento da perlita), porém não apresentam relação de orientação com o grão austenítico no qual crescem.

A cinética de crescimento da perlita (velocidade da interface e espaçamento interlamelar) é razoavelmente bem equacionada atualmente, porém ainda não se sabe ao certo qual é o mecanismo de difusão do carbono que rege esta cinética: se é o volumétrico (difusão pela austenita) ou o interfacial (difusão pela interface austenita/perlita).

Quanto aos efeitos dos elementos de liga na formação isotérmica da perlita, sabe-se que o Mn, Cr e Si atrasam esta formação devido sua partição entre a ferrita, a cementita e a austenita. Porém não foi observado uma temperatura de transição partição/não partição para estes elementos. Para o resfriamento contínuo, observou-se que elementos como o Mo, Si, Mn, Ni e Co atrasam a formação da perlita. Notou-se também que os elementos estabilizadores da ferrita (Mo, Si) eram os mais eficientes em diminuir a temperatura de transformação $\gamma \rightarrow$ perlita e em aumentar a temperabilidade (ou seja, aumentar o tempo crítico para formação da martensita).

Quanto ao nióbio, nada se sabe sobre seu efeito na reação $\gamma \rightarrow$ perlita, porém sendo o mesmo um estabilizador da ferrita, é de se esperar que o mesmo retarde esta reação. Entretanto só os resultados experimentais é que confirmarão ou não esta hipótese.

Referências bibliográficas

- 1) MEHL, R.F. - Trans. ASM, vol. 29, Dec. 1941, p. 813.
- 2) AARONSON, H.I. et alii - Diffusional nucleation and growth.
In: Precipitation process in solids. RUSSEL, K.C. & AARONSON, H.I., Eds. TMS - AIME, 1976, p. 31.
- 3) MEHL, R.F. & SMITH, D.W. - Trans. AIME, vol. 116, 1935, p.330.
- 4) SMITH, G.V. & MEHL, R.F. - Trans. AIME, vol. 150, 1942, p.211.
- 5) MEHL, R.F. & HAGEL, W.C. - Prog. in Metal Phys., vol. 6, 1956, p. 74.
- 6) NICHOLSON, M.E. - J. Metals - Trans. AIME, Sep. 1954, p. 1070.
- 7) HILLERT, M. - The formation of pearlite. In: Decomposition of austenite by diffusional processes. ZACKAY, V.F. & AARONSON, H.I., Eds. Interscience Pub., USA, 1962, p. 197.
- 8) DARKEN, L.S. & FISHER, R.M. - Some observations on the growth of pearlite. Idem ref. 7, p. 249.
- 9) DIPPENAAR, R.J. & HONEYCOMBE, R.W.K. - Proc. Royal Soc., London, vol. 333 A, 1973, p. 455.
- 10) PETCH, N.J. - Acta Cryst., vol. 6, 1953, p. 96.
- 11) PITSCH, V.W. - Acta Met., vol. 10, Jan. 1962, p. 79 (errata p. 906).
- 12) PITSCH, V.W. - Arch. Eisenhüttwes, vol. 34, 1963, p. 381.
- 13) BAGARYATSKI, Y.A. - Dokl. Akad. Nauk., S.S.S.R., vol. 73, 1950, p. 1101 - Citado na ref. 9.

- 14) HONEYCOMBE, R.W.K. - Met. Trans., vol. 7 A, Jul. 1976, p. 915.
- 15) HILLERT, M. - Eutectoid transformation of austenite. In: Chemical metallurgy of iron and steel. ISI, London, 1973, p. 241.
- 16) HULTGREN, A. - Trans. ASM, vol. 39, 1947, p. 915.
- 17) REED-HILL, R.E. - Physical metallurgy principles. 2^a Ed., D. Van Nostrand, USA, 1973, p. 672.
- 18) BRANDT, W.H. - J. Appl. Phys., vol. 16, 1945, p. 139.
- 19) ZENER, C. - Trans. Met. Soc. AIME, vol. 167, 1946, p. 150.
- 20) HILLERT, M. - The role of interfaces in phase transformation. In: The mechanisms of phase transformation in crystalline solids, The Institute of Metals, London, 1969, p. 231.
- 21) TURNBULL, D. - Acta Met., vol. 3, Jan. 1955, p. 55.
- 22) SHAPIRO, J.M. & KIRKALDY, J.S. - Acta Met., vol. 16, Apr. 1968, p. 579.
- 23) SUNDQUIST, B.E. - Acta Met., vol. 16, Dec. 1968, p. 1413.
- 24) SUNDQUIST, B.E. - Acta Met., vol. 17, Aug. 1969, p. 967.
- 25) BOLLING, G.F. & RICHMAN, R.H. - Met. Trans., vol. 1, Aug. 1970, p. 2095.
- 26) PULLS, M.P. & KIRKALDY, J.S. - Met. Trans., vol. 3, Nov. 1972, p. 2777.
- 27) PELLISSIER, G.E. et alii - Trans. ASM, Dec. 1942, p. 1049.
- 28) PICKLESIMER, M.L. et alii - Trans. Met. Soc. AIME, vol. 218, Jun. 1960.

- 29) AL-SALMAN, S.A. et alii - Met. Trans., vol. 10A, Nov. 1979, p. 1703.
- 30) AL-SALMAN, S.A. et alii - Acta Met., vol. 72, 1979, p. 1391.
- 31) BRAMFIT, B.L. & MARDER, A.R. - Met. Trans., vol. 4, Oct. 1973, p. 2291.
- 32) RIDLEY, N. et alii - Effect of some alloy additions on the kinetics of pearlite growth. Idem ref. 15, p. 268.
- 33) COATES, D.G. - Met. Trans., vol. 4, Oct. 1973, p. 2313.

CAPÍTULO VI

PRECIPITAÇÃO DO Nb(C,N) NA FERRITA E NA AUSTENITA

A precipitação do Nb(C,N) (família dos carbonetos, nitretos e carbonitretos de nióbio) produz aumentos sensíveis na resistência mecânica dos aços microligados com nióbio através de: atrasos na recuperação e recristalização da austenita, controle do crescimento do grão austenítico e endurecimento da ferrita. O estudo desta precipitação é, portanto, de fundamental importância para se entender alguns dos efeitos produzidos pelo nióbio nas propriedades dos aços.

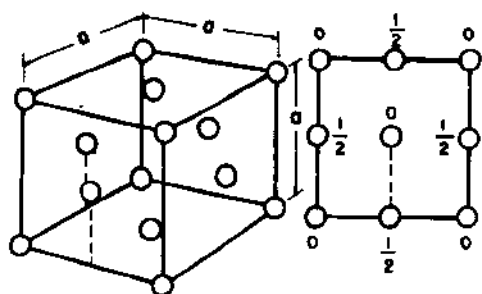
6.1. Composição do Nb(C,N)

6.1.1. Carboneto de nióbio.

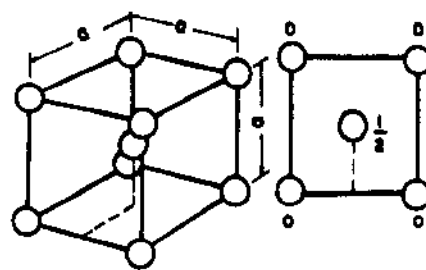
No diagrama C-Nb (capítulo 2 - fig. 2.4) observa-se que o nióbio forma três fases distintas com o carbono:

- α - com estrutura cúbica de corpo centrado (tipo A 2- fig. 6.1)¹ cujo parâmetro de rede varia com o teor de carbono² ($a = 3,294 \text{ \AA}$ para o nióbio puro e $3,297 \text{ \AA}$ para o $\text{NbC}_{0,02}$). Na realidade esta fase é uma solução sólida de carbono dissolvido em nióbio, com o limite de solubilidade do carbono no nióbio ocorrendo para a estrutura $\text{NbC}_{0,02}$.
- $\beta(\text{Nb}_2\text{C})$ - com estrutura hexagonal³ (L'3 - fig. 6.1) e apresentando os parâmetros de rede⁴: $a = 3,12 \text{ \AA}$ e $c = 4,96 \text{ \AA}$.
- $\delta(\text{NbC})$ ou $\gamma(\text{NbC})$ - com estrutura cúbica de corpo centrado^{3,5} (tipo B 1-fig. 6.1) e a de maior interesse, pois é a que normalmente aparece nos aços (embora já tenha sido observada a fase Nb_2C em aços com alta relação Nb/C)⁶.

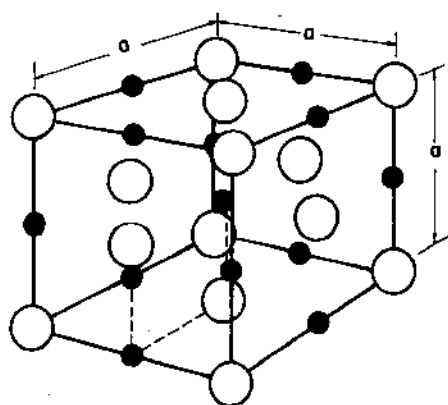
Em virtude do acima exposto, sempre que houver uma referência no texto ao carboneto de nióbio, a mesma subentenderá a



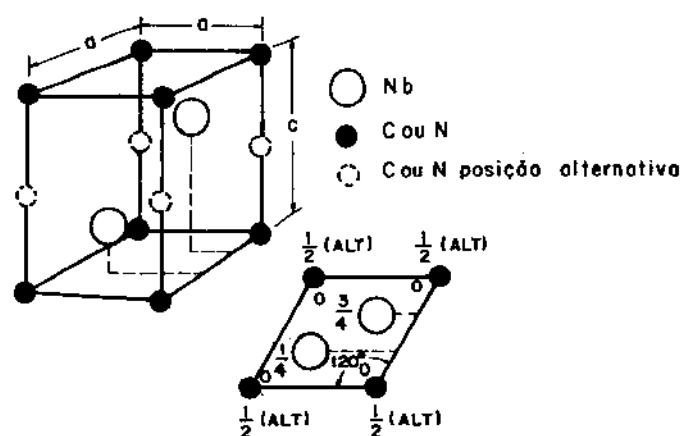
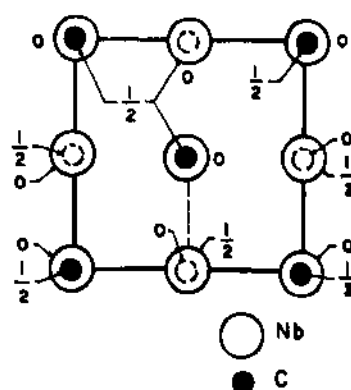
A1 - cúbico de face centrada



A2 - cúbico de corpo centrado



B1 - cúbico de face centrada com intersticiais



L'3 - hexagonal

Fig. 6.1 - Estruturas atômicas dos compostos C-Nb [ref. 1].

fase δ ou γ (NbC). Na realidade, autores diferentes^{3,4} tem dado nomes diferentes (δ ou γ) a esta mesma fase (NbC).

Storms⁸, trabalhando com uma liga C-Nb, observou que carboneto de nióbio apresentava a fórmula NbC_x , sendo que seu parâmetro de rede variava em função de x (fig. 6.2). Posteriormente, Mori⁹, trabalhando com ligas Fe-C-Nb, observou que a composição química da liga e a temperatura de formação do NbC_x influenciavam na composição do carboneto e, conseqüentemente, no seu parâmetro de rede (fig. 6.3). Estas variações seriam produzidas pela presença de uma pequena porcentagem de nitrogênio (0,001 a 0,002% em peso) nas ligas. Para o carboneto de nióbio puro, Mori⁹ calculou que sua fórmula seria $\text{NbC}_{0,87}$, com parâmetro de rede de 4,46 Å.

6.1.2. Nitreto de nióbio.

Segundo Mori¹⁰, o nitreto de nióbio apresentaria uma estrutura hexagonal (fases ϵ e δ' - fig. 6.4), cujos parâmetros de rede seriam uma função da relação molar N/Nb da liga e da temperatura de sua formação. Observa-se na figura 6.4 que o aparecimento da fase ϵ -NbN é favorecido pelo aumento da relação N/Nb da liga e pelo aumento da temperatura. Outras referências na literatura indicam ainda fases tetragonal e cúbica de corpo centrado para o NbN_x (tab. VI.1).

Fórmula	Estrutura	Tipo	Parâmetro de rede Å	Simbologia de Mori ¹⁰
NbN	c.f.c	B1	4,38	δ
NbN	hexagonal	-	2,93/5,45	δ'
NbN	hexagonal	Bi	2,95/11,25	ϵ
$\text{NbN}_{0,75}$	tetragonal	-	4,38/4,31	-
Nb_2N	hexagonal	L'3	3,05/4,96	-

Tabela VI.1 - Estruturas observadas para o composto NbN_x [ref. 11].

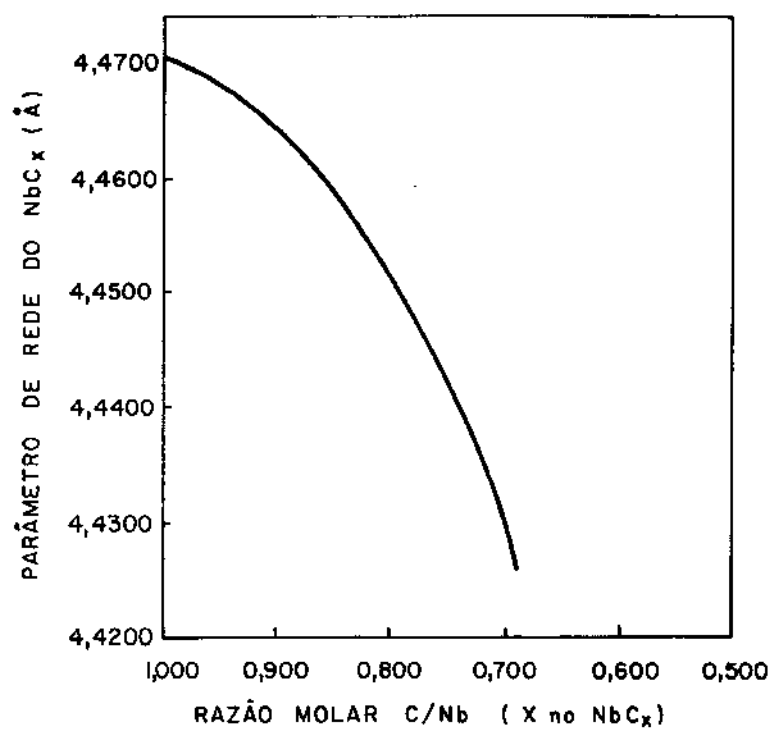
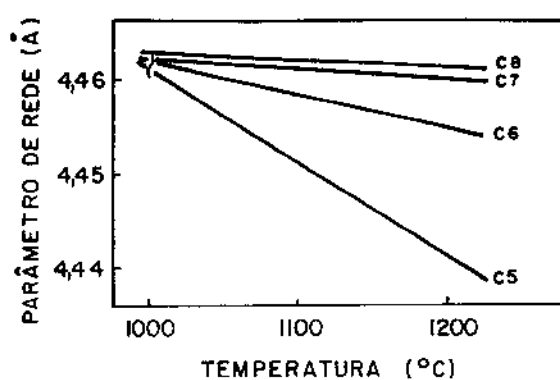


Fig. 6.2 - Variação do parâmetro de rede do carboneto de niôbio com sua composição. Dados obtidos com a liga Nb-C por Storms [ref. 5].

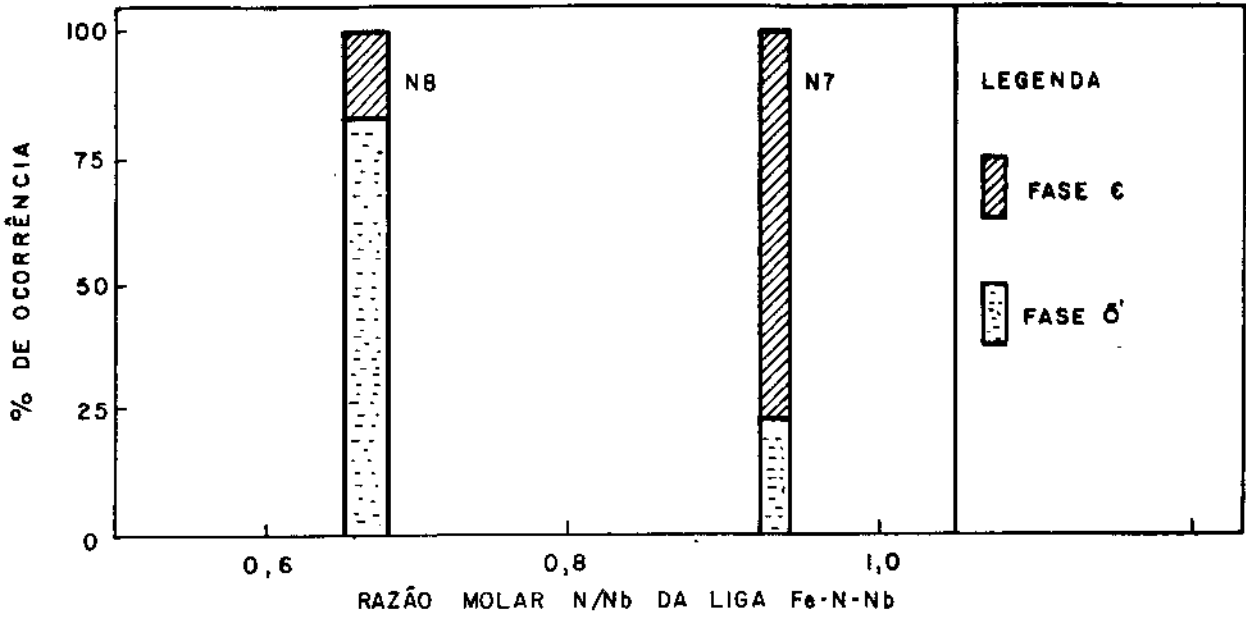


Liga	Composição* % em peso			Região molar C/Nb
	Nb	C	Fe	
C5	0,178	0,071	balanço	3,1
C6	0,204	0,074	"	2,8
C7	0,531	0,081	"	1,2
C8	0,817	0,090	"	0,9

*Com nitrogênio residual = 0,002%

Liga	Temperatura (°C)	x no NbC _x
C8	1000	0,71
	1100	0,72
	1200	0,75
	1300	0,91

Fig. 6.3 - Influência da temperatura de formação e da composição da liga no parâmetro de rede e na composição do carbeto de nióbio (δNbC_x) [ref. 9].



Liga	Composição* % em peso		
	Nb	N	Fe
N7	0,159	0,022	balanço
N8	0,202	0,020	balanço

*com carbono residual = 0,008%

Liga	Temp. (°C)	Fase	Parâmetro de rede (Å)		
			a	c	c/a
N7	1000	ϵ	2,96	11,30	3,83
		δ'	2,96	5,61	1,90
	1250	ϵ	2,99	11,25	3,76
		δ'	-	-	-
N8	1000	ϵ	2,95	11,50	3,90
		δ'	2,97	5,53	1,86
	1250	ϵ	2,78	11,28	4,05
		δ'	2,96	5,58	1,88

Fig. 6.4 - Ocorrência e parâmetro de rede das fases de nitreto de nióbio [ref. 10].

6.1.3. Carbonitreto de nióbio.

Como os aços apresentam sempre carbono e nitrogênio o composto formado é o carbonitreto de nióbio⁹. Mori⁹, trabalhando com ligas Fe-C-N-Nb observou que, em geral, os carbonitretos de nióbio apresentavam uma estrutura cúbica (tipo B1 - fig. 6.1), cujo parâmetro de rede decrescia com o aumento da relação molar N/C da liga, ou com o aumento da temperatura (fig. 6.5). Esta variação do parâmetro de rede do carbonitreto estava associada a diferentes composições do NbC_xN_y . Pela tabela VI.2 observa-se que para uma mesma temperatura, aumentando-se a relação N/C da liga, aumenta-se a relação N/C do precipitado, o que ocasiona uma diminuição do parâmetro de rede do mesmo. Nesta mesma tabela observa-se que aumentando-se a temperatura, para uma mesma liga, o precipitado é enriquecido com nitrogênio (a relação N/C do mesmo é aumentada) causando uma diminuição do parâmetro de rede. Estes resultados explicam a diminuição do parâmetro de rede do carboneto de nióbio com aumento da temperatura, conforme apresentado anteriormente (liga C5 da fig. 6.3). Ocorre que aquela liga era na realidade, uma liga Fe-C-Nb-N, com pequeno teor de nitrogênio, e não uma liga Fe-C-Nb pura.

Mori¹⁰ também observou que nas ligas Fe-C-N-Nb ocorria o aparecimento de carbonitretos com estrutura hexagonal, o que era favorecido pela elevação de temperatura ou da taxa N/C da liga (tab. VI.3). Isto é coerente pois aumentando-se a relação N/C da liga ou sua temperatura, o carbonitreto vai enriquecendo-se de nitrogênio (tab. VI.2) e sua estrutura tende para a estrutura do nitreto de nióbio, que é hexagonal (fig. 6.4).

6.2. Cristalografia da precipitação

Morrison¹², em 1963, observou a precipitação do Nb(C,N) em aço 0,02%C, e sugeriu que a mesma teria ocorrido na ferrita. Gray¹³, em 1965, observou que o Nb(C,N) precipitava na ferrita e na austenita. Finalmente, em 1968, Davenport e Honeycombe¹⁴ sugeriram um terceiro local de precipitação do Nb(C,N): na interfase α/γ durante a transformação $\gamma \rightarrow \alpha$ (interphase precipitation).

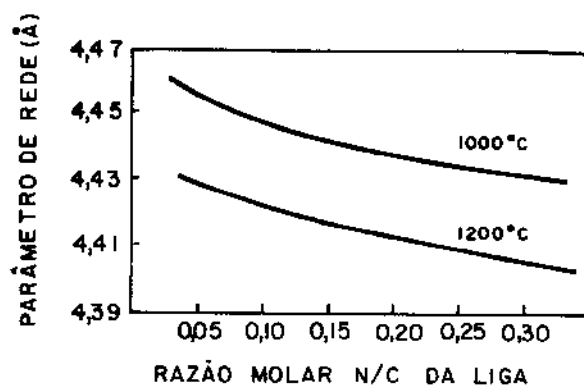


Fig. 6.5 - Variação do parâmetro de rede do NbC_xN_y de estrutura cúbica (B1), em função da razão molar N/C da liga Fe-C-N-Nb, com 0,2% em peso de nióbio [ref. 9].

Composição da liga Fe-C-N-Nb				Temp. °C	Composição do carboni- treto				Parâmetro de rede	Composição do NbC _x N _y		
% em peso			N/C		% em peso			N/C		Å	x	y
Nb	C	N			Nb	C	N					
0,197	0,029	0,012	0,41	1000	77,3	4,93	3,98	0,81	4,430	0,49	0,34	
				1100	71,0	3,69	3,67	0,99	4,418	0,42	0,36	
				1200	57,8	2,21	2,57	1,16	4,402	0,36	0,36	
0,207	0,101	0,016	0,16	1000	76,7	5,52	3,07	0,56	4,441	0,57	0,28	
				1100	75,4	4,85	3,53	0,73	4,433	0,51	0,32	
				1200	70,8	3,91	3,50	0,89	4,420	0,45	0,34	

Tab. VI.2 - Efeito da composição da liga Fe-C-N-Nb e da temperatura no parâmetro de rede e na composição do carbonitreto de nióbio [ref. 9].

Composição da liga				Temp. °C	Fase	Parâmetro de rede Å	
% em peso			C/N			a	c
Nb	C	N					
0,329	0,074	0,036	0,49	Fundido*	δ	4,420	-
				800	δ	4,415	-
				1200	δ	4,428	-
0,262	0,010	0,027	2,70	Fundido	δ	4,390	-
				Fundido	δ'	2,98	5,53
				800	δ'	2,98	5,58
				1200	δ'	2,97	5,57

Tabela VI.3 - Influência da temperatura e da composição da liga Fe-C-N-Nb na estrutura dos carbonitretos de nióbio. (fase δ =cfc e fase δ' = hexagonal) [ref. 10].

* Liga após fundição e solidificação, sem nenhum tratamento térmico adicional.

6.2.1. Precipitação na austenita.

Haddrill¹⁵, trabalhando com aço inoxidável austenítico (18%Cr/12%Ni/1%Nb) observou que o carboneto de nióbio apresentava a estrutura cúbica de face centrada, com as seguintes relações de orientação com a austenita:

$$\begin{aligned} (001)_{\text{NbC}} // (001)_{\gamma} \\ [100]_{\text{NbC}} // [100]_{\gamma} \end{aligned} \quad (6.1)$$

Silcock⁵⁰ trabalhando com o aço semelhante observou que a célula unitária do NbC era 20% maior que célula unitária da austenita e que partículas de NbC com 20 a 50 Å de diâmetro provocavam uma região de deformação elástica na matriz com diâmetro variável entre 300 e 500 Å.

Posteriormente, Aswegen¹⁶ e Froes¹⁷, também trabalhando com aço inoxidável austenítico, encontraram as seguintes relações de orientação entre o NbC e a austenita:

$$\begin{aligned} \{111\}_{\text{NbC}} // \{111\}_{\gamma} \\ \langle 110 \rangle_{\text{NbC}} // \langle 110 \rangle_{\gamma} \end{aligned} \quad (6.2)$$

Em trabalho recente de revisão sobre a precipitação do Nb(C,N) em aços microligados, Davenport¹⁸ destacou as seguintes relações de orientação entre o Nb(C,N) e a austenita:

$$\begin{aligned} (100)_{\text{Nb(C,N)}} // (100)_{\gamma} \\ [010]_{\text{Nb(C,N)}} // [010]_{\gamma} \end{aligned} \quad (6.3)$$

*) Às vezes, por simplificação, empregam-se as fórmulas NbC, NbN e NbCN para designar o carboneto, nitreto e carbonitreto de nióbio, embora se saiba que as fórmulas exatas seriam NbC_x , NbN_y e NbC_zN_w , com valores de x,y,z e w variando de acordo com a composição do precipitado.

Pelas relações de orientação propostas por Davenport¹⁸, observa-se que as mesmas admitem uma estrutura c.f.c para o Nb(C,N). Na realidade as relações obtidas por Haddrill¹⁵, Silcock⁵⁰, Aswegen¹⁶, Froes¹⁷ e Davenport¹⁸ são equivalentes, e essa equivalência pode ser melhor entendida observando-se o modelo de Jack (fig. 6.6).

6.2.2. Precipitação na ferrita supersaturada.

Como a solubilidade do nióbio na austenita é muito maior que na ferrita (ver cap. 2, item 2.4.3) quando a ferrita é formada a mesma está "supersaturada" de nióbio. Devido a isso, diz-se que a precipitação ocorreu na ferrita "supersaturada".

Tanino²⁰ observou as seguintes relações de orientação entre o NbC e a ferrita:

$$\begin{aligned} \{100\}_{\text{NbC}} // \{100\}_{\alpha} \\ \langle 010 \rangle_{\text{NbC}} // \langle 011 \rangle_{\alpha} \end{aligned} \quad (6.4)$$

que são similares as encontradas por Baker e Nutting²¹ para V_4C_3 :

$$\begin{aligned} (100)_{\text{V}_4\text{C}_3} // (100)_{\alpha} \\ [100]_{\text{V}_4\text{C}_3} // [110]_{\alpha} \end{aligned} \quad (6.5)$$

e, posteriormente, por Raynor²², para o mesmo composto:

$$\begin{aligned} (100)_{\text{V}_4\text{C}_3} // (100)_{\alpha} \\ [001]_{\text{V}_4\text{C}_3} // [011]_{\alpha} \end{aligned} \quad (6.6)$$

Segundo Brito²³ as relações de orientação entre o NbC e a ferrita obedeceriam as relações de Baker e Nutting²¹, com três variantes particulares:

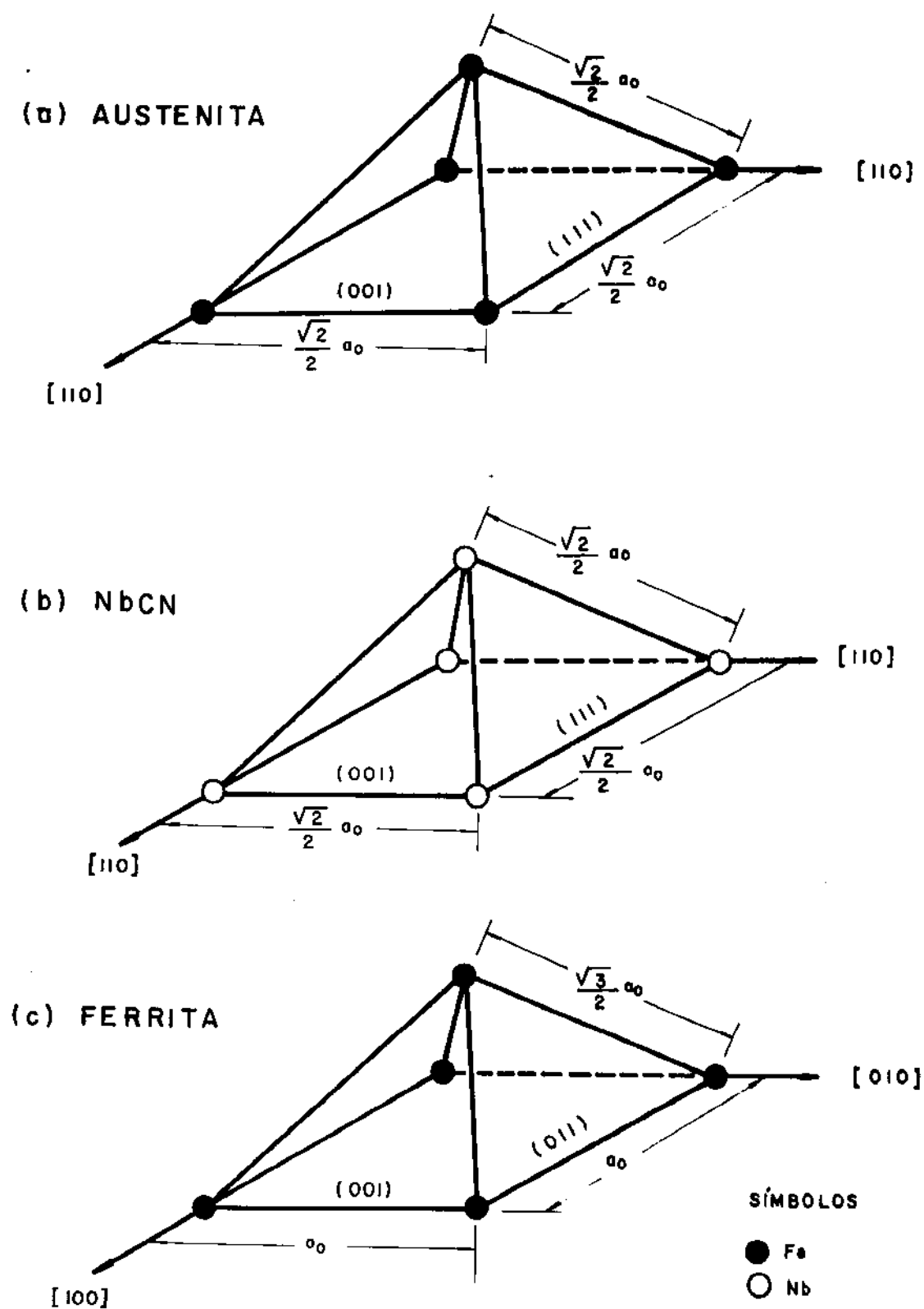


Fig. 6.6 - Modelo atômico de Jack¹⁹ para o Nb(C,N), a austenita e a ferrita.

$$1) \quad (100)_{\text{NbC}} // (100)_{\alpha} \quad (6.7)$$

$$[011]_{\text{NbC}} // [010]_{\alpha}$$

$$2) \quad (100)_{\text{NbC}} // (010)_{\alpha} \quad (6.8)$$

$$[011]_{\text{NbC}} // [\bar{1}00]_{\alpha}$$

$$3) \quad (100)_{\text{NbC}} // (001)_{\alpha} \quad (6.9)$$

$$[011]_{\text{NbC}} // [010]_{\alpha}$$

Devido à natureza trivariante da precipitação na ferrita supersaturada, apenas 1/3 do número total de precipitados de uma determinada região poderia ser iluminado pelo mesmo feixe eletrônico na imagem de campo-escuro centrado (centered dark field) na microscopia eletrônica de transmissão¹⁸.

6.2.3. Precipitação na interfase γ/α (interphase precipitation).

Esta denominação refere-se à partículas precipitadas durante a transformação austenita $\rightarrow$ ferrita, ocorrendo na interfase α/γ . Neste tipo de precipitação as partículas podem apresentar-se em fileiras (rows) ou acaso, dependendo da inclinação da amostra (fig. 6.7)²⁴.

Embora o termo "precipitação na interfase" (interphase precipitation) tenha sido introduzido em 1968, por Davenport e Honeycombe¹⁴, a precipitação do Nb(C,N) em fileiras já tenha sido observada anteriormente por Morrison¹² em 1963, Gray¹³ em 1965 e Irvine²⁵ em 1967. Posteriormente, em 1974, Mascanzoni²⁶ observou a precipitação na interfase α/γ para o δ - NbN.

Recentemente, Howell²⁷ observou que a precipitação na interfase γ/α do Cr_{23}C_6 em aço inoxidável estava relacionada cristalograficamente com a ferrita e a austenita:

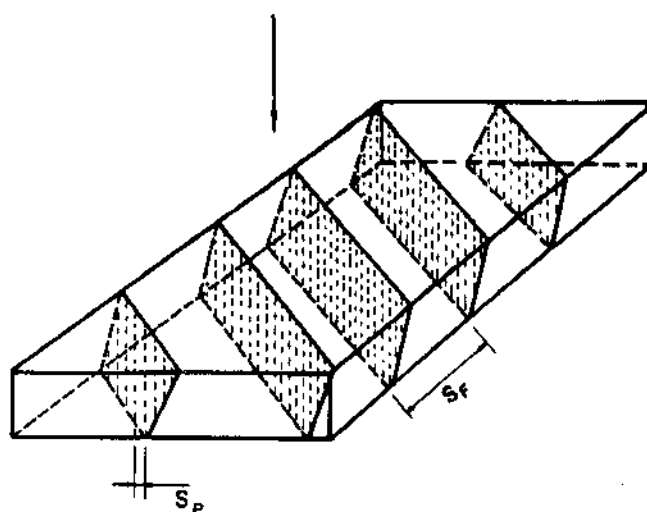


Fig. 6.7 - Diagrama esquemático da precipitação na interfase (interphase precipitation)

S_P = espaçamento entre partículas

S_F = espaçamento entre as fileiras de precipitados

[ref. 24].

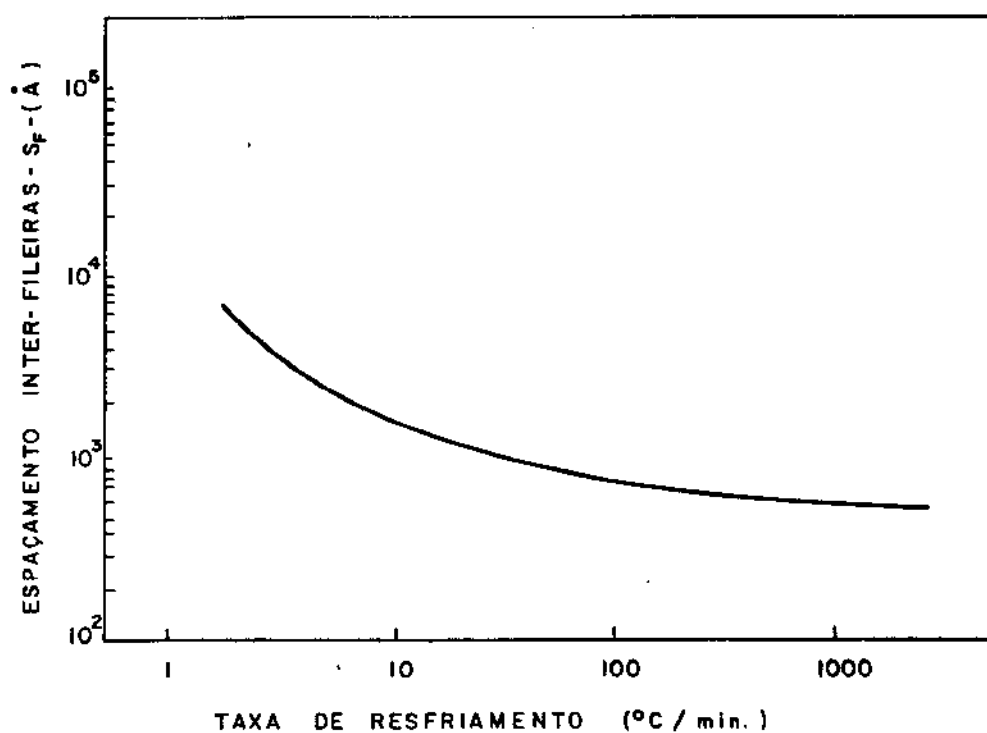


Fig. 6.8 - Variação do espaçamento inter-fileiras da precipitação na interfase em função da taxa de resfriamento do aço [ref. 24].

$$\begin{aligned}
 & (111)_{\gamma} // (011)_{\alpha} // (111)_{\text{Cr}_{23}\text{C}_6} \\
 & [10\bar{1}]_{\gamma} // [111]_{\alpha} // [10\bar{1}]_{\text{Cr}_{23}\text{C}_6}
 \end{aligned}
 \tag{6.10}$$

Estas observações levaram Howell²⁷ a concluir que a precipitação na interfase estaria associada ao crescimento coerente da ferrita, a qual relacionaria-se com a austenita pelas relações de Kurdjunov-Sachs²⁸;

$$\begin{aligned}
 & (111)_{\gamma} // (110)_{\alpha} \\
 & [110]_{\gamma} // [111]_{\alpha}
 \end{aligned}
 \tag{6.11}$$

e que o carboneto seria nucleado realmente na interfase α/γ e não dentro de uma das fases.

6.2.4. Identificação do local de precipitação.

Ao se constatar partículas de Nb(C,N) na ferrita de um aço, como saber se elas precipitaram na ferrita supersaturada, na austenita ou na interfase γ/α ?

A precipitação na interfase é caracterizada pelo fato de que as partículas de Nb(C,N) apresentam somente uma das variantes da relação original de Baker e Nutting²¹. Obviamente se as partículas de Nb(C,N) apresentarem mais de uma variante é porque a precipitação ocorreu na ferrita supersaturada²³. Ainda, se os precipitados apresentarem-se enfileirados é porque houve precipitação na interfase. Se por outro lado, os precipitados apresentarem-se distribuídos ao acaso, pode ter ocorrido qualquer um dos três tipos de precipitação (na austenita, na ferrita, ou na interfase γ/α).

Se não houver nenhuma das variantes da relação de Baker e Nutting²¹ é porque a precipitação ocorreu na austenita.

6.3. Morfologia e distribuição dos precipitados de Nb(C,N)

A precipitação do Nb(C,N) na austenita ou na ferrita é heterogênea, ocorrendo associada a defeitos cristalinos como contornos de grão e sub-grão, maclas e falhas de empilhamento⁷. Assim as discordâncias associados a estes defeitos cristalinos, poderiam agir no sentido de cancelar parcialmente a deformação elástica produzida na matriz α ou γ durante a formação do Nb(C,N). Segundo DeArdo⁷, para acomodar um precipitado de NbC com $a_0 = 100 \text{ \AA}$, na austenita, seriam necessárias 7 discordâncias. Deve-se observar que, na realidade, existe sempre uma interferência (mismatch) razoável entre os precipitados de Nb(C,N) e os reticulados da austenita ou da ferrita (tab. VI.4).

A precipitação do Nb(C,N) tanto ocorre na austenita deformada (precipitação induzida por deformação) como após a recristalização final da austenita, ou seja, na austenita não deformada. Lebon²⁹ observou que os precipitados de Nb(C,N) formados na austenita deformada eram muito menores que os formados na austenita não deformada (30 a 50 $\text{\AA}$ e 1000 a 3000 $\text{\AA}$, respectivamente). Segundo Hansen³⁰ e Irvine³¹ a precipitação induzida por deformação ocorreria preferencialmente nos contornos de grão e sub-grão austenítico.

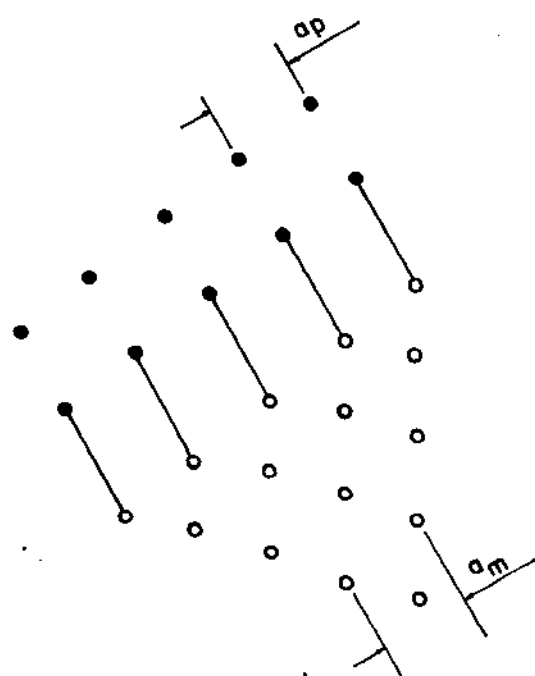
Gray²⁴ observou que na precipitação em interfase α/γ o espaçamento entre as fileiras de precipitados diminuía com o aumento da taxa de resfriamento do aço, durante o resfriamento contínuo (fig. 6.8). No tratamento isotérmico, Brito e Kestenbach³² observaram que o espaçamento entre as fileiras do Nb(C,N) diminuía com a diminuição da temperatura de transformação (tab. VI.5).

Segundo Honeycombe³³⁻³⁴ a precipitação na interfase teria as seguintes características:

- as fileiras de precipitados seriam paralelas à interfase α/γ .
- as interfases avançariam por movimentos laterais dos degraus (fig. 6.9).
- os precipitados nucleariam em interfases planares estáticas, e não nos degraus em movimento.
- haveria apenas uma variante da relação de orientação entre o precipitado e a matriz, numa região particular da interfase.
- os carbonetos nucleariam exatamente na interfase, e não dentro de uma das fases.

Matriz	Relações de Orientação	Interferência* (mismatch) δ . (%)		
		NbC	NbC _{0,8}	NbN _{0,8}
γ	$[100]_{\text{ppt}} // [100]_{\gamma}$	25,5	26,6	23,0
	$[010]_{\text{ppt}} // [101]_{\gamma}$	25,5	26,6	23,0
	$[001]_{\text{ppt}} // [001]_{\gamma}$	25,5	26,6	23,0
α	$[100]_{\text{ppt}} // [100]_{\alpha}$	56,3	57,7	55,1
	$[011]_{\text{ppt}} // [010]_{\alpha}$	10,5	11,5	8,4
	$[0\bar{1}1]_{\text{ppt}} // [001]_{\alpha}$	10,5	11,5	8,4

* Todos os valores são positivos, indicando que sempre o Nb(C,N) é "maior" que a matriz α ou γ .



● PRECIPITADO

○ MATRIZ

$$\delta(\%) = \left(\frac{a_p - a_m}{a_m} \right) \cdot 100$$

Tab. VI.4 - Deformações na austenita e na ferrita produzidas pela precipitação do Nb(C,N) [ref. 7].

Temp. (°C)	Diâmetro médio dos precipitados (Å)	Distância média entre fileiras (Å)	Distância média en tre os precip. na mesma fileira (Å)
700	60	335	254
675	58	268	226
650	46	220	213

Tabela VI.5 - Morfologia e distribuição do carbonitreto de nióbio, precipitado na interfase γ/α , de um aço 0,15%C - 1,30%Mn - 0,5%Cr - 0,13%Nb. O tempo de manutenção na temperatura indicada foi sempre de 1 hora.
[ref. 32]

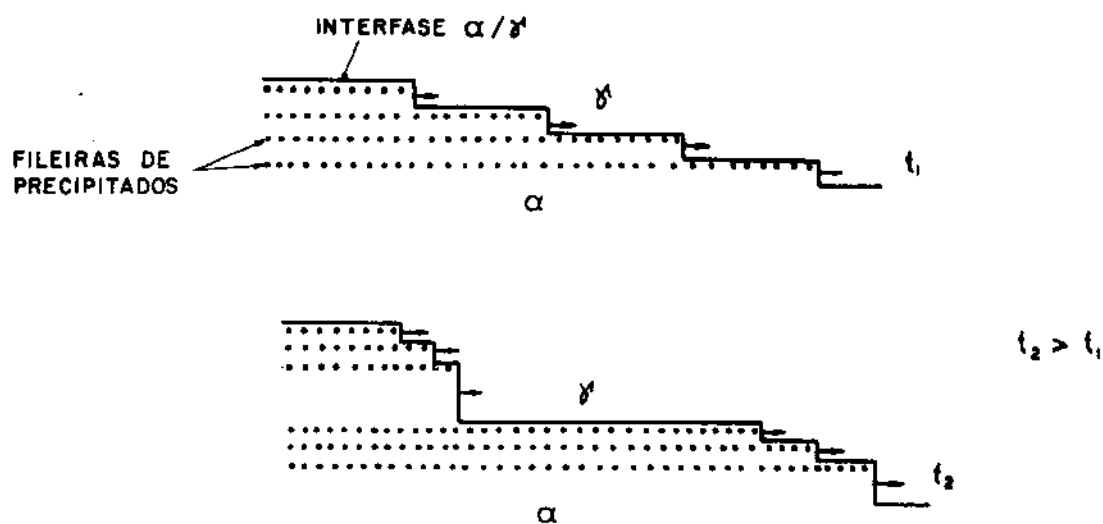


Fig. 6.9 - Mecanismo de nucleação e crescimento do Nb(C,N) na interfase γ/α , segundo Honeycombe [ref. 33].

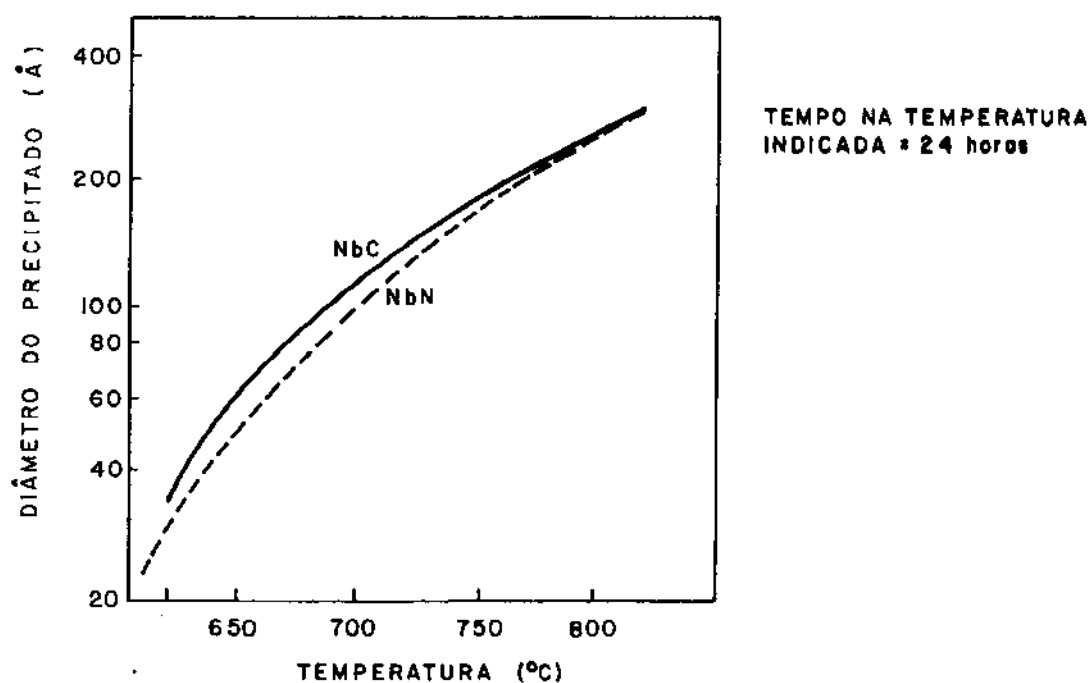


Fig. 6.10 - Tamanho médio do precipitado de Nb(C,N) na ferrita em função da temperatura de formação. Aços previamente solubilizados a 1230°C, por 30 minutos. [ref. 35]

De acordo com observações de Honeycombe³⁴, a precipitação na ferrita supersaturada ocorreria predominantemente nas discordâncias da mesma e as partículas seriam distribuídas ao acaso. Sabendo-se apenas tamanho das partículas de Nb(C,N) não é possível determinar aonde as mesmas precipitaram. Pela tabela VI.6, observa-se que uma partícula com 50 Å poderia ter precipitado na austenita, na ferrita ou na interfase γ/α , de acordo com os dados obtidos na literatura. As variações de tamanho observadas nesta tabela devem-se principalmente aos diferentes tratamentos térmicos empregados pelos diversos pesquisadores. Deve-se ainda notar que esta tabela refere-se a precipitação não induzida por deformação. No caso da precipitação induzida por deformação, o tamanho das partículas de Nb(C,N) seria bem menor, conforme o observado por Lebon²⁹.

Gray³⁵ observou o efeito da temperatura no crescimento isotérmico de partículas de NbN e NbC na ferrita (fig. 6.10). Verifica-se nesta figura que os precipitados de NbC e NbN possuem praticamente o mesmo diâmetro médio para as diversas temperaturas de formação.

6.4. Cinética de precipitação do Nb(C,N)

A resposta de um aço microligado com nióbio a um determinado tratamento térmico ou termomecânico está intimamente ligada à cinética de dissolução e reprecipitação do Nb(C,N).

A cinética de precipitação do Nb(C,N) na austenita durante a laminação dos aços microligados foi bastante estudada na última década. Esta cinética é fortemente dependente da composição do aço, intensidade e taxa de deformação, temperatura e sequência do tratamento térmico⁷.

Simoneau³⁶ observou que a precipitação do Nb(C,N) na austenita não deformada durante o tratamento isotérmico era extremamente lenta: demorava mais de 1 dia para ser completada em um aço C=0,2% e Nb=0,06% a 900°C (fig. 6.11). No resfriamento contínuo, Simoneau³⁶ observou que a precipitação do Nb(C,N) só era significativa em amostras resfriadas no forno (fig. 6.12). Para amostras resfriadas em óleo a precipitação do Nb(C,N) era desprezível.

Composição do aço (% em peso)	Diâmetro do precipitado (Å)				
	Não solub.	γ	α	α/γ	Ref.
C=0,1/Mn 1,3/Nb = 0,1	200 - 500	50 - 150	20 - 50	-	Davenport ¹⁸
C=0,2/Nb=0,4	2.000	-	<50	50 - 100	Tanino ²⁰
C=0,1/Cr=17/Ni=12/Nb=1,0	-	50 - 100	-	-	Silcock ⁵⁰
C=0,15/Mn=1,3/Cr=0,5/Nb=0,13	1.800	-	20 - 80	40 - 80	Brito ³²
C=0,22/Mn=0,5/Nb=0,10	-	-	-	50 - 500	Gray ²⁴

Tabela VI.6 - Tamanho das partículas de Nb(C,N) proveniente de diferentes locais de precipitação. Partículas formadas a partir de aços não deformados.

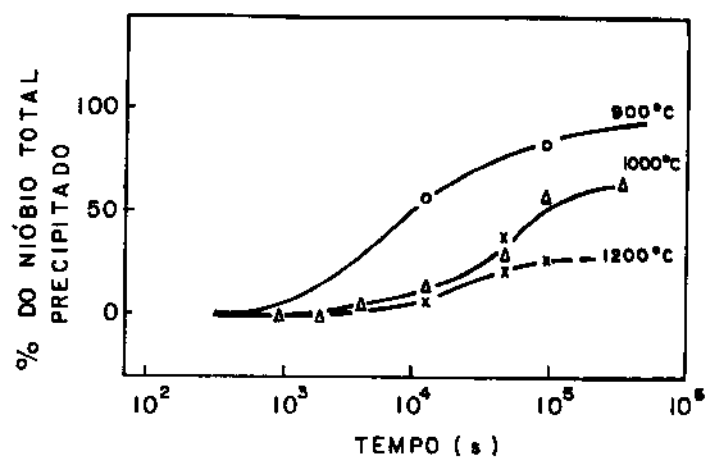


Fig. 6.11 - Cinética de precipitação do Nb(C,N) na austenita durante o tratamento isotérmico do aço:

C = 0,20/Mn = 0,65/Cu = 0,27/Nb = 0,06

[ref. 36].

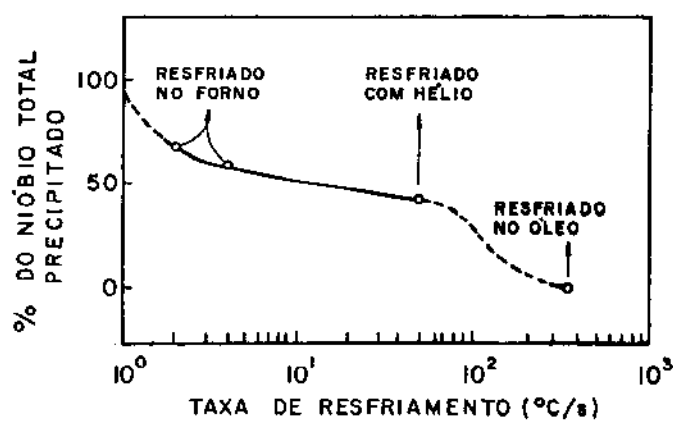


Fig. 6.12 - Cinética de precipitação do Nb(C,N) na austenita durante o resfriamento contínuo do aço:

C = 0,20/Mn = 0,65/Cu = 0,27/Nb = 0,06

[ref. 36].

Lebon²⁹ verificou que a precipitação do Nb(C,N) na austenita era bastante acelerada quando a mesma era submetida à deformação (precipitação induzida por deformação) (fig. 6.13). Lebon²⁹ observou que a precipitação do Nb(C,N) na austenita deformada ocorria mais rapidamente devido à sua maior densidade de defeitos cristalinos, que facilitavam a nucleação dos precipitados. Também o tamanho das partículas de Nb(C,N) era influenciado pela taxa de deformação, variando entre 30 e 50 Å de diâmetro na austenita deformada e entre 1000 e 3000 Å na austenita não deformada. Os dados de Lebon²⁹ para a precipitação do Nb(C,N) na austenita não deformada mostraram-se coerentes com os encontrados por Simoneau³⁶. Ambos observaram que o tempo para se completar a precipitação do Nb(C,N) a 900°C em aço 0,2% C era de aproximadamente 24 horas (figs. 6.11 e 6.13).

Mandry³⁷ observou que a cinética de precipitação do Nb(C,N) em austenita não deformada tinha a forma de curva "C" (fig. 6.14). Posteriormente Watanabe³⁸ e Ouchi³⁹ verificaram este tipo de curva também para a precipitação do Nb(C,N) em austenita deformada (fig. 6.15). A redução na cinética de precipitação do Nb(C,N) na austenita deformada e não deformada (figs. 6.14 e 6.15) para temperaturas menores que 950°C, estaria associada a diminuição da difusividade do nióbio e do carbono (cap. 4, fig. 4.33). Entretanto a redução na cinética de precipitação do Nb(C,N) para temperaturas acima de 950°C estaria ligada, segundo Davenport⁴⁰ a dois fatores:

- Redução na supersaturação do nióbio dissolvido na austenita (deformada ou não deformada).
- Recristalização dinâmica da austenita deformada, ou seja, uma fração da austenita deformada seria recristalizada durante a deformação (e não devido a um tratamento de envelhecimento após a deformação). Com isso diminuiria sua densidade de defeitos cristalinos, e consequentemente, seu potencial para nuclear o Nb(C,N) (fig. 6.16).

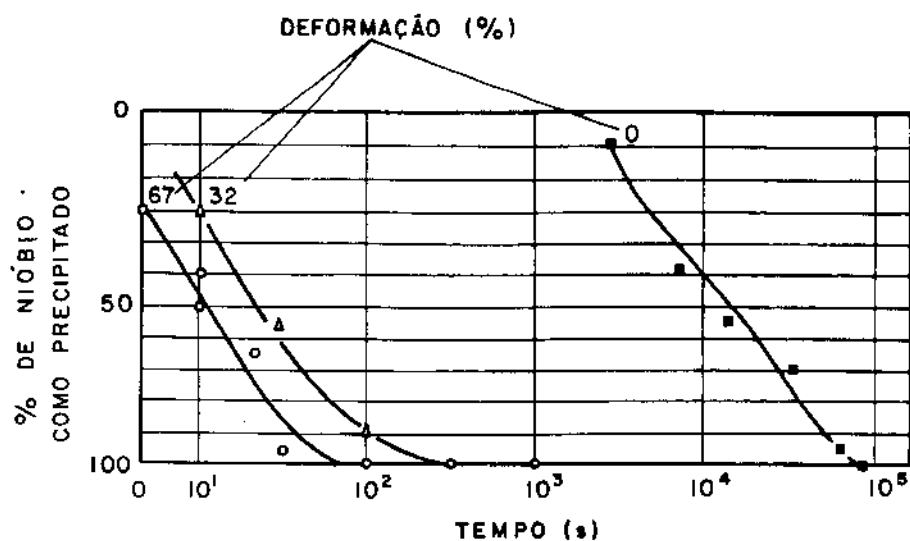


Fig. 6.13 - Cinética de precipitação do Nb(C,N) na austenita não deformada e deformada a 900°C, do aço:

C = 0,17% Mn = 1,35% Nb = 0,040%

[ref. 29].

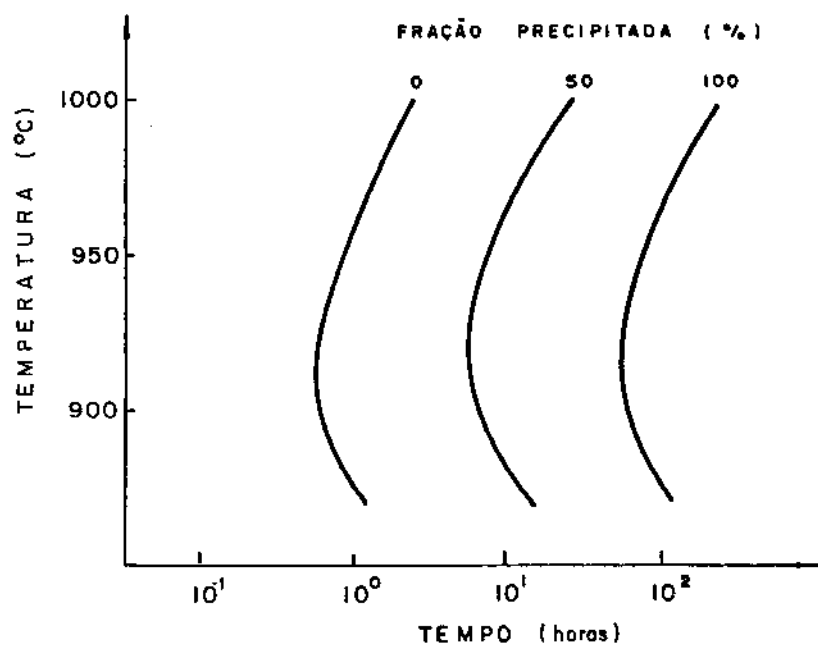


Fig. 6.14 - Precipitação isotérmica do Nb(C,N) na austenita não deformada do aço:

C = 0,18% Mn = 0,65% Nb = 0,065%

[ref. 37].

Para estudar a precipitação dinâmica (ou seja, aquela que ocorre na recristalização dinâmica da austenita) do Nb(C,N), Jonas e colaboradores⁴¹⁻⁴³ desenvolveram o teste de compressão isotérmica. Embora o seu teste tenha sido desenvolvido para observar a precipitação dinâmica do Nb(C,N) o mesmo pode também ser empregado para observar a precipitação estática do mesmo. Para medir a cinética de precipitação estática (na austenita deformada e não deformada) Jonas⁴¹⁻⁴³ empregou o teste de compressão isotérmica com taxa de deformação verdadeira constante. Para cada temperatura, Jonas⁴¹⁻⁴³ mediu a deformação verdadeira (true strain) correspondente ao ponto máximo de tensão verdadeira (true stress peak) para vários tempos (fig. 6.17). [Os termos deformação e tensão verdadeira, referem-se àquelas que são calculados levando-se em conta a secção transversal real do corpo de prova, ou seja, durante os diferentes estágios do teste. Ao contrário, os termos deformação e tensão convencional, referem-se àquelas que são calculadas levando-se em conta apenas a secção transversal inicial do corpo de prova]. A partir dos valores de ϵ^* (deformação verdadeira correspondente à tensão verdadeira máxima) para os diversos tempos de envelhecimento, obtidos da figura 6.17, Jonas⁴¹⁻⁴³ correlacionou a dependência de ϵ^* com o tempo de envelhecimento (fig. 6.18), obtendo os tempos de início e fim de precipitação do Nb(C,N) para as diversas temperaturas. De posse destes resultados Jonas⁴¹⁻⁴³ construiu os gráficos PTT (precipitação-temperatura-tempo) (fig. 6.19). Usando a mesma técnica Jonas⁴¹⁻⁴³ construiu gráficos PTT para a precipitação estática do Nb(C,N) em austenita deformada, observando que a mesma ocorria mais rapidamente que na austenita não deformada, (fig. 6.20), concordando com os resultados de Lebon²⁹. Para observar a precipitação estática em austenita deformada, Jonas⁴¹⁻⁴³ aplicava uma pré-deformação de 5% no corpo de prova e o deixava envelhecer isotermicamente por diferentes períodos de tempo, antes de aplicar o teste de compressão com taxa de deformação constante.

Para observar a precipitação dinâmica do nióbio, Jonas⁴¹⁻⁴³ empregou o teste de compressão isotérmica, só que em vez de utilizar diferentes tempos de envelhecimento com uma taxa de deformação constante (como na precipitação estática), empregou taxas de deformação diferentes, as quais estão, de uma maneira indireta, relacionadas com o tempo (fig. 6.21). A partir dos valores de ϵ^* (deformação verdadeira correspondente à tensão verdadeira máxima) obti-

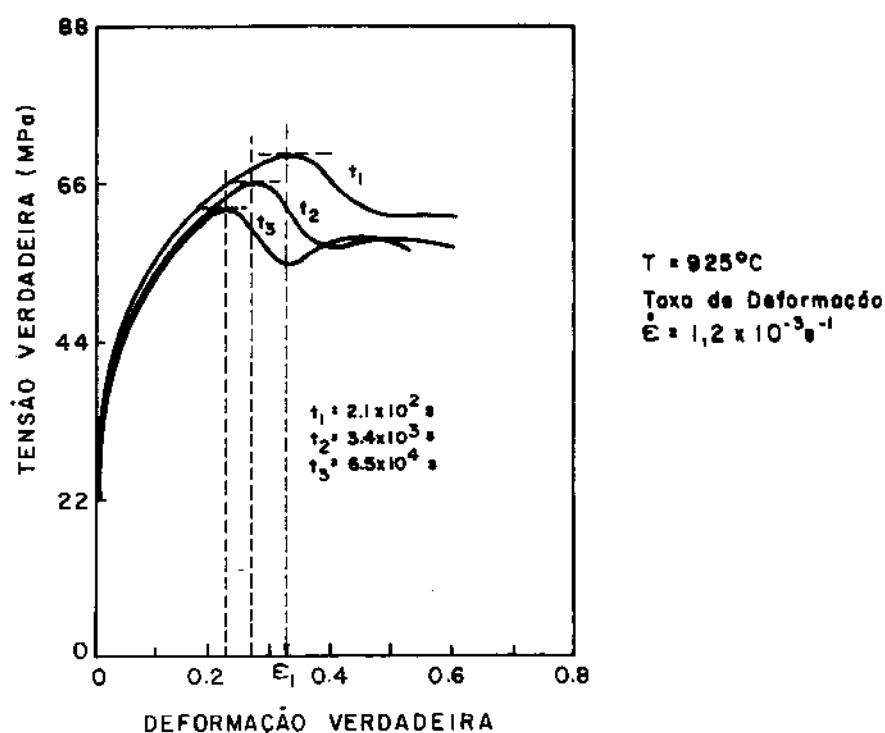


Fig. 6.17 - Curvas de compressão isotérmicas em aço:

$$C = 0,06\% \quad Mn = 0,42\% \quad Nb = 0,018\%$$

Os tempos indicados referem-se ao tempo de envelhecimento da amostra na temperatura de 925°C, antes do teste de compressão [ref. 42].

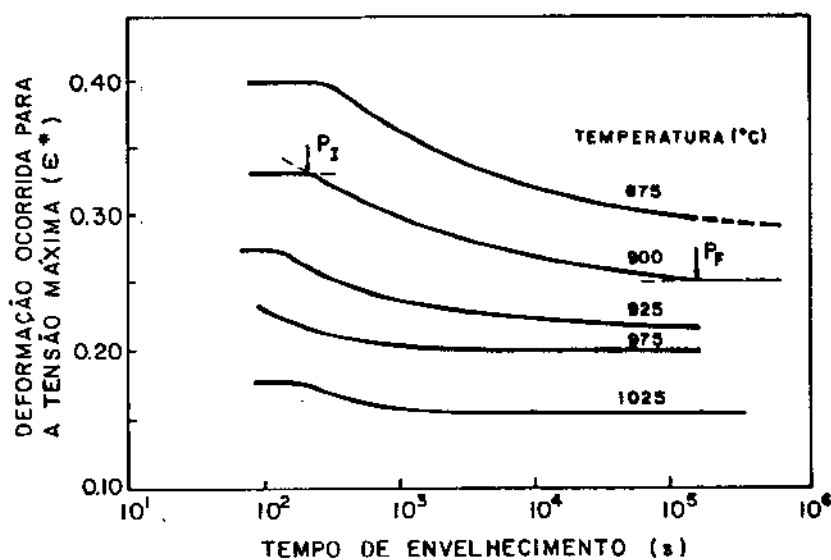


Fig. 6.18 - Dependência da ϵ^* (deformação verdadeira correspondente à tensão verdadeira máxima) com o tempo de envelhecimento, para tratamentos isotérmicos, obtida a partir da fig.6.17. As siglas P_1 e P_f indicam o início e fim da precipitação do Nb(C,N) [ref.42].

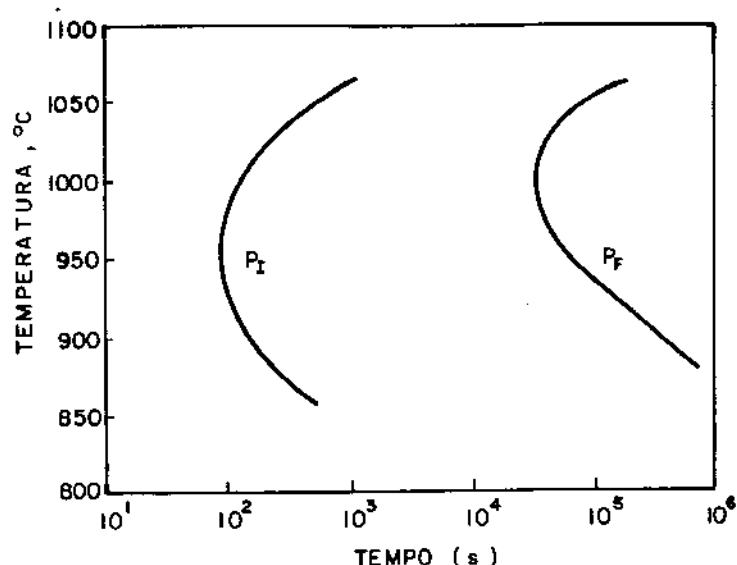
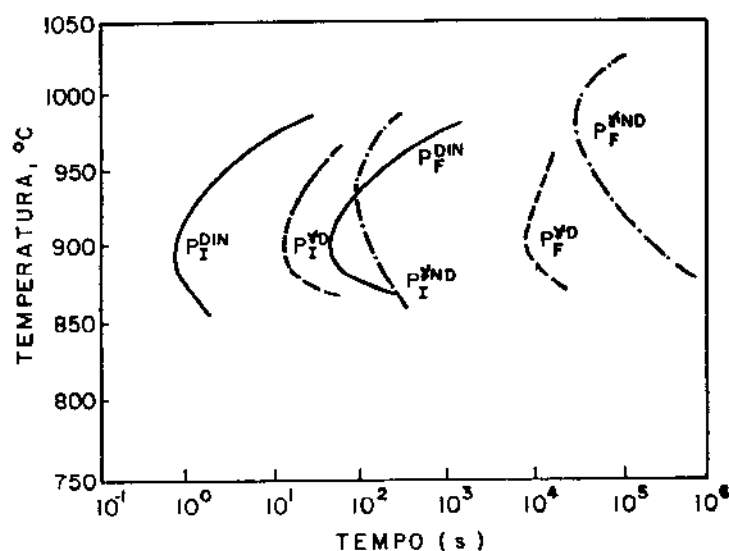


Fig. 6.19 - Curva PTT (precipitação-temperatura-tempo) na austenita não deformada, obtida a partir da figura 6.18 [ref. 43].



P_I, P_F - início e fim de precipitação
 p^{DIN} - prec. dinâmica
 p^{YD} - prec. γ deformada
 p^{YND} - prec. γ não deformada

Fig. 6.20 - Curva PTT do Nb(C,N) para início e fim da precipitação estática (austenita deformada e não deformada) e da precipitação dinâmica do aço: C = 0,05% e Nb = 0,035% [ref. 43].

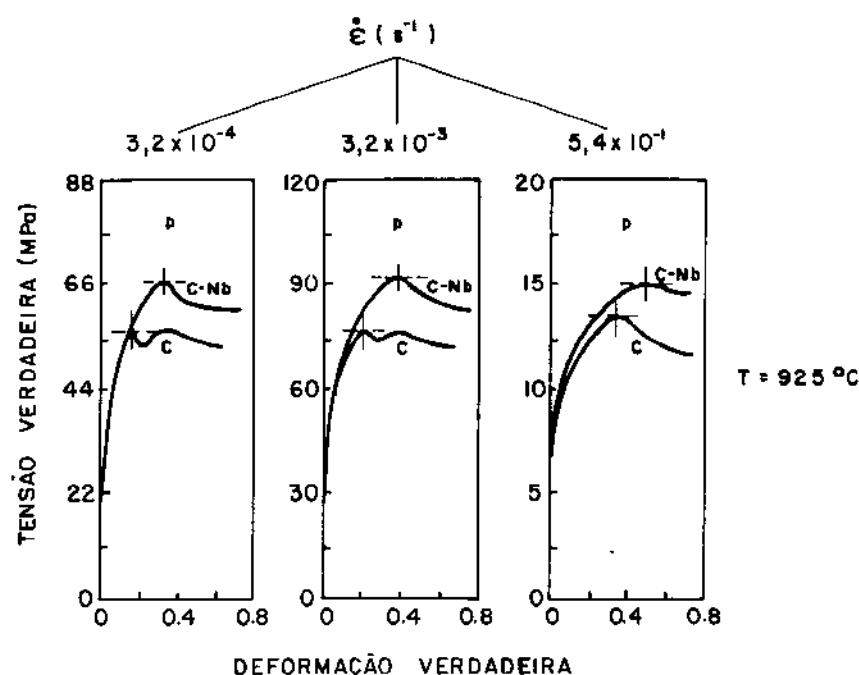


Fig. 6.21 - Efeito da taxa de deformação ($\dot{\epsilon}$) nas curvas de compressão isotérmicas de aço carbono (C = 0,05%) e com nióbio (C = 0,05%, Nb = 0,035%) a 925°C [ref. 43].

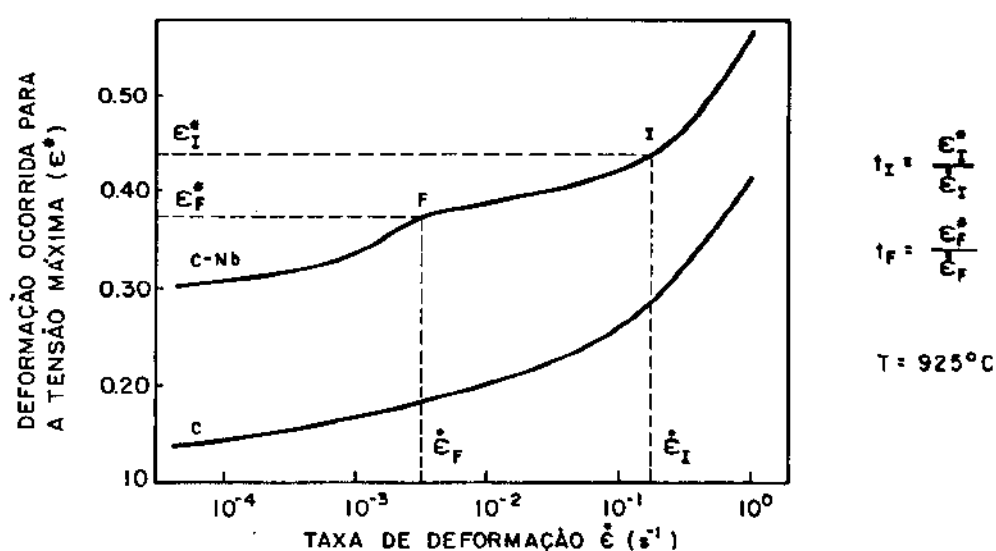


Fig. 6.22 - Dependência da ϵ^* (deformação verdadeira correspondente à tensão máxima verdadeira) com a taxa de deformação ($\dot{\epsilon}$), em um teste de compressão. Curva obtida a partir dos dados da figura 6.21 [ref. 43].

dos na figura 6.21, Jonas⁴¹⁻⁴³ obteve a variação de ϵ^* com $\dot{\epsilon}$ (taxa de deformação) (fig. 6.22). A partir da figura 6.22, ele calculou, então, os tempos de início e fim de precipitação dinâmica do Nb(C,N), construindo as curvas PPT (fig. 6.20). Pela figura 6.20, observa-se que em relação à precipitação estática na austenita não deformada, o tempo para o início da precipitação na austenita deformada é 10 vezes menor, e o tempo para o início da precipitação dinâmica é 100 vezes menor.

Jonas⁴³ também estudou o coalescimento das partículas de Nb(C,N) (fig. 6.23). As partículas formadas na austenita não deformada apresentaram um diâmetro médio de 47 Å. Com a deformação da austenita o diâmetro médio das partículas diminuiu até um valor de 20% de deformação (o que equivalia a um tempo de 150 s) (fig. 6.23). A partir deste ponto, Jonas⁴³ observou que um aumento na deformação (e como consequência no tempo de permanência na temperatura de 900°C) provocava um aumento no diâmetro médio das partículas, devido ao coalescimento da mesma. Verifica-se então que o coalescimento das partículas de Nb(C,N) precipitadas dinamicamente ocorre rapidamente (tempo da ordem de 1 minuto), mesmo em temperaturas não elevadas (900°C). Por conseguinte, para se formar partículas mais finas de Nb(C,N) em um aço não adiantaria apenas aumentar a deformação introduzida na austenita; dever-se-ia também reduzir o tempo de aplicação desta deformação, ou, em outras palavras, aumentar a taxa de deformação.

A adição de outros elementos de liga, além do nióbio, pode alterar significativamente a cinética de precipitação do Nb(C,N). Jonas⁴⁴ observou que a adição de manganês retardava a precipitação do Nb(C,N) (fig. 6.24), o que foi atribuído ao aumento da solubilidade do nióbio na austenita pelo manganês, conforme os dados de solubilidade de Koyama⁴⁵ (ver cap. 2, item 2.7). Como o manganês aumenta a solubilidade do nióbio na austenita, sua supersaturação é diminuída, e consequentemente também o é a força motriz para provocar a precipitação do Nb(C,N).

Os resultados da cinética de precipitação do Nb(C,N) na austenita encontram-se sumarizados na figura 6.25, onde observa-se que o tempo para ocorrer 50% da precipitação estática é de 1 hora com 10% de deformação e de apenas 1 minuto com 40% de deformação. O espalhamento dos pontos nesta figura é devido às diferenças na

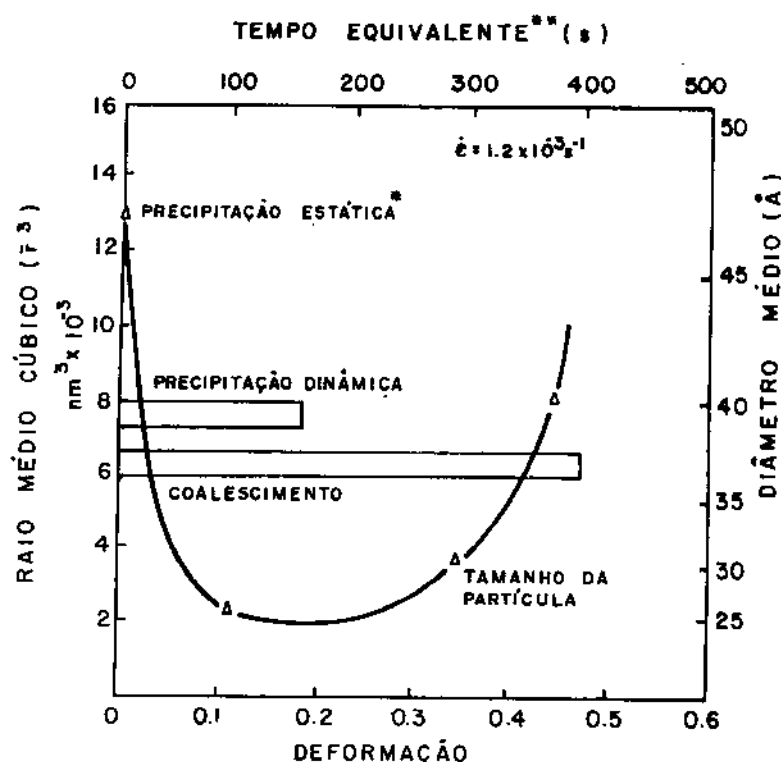


Fig. 6.23 - Coalescimento das partículas de Nb(C,N) durante a recristalização dinâmica a 900°C

* O tamanho médio das partículas observadas na precipitação estática, foi após 34 minutos a 900°C.

** Como as deformações foram aplicadas sempre a uma mesma taxa de deformação, pode-se calcular o tempo equivalente, ou seja, o tempo durante o qual o material foi deformado.

[ref. 44]

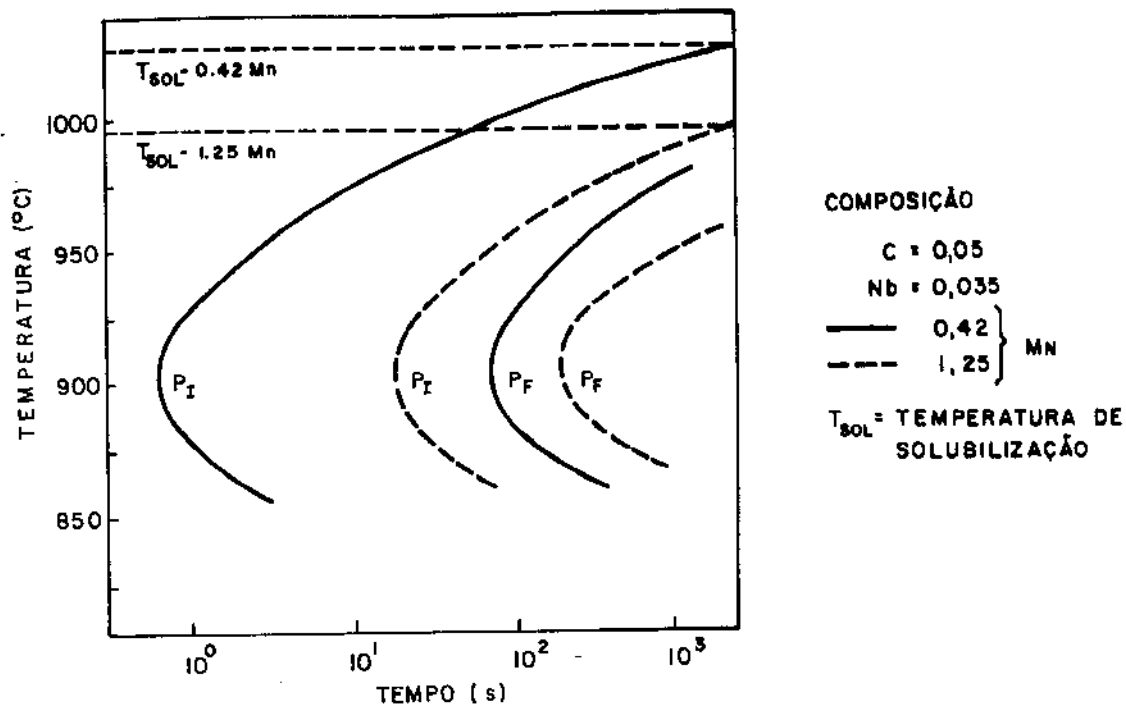


Fig. 6.24 - Precipitação dinâmica do Nb(C,N) [ref. 34].

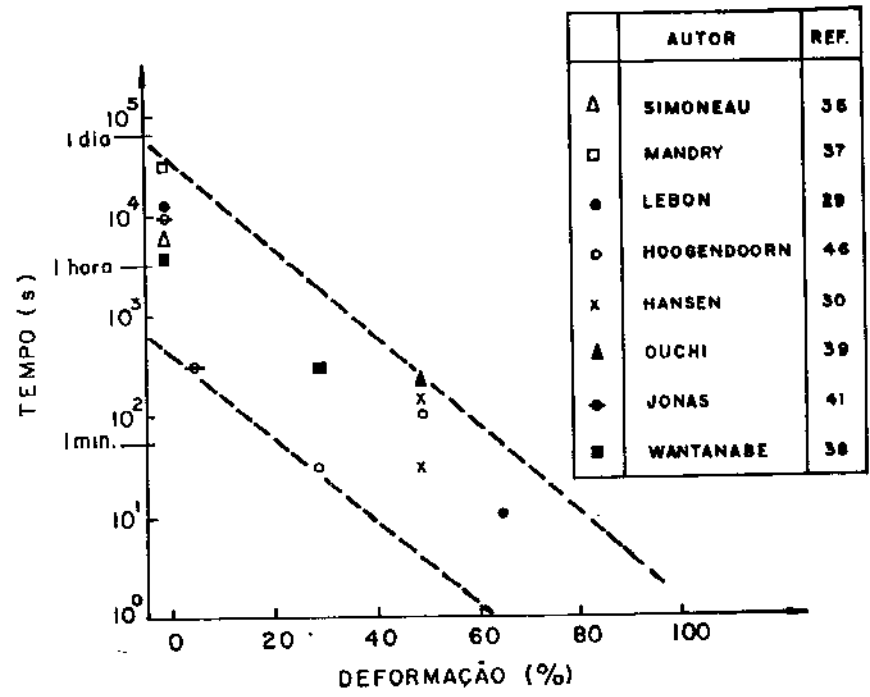


Fig. 6.25 - Tempo necessário para ocorrer 50% de precipitação estática, a 900°C, em aço com baixo teor de carbono (C < 0,20%) microligado com nióbio.

composição química dos aços e nas taxas de deformação empregadas, aliado ao fato que os diferentes autores empregaram métodos variados para a aplicação de deformação nos aços (laminação, torção, etc).

Gray²⁴, através de diagramas esquemáticos TTT e CCT, explicou de maneira bastante clara, como seria a cinética de precipitação do Nb(C,N) na ferrita e na austenita (fig. 6.26).

6.5. Efeitos da precipitação do Nb(C,N) nos aços

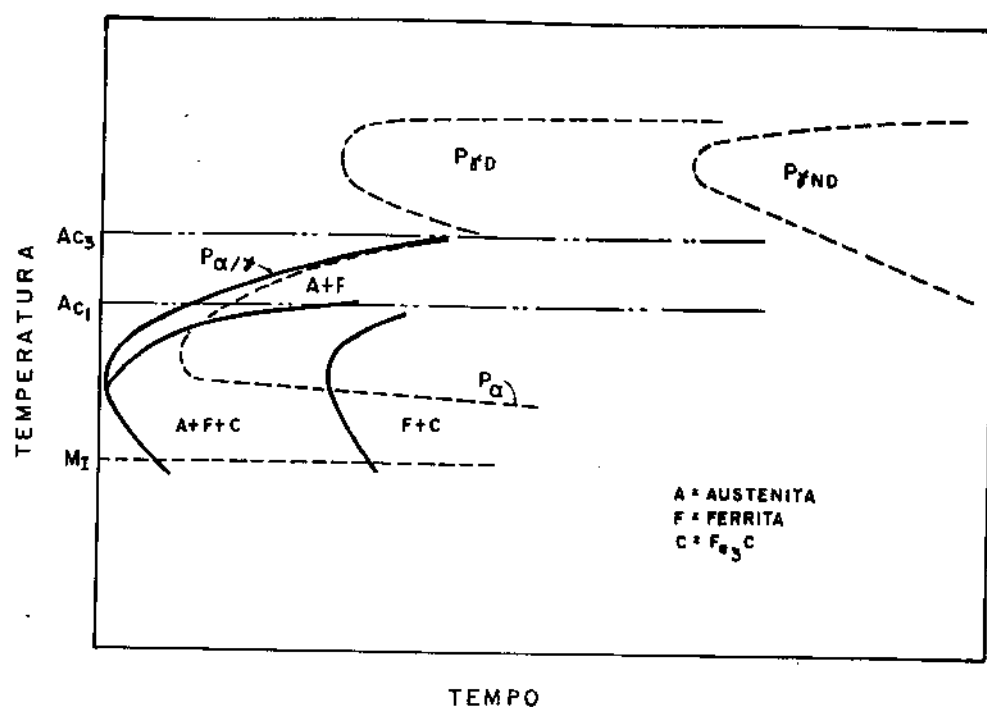
Os principais efeitos da precipitação do Nb(C,N) nos aços seriam:

- atraso na recuperação e recristalização da austenita.
- impedimento do crescimento de grão austenítico.
- endurecimento da ferrita.

6.5.1. Atraso na Recuperação e Recristalização da Austenita.

Lebon²⁹, em 1975, observou que a adição de nióbio em aços com baixo teor de carbono ($C < 0,20\%$) provocava um "nariz reverso" na curva de recristalização do mesmo (fig. 6.27). Porém a explicação para esse efeito só foi dada 4 anos depois por Jonas⁴¹⁻⁴². Segundo Jonas⁴¹⁻⁴² a adição do nióbio nos aços teria dois efeitos na recristalização da austenita:

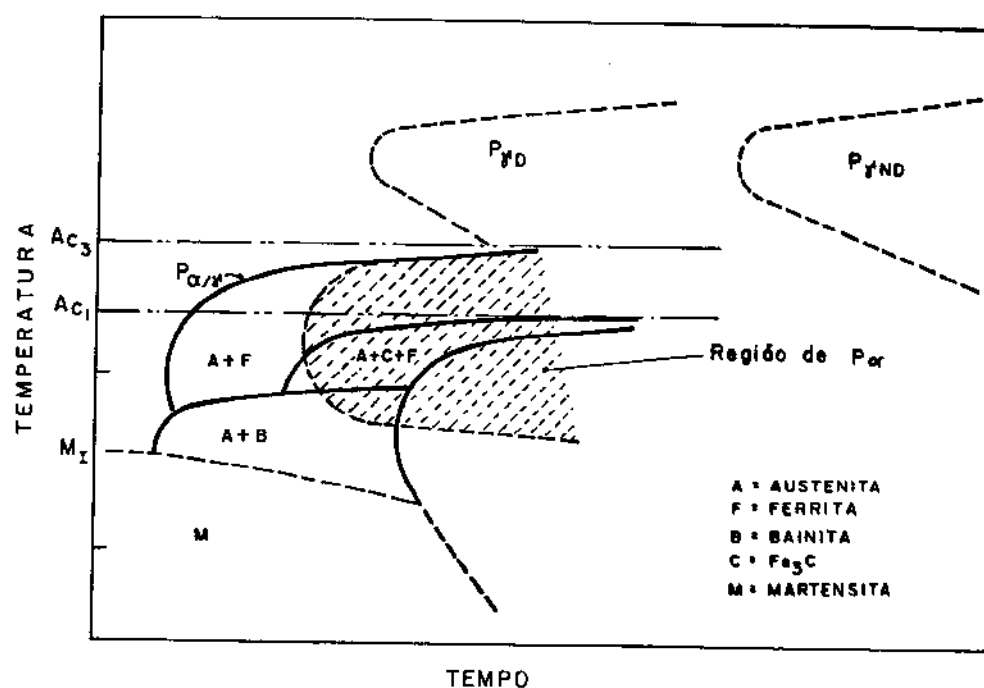
- a) Haveria um atraso significativo na recristalização da austenita devido ao nióbio em solução na mesma (fig. 6.28b). No caso da recristalização estática esse efeito seria mais evidente para as temperaturas distantes de P_{max}^T (temperatura onde a precipitação do Nb(C,N) ocorre em menor tempo). No caso da recristalização dinâmica, o efeito do nióbio em solução seria mais notado para altas taxas de deformação, onde a recristalização ocorreria antes da precipitação do Nb(C,N).
- b) Sob condições onde a precipitação fosse mais rápida que a recristalização (temperaturas próximas à P_{max}^T), a recristalização seria atrasada pelo nióbio em solução na austenita e pelo nióbio na forma de Nb(C,N). Essa soma de efeitos resultaria a forma de "nariz reverso" observado por Lebon²⁹.



P $_{\gamma D}$ = precip. na γ deformada
 P $_{\gamma ND}$ = precip. na γ não deformada
 P $_{\alpha}$ = precip. na ferrita
 P $_{\alpha/\gamma}$ = precip. na interface γ/α

(a) Curva P-TTT

* as curvas P $_{\gamma D}$, P $_{\gamma ND}$, P $_{\alpha}$, P $_{\alpha/\gamma}$ são referidas ao início de precipitação



(b) Curva P-CCT

Fig. 6.26 - Diagramas TTT e CCT esquemáticos para aço abaixo de carbono microligado com nióbio, indicando também a cinética de precipitação do Nb(C,N) na austenita, ferrita e interface γ/α . [ref. 24]

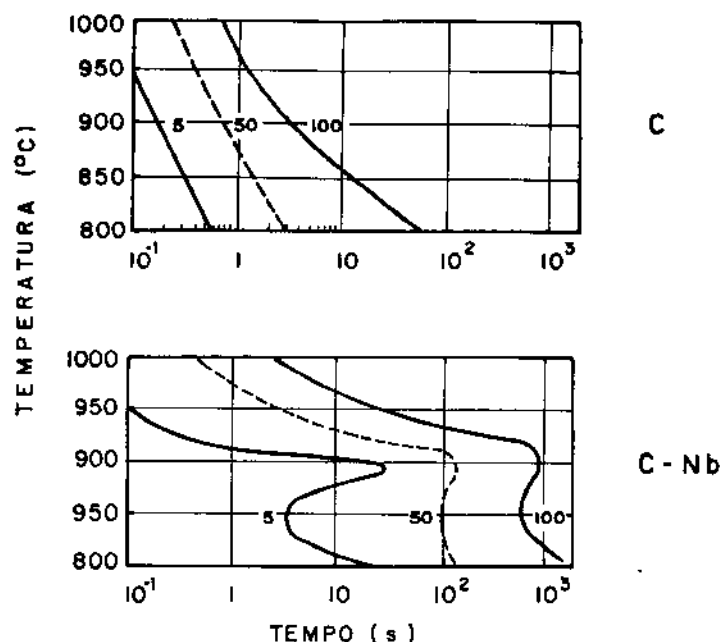
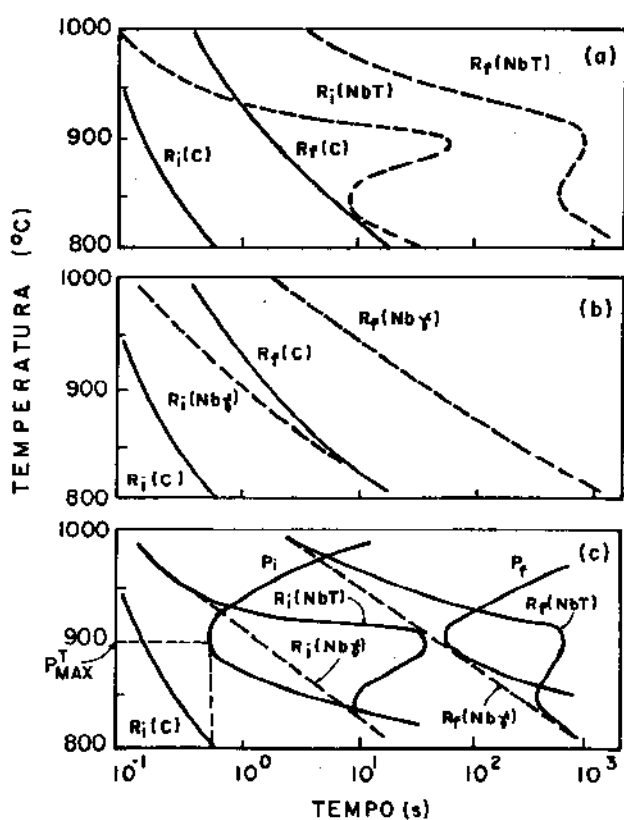


Fig. 6.27 - Diagrama RTT (Recristalização-Tempo-Temperatura) da austenita deformada (Deformação aplicada de 40 a 60%). [ref. 29]



- R(C) - Recrist. em aço C
- R(Nb) - Recrist. em aço C-Nb
- Nb T - Efeito global do Nb
- Nb_γ - Efeito do Nb dissolvido na austenita
- P - precipitação do Nb(C,N)
- i, f - início e fim do processo
- P_{max}^T - Temp. onde a precipitação do Nb(C,N) ocorre em menor tempo

Fig. 6.28 - Cinética de precipitação do Nb(C,N) e recristalização da austenita, segundo Jonas⁴¹.

- a) Efeito global do nióbio na recristalização da γ
- b) Efeito do nióbio (dissolvido na γ) na recristalização da γ
- c) Superposição do diagrama PTT com RTT

Jonas⁴³ também observou que partículas finas ($60 \text{ \AA}$ de diâmetro, por exemplo) seriam mais efetivas que as partículas grossas ($\phi = 200 \text{ \AA}$, p.ex.) em retardar a recristalização dinâmica da austenita.

Hansen³⁰ verificou que a precipitação do Nb(C,N) induzida por deformação ocorria em dois estágios:

- a) Precipitação inicial no contorno de grão austenítico e bandas de deformação (fig. 6.29).
- b) Precipitação generalizada na matriz da austenita deformada.

Segundo Hansen³⁰ a precipitação do Nb(C,N) e a recristalização da austenita seriam fenômenos interdependentes: a precipitação do Nb(C,N) seria influenciada pela sub-estrutura da austenita deformada (o que na realidade seria função do grau de deformação da mesma), e a recristalização seria retardada pelo efeito do Nb(C,N) em restringir o movimento dos contornos de grãos austeníticos (pinning effect).

Luton⁴⁷, em trabalho recente, observou que a precipitação do Nb(C,N) retardava a recuperação e a recristalização estática da austenita. Luton⁴⁷ também notou que o nióbio em solução atravessa a recristalização estática, o que, segundo ele, seria devido ao efeito de arrasto do nióbio pelo contorno de grão austenítico (solute drag effect).

6.5.2. Refino do Grão Austenítico.

A precipitação do Nb(C,N) nos aços dificulta o crescimento do grão austenítico, fato já bastante discutido no capítulo 5.

6.5.3. Endurecimento da Ferrita.

O endurecimento da ferrita pela precipitação do Nb(C,N) foi observado por diversos autores. Gray²⁴ e Tanino²⁰ observaram que o nióbio aumentava a dureza da ferrita obtida através de resfriamento contínuo, e que esse aumento era tanto maior quanto mais rápido fosse o resfriamento ou a temperatura de solubilização (fig. 6.30). Brito⁴⁸ observou que no tratamento isotérmico, aumentando-

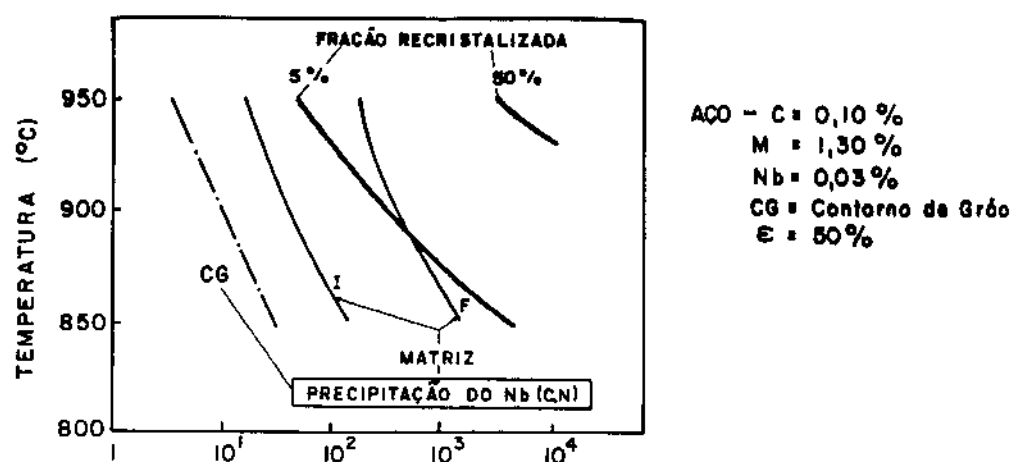


Fig. 6.29 - Diagrama PRTT (Precipitação - Recristalização - Tempo - Temperatura). Observa-se que a precipitação em C.G (contorno de grão) é mais rápida que a precipitação na matriz. [ref. 30]

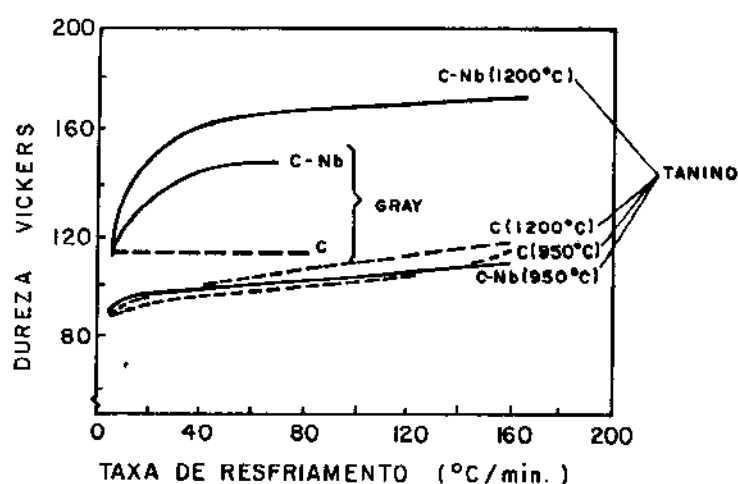


Fig. 6.30 - Efeito do nióbio na dureza da ferrita, obtida por resfriamento contínuo. Construído a partir dos dados de Tanino²⁰ e Gray²⁴.

se o teor de nióbio em um aço com baixo teor de carbono ($C=0,15\%$), aumentava-se a dureza da ferrita, efeito que era mais pronunciado a medida que se diminuía a temperatura de transformação (fig.6.31).

Empregando o modelo de Ashby-Orowan, Brito⁴⁸ calculou o incremento da tensão de escoamento no aço ($\Delta \tau$) causado pela precipitação do Nb(C,N), através da equação:

$$\Delta \tau = \frac{1}{1,18} \left(\frac{1,2 Gb}{2 \pi L} \right) \left[\ln \left(\frac{\bar{x}}{b} \right) \right] \quad (6.12)$$

onde:

$\Delta \tau$ = incremento na tensão de escoamento

G = módulo de cisalhamento, o qual vale 80.300 MPa para a ferrita

b = vetor de Burgers, que vale $2,5 \text{ \AA}$ para ferrita

$\bar{L}$ = espaçamento médio entre as partículas do precipitado

$\bar{x}$ = raio médio efetivo do precipitado (o qual relaciona-se com o raio do precipitado medido nas folhas finas de MET ($\bar{r}$) por $\bar{x} = 0,816 \bar{r}$).

Substituindo os valores de G e b na equação (6.12) a mesma reduz-se a:

$$\Delta \tau \text{ (MPa)} = \frac{2,6}{\bar{L}} \ln \left(\frac{\bar{x}}{2,5 \cdot 10^{-4}} \right) \quad (6.13)$$

$\bar{x} = \mu\text{m}$

Empregando os valores de L e $\bar{r}$ obtidos a partir de dados experimentais, Brito⁴⁸ calculou o incremento na tensão de escoamento da ferrita ($\Delta \tau$) e correlacionou-o com a dureza da ferrita, obtendo uma relação linear entre ambos (fig. 6.32).

O valor de $\bar{x}$ da equação (6.13) pode ser obtido através dos valores de f (fração volumétrica do precipitado) e $\bar{L}$ através da equação proposta por Gladman⁴⁹.

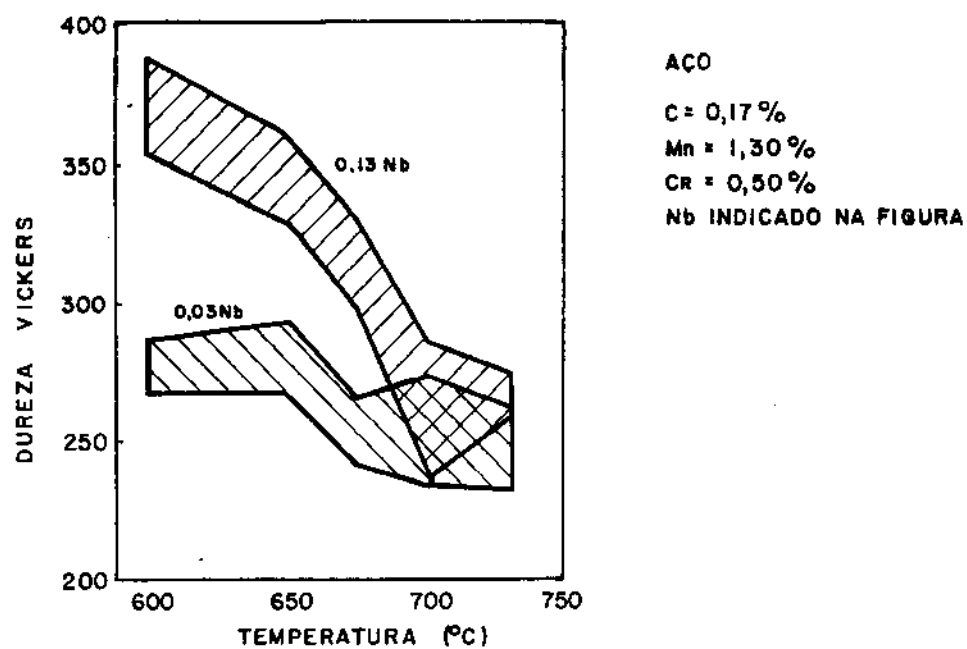


Fig. 6.31 - Efeito do nióbio na dureza da ferrita obtida isotermicamente [ref. 48].

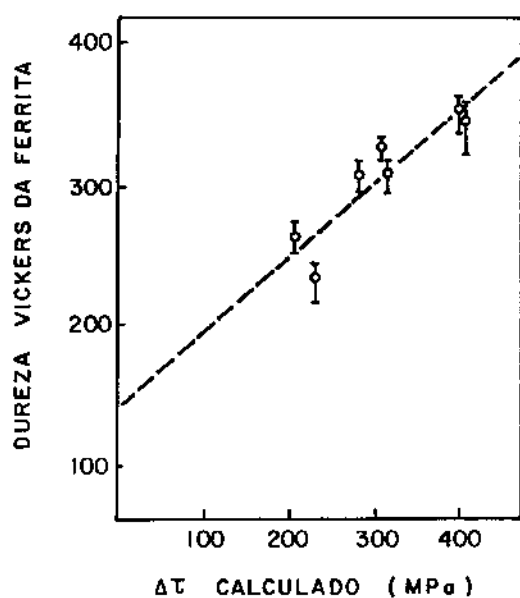


Fig. 6.32 - Microdureza da ferrita versus aumento na tensão de escoamento da mesma ($\Delta\tau$) pela precipitação do Nb(C,N), calculado pelo modelo de Ashby-Orowan [ref. 48].

$$\bar{L} = \bar{x} \left[\sqrt{\frac{\pi}{4f} - 1} \right] \quad (6.14)$$

no caso de aços microligados, onde $f \ll 1$ obtêm-se:

$$\bar{L} = \bar{x} \sqrt{\frac{\pi}{4f}} \quad (6.15)$$

DeArdo⁷, empregando a equação (6.15), demarcou no diagrama $\bar{L}$, $\bar{x}$, f , a região típica de valores para aços microligados com nióbio (fig. 6.33).

Gladman⁴⁹, empregando as equações (6.15) e (6.13) calculou o incremento na tensão de escoamento em função do tamanho ($\bar{x}$) e fração volumétrica (f) de partículas dispersas na ferrita e comparou esses resultados teóricos com os experimentais, obtidos em aços microligados com Nb, V e Ti (fig. 6.34). Supondo-se que uma mesma fração volumétrica, observa-se que as partículas com menores tamanhos seriam muito mais efetivas em aumentar a resistência dos aços.

6.6. Resumo

Nos aços microligados com nióbio, ocorre a precipitação do carbonitreto de nióbio (NbC_xN_y), com estrutura cúbica de face centrada (B1 - tipo NaCl). A composição do carbonitreto de nióbio (valores de x e y), assim como o seu parâmetro de rede variam de acordo com a temperatura de obtenção do mesmo e os teores de carbono e nitrogênio do aço. Para uma liga Fe-C-Nb pura formar-se-ia o carboneto de nióbio ($\text{NbC}_{0,87}$) com parâmetro de rede, $a_0 = 4,46 \text{ \AA}$. Porém como nos aços existe sempre um teor de nitrogênio (residual ou não), o composto que na realidade se forma é o NbC_xN_y com um parâmetro de rede entre 4,46 e 4,42 Å . Às vezes, por simplificação as fórmulas NbC, NbN e NbCN são empregadas para designar o carboneto, nitreto e carbonitreto de nióbio, embora suas fórmulas reais sejam NbC_x , NbN_y e NbC_wN_z .

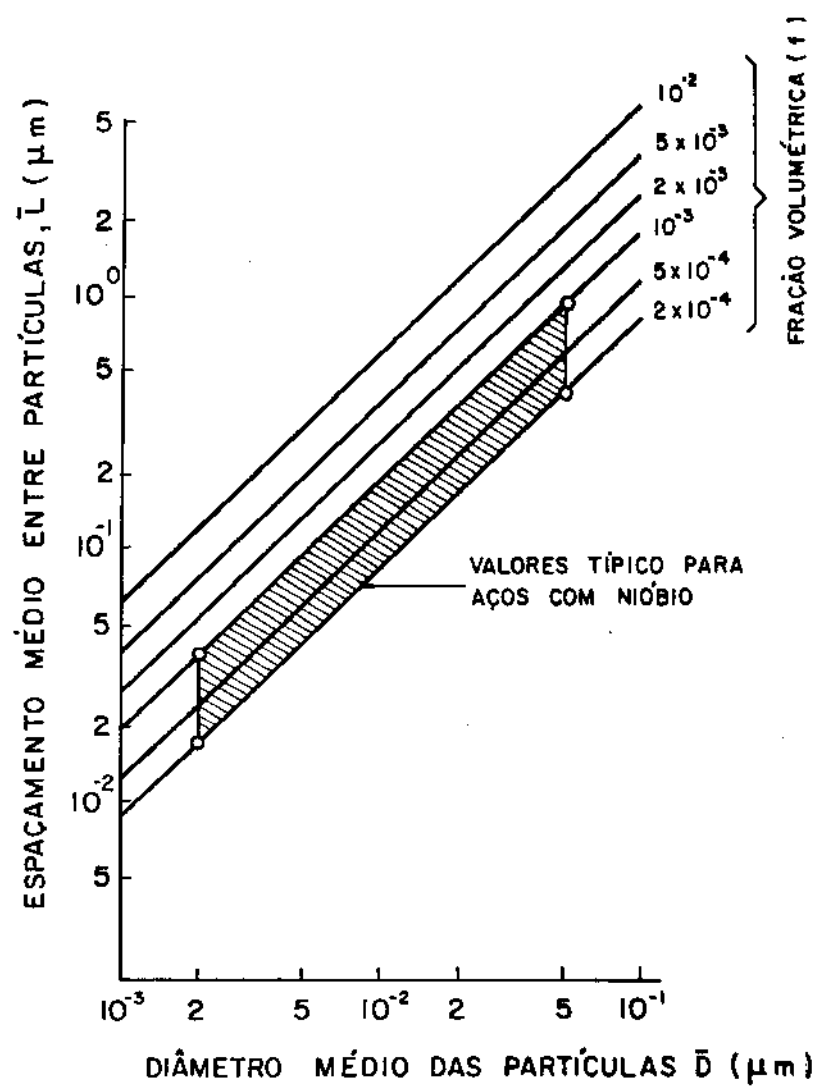


Fig. 6.33 - Relação entre os parâmetros do precipitado Nb(C,N) nos aços microligados [ref. 7].

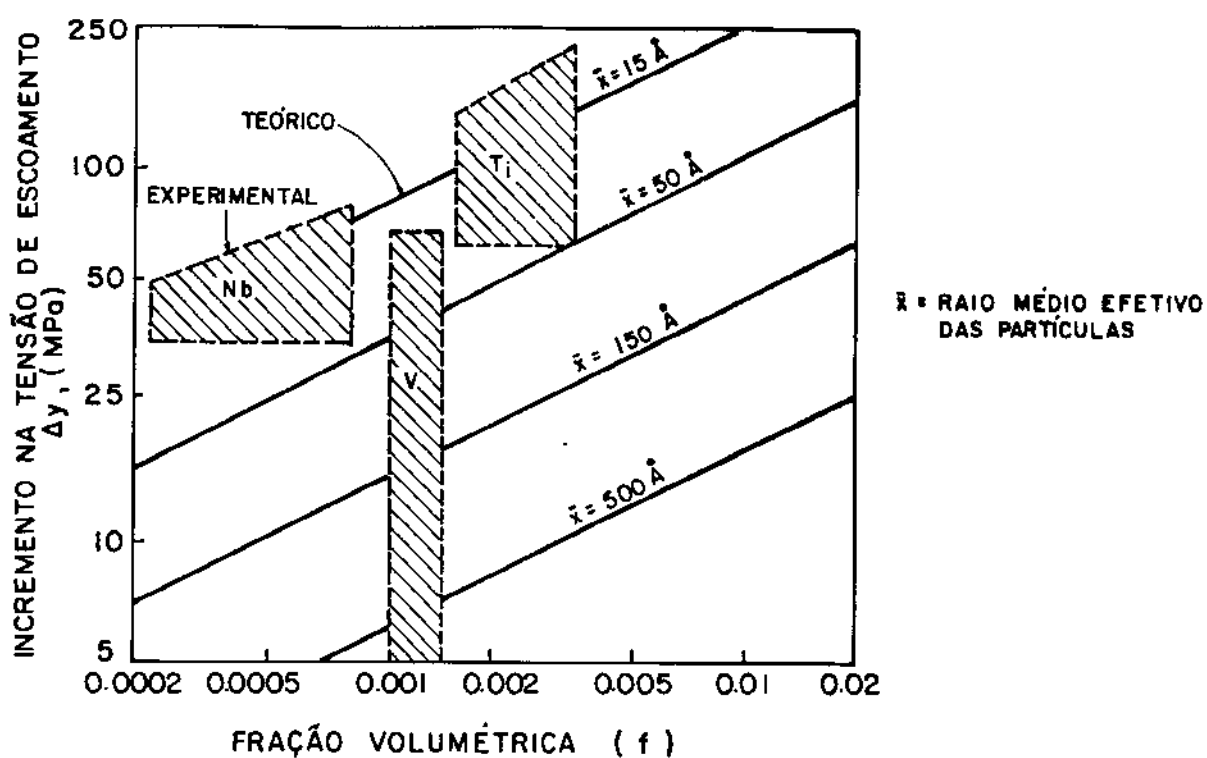


Fig. 6.34 - Comparação entre valores teóricos (modelo de Ashby-Orowan) e experimentais do incremento da tensão de escoamento, com o tamanho e densidade das partículas de carbonitreto de Nb, V e Ti [ref. 49].

O NbCN pode precipitar na austenita, na ferrita ou na interface austenita/ferrita de um aço, dependendo de sua composição e do tratamento térmico ou termomecânico empregado. Pode-se conhecer o local da precipitação do NbCN em função das relações cristalográficas que o mesmo apresenta com a ferrita.

Quando o NbCN precipita na austenita, podem haver três possibilidades:

- I) Precipitação estática na γ não deformada.
- II) Precipitação estática na γ após sua deformação.
- III) Precipitação dinâmica na γ , ou seja, durante sua deformação.

Ocorrendo os casos II e III diz-se que houve uma precipitação induzida por deformação. O tamanho das partículas de NbCN e o tempo necessário para iniciar a precipitação na austenita decrescem de acordo com a sequência I, II e III, acima apresentada.

A precipitação do NbCN provoca os seguintes efeitos nos aços:

- atraso na recuperação e recristalização da austenita.
- impedimento do crescimento do grão austenítico (ou, refino do grão austenítico).
- endurecimento da ferrita,

os quais implicam num aumento da resistência mecânica dos mesmos.

Referências bibliográficas

- 1) METALS Handbook, vol. 8, 8^a ed., ASM, 1973, p. 236 e 238.
- 2) BRAUER, G. et alii - Z. anorg. allgem. Chem., vol. 277, 1954, p. 249.
- 3) METALS Handbook, idem ref. 1, p. 350.
- 4) METALS Reference Book. SMITHELLS, C.J., Ed. - Butterworths, London, 1976, p. 140.
- 5) STORMS, E.K. & KRIKORIAN, N.H. - J. Phys. Chem., vol. 64, Oct. 1960, p. 1471.
- 6) SCHWAAB, P. & LANGERSCHIED, G. - Prakt. Metallogr., Nº 2, 1972, p. 67, citado na ref. 7.
- 7) DEARDO, A.J. et alii - Fundamental metallurgy of niobium in steel. Intern. Symposium Niobium 81, San Francisco, U.S.A., Nov. 8-11, 1981.
- 8) STORMS, E.K. & KRIKORIAN, N.H. - J. Phys. Chem., vol. 63, Oct. 1959, p. 1747.
- 9) MORI, T. et alii - Tetsu to Hagane, vol. 54, 1968, p. 245.
- 10) MORI, T. et alii - Tetsu do Hagame, vol. 50, Jun. 1964, p. 911, Translation BISI nº 4469, Jun. 1966.
- 11) METALS Reference Book, idem ref. 4, p. 142.
- 12) MORRISON, W.B. - J.I.S.I., Apr. 1963, p. 317.
- 13) GRAY, J.M. et alii - J.I.S.I., Aug. 1965, p. 812.
- 14) DAVENPORT, A.T. et alii - Metal Science J., vol. 2, 1968, p. 104.

- 15) HADDRILL, D.M. - Acta Met., vol. 9, 1961, p. 982.
- 16) ASWEGEN, J.S.T. van et alii - Acta Met., vol. 12, Jan. 1964, p. 1.
- 17) FROES, F.H. et alii - Acta Met., vol. 15, 1967, p. 157.
- 18) DAVENPORT, A.T. et alii - Journal of Metals, Jun. 1975, p. 21.
- 19) JACK, D.H. & JACK, K.H. - Mat. Sci. and Eng., vol. 11, 1973, p. 1.
- 20) TANINO, M. & AOKI, K. - Trans. I.S.I. Japan, vol. 8, 1968, p. 331.
- 21) BAKER, R.G. & NUTTING, J. - I.S.I. Special Report, nº 64, 1959, p. 1.
- 22) RAYNOR, D. et alii - J.I.S.I., Apr. 1966, p. 349.
- 23) BRITO, J.C. & KESTENBACH - Análise das microestruturas desenvolvidas em aços ao nióbio com extra-baixos teores de carbono, por microscopia eletrônica de transmissão. Relatório do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da Univ. Fed. de São Carlos, São Carlos, 1982, 23 p.
- 24) GRAY, J.M. & YEO, R.B.G. - Trans. ASM, vol. 61, 1968, p. 255.
- 25) IRVINE, K.J. et alii - J.I.S.I., Feb. 1967, p. 161.
- 26) MASCANZONI, A. & BUZZICHELLI, G. - G. Phil. Mag., vol. 30, 1974, p. 207.
- 27) HOWELL, P.R. et alii - Met. Trans., vol. 10A, 1979, p. 1213.
- 28) KURDJUNOV, G. & SACHS, G. - Zeit. f. Physik, vol. 62, 1930, p. 592.
- 29) LEBON, A. et alii - Metal Science, vol. 9, 1975, p. 36.

- 30) HANSEN, S.S. et alii - Met. Trans., vol. 11A, 1980, p. 387.
- 31) IRVINE, J. & BAKER, T.N. - Metal Science, Mar. Apr. 1979, p. 228.
- 32) BRITO, R.M. & KESTENBACH, H.J. - Metalurgia - ABM, vol. 36, n° 271, Jun. 1980, p. 381.
- 33) HONEYCOMBE, R.W.K. - Met. Trans., vol. 7A, Jul. 1976, p. 915.
- 34) HONEYCOMBE, R.W.K. - Metal Science, Jun. 1980, p. 201.
- 35) GRAY, J.M. - Met. Trans., vol. 3, Jun. 1972, p. 1495.
- 36) SIMONEAU, R. et alii - Metal Science, Aug. 1978, p. 381.
- 37) MANDRY, P. et alii - Revue de Met., France, Jui. Aou. 1969, p. 563.
- 38) WATANABE, H. et alii - in: The hot deformation of austenite, BALLANCE, J., Ed., TMS - AIME, New York, 1976, p. 140.
- 39) OUCHI, C. et alii - Idem ref. 38, p. 316.
- 40) DAVENPORT, T.A. et alii - Idem ref. 38, p. 186.
- 41) JONAS, J.J. & WEISS - Metal Science, Mar. Apr. 1979, p. 238.
- 42) WEISS, I. & JONAS, J.J. - Met. Trans., vol. 10A, Jul. 1979, p. 831.
- 43) WEISS, I. & JONAS, J.J. - Met. Trans., vol. 11A, Mar. 1980, p. 403.
- 44) AKBEN, M.G., WEISS, I. and JONAS, J.J. - Acta Met., vol. 29, 1981, p. 111.
- 45) KOYAMA, S. et alii - Japan Inst. Metals, vol. 35, 1971, p. 1089.

- 46) HOOGENDOORN, T.N. & SPANRAFT, M.J. - Quantifying the effect of microalloying elements on structures during processing. In: Microalloying 75, Proc. Conf. Union Carbide Corporation , New York, 1977, p. 75.
- 47) LUTON, M.J. et alii - Met. Trans., vol. 11A, Mar. 1980, p. 411.
- 48) BRITO, R.M. & KESTENBACH, H.J. - J. Mat. Sci., vol. 16, 1981, p. 1257.
- 49) GLADMAN, T. et alii - Idem ref. 46, p. 32.
- 50) SILCOCK, J.M. - J.I.S.I., May 1963, p. 409.

CAPÍTULO VII

EFEITO DO Nb, V E Ti NAS PROPRIEDADES DOS AÇOS COM MÉDIO E ALTO TEOR DE CARBONO

7.1. Introdução

Os efeitos da microadição ($< 0,1\%$ em peso) de elementos com forte tendência à formação de carbonitretos (por ex.: Nb, V e Ti, fig. 7.1) nas propriedades mecânicas dos aços com baixo teor de carbono ($C < 0,20\%$) são, atualmente, bem conhecidos¹⁻⁴. Esses elementos refinam o grão ferrítico e endurecem a ferrita pela precipitação de carbonitretos, causando um aumento na resistência mecânica dos aços (fig. 7.2).

Embora os efeitos do Nb, V e Ti na estrutura e propriedades dos aços com baixo teor de carbono sejam bem conhecidos, nos aços com médio e alto teor de carbono ($0,2 < C < 0,8\%$), não são ainda totalmente compreendidos.

7.2. Relações Estrutura-Propriedades nos aços ferrítico-perlíticos com médio e alto teor de carbono

Gladman⁵, em 1972, desenvolveu um trabalho bastante extenso sobre as relações Estrutura-Propriedades nos aços com médio e alto teor de carbono. Suas principais observações em aços resfriados ao ar, foram:

- a) Aumentando-se o teor de manganês do aço, aumentava-se a fração volumétrica da perlita e diminuía-se o tamanho do grão ferrítico e o espaçamento interlamelar da perlita (fig. 7.3).
- b) Aumentando-se o tamanho do grão austenítico, aumentava-se o tamanho do grão ferrítico e a fração volumétrica da perlita, diminuindo-se o espaçamento interlamelar (fig. 7.4).
- c) O limite de escoamento* aumentava com a diminuição de tamanho do grão ferrítico e do espaçamento interlamelar da perlita (fig. 7.5).

*limite de escoamento (σ_{esc}) no texto refere-se ao limite de escoamento que corresponde à $0,2\%$ de deformação residual no ensaio de tração.

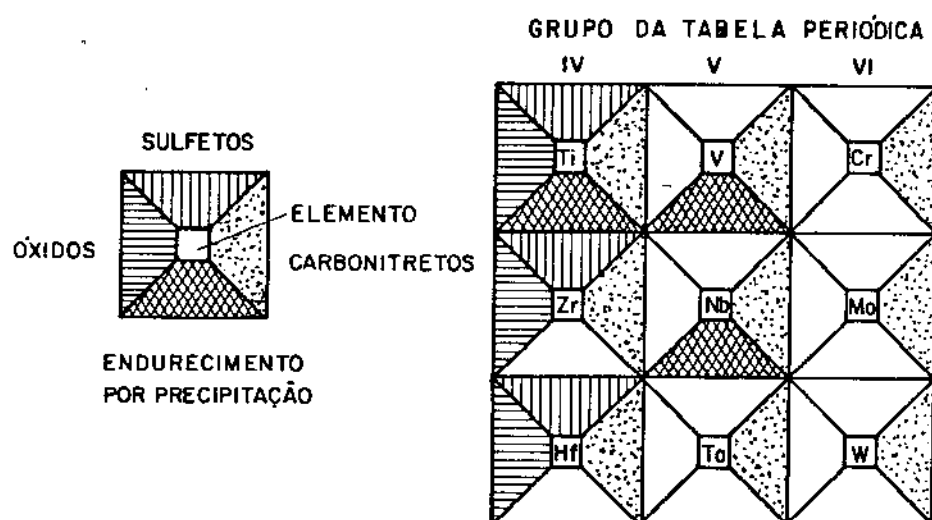


Fig. 7.1 - Potencial dos elementos formadores de carbonitreto, de formar óxidos e sulfetos ou provocar o endurecimento por precipitação [ref. 2].

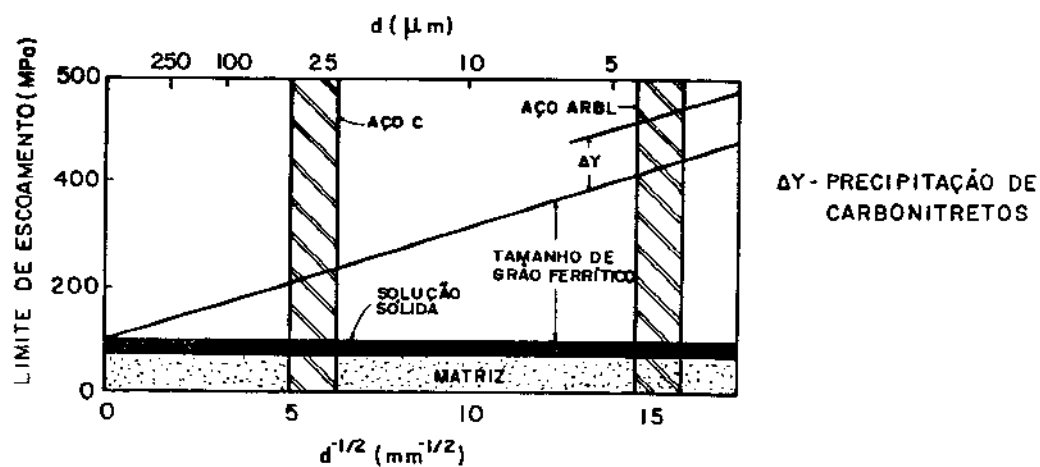


Fig. 7.2 - Efeito de microadições de Nb, V e Ti na resistência mecânica dos aços de baixo carbono ($C < 0,20\%$). Os aços microligados são conhecidos como ARBL (Alta Resistência, Baixa Liga) [ref. 4].

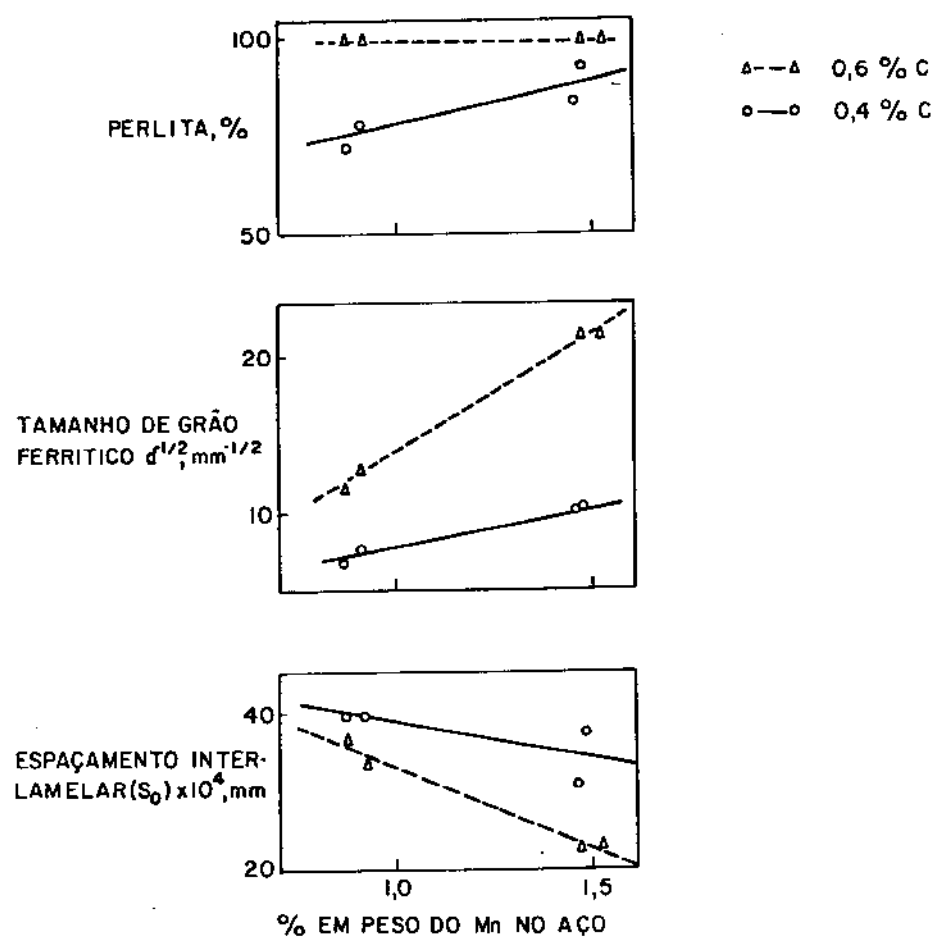


Fig. 7.3 - Efeito do manganês na estrutura dos aços com médio e alto teor de carbono, resfriados continuamente a partir de 1100°C [ref. 5].

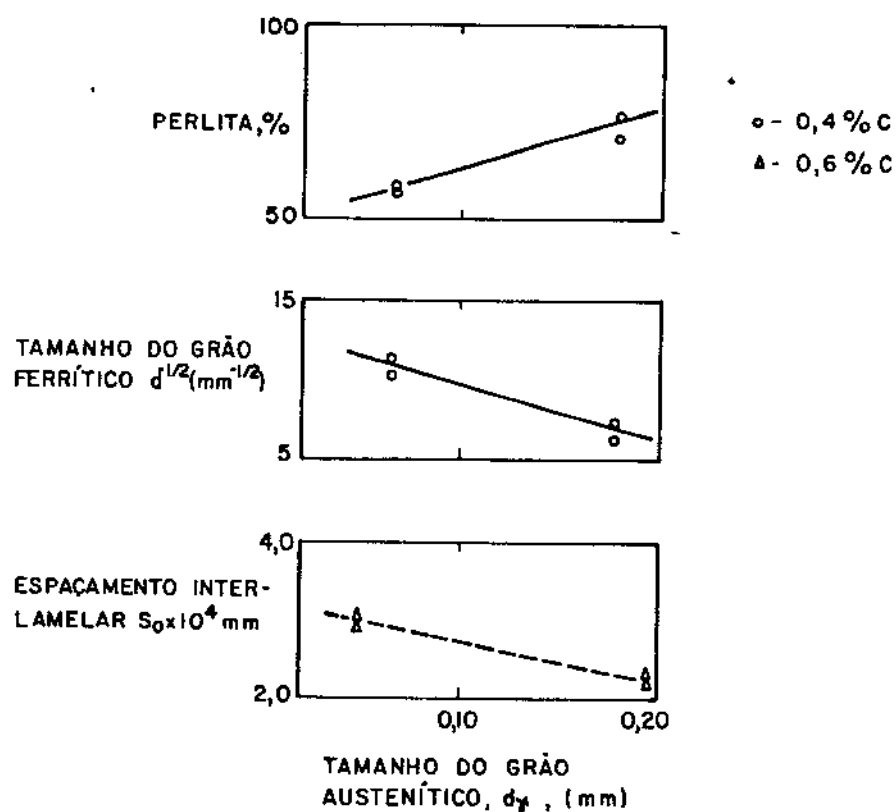


Fig. 7.4 - Efeito do tamanho do grão austenítico na estrutura dos aços com médio teor de carbono [ref. 5].

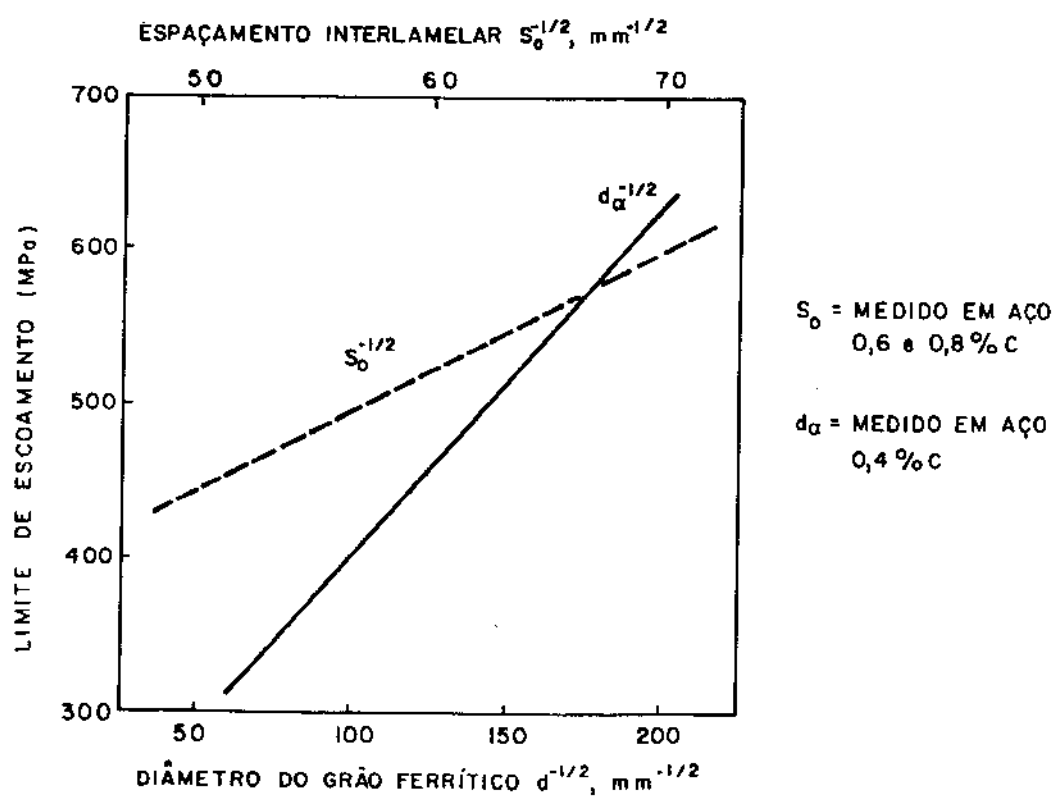


Fig. 7.5 - Efeito da estrutura dos aços com alto teor de carbono (0,4 a 0,8% C) no limite de escoamento [ref. 5].

- d) O limite de resistência aumentava com o aumento da fração volumétrica da perlita e com a diminuição do espaçamento interlamelar (fig. 7.6).
- e) A TTI (temperatura de transição da fratura frágil/dútil, obtida através do ensaio Charpy de impacto) aumentava com o aumento da fração volumétrica da perlita e o aumento do tamanho da colônia perlítica (fig. 7.7).

Gladman⁵ também analisou a contribuição que o manganês, o tamanho de grão ferrítico e a fração volumétrica da perlita dariam ao limite de escoamento do aço (fig. 7.8).

As relações entre tenacidade, obtida através da TTI, (pois quanto menor a TTI maior seria a tenacidade (toughness) do aço) e os parâmetros geométricos da perlita (espessura da lamela de cementita (S_c), espaçamento interlamelar (S_o) e diâmetro da colônia perlítica (d_p)) são complexas. Flügge⁶ observou que a TTI diminuía com a diminuição do S_c (fig. 7.9). Segundo Pickering⁷ isto ocorreria pois as lamelas mais finas de cementita teriam uma melhor resistência ao impacto, devido à sua maior facilidade em dobrar-se ao invés de quebrar e iniciar uma fratura. Entretanto para diminuir o S_c seria necessário diminuir o S_o (fig. 7.10). Porém segundo Gladman⁵ a diminuição de S_o causaria um aumento na TTI (fig. 7.11). Haveria então em S_o ótimo, ou seja, aquele que minimizasse a TTI (fig. 7.11). Gladman⁵ relacionou S_o com S_c pela seguinte equação:

$$S_c = \left(\frac{S_o}{\frac{f_p}{0,15 C} - 1} \right) \quad (7.1)$$

onde:

- S_c = espessura da lamela de cementita
 S_o = espaçamento interlamelar da perlita
 C = % de C (em peso) na perlita
 f_p = fração volumétrica de perlita.

A equação (7.1) poderia também ser representada por:

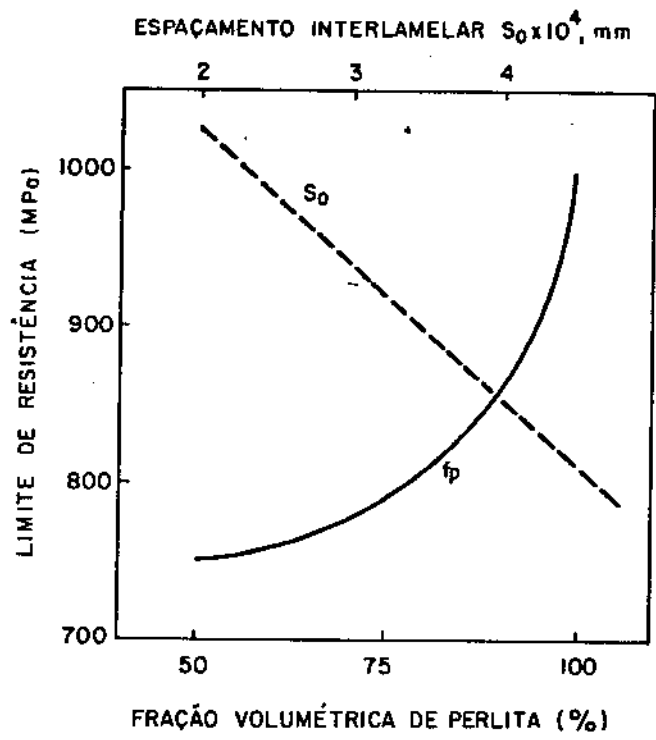


Fig. 7.6 - Influência da estrutura dos aços com médio e alto teor de carbono no limite de resistência [ref. 5].

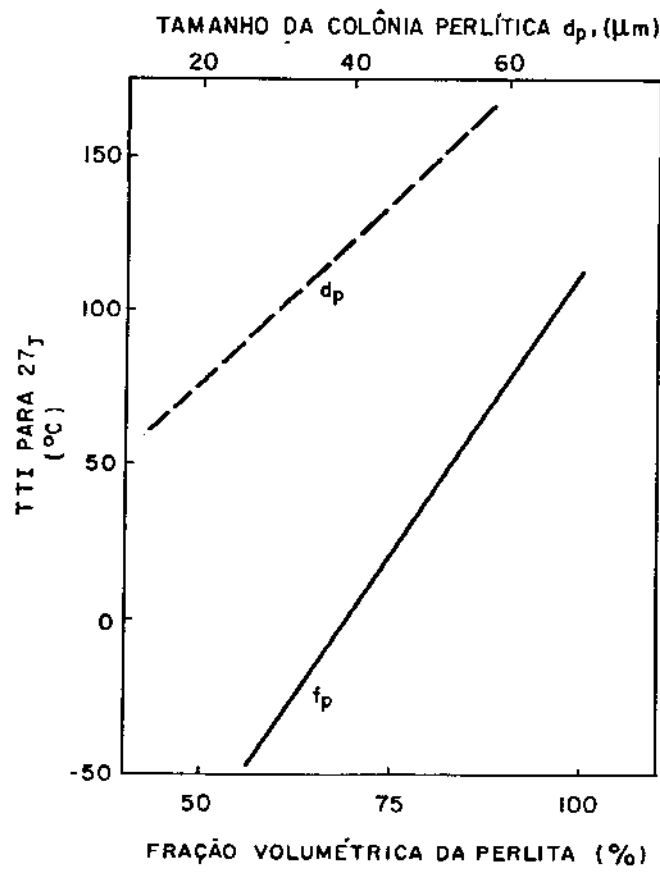


Fig. 7.7 - Influência da estrutura dos aços com médio e alto teor de carbono na tenacidade [ref. 5].

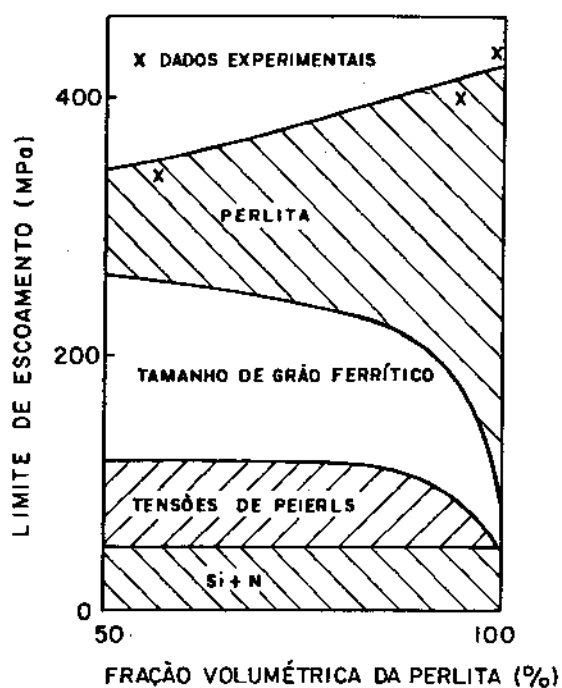


Fig. 7.8 - Contribuições da composição química e da estrutura dos aços com médio e alto teor de carbono, em seu limite de escoamento [ref. 5].

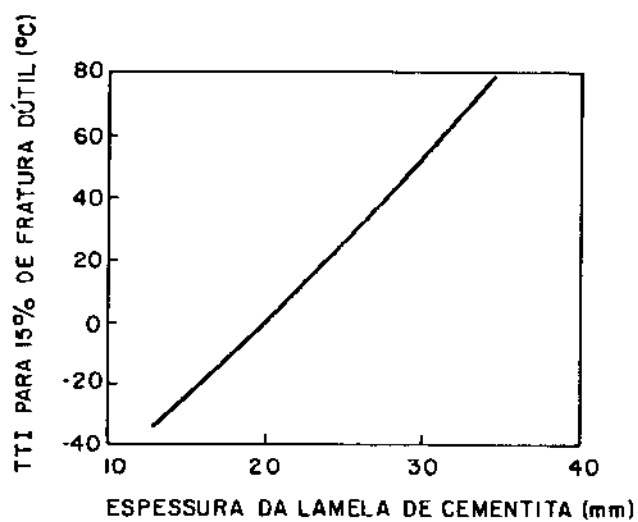


Fig. 7.9 - Influência da espessura da lamela de cementita na tenacidade [ref. 6].

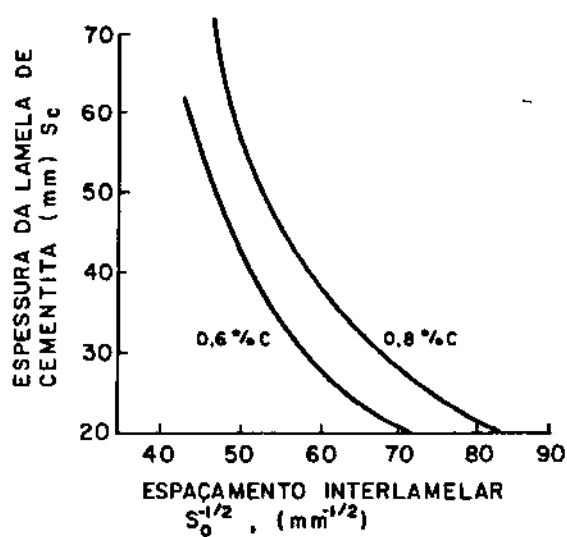


Fig. 7.10 - Relação entre o espaçamento interlamelar da perlita e a espessura da lamela de cementita [ref. 7].

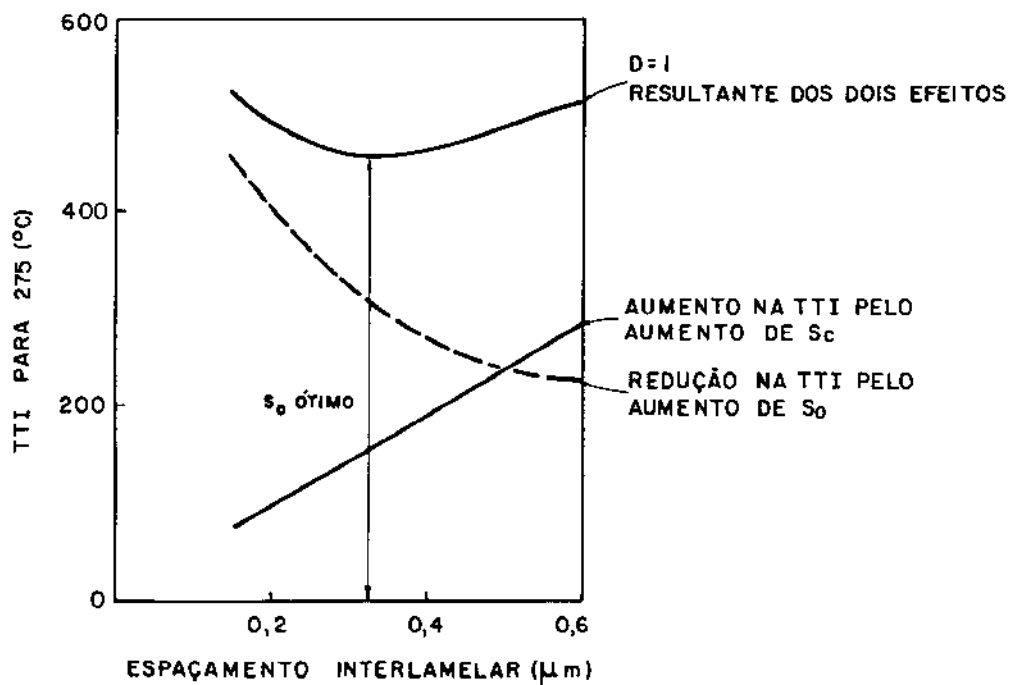


Fig. 7.11 - Efeito do espaçamento interlamelar na tenacidade dos aços totalmente perlíticos [ref. 5].

$$S_c = \frac{0,12 S_o}{(D - 0,12)} \quad (7.2)$$

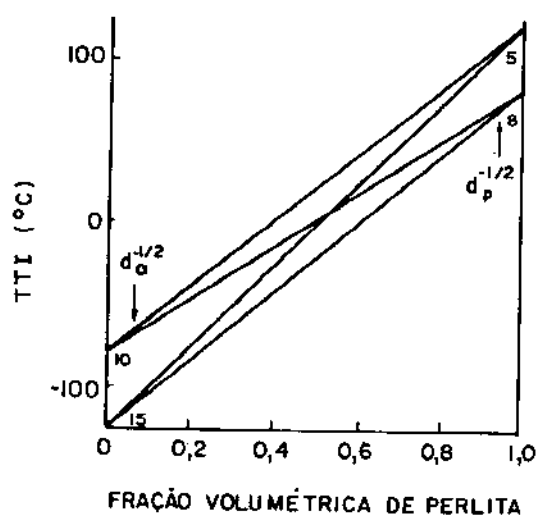
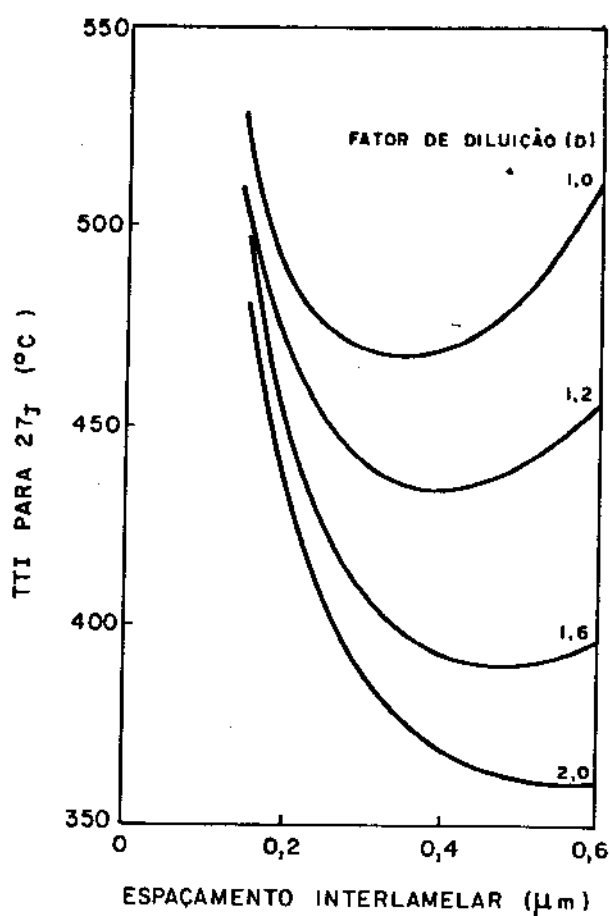
onde D = fator de diluição da perlita, e igual à:

$$D = \frac{0,8 f_p}{C} \quad (7.3)$$

Logo, para um aço totalmente perlítico ($f_p = 1$), quando $D = 1$, significaria que sua perlita conteria 0,8% C (ou seja, o valor previsto pelo diagrama de equilíbrio. Na realidade 0,8% C é uma aproximação de 0,77% C, obtida do diagrama de equilíbrio Fe-C. (Vide cap.2, fig. 2.3). Para $f_p = 1$ e $D = 2$, significaria que a perlita deste aço conteria 0,4% C, ou seja, seria em perlita "diluída" (formada obviamente no resfriamento contínuo, fora das condições de equilíbrio termodinâmico). Como S_c relaciona-se com S_o através de D (equação 7.2), para cada valor de D haveria então um valor ótimo para o espaçamento interlamelar (fig. 7.12). Estas considerações, no entanto, são válidas para aços com estrutura majoritariamente perlítica e com esse tamanho de colônia perlítica constante. Se houvesse um aumento no tamanho da colônia perlítica haveria também um aumento na TTI, conforme o observado na figura 7.7. Por outro lado, se o aço não for totalmente perlítico haverá o efeito do tamanho do grão ferrítico na TTI (fig. 7.13).

Segundo Gladman⁵, as propriedades de resistência mecânica e tenacidade dos aços com médio teor de carbono, poderiam ser relacionados com a estrutura e os elementos de liga dos mesmos pelas equações^{5,7}:

$$\begin{aligned} TTI \text{ (}^\circ\text{C, 27J)} = & f_\alpha \left(-46 - 11,5 d_\alpha^{-1/2} \right) + \\ & (1 - f_\alpha) \left(-335 + 5,6 S_o^{-1/2} - 13,3 d_p^{-1/2} + 3,48 \times 10^6 S_c \right) + \\ & + 48,8 (\text{Si}) + 762 \sqrt{(N_L)} \end{aligned} \quad (7.4)$$



$$\sigma_{esc.} (MPa) = 15,4 \left\{ f_{\alpha}^{1/3} \left(2,3 + 3,8 (Mn) + 1,13 d_{\alpha}^{-1/2} \right) + \right. \\ \left. + \left(1 - f_{\alpha}^{1/3} \right) \left(11,6 + 0,25 S_o^{-1/2} \right) + 4,1 (Si) + 27,6 \sqrt{(N_L)} \right\} \quad (7.5)$$

$$\sigma_{max}^* (MPa) = 15,4 \left\{ f_{\alpha}^{1/3} \left(16 + 74,2 \sqrt{(N_L)} + 1,18 d_{\alpha}^{-1/2} \right) + \right. \\ \left. + \left(1 - f_{\alpha}^{1/3} \right) \left(46,7 + 0,23 S_o^{-1/2} \right) + 6,3 (Si) \right\} \quad (7.6)$$

onde:

f_{α} = fração volumétrica da ferrita proeutetóide

$(1 - f_{\alpha})$ = fração volumétrica da perlita

d_{α} = diâmetro do grão ferrítico (mm)

d_p = diâmetro da colônia perlítica (mm)

S_o = espaçamento interlamelar da perlita (mm)

S_c = espessura da lamela de cementita (mm)

$(Si), (Mn)$ = % em peso do silício e manganês no aço

(N_L) = % em peso do nitrogênio livre (dissolvido na austenita, sem contar o nitrogênio dos nitretos, carbonitretos, etc).

De acordo com Pickering⁷, para se conseguir uma combinação ótima de resistência mecânica e tenacidade nos aços com alto teor de carbono (predominantemente perlítico), as seguintes regras deveriam ser obedecidos:

- a) Utilizar o menor teor de carbono possível, em função da resistência mecânica desejada, pois o aumento do teor de carbono levaria a uma perda acentuada de tenacidade (fig. 7.14).
- b) Utilizar o mínimo possível de elementos endurecedores da ferrita por solução sólida (por ex., N e Si), pois os mesmos reduziram acentuadamente a tenacidade. Entretanto o nitrogênio na forma de nitreto ou carbonitreto seria útil para o refino do grão austenítico.
- c) Adicionar o manganês para abaixar a temperatura de transforma-

* σ_{max} = é o limite de resistência mecânica no ensaio de tração.

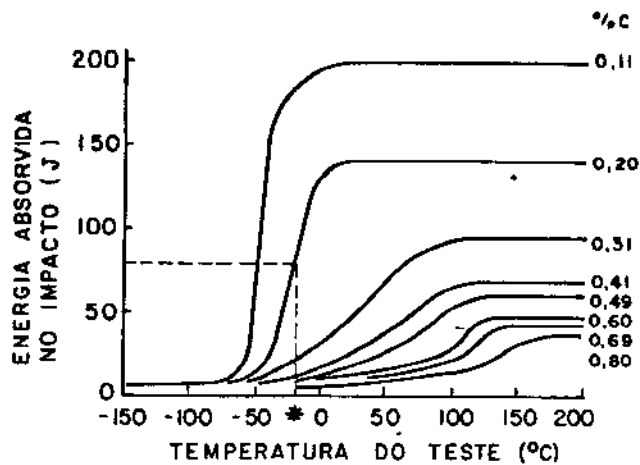
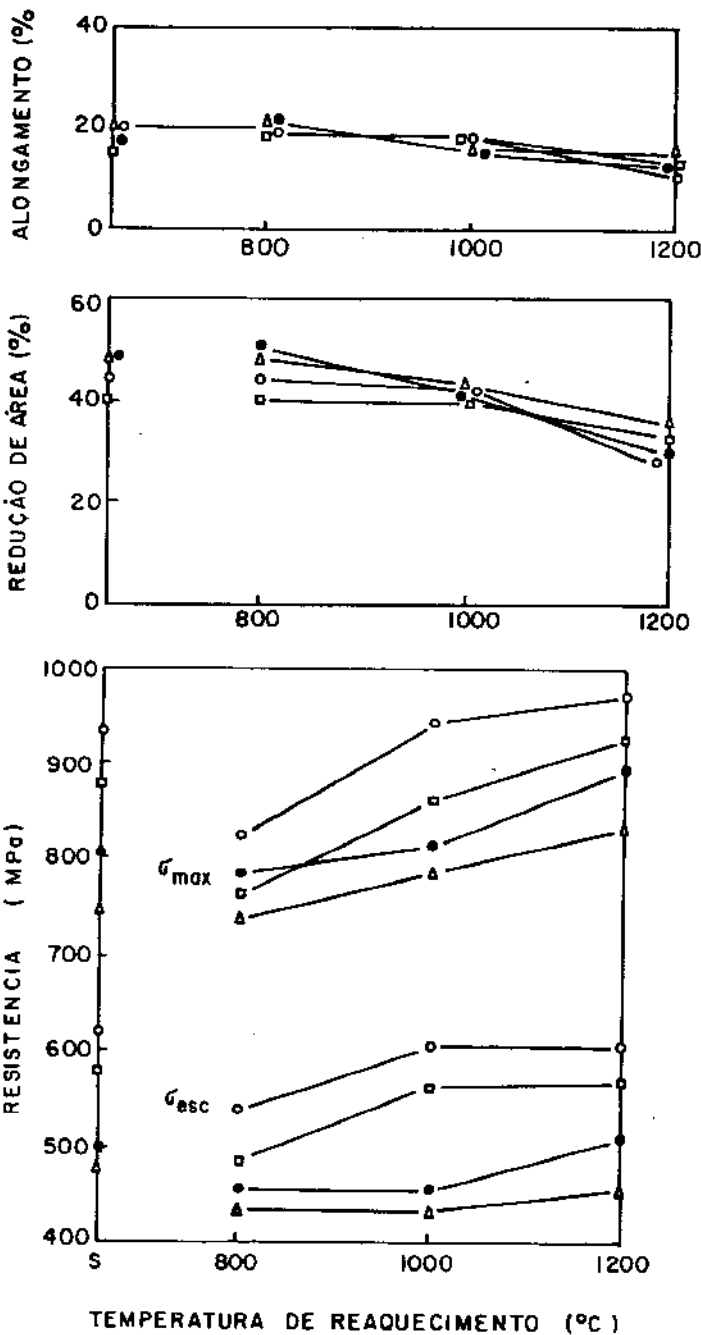


Fig. 7.14 - Efeito do teor de carbono na tenacidade dos aços
carbono *(a TTT para o aço 0,20% C seria de -25°C, com uma energia equivalente a 75 J).
[ref. 7].



Composição Química % em peso				
Aço	C	Mn	Cr	V
Δ	0,5	0,7	-	-
◊	0,5	0,7	0,24	-
◻	0,5	0,7	-	0,11
◈	0,5	0,7	0,23	0,11

S = estado inicial: forjado a 1200°C e resfriado ao ar.

tempo de reaquecimento = 30 min

Resfriamento ao ar

Ø barras = 20 mm

Fig. 7.15 - Efeito da adição de Cr e V em aço 0,5% C, forjado a 1200°C e depois reaquecido por 30 minutos nas temperaturas indicadas [ref. 9].

- ção $\gamma \rightarrow$ perlita e refinar o grão ferrítico e a colônia perlítica, e com isso aumentar a resistência mecânica dos aços.
- d) Refinar o grão austenítico no processamento termomecânico, o que refinaria o grão ferrítico e a colônia perlítica, aumentando a resistência mecânica do aço.

7.3. Efeito do Nb, V e Ti nas propriedades mecânicas dos aços com médio e alto teor de carbono

7.3.1. Titânio.

Uzlov⁸ trabalhando com aço 0,6% C e até 0,2% Ti observou que, nas condições de normalizado ou temperado e revenido, não havia diferenças significativas entre a resistência mecânica dos aços com e sem titânio, sendo porém menor a tenacidade dos aços com titânio.

7.3.2. Vanádio.

Gladman⁵ foi um dos primeiros a identificar os efeitos positivos do vanádio na resistência mecânica dos aços com médio e alto teor de carbono, porém sem prejudicar a tenacidade dos mesmos. Segundo Gladman⁵, apenas o vanádio (dentre o Nb, V e Ti) é que poderia melhorar as propriedades mecânicas desses aços, através do refino do grão ferrítico e endurecimento da ferrita pela precipitação do carbonitreto de vanádio. Este fato estaria ligado à alta solubilidade do vanádio na austenita, comparativamente à solubilidade do nióbio e do titânio (vide cap. 2, tab. II.1).

Flügge⁶, posteriormente, confirmou os resultados de Gladman⁵, observando que o vanádio aumentava o limite de escoamento dos aços perlíticos (0,8% C; 0,2%V), devido à precipitação do V(C,N) na ferrita da perlita.

Engineer⁹, trabalhando com aço 0,5% C/1% Mn com e sem a adição de 0,3% Cr e 0,1% V, verificou que:

- a) A adição de cromo ou vanádio aumentava a resistência mecânica dos aços, porém a adição conjunta destes elementos é a que apresentava melhores resultados em termos de aumento da resistência mecânica (fig. 7.15).

- b) A adição de cromo e vanádio, sozinhos ou conjuntamente, não alterava de maneira significativa o alongamento ou a redução de área dos aços (fig. 7.15).
- c) O aumento no limite de escoamento causado pela adição de vanádio, era proporcional ao teor de vanádio dissolvido na austenita (fig. 7.16). Isto significa que o conhecimento da solubilidade na austenita dos elementos formadores de carbonitretos (Nb, V e Ti) na presença dos respectivos carbonitretos é de fundamental importância para se prever o efeito destes elementos na resistência mecânica dos aços.

7.3.3. Nióbio.

A utilização do nióbio para aumentar a resistência mecânica dos aços com baixo teor de carbono ($C < 0,20\%$) foi anunciada por Starratt¹⁰, da Great Lakes Steel Corp. (EUA), em 1958. Morrison¹¹⁻¹², 5 anos depois, identificou os mecanismos de atuação do nióbio nestes aços. Atualmente, os efeitos do nióbio na estrutura e propriedades mecânicas dos aços com baixo teor de carbono são bem conhecidos¹. Para os aços com médio e alto teor de carbono, entretanto, os estudos sobre os efeitos do nióbio nos mesmos, são recentes e incompletos.

Segundo Gladman⁵, o nióbio teria um efeito desprezível na resistência mecânica dos aços com alto teor de carbono ($0,4 < C < 0,8\%$), devido à sua limitada solubilidade na austenita. Piaggio¹³, em 1971, foi um dos primeiros pesquisadores a observar os efeitos benéficos do nióbio sozinho ou combinado com o alumínio e o vanádio, na resistência mecânica dos aços com alto teor de carbono. Brownrigg¹⁴ observou que a adição de 0,04% Nb em aços com teor de carbono variando entre 0,3 e 0,5%, provocava um aumento médio de 100 MPa no limite de escoamento e de 20 MPa no limite de resistência (fig. 7.17). Ele¹⁴ ainda notou que embora o nióbio refinasse o grão austenítico, isto não acarretava uma redução no grão ferrítico (tab. VII.1). (Deve-se observar que estes dados são conflitantes com os de Gladman⁵ (fig. 7.4), o qual constatou que uma diminuição do grão austenítico provocava uma redução no grão ferrítico). Porém, segundo Brownrigg¹⁴ o refino do grão austenítico implicava num aumento da fração volumétrica da ferrita, o que está de acordo com os resultados de Gladman⁵ (fig. 7.4).

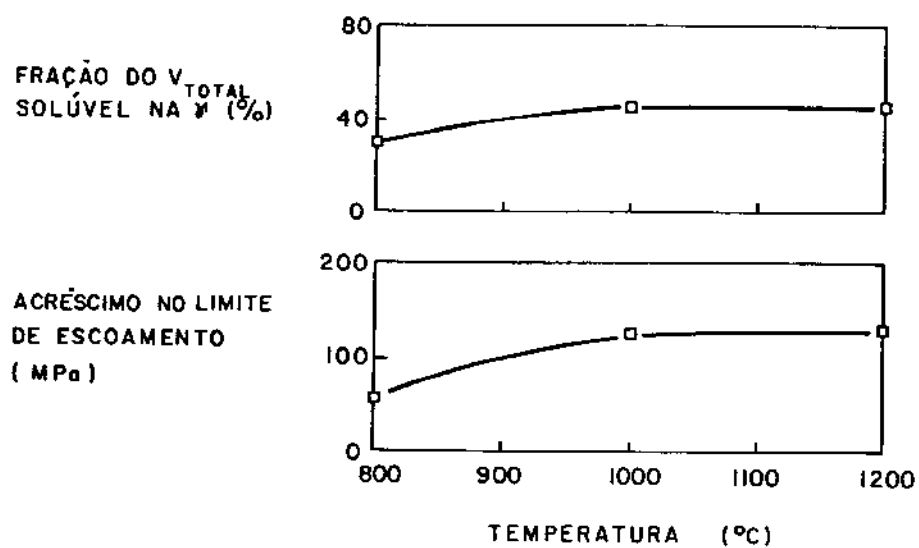


Fig. 7.16 - Efeito da fração vanádio dissolvido na austenita na resistência mecânica do aço 0,5C/0,7Mn/0,11V. O tempo de manutenção na temperatura indicada foi de 30 min [ref. 9].

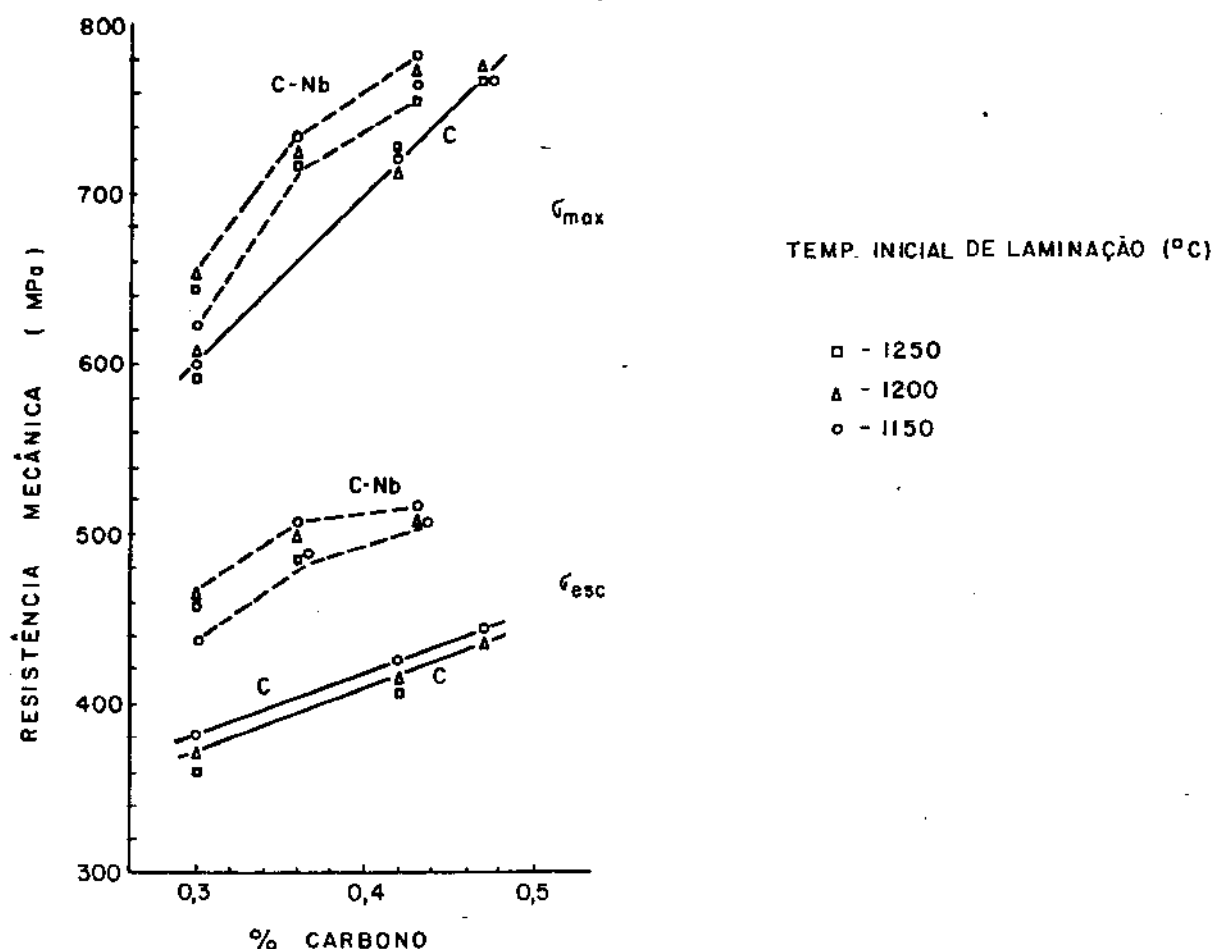


Fig. 7.17 - Efeito do nióbio na resistência mecânica dos aços com médio teor de carbono [ref. 14].

Aço		φ grão γ antes laminação (μm)	φ grão γ após laminação (μm)	φ grão α (μm)	fração vol. de α (%)
C	Nb				
0,30	-	192	32	6,7	42
0,30	0,04	126	17	8,2	59
0,40	-	308	37	4,5	15
0,40	0,04	108	22	4,3	27

*todos aços continham 1,4% Mn.

Tab. VII.1 - Efeito do nióbio no tamanho de grão austenítico e ferrítico dos aços com médio teor de carbono, após aquecimento a 1150°C [ref. 14].

Steinen¹⁵ comparou os efeitos da adição de 0,08% Nb ou 0,10% V em um aço 0,5% C, observando que o nióbio reduzia mais as temperaturas de início de formação da perlita e da ferrita, que o vanádio (fig. 7.18). Além disso havia o aparecimento de bainita só no aço com nióbio e a curva CCT do mesmo era mais deslocada para a direita (tempos mais longos) que a curva CCT do aço com vanádio. Steinen¹⁵ também verificou a relação existente entre a estrutura e a resistência mecânica dos aços com vanádio e nióbio (fig. 7.19). Ele¹⁵ observou que havia um acréscimo acentuado no limite de escoamento dos aços com nióbio somente para altas temperaturas de austenitização ($> 1200^{\circ}\text{C}$), enquanto que para o vanádio isto era notado para temperaturas menores ($> 1000^{\circ}\text{C}$). Isto decorria do fato do nióbio entrar em solução na austenita em temperaturas maiores que ao do vanádio (fig. 7.20). Outro aspecto interessante verificado por Steinen¹⁵ foi que o teor de nióbio dissolvido na austenita não era alterado se o aço fosse resfriado em água ou ao ar (fig. 7.20). No caso do vanádio o resfriamento ao ar provocava uma diminuição de até 50% na sua solubilidade na austenita, em relação ao resfriamento em água, indicando que o carbonitreto de vanádio precipitava muito mais rapidamente que o carbonitreto de nióbio.

Frodl¹⁶ comparou os efeitos da adição individual e conjunta de nióbio e vanádio em um aço 0,5% C, concluindo que a adição de vanádio era preferível à adição de nióbio ou nióbio e vanádio, para melhorar as propriedades mecânicas dos aços (tab. VII.2). Ocorre que para as temperaturas de austenitização empregadas ($1200 - 1300^{\circ}\text{C}$), o teor de nióbio que seria possível de se dissolver na austenita seria de 0,02 e 0,04%, respectivamente (vide cap. 2, equação 2.3). Como o teor de nióbio nos aços de Frodl¹⁶ era de 0,08%, mais da metade do nióbio não seria dissolvido na austenita, ficando na forma de carbonitretos grosseiros (devido às altas temperaturas de austenitização empregadas). Estas partículas grosseiras devem ter prejudicado as propriedades mecânicas desses aços, principalmente a tenacidade. Entretanto, todo o vanádio dos aços de Frodl¹⁶ (0,1% V) estaria em solução na austenita a partir de 970°C (vide cap. 2, equação 2.5) e não deveria causar os mesmos problemas que o nióbio. Verifica-se então que nas análises comparativas entre os efeitos dos elementos microligantes (Nb, V e Ti) deve-se conhecer não apenas a composição química, a estrutura e o histórico dos tratamentos térmicos ou termomecânicos a que o aço

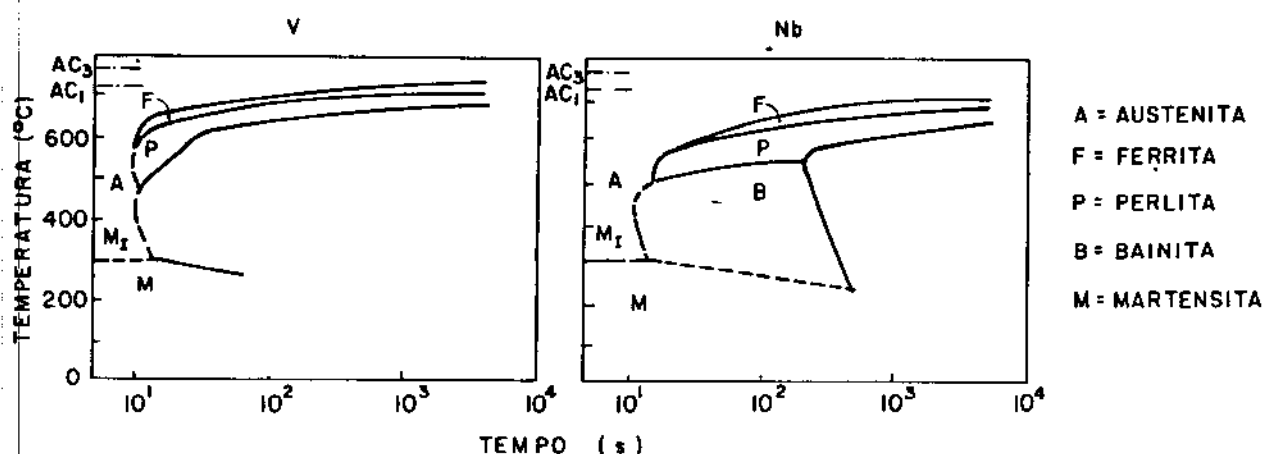
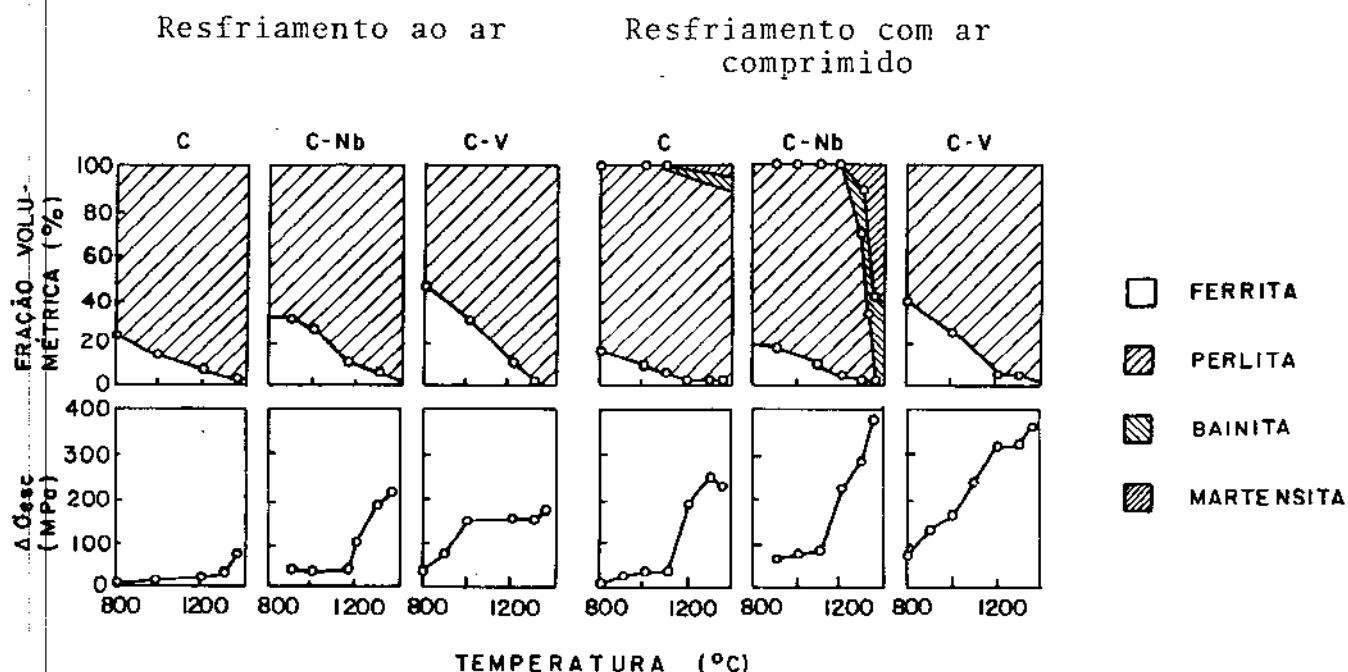


Fig. 7.18 - Curva CCT para aço 0,5%C/0,7 Mn microligado com 0,1%V ou 0,08%Nb (Austenitizado a 1250°C por 10 min) [ref. 15].



$\Delta\sigma_{esc.}$ = Acréscimo no limite de escoamento básico (equivalente a 440 MPa para resfriamento ao ar e 450 MPa para resfriamento com ar comprimido).

Fig. 7.19 - Efeito da estrutura na resistência mecânica dos aços 0,5%C/0,7%Mn microligados com 0,08Nb ou 0,1V. Os aços foram forjados a 1250°C e mantidos nas temperaturas indicadas por 30 minutos, sendo em seguida, resfriados ao ar ou com ar comprimido [ref. 15].

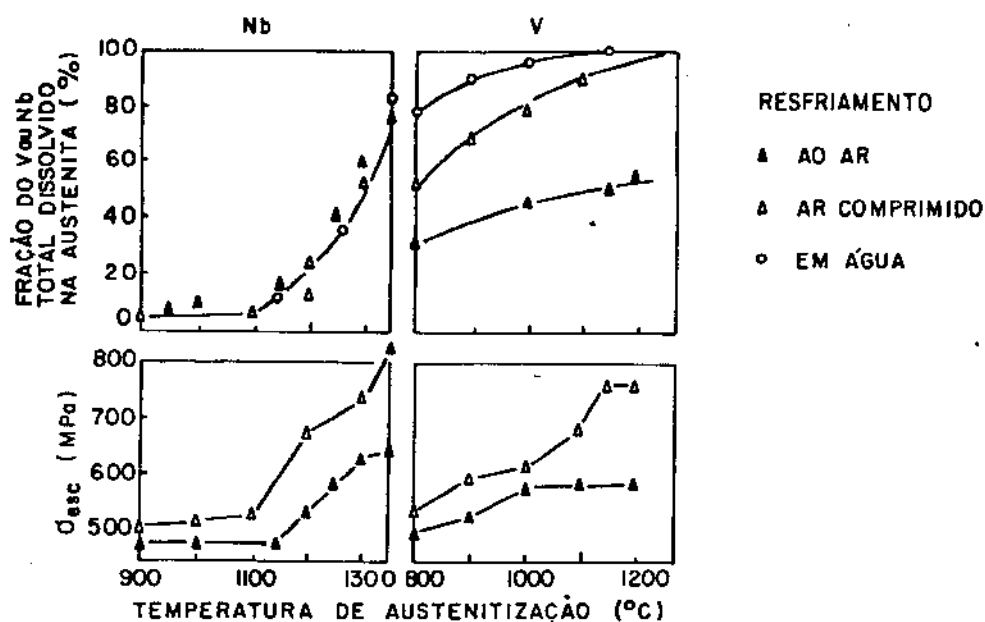


Fig. 7.20 - Efeito da taxa de resfriamento na fração de Nb ou V dissolvido na austenita, e na resistência mecânica dos aços 0,5C/0,7 Mn [ref. 15].

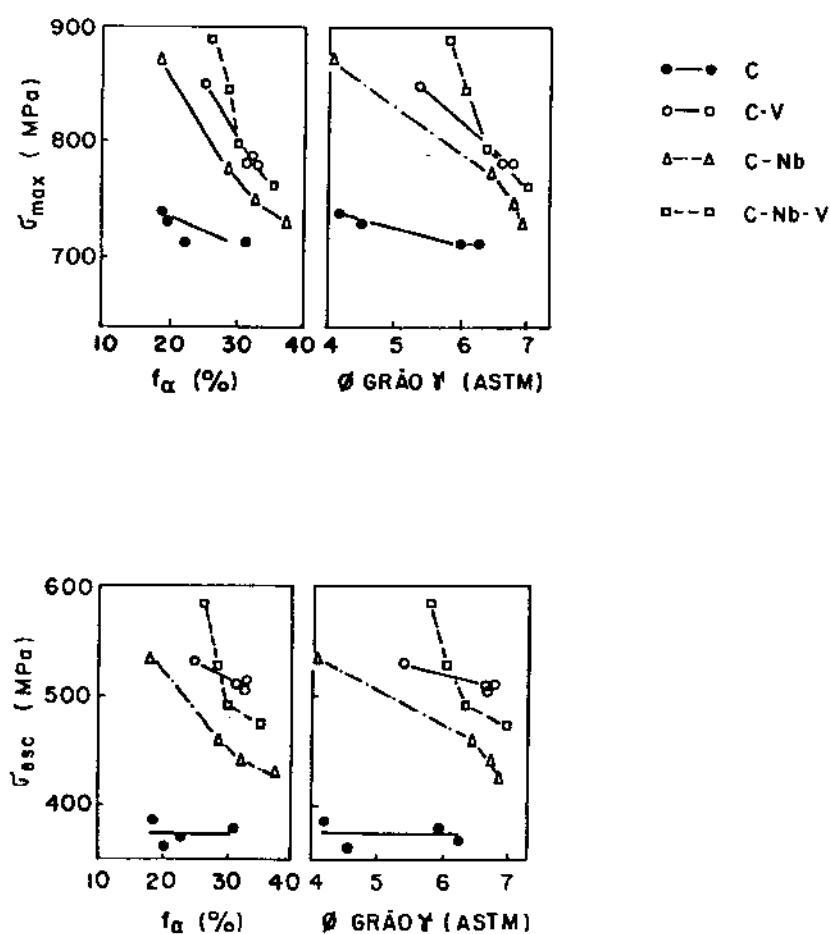


Fig. 7.21 - Efeito do tamanho do grão austenítico e da fração volumétrica de ferrita na resistência mecânica de aço 0,5C microligado com 0,08 Nb e/ou 0,1V [ref.16].

Temp. de Aust.	Tipo de Aço	σ_{esc}	$\sigma_{max.}$	$\frac{\sigma_{esc}}{\sigma_{max}}$	Alongamento	Redução de área	Energia no impacto	Tamanho de grão	f_{α}
$^{\circ}C$		MPa	MPa		%	%	J	ASTM	%
1200	C	380	720	0,52	21	44	31	6	22
	C-Nb	430	750	0,59	20	44	25	7	33
	C-V	510	780	0,65	16	43	27	7	32
	C-V-Nb	480	790	0,62	18	42	26	6	30
1300	C	380	750	0,52	18	39	30	4	18
	C-Nb	530	870	0,61	14	21	8	4	18
	C-V	540	850	0,63	17	35	26	5-6	26
	C-V-Nb	580	890	0,64	15	26	10	6	27

f_{α} = fração volumétrica da ferrita.

Composição dos aços

	C	Nb	V
C	0,46	-	-
C-Nb	0,46	0,08	-
C-V	0,47	-	0,10
C-V-Nb	0,44	0,08	0,08

Em todos os aços havia:

Si = 0,30 Mn = 0,75
 Cr = 0,15 Mo = 0,02
 Ni = 0,08 N = 0,010

Tabela VII.2 - Efeito de adições de nióbio e vanádio nas propriedades mecânicas dos aços com médio teor de carbono [ref. 16].

for submetido, mas também as características particulares dos diferentes elementos de liga. Frodl¹⁶ ainda verificou que a resistência mecânica dos aços microligados aumentava com a diminuição da fração volumétrica de ferrita (o que está de acordo com os resultados de Gladman⁵ (figs. 7.6 e 7.8)), e com o aumento do grão austenítico, o que a princípio, parece incoerente. Ocorre que um aumento do grão austenítico leva a uma redução na fração volumétrica da ferrita (fig. 7.1 e 7.4) provocando um aumento da resistência mecânica do aço. Entretanto se o aço fosse totalmente ferrítico ou totalmente perlítico, um aumento do grão austenítico acarretaria num aumento do grão ferrítico ou da colônia perlítica, com consequente diminuição da resistência mecânica do aço. Mais uma vez nota-se a necessidade de se observar sempre as relações entre estrutura e propriedades dos aços, de uma maneira global, pois estas relações são interdependentes. Frodl¹⁶ também verificou que 30 minutos era um tempo suficiente para que o nióbio entrasse em solução na austenita, na faixa de temperatura entre 1150 e 1300°C (fig. 7.22).

7.4. Aplicações dos aços com médio e alto teor de carbono microligados com Nb ou V

7.4.1. Vanádio.

Recentemente Whittaker¹⁷ demonstrou que os aços com médio teor de carbono microligados com vanádio tinham a mesma resistência à fadiga que os aços carbono com baixa liga. Uma das grandes vantagens de se utilizar os aços microligados sobre os baixa liga estaria no tratamento térmico. Isto porque os mesmos níveis de resistência mecânica dos aços baixa liga beneficiados (temperados e revenidos), seriam alcançados pelos aços microligados apenas com um resfriamento direto ao ar, após o tratamento termomecânico. Com a não realização do beneficiamento os custos na produção seriam menores devido a economia de tempo e de energia no processo; e também devido à redução na porcentagem de peças refugadas, pois no processo de beneficiamento são comuns as trincas e os empenos. A microestrutura dos aços microligados descritos por Whittaker¹⁷ seria de 80% de perlita e 20% de ferrita, com precipitados de V(C,N) na ferrita proeutetóide e na ferrita da perlita.

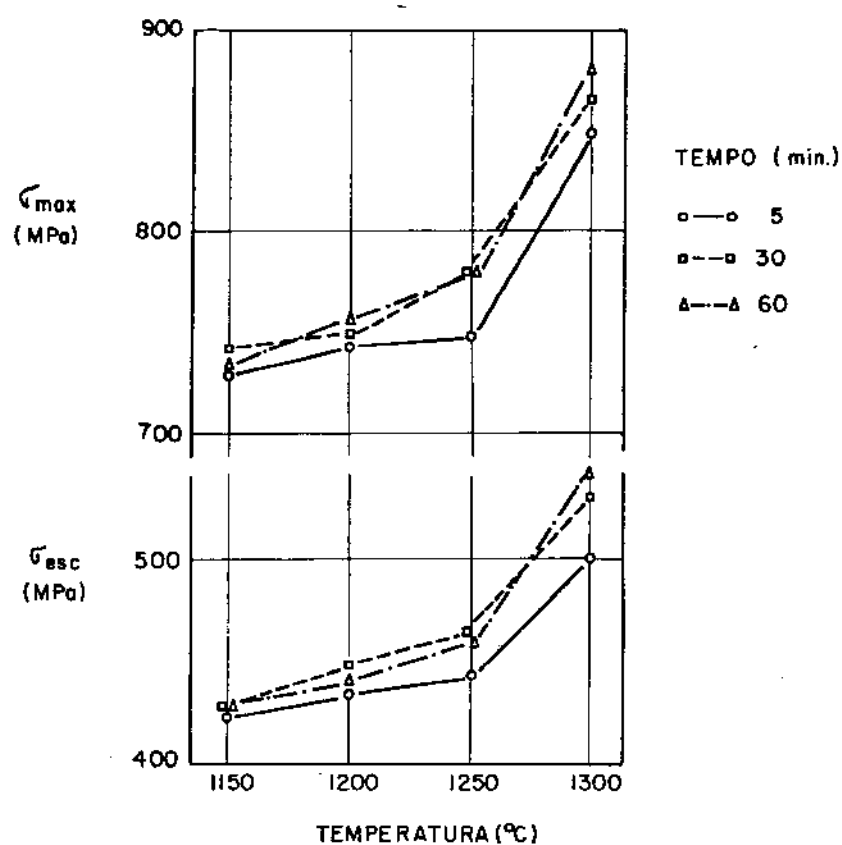


Fig. 7.22 - Efeito do tempo de austenitização na resistência dos aços 0,5C/0,7Mn/0,08Nb [ref. 16].

Segundo Whittaker¹⁷ os aços com médio teor de carbono microligados com vanádio estariam sendo empregados pela indústria automobilística alemã para a fabricação de componentes forjados (por ex., bielas), com grande sucesso. Estes atenderiam as qualidades R e S da norma inglesa BS-970 (tab. VII.3).

Razim¹⁸, em 1981 confirmou os resultados de Whittaker¹⁷ sobre as vantagens de substituição de aços baixa liga por aços microligados com vanádio, em componentes forjados, onde é necessário uma alta resistência mecânica e à fadiga. Entretanto, segundo Razim¹⁸ a baixa tenacidade do aço microligado, comparativamente à dos aços baixa liga, contraindiciariam o emprego dos primeiros em componentes sujeitos à cargas de impacto.

7.4.2. Nióbio.

Uma das aplicações do nióbio em aços com médio teor de carbono é na confecção de barras reforçadas¹⁹ para concreto de alta resistência, empregado em edifícios de usinas nucleares, edifícios em áreas sujeitas à terremotos, pontes com grandes vãos, etc. As especificações da resistência mecânica de barras reforçadas podem ser encontradas na tabela VII.4, e suas composições químicas na tabela VII.5. Na figura 7.23 encontram-se as combinações usuais dos elementos C-Mn-Nb para a produção de barras reforçadas. Gray¹⁹ observou que quanto maior fosse o diâmetro das barras produzidas, maior era o teor de nióbio adicionado ao aço pelos fabricantes (fig. 7.24). Essa e outras relações entre processo/composição química/estrutura/propriedades foram conseguidas empiricamente pelos produtores de barras reforçadas. Não existe, entretanto, um estudo sobre os mecanismos de ação do nióbio nestes aços para que essas relações acima descritas possam ser otimizadas de uma maneira mais racional.

Nolasco^{20,21} relatou a experiência bem sucedida da CSN (Companhia Siderúrgica Nacional - RJ) de utilizar o nióbio em aços com alto teor de carbono para a fabricação de trilhos ferroviários. Como a resistência ao desgaste é importante nestes aços os mesmos são produzidos com alto teor de silício (tab. VII.6). Segundo Nolasco²¹ as propriedades necessárias a um trilho seriam as seguintes: resistência mecânica, ao desgaste e à fadiga, tenacidade e soldabilidade. A soldabilidade do aço ao nióbio seria maior que

AÇOS MICROLIGADOS											
Composição Química (% em peso)							Propriedades Mecânicas				
C	Mn	Si	S	P	Total N	V	σ_{esc} MPa	σ_{max} MPa	Alongamento %	Redução de área %	Dureza Brinell
0.42/ 0.47	0.6/ 1.0	0.6 max	0.045/ 0.065	0.035 max	-	0.08/ 0.13	500 min	800/900	8 min	20 min	-
0.40/ 0.46	1.0/ 1.2	0.6 max	0.04/ 0.06	0.035 max	0.03	0.08/ 0.13	500 min	800 min	15 min	-	245/290
0.44/ 0.54	0.6/ 1.0	0.15/ 0.6	0.045/ 0.065	0.035 max	-	0.08/ 0.13	450 min	780/900	-	-	-

NORMA BS-970

Qualidade	σ_{max} (MPa)	σ_{esc} (MPa)	Alongamento %	Dureza Brinell
R	700	495	17	201/255
S	770	555	15	223/277
T	850	630	13	248/302
U	920	710	12	269/321

Tab. VII.3 - Comparação entre as propriedades mecânicas exigidas pela norma inglesa BS-970 e as obtidas com os aços de médio teor de carbono microligados com vanádio [ref. 17].

PAÍS	NORMA	TIPO	LIMITE DE ES-COAMENTO (MPa)	LIMITE DE RESISTÊNCIA(MPa)
EUA	A 615	40	276	483
		60	414	621
		75	518	690
	A 617	40	276	483
		60	414	621
ALEMANHA	DIN 488	42-50	412	490
		50-55	490	539
BRASIL	EB 3/67	CA 50	490	539
		CA 60	588	647
FRANÇA	NF A 35-016	Fe E40	412	475

Tab. VII.4 - Especificações de resistência mecânica para barras reforçadas [ref. 19].

Limite de escoamento (MPa)	Composição (% em peso)			
	C	Mn	Nb	Outros
400 Normal	0.32-0.37	1.10-1.30	0.015-0.025	-
400 Soldável	0.15-0.25	0.80-1.20	0.020-0.050	Ocasionalmente com V
500	0.30-0.40	0.80-1.40	0.020-0.050	-
600	0.45-0.53	1.30-1.50	0.035	-

Tab. VII.5 - Composições de aços microligados empregados na confecção de barras reforçadas [ref. 19].

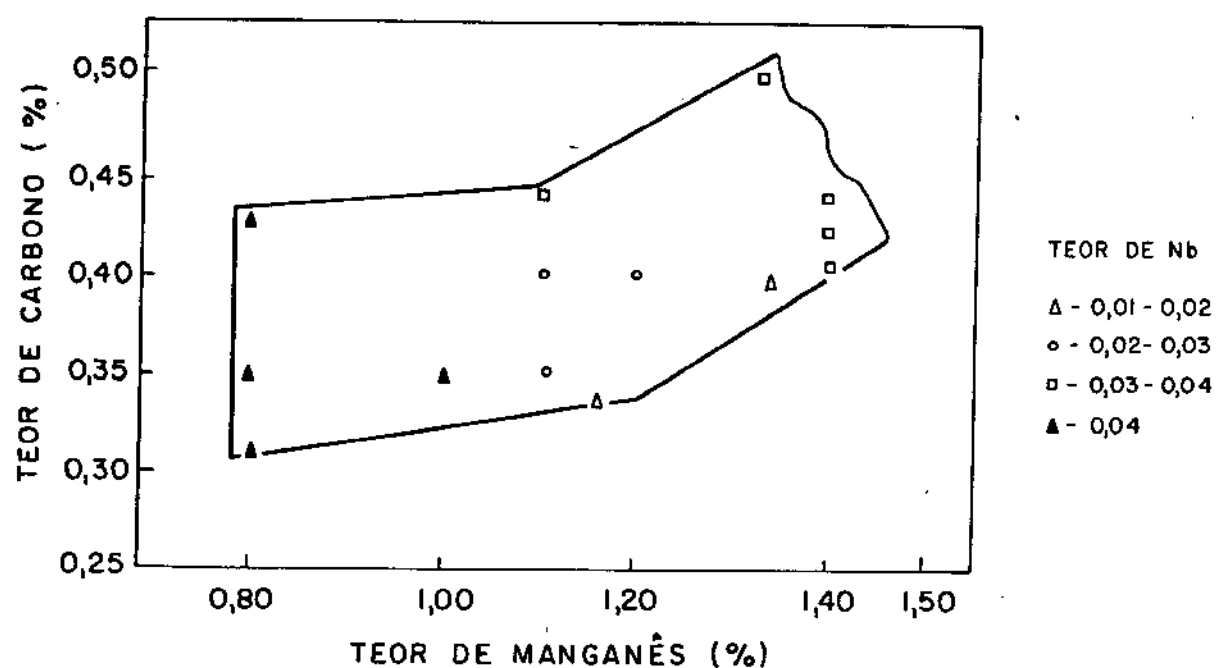


Fig. 7.23 - Combinação de composição usada para a produção de barras reforçadas com limite de escoamento de 500 MPa [ref. 19].

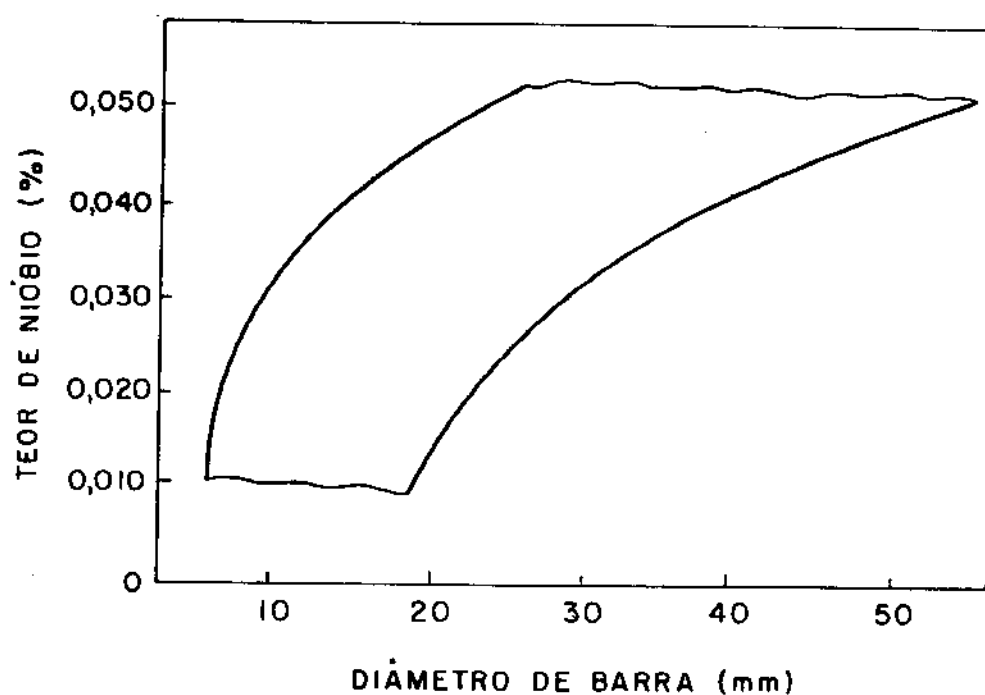
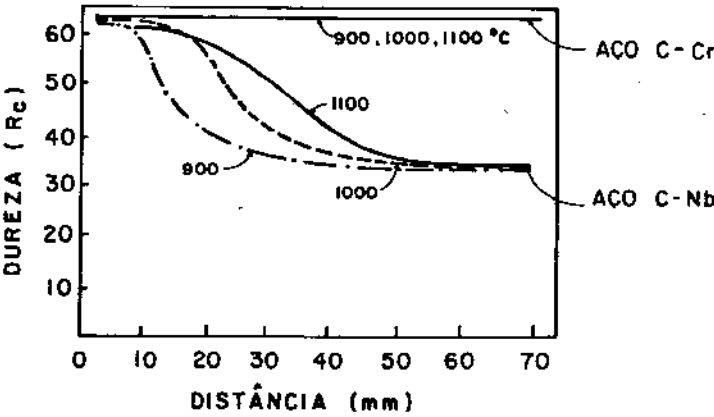


Fig. 7.24 - Variação do teor de nióbio com o diâmetro das barras com limite de escoamento de 500 MPa [ref. 19].

C	Mn	P	S	Si	Nb
0,7-0,8	1,10-1,40	0,035 max	0,030 max	0,70-0,90	0,02-0,04
σ_{esc} (MPa)	σ_{max} (MPa)	Alongamento (%)		Redução de área (%)	
568	980	8,0		10,0	

Tab. VII.6 - Composição química e propriedades mecânicas do aço NIOBRÁS 200 [ref. 20].



AÇO	C	Mn	Si	Nb	Cr
C-Cr	0,70	1,10	0,55	-	1,0
C-Nb	0,76	1,46	0,93	0,026	-

Fig. 7.25 - Comparação entre a temperabilidade de aços com alto teor de carbono ligados com cromo ou microligados com nióbio (NIOBRÁS 200), para várias temperaturas de austenitização [ref. 21].

no aço de baixa liga e de resistência mecânica equivalente, devido à maior temperabilidade do segundo (fig. 7.25). (Maior temperabilidade significa uma maior profundidade de martensita no ensaio Jominy²²). Como a martensita é uma estrutura frágil, sua presença propicia a formação de trincas na região soldada, devido às concentrações térmicas ocorridas após a soldagem, ou mesmo devido às sollicitações do material). De acordo com Nolasco²¹ o aço ao nióbio apresentaria uma menor temperabilidade na região soldada, comparativamente ao aço de baixa liga, pois a temperatura atingida pela soldagem por resistência (que é o processo mais empregado na soldagem de trilhos), seria de, no máximo, 1100°C. Nesta temperatura, segundo Nolasco²¹, o nióbio estaria na forma de partículas de Nb(C,N), o que facilitaria a nucleação e o crescimento da ferrita e da perlita, em detrimento da martensita. Na realidade, o que ocorre, é que nesta temperatura haverá uma fração do nióbio total dissolvido na austenita, com o restante na forma de Nb(C,N). Esse ponto será melhor discutido posteriormente, no capítulo IX.

Albiero²³, relatou, recentemente (1981), a experiência com junta Krupp-Volkswagen do Brasil de se empregar aço com 0,5% C microligado com nióbio para a fabricação de árvores de manivelas. Entretanto, segundo Albiero²³, o nióbio só seria efetivo em aumentar o limite de escoamento do aço, se a temperatura de forjamento fosse alta (> 1200°C), pois aumentando-se a temperatura de forjamento, aumentar-se-ia a fração de nióbio na forma de Nb(C,N). (tab. VII.7). Calculando-se, porém, o teor de nióbio como Nb(C,N), a partir da equação de solubilidade de Nordberg²⁴, chega-se a um resultado oposto do de Albiero²³, ou seja, aumentando-se a temperatura diminuir-se-ia a fração do nióbio como Nb(C,N). Os valores encontrados por Albiero²³ para temperaturas de 1250 e 1280°C são próximos dos valores obtidos pela equação de Nordberg²⁴ para o nióbio em solução na austenita (e não como Nb(C,N)). Talvez Albiero²³ tenha se referido somente às partículas finas de Nb(C,N), ou seja, aquelas que precipitam após o forjamento do material. Porém como não há detalhes em seu trabalho sobre a técnica empregada para se medir a fração de nióbio como Nb(C,N), torna-se impossível a realização de uma análise mais aprofundada sobre seus resultados. As propriedades mecânicas das árvores de manivela fabricadas com aço microligado com nióbio encontram-se na tabela VII.8. Observa-se que as propriedades mecânicas destes aços podem ser modificadas por

Temp. (°C)	Nb no Nb(C,N)		Nb na γ
	Medido por Albiero*	Calculado***	Calculado**
850	0,017	0,080	<0,001
1250	0,028	0,055	0,025
1280	0,035	0,048	0,032

Tabela VII.7 - Teor de nióbio precipitado e dissolvido na austenita.

- * - Medido com microsonda após forjamento na temperatura indicada. O aço usado por Albiero²³ apresentava a seguinte composição: 0,53% C/0,86% Mn/0,26% Si e 0,08% Nb.
- ** - Calculado pela equação de Nordberg²⁴ (equação 2.3 - cap. 2).
- *** - Calculado a partir da equação 2.3 e

$$Nb_{Nb(C,N)} = Nb_{TOTAL} - Nb_{\gamma}$$

(Deve-se observar que para um cálculo mais exato deveriam ser empregadas as figuras 9.2 a 9.4 do capítulo IX).

Temp. forja- mento ($^{\circ}\text{C}$)	Resfriamento	σ_{max} (MPa)	σ_{esc} (MPa)	$\sigma_{\text{esc}}/\sigma_{\text{max}}$
1260	em caixa fechada (lento)	756	410	0,54
1270	em esteira (rápido)	820	481	0,59
1300	em esteira (rápido)	879	528	0,60

Composição do aço

0,53%C/0,86%Mn/0,26%Si e 0,08%Ni (com Cr, Ni e Mo residuais)

Tab. VII.8 - Propriedades mecânicas obtidas com aço 0,5%C microligado com nióbio, forjado nas temperaturas indicadas e resfriado com diferentes taxas de extração de calor [ref. 23].

pequenas alterações na temperatura de forjamento ou na taxa de resfriamento das peças após o forjamento. Segundo Albiero²³ foram fabricadas 2 milhões de árvores de manivela com o aço microligado com nióbio, as quais apresentaram um ótimo desempenho durante o serviço.

7.5. Resumo

Se os efeitos do nióbio nos aços com baixo teor de carbono ($C < 0,20\%$) são, atualmente, bem conhecidos, o mesmo não se pode dizer em relação aos efeitos do nióbio nos aços com médio e alto teor de carbono ($0,20 < C < 0,80\%$).

As primeiras microadições de elementos com forte tendência à formação de carbonitreto, nos aços com médio e alto teor de carbono, foram feitas com vanádio, pois, segundo Gladman, o nióbio e o titânio não alterariam as propriedades mecânicas destes aços devido à baixa solubilidade destes elementos na austenita. Entretanto outros pesquisadores verificaram, posteriormente, que o nióbio poderia elevar em até 100 MPa a tensão de escoamento destes aços, desde que se realizasse o tratamento termomecânico em temperaturas compatíveis com a solubilização do nióbio na austenita (1200 a 1300°C).

Atualmente utiliza-se aços com médio e alto teor de carbono microligados com nióbio em componentes forjados para a indústria automotiva, trilhos ferroviários e barras reforçados para concreto de alta resistência. Porém a otimização das propriedades mecânicas pelos fabricantes é feita de uma maneira empírica, pois não se conhece os mecanismos de atuação do nióbio na estrutura e, consequentemente, nas propriedades mecânicas desses aços. Isto leva, certas vezes, a uma deterioração das propriedades do aço microligado com nióbio, devido a uso inadequado do mesmo.

Referências bibliográficas

- 1) GLADMAN, T. et alii - Structure - property relationships in high-strength microalloyed steels. In: Microalloying 75, Proc. Conf., Union Carbide Corporation, New York, 1977, p. 25.
- 2) MEYER, L. et alii - Nb, Ti and V in normalized, thermo-mechanically treated and cold-rolled steels. Idem ref. 1, p.153.
- 3) BAKER, T.N. - Sci. Progress, Oxford, vol. 65, 1978, p. 493.
- 4) COHEN, M. & HANSEN, S.S. - Microstructural control in microalloyed steels. In: MiCon 78, Proc. Conf., ABRAMS, H. et alii, Eds., ASTM, 1979, p. 34.
- 5) GLADMAN, T. et alii - JISI, Dec. 1972, p. 916.
- 6) FLÜGGE, J. et alii - Stahl und Eisen, vol. 99, N° 16, 13 Aug. 1979, p. 841.
- 7) PICKERING, F.B. - Physical metallurgy and the design of steels, Applied Science Publishers, London, 1978, p. 95.
- 8) UZLOV, I.G. et alii - Metals science and heat treatment, vol.20, part 9-10, Sep.-Oct. 1978, p. 789.
- 9) ENGINEER, S. von - Technische Bericht, vol. 2, n° 2, 1976, p. 105.
- 10) STARRAT, F.W. - J. of Metals, Dec. 1958, p. 799.
- 11) MORRISON, W.B. & WOODHEAD, J.H. - J.I.S.I., Jan. 1963, p. 43.
- 12) MORRISON, W.B. - J.I.S.I., Apr. 1963, p. 317.
- 13) PIAGGIO, A. - La metallurgia italiana, n° 4, 1971, p. 159.

- 14) BROWNRIGG, A. & BOELEN, R. - Phase Transformations, vol. II, 1979, p. V-15.
- 15) STEINEN, A. von den et alii - Stahl und Eisen, vol. 95, nº 6, 13 Mar. 1975, p. 209.
- 16) FRODL, D. et alii - Härterei Technische Mitteilungen, vol.29, 1974, p. 169.
- 17) WHITTAKER, D. - Metallurgia, Apr. 1979, p. 275.
- 18) RAZIM, C. - Metal Progress, May 1981, p. 50.
- 19) GRAY, M. - Hot-rolling of HSLA concrete reinforcing bar and other niobium containing steel. ILAFA Conference, Lima, Peru, 21-25 Sep. 1975.
- 20) NOLASCO, C.A. et alii - Metalurgia - ABM, vol. 33, nº 294, Mai. 1977, p. 257.
- 21) NOLASCO, C.A. et alii - Metalurgia - ABM, vol. 34, nº 245, Abr. 1978, p. 241.
- 22) CHIAVERINI, V. - Aços e ferros fundidos - 4^a ed., ABM, 1979, p. 60.
- 23) ALBIERO, W. - Metalurgia - ABM, vol. 37, nº 281, Abr. 1981, p. 192.
- 24) NORDBERG, H. & ARONSSON, B. - J.I.S.I., Dec. 1968, p. 1263.

EFEITOS DA ADIÇÃO DE NIÓBIO NA ESTRUTURA
E PROPRIEDADES DOS AÇOS COM MÉDIO E ALTO
TEOR DE CARBONO

PAULO ROBERTO MEI
VOLUME 2

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

CAPÍTULO VIII

DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

8.1. Preparação dos aços e das ligas Fe-Nb-Mn

8.1.1. Aços preparados em Cambridge

Fabricação

Foram preparados lingotes de 2,5 kg, fundidos em forno de indução, sob pressão parcial de argônio (400 torr), usando cadinhos de alumina. Um excesso de carbono e manganês (10 e 5% respectivamente) foi adicionado para compensar as perdas de fundição. As análises químicas dos elementos empregados na fabricação destes aços estão contidas nas tabelas VIII.1, VIII.2, VIII.3, sendo que o carbono empregado foi o espectroscopicamente puro. Estes aços foram preparados no Departamento de Metalurgia da Universidade de Cambridge.

Após a fabricação, os lingotes foram cortados longitudinalmente em 4 partes (22x25x100mm). Estas foram forjadas e laminadas à quente (900°C), alternadamente até a obtenção de barras quadradas de 12 mm, as quais foram novamente laminadas à quente (900°C) até barras quadradas de 5 mm, seguindo-se um passe de forjamento rotativo a 700°C, para obter-se barras redondas de 5 mm de diâmetro.

A análise destes aços encontra-se na tabela VIII.4.

Microestrutura

Nas figuras 8.1 a 8.3 observa-se que estes aços eram constituídos basicamente de ferrita e perlita, e que os aços com nióbio apresentavam uma granulação mais fina. Em algumas regiões observou-se a segregação do carbono (fig. 8.4), o que levou a se proceder a uma homogeneização das barras antes de se utilizá-las.

8.1.2. Aços preparados pela Eletrometal

Foram fabricados lingotes de 5 kg em forno de indução à vácuo (10^{-3} torr). Utilizou-se a liga Fe-63% Nb de alta pureza (tab. VIII.5) ao invés do nióbio metálico na preparação dos aços, pela sua menor temperatura de fusão (1800°C contra 2471°C do nió-

Tabela VIII.1 - Análise química do ferro

Elemento	% em peso
C	0,0030
P	0,0050
S	0,0050
Si	0,0020
H ₂	0,0016
O ₂	0,0300
Mn	0,0010
Cu	0,0050
As	0,0030
Sn	0,0050
B	0,0004
Pb	0,0020
Co	0,0030
Fe	99,9340

Tabela VIII.2 - Análise química do manganês

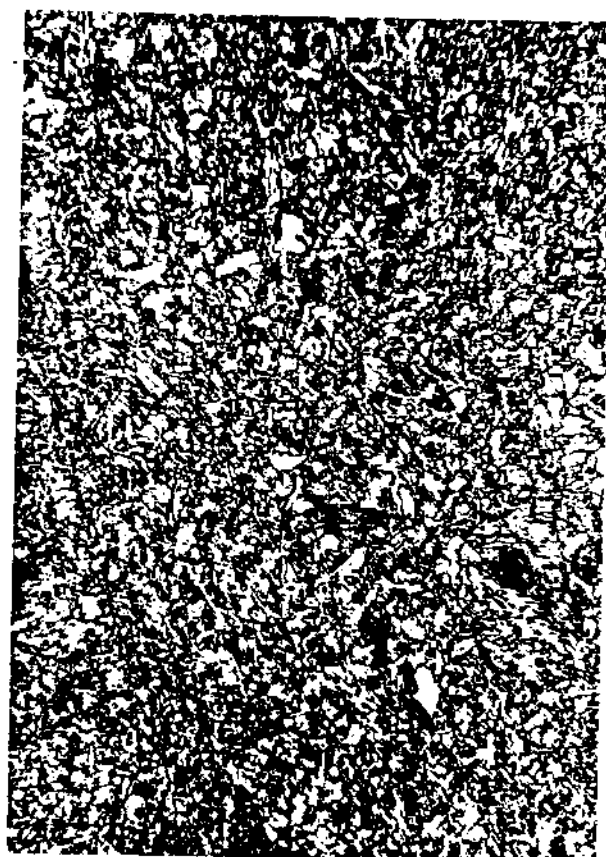
Elemento	% em peso
Al	0,0040
Ca	0,0100
Cr	0,0004
Cu	0,0008
Fe	0,0040
Mg	0,0100
Pb	1,2500
Si	0,0050
Mn	98,7157

Tabela VIII.3 - Análise química do nióbio

Elemento	% em peso
Zr-	< 0,0750
V	< 0,0150
Ti	< 0,0150
C	< 0,0045
Cr	< 0,0075
W	< 0,0050
Hf	< 0,0200
Ta	< 0,0500
Fe	< 0,0300
Mo	< 0,0150
N ₂	< 0,0100
O ₂	< 0,0070
H ₂	< 0,0005

Tabela VIII.4 - Análise química dos aços preparados em Cambridge.

Elemento		A Ç O					
		C21	C21Nb3	C41	C41Nb3	C81	C81Nb3
% em peso	C	0,207	0,189	0,390	0,395	0,84	0,84
	S	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
	Mn	1,05	1,03	0,99	1,01	1,09	1,07
	Nb	-	0,033	-	0,033	-	0,032
ppm	O ₂	51	29	49	38	26	35
	N ₂	10	8	8	1	1	8



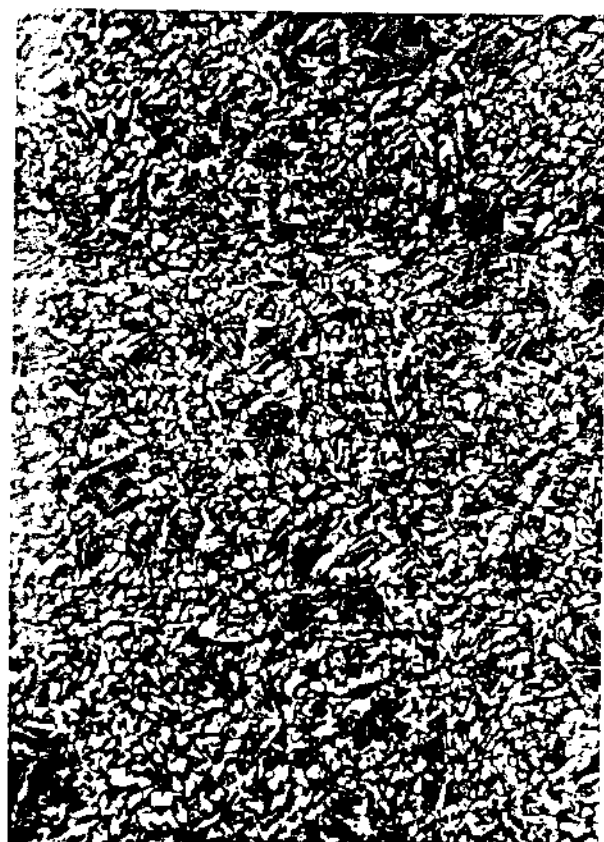
C21

200X



C21

800X



C21Nb3

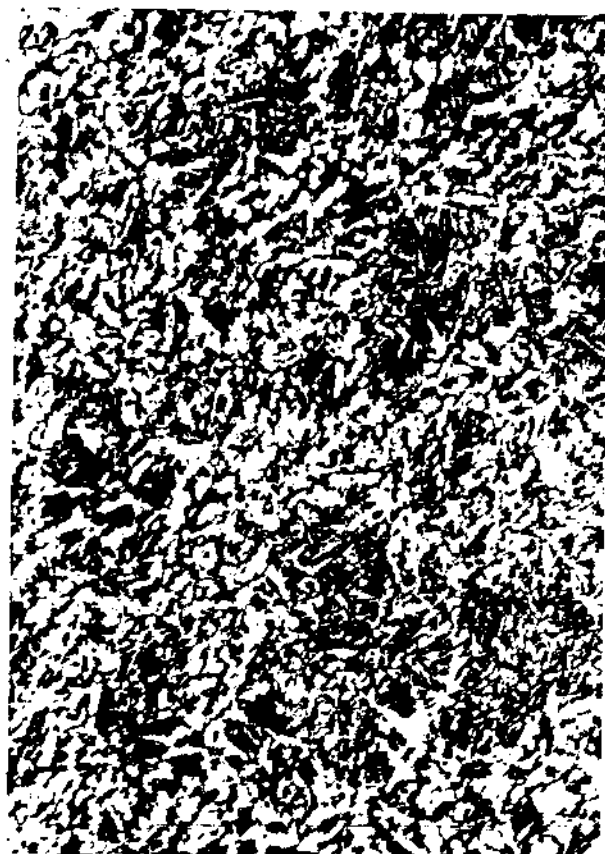
200X



C21Nb3

800X

Figura 8.1 - Microestrutura dos aços com 0,20%C (Nital 1%)
Corte transversal da amostra em relação ao sentido
de laminação.



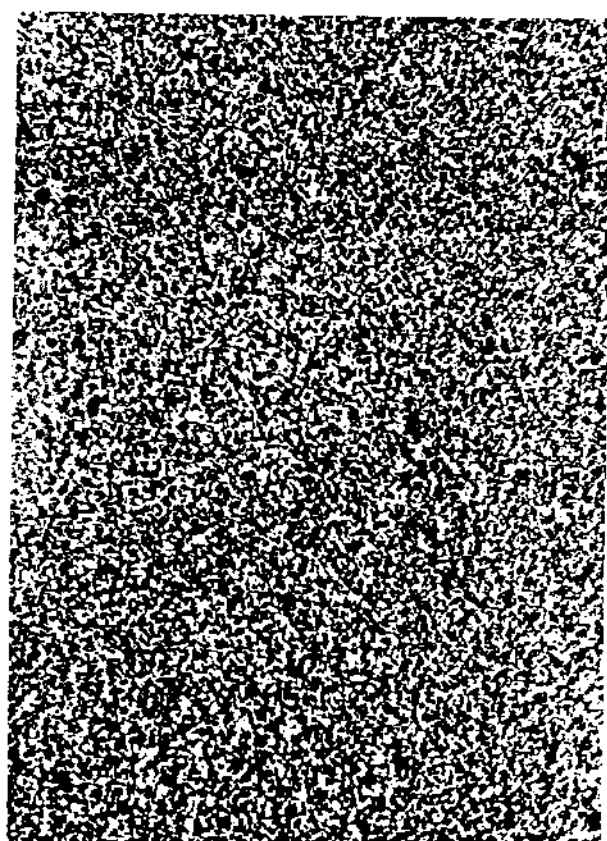
C 41

200X



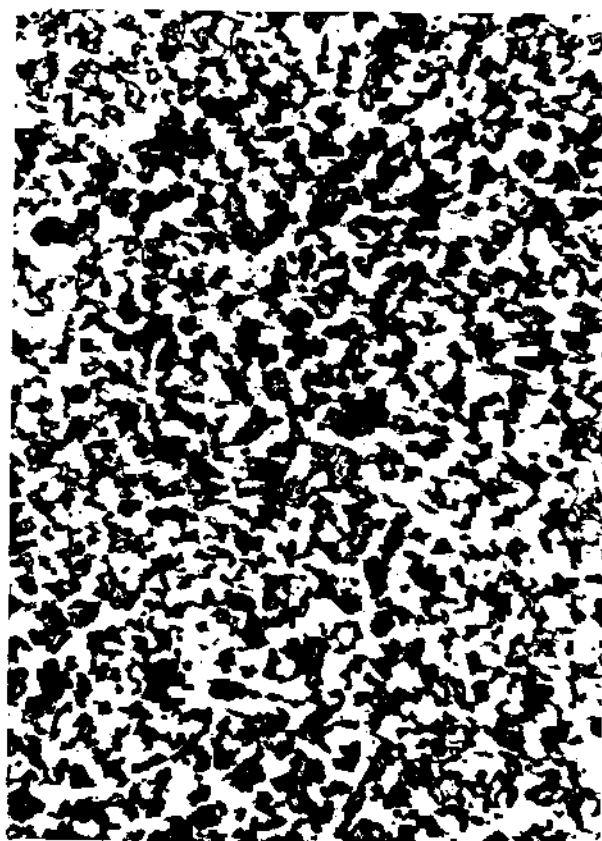
C 41

800X



C41Nb3

200X



C41Nb3

800X

Figura 8.2 - Micrografia (transversal) dos aços com 0,40%C (Nital 1%).



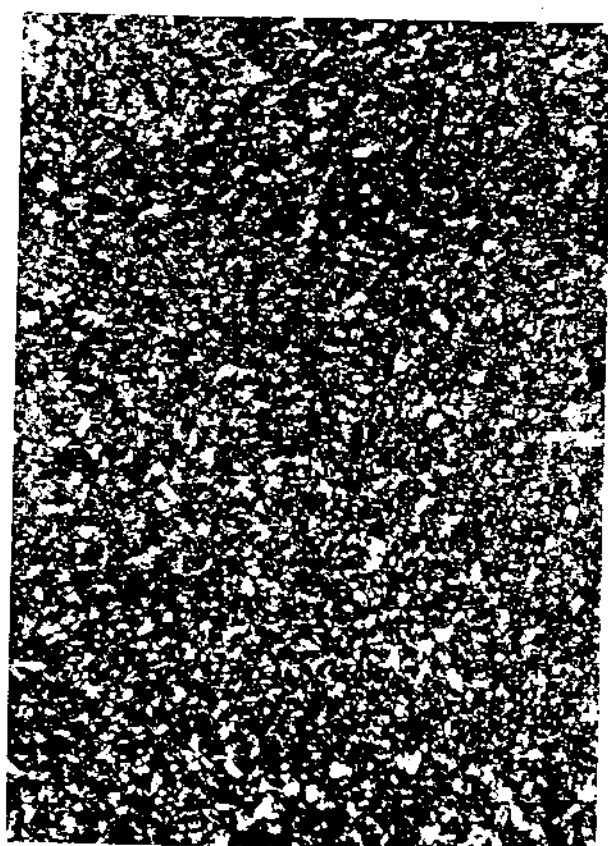
C81

200X



C81

800X



C81Nb3

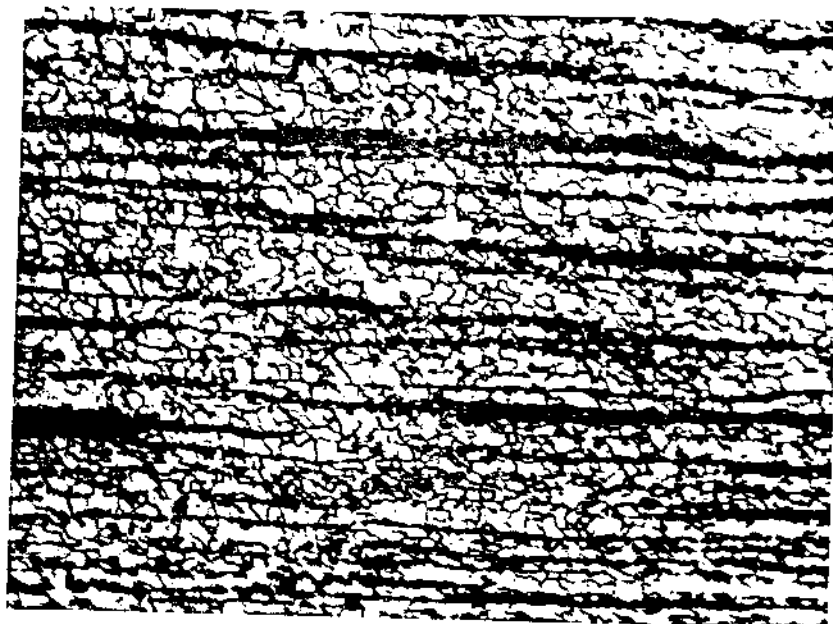
200X



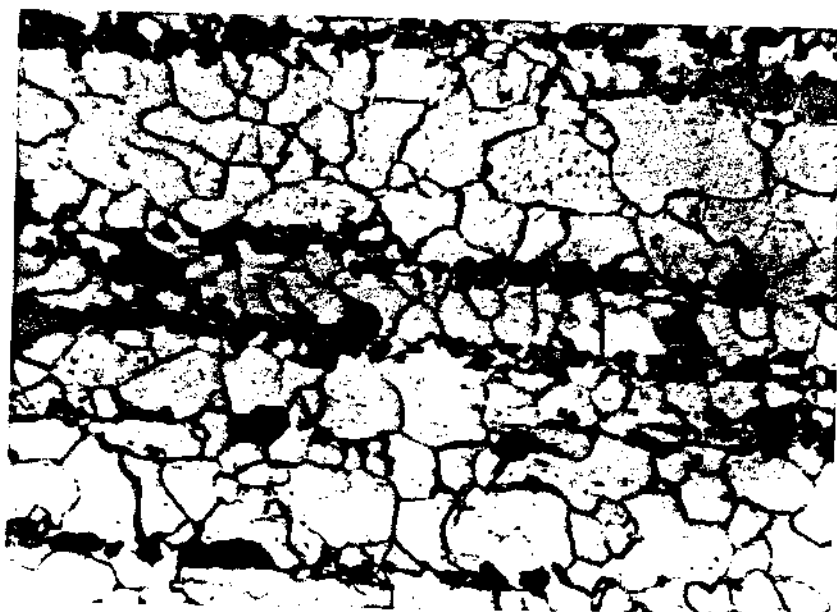
C81Nb3

800X

Figura 8.3 - Micrografia (transversal) dos aços com 0,80%C (nital 1%).



200X



800X

Figura 8.4 - Micrografia (longitudinal) do aço C21Nb3 (Nital 1%).

Nb	63,0 % min
Al	1,5 % max
Si	2500 ppm max
Ti	1000 ppm max
Ta	2000 ppm max
Fe	Balanço
Ni	1000 ppm max
Mn	500 ppm max
C	1000 ppm max
S	100 ppm max
P	100 ppm max
Pb	50 ppm max
O	1000 ppm max
H	100 ppm max
N	200 ppm max
Sn	50 ppm max
Bi	50 ppm max
B	50 ppm max
Cr	50 ppm max
Cu	100 ppm max
As	50 ppm max
Zn	50 ppm max

Tabela VIII.5 - Liga ferro-niôbio usada na fabricação dos aços.

bio puro (vide fig. 2.1 no capítulo 2). A análise dos aços fabricados pela Eletrometal é apresentada na tabela VIII.6. As microestruturas destes aços são basicamente as mesmas dos aços preparados em Cambridge (figs. 8.1 a 8.3) e serão apresentadas no capítulo seguinte, juntamente com os resultados dos ensaios de tração.

Esses lingotes foram homogeneizados e forjados segundo as condições apresentadas na tabela VIII.7. Algumas barras foram trefiladas a frio para obtenção de barras cilíndricas com 5 mm de diâmetro.

8.1.3. Ligas Fe-Nb-Mn preparadas pela Eletrometal

Foram fabricados pequenos discos (diâmetro = 4 cm e espessura = 1 cm) por arco elétrico, de ligas Fe-Nb-Mn com ultra baixo teor de carbono (tab. VIII.8).

Esses discos foram forjados manualmente a 1000°C para barras quadradas com 1 cm de lado e as microestruturas serão discutidas no capítulo seguinte.

Na tabela VIII.9, encontram-se, de forma resumida, as composições de todos os materiais empregados neste trabalho.

8.2. Reagentes utilizados

Nital - 2% (ref. 1)

Ácido nítrico concentrado	2 ml
Álcool etílico	98 ml

Reagente 1 (solução para perfuração eletrolítica, usada em microscopia eletrônica de transmissão)

Glicerol	20 ml
Ácido perclórico	10 ml
Álcool etílico	70 ml

Reagente de Béchét (ref. 2)

Solução aquosa saturada de ácido pícrico	100 ml
Alquil sulfonato de sódio (nome comercial, Teepol)	0,5 ml

Tabela VIII.6 - Composição química dos aços fabricados pela Eletrometal

C O M P O S I Ç Ã O Q U Í M I C A															
Lingote	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Co	W e V	Nb	Al	O ₂	N ₂
														ppm	
C20	0,195	0,04	1,04	0,010	0,012	0,04	0,04	0,01	0,05	0,03	<0,01	<0,01	0,002	20	29
C20Nb3	0,200	0,04	1,05	0,011	0,012	0,04	0,03	0,01	0,04	0,02	<0,01	0,027	0,002	15	40
C40	0,410	0,05	1,05	0,011	0,012	0,04	0,04	0,01	0,05	0,03	<0,01	<0,01	0,002	15	31
C40Nb3	0,395	0,05	1,05	0,010	0,012	0,04	0,03	0,01	0,05	0,03	<0,01	0,027	0,005	19	37
C80	0,805	0,04	1,04	0,009	0,013	0,04	0,03	0,01	0,05	0,03	<0,01	<0,01	0,002	13	32
C80Nb3	0,803	0,05	1,03	0,012	0,013	0,04	0,03	0,01	0,05	0,03	<0,01	0,030	0,002	13	31

Tabela VIII.7 - Condições de homogeneização e forjamento dos aços fabricados pela Eletrometal.

Aço	Homogeneização		Forjamento			
			a) Lingote → ∅ 35mm		b) ∅ 35mm → ∅ 15mm	
	Temp °C	Tempo horas	Temp.início °C	Temp. fim °C	Temp.início °C	Temp. fim °C
160	1200	8	1100	850	1140	900
161	1200	8	1100	850	1140	900
162	1200	8	1100	850	1140	900
164	1180	8	1100	900	1100	900
165	1180	8	1100	900	1080	910
166	1160	8	1100	900	1100	910
168	1160	8	1100	900	1100	900

a) prensa de 800 Toneladas.

b) forja GFM-SDF04

Tabela VIII.8 - Composição das ligas Fe-Nb-Mn.

Liga	C	S	Si	Mn	Nb
FeNb58Mn	0,02	0,001	0,01	1,25	0,58
FeNb25Mn	0,02	0,002	0,01	1,00	0,25
FeNb55	0,01	0,008	0,01	-	0,35

Tabela VIII.9 - Código de identificação dos aços utilizados neste trabalho.

Código	Composição química (% peso)			Procedência Preparação*	Marcação na barra	Tipo barra (mm)
	C	Mn	Nb			
C21	0,20	1,0	-	CI	E	Ø 5
C21Nb3	0,19	1,0	0,033	"	F	Ø 5
C41	0,39	1,0	-	"	A	Ø 5
C41Nb3	0,40	1,0	0,033	"	B	Ø 5
C81	0,84	1,0	-	"	C	Ø 5
C81Nb3	0,84	1,0	0,033	"	D	Ø 5
C20	0,20	1,0	-	EI	160	Ø 15, Ø 5
C20Nb3	0,20	1,0	0,027	"	162	Ø 15, Ø 5
C40	0,40	1,0	-	"	165	Ø 15, Ø 5
C40Nb3	0,40	1,0	0,027	"	164	Ø 15, Ø 5
C80	0,80	1,0	-	"	166	Ø 15, Ø 5
C80Nb3	0,80	1,0	0,030	"	168	Ø 15, Ø 5
FeNb58Mn	0,02	1,25	0,58	EA	B1	Ø 10
FeNb25Mn	0,02	1,0	0,25	"	B2	Ø 10
FeNb35	0,01	-	0,35	"	B3	Ø 10

* CI = Cambridge - Indução
EI = Eletrometal - Indução
EA = Eletrometal - Arco

**Obs.: Os aços preparados em Cambridge são designados por CX1 e CX1Nb3 e pela Eletrometal por CX0 e CX0Nb3 (por ex. C21 e C41Nb3 são aços de Cambridge e C20 e C40Nb3 são da Eletrometal).

Reagente 2

Ácido pícrico	1 g
Ácido clorídrico	5 ml
Lauril sulfonato de sódio	0,5 ml
Álcool etílico	100 ml

Picral (ref. 1)

Solução saturada de ácido pícrico em álcool etílico

Reagente de Vilela (ref. 1)

Ácido pícrico	1 g
Ácido clorídrico	5 ml
Álcool etílico	100 ml

Soluções para niquelação

Sequência	Solução	Temp. (°C)	Densidade de corrente (A/cm ²)	Tempo (min)
1	NiSO ₄ - 250 g H ₂ SO ₄ - 27 ml Água dest. - p/ 1 l	50	0,775	3
2	NiSO ₄ - 140 g Na ₂ SO ₄ - 140 g NH ₄ Cl - 15 g H ₃ BO ₄ - 20 g Água dest. - p/ 1 l	50	0,04	30

8.3. Equipamentos utilizados e técnicas de utilização

8.3.1. Microscópio ótico

O microscópio utilizado foi o Olympus-PME, empregando-se filmes Kodak-PX-135 e Ilford FP4, ambos de 35 mm, e Kodak-VP-120 mm.

8.3.2. Microscópio eletrônico de varredura

Empregou-se um microscópio Cambridge S4-10, adaptado com uma unidade de análise quantitativa Link. A análise foi realizada por energia dispersiva (EDS) e a posição das janelas empregadas em contra-se na tabela VIII.10. O diâmetro do feixe eletrônico era da ordem de 2 μm , e foram realizados 10 análises em cada região, extraíndo-se depois a média.

Nas ligas Fe-Nb-(Mn) só foram analisados os precipitados com mais de 2 μm de diâmetro, para que não houvesse o efeito da matriz nas análises.

8.3.3. Microscópio eletrônico de transmissão

O microscópio utilizado foi um Philips EM-300, com 100 kV. As amostras foram cortadas na forma de finos discos (250 μm de espessura) com uma cortadora de precisão. Esses discos polidos manualmente, em lixa 600, até ficarem com 70 μm de espessura. Realizou-se então a perfuração dos mesmos com um aparelho de perfuração automática de duplo jato, marca Fischione, o qual possuía fibra ótica e célula fotoelétrica para detectar a perfuração. Empregou-se o reagente 1 (ver item 8.2) para o ataque eletrolítico, sendo que a temperatura foi a ambiente, e a tensão que forneceu melhores resultados foi a de 55 volts.

8.3.4. Microsonda iônica

Utilizou-se uma microsonda iônica da ARL (Applied Research Laboratories), empregando-se o oxigênio como o feixe primário. Neste aparelho os íons de oxigênio são acelerados por uma diferença de potencial de 5 a 20 kV e focalizados sobre a amostra. Ao colidir com as amostras os íons de oxigênio arrancam íons da mesma e toda essa mistura iônica é analisada por um espectrômetro de massa. Por essa razão, a análise é denominada "Espectroscopia de massa dos íons secundários". O diâmetro do feixe eletrônico empregado foi da ordem de 5 μm .

Tabela VIII.10 - Posição das janelas na análise por
microsonda eletrônica

Elemento	Energia (eV)
Al	1400 a 1500
Si	1680 a 1840
P	1940 a 2080
Nb	2120 a 2240
S	2280 a 2360
Mn	5820 a 6080
Fe	6240 a 6660

8.3.5. Analisador de imagem

A fração de área da ferrita obtida por resfriamento contínuo foi medida num analisador de imagem computadorizado, modelo Quantimet, sendo que os valores do texto representam a média de 20 medidas.

A fração de área da ferrita ou perlita obtida nas curvas TTT foi medida diretamente sobre a tela do microscópio ótico, através de uma rede quadriculada com 320 quadrados de 5x5 mm. Foram realizados 10 medidas em cada amostra, o que era suficiente para cobri-la totalmente.

A fração volumétrica de ferrita ou perlita foi suposta igual à fração de área das mesmas.

8.3.6. Durômetro

A microdureza foi determinada em um equipamento Leitz-Wetzlar com carga de 25 g para a ferrita e 300 g para a perlita. A macrodureza foi medida com um durômetro Wolpert-Testor com carga de 10 kg.

Os valores encontrados no texto para macro e microdureza constituem o valor médio de 10 medidas, usando o método Vickers.

8.3.7. Dilatômetro

O dilatômetro empregado foi o THETA III, de alta velocidade, com as seguintes características:

vácuo	- 10^{-1} torr
taxa de resfriamento contínuo	- 0,05 a 50°C/s
sistema de aquecimento	- indução
temperatura máxima	- 1600°C
gás de resfriamento	- hélio

8.3.8. Equipamento para ensaio de tração

Utilizou-se uma Máquina Universal de Ensaio, com acionamento hidráulico, da Mohr - Federhaff.

As dimensões dos corpos de prova empregados encontram-se na figura 8.5 e na figura 8.6 são mostradas as regiões dos mesmos

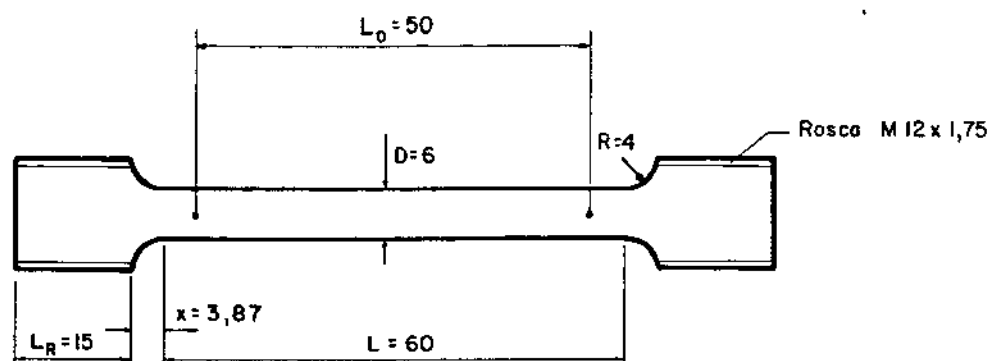


Fig. 8.5 - Corpo de prova empregado no ensaio de tração (medidas em milímetro).

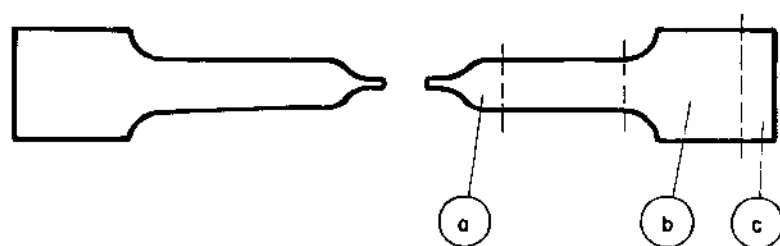


Fig. 8.6 - Regiões do corpo de prova empregadas para análise micrográfica.

- (a) - observação da estrutura (microscopia)
- (b) - observação da estrutura (micrografia)
- (c) - aquecido e resfriado em água para observar tamanho de grão austenítico

que foram utilizadas para a observação e fotografia da microestrutura, e contagem do tamanho do grão austenítico. Em alguns dos corpos de prova, a análise metalográfica indicou a ocorrência de certos defeitos, tais como: vazios, macrosegregação acentuada ou heterogeneidade no tamanho de grão. Sempre que ocorria algum destes defeitos, havia uma alteração nos resultados do ensaio de tração, e este era desconsiderado. Como a região (a) da fig. 8.6 poderia estar deformada devido ao ensaio, a micrografia foi realizada na região (b). A amostra proveniente da região (c) era aquecida a 900°C por 5 minutos ao ar e resfriada em água. A seguir era embutida, polida e atacada com o reagente nº 2 (vide item 8.2) para a verificação do tamanho do grão austenítico.

Para se medir o $0,2 \sigma_{\text{esc}}$ (limite de escoamento correspondente a 0,2% da deformação residual no ensaio de tração) utilizou-se um extensômetro acoplado ao corpo de prova. Na fig. 8.7 observa-se as curvas Força x Deslocamento obtidas no ensaio de tração dos aços C20, C40 e C80. Foram realizados 2 ensaios para cada amostra e os resultados do texto referem-se à média dos valores obtidos nos mesmos.

8.3.9. Forno de alta temperatura

Foi projetado e construído um forno de alta temperatura para a realização dos tratamentos térmicos das amostras. O mesmo é constituído por um variador de tensão (Variac) de 3 kW, onde foi acrescentado um terminal para se poder trabalhar com dois níveis de tensão no primário (100 e 80% da tensão da rede). Ao ser ultrapassada a temperatura desejada, o controlador de temperatura envia um sinal a um contator eletromagnético, que reduz a tensão no primário do Variac. Assim, se o resistor do forno estava recebendo 10 ampères, passa a receber 8, e com isto, as flutuações de temperatura neste forno são bem menores que as obtidas em fornos convencionais. Nestes últimos, quando a temperatura desejada é ultrapassada o contator desliga o primário (ou secundário) do Variac, e a corrente no resistor cai a zero, provocando grandes flutuações da temperatura em torno da temperatura desejada. O circuito elétrico do forno construído é apresentado na figura 8.8. Os resistores deste forno são de carboneto de silício, e o controlador de temperatura é do tipo Liga-Desliga com ajuste PID*. As características técnicas do forno são apresentadas na tabela VIII.11 e nas figuras 8.9 e 8.10. Este forno pode trabalhar com vácuo ou com atmosfera de argônio.

*PID = proporcional, integral, derivativo.

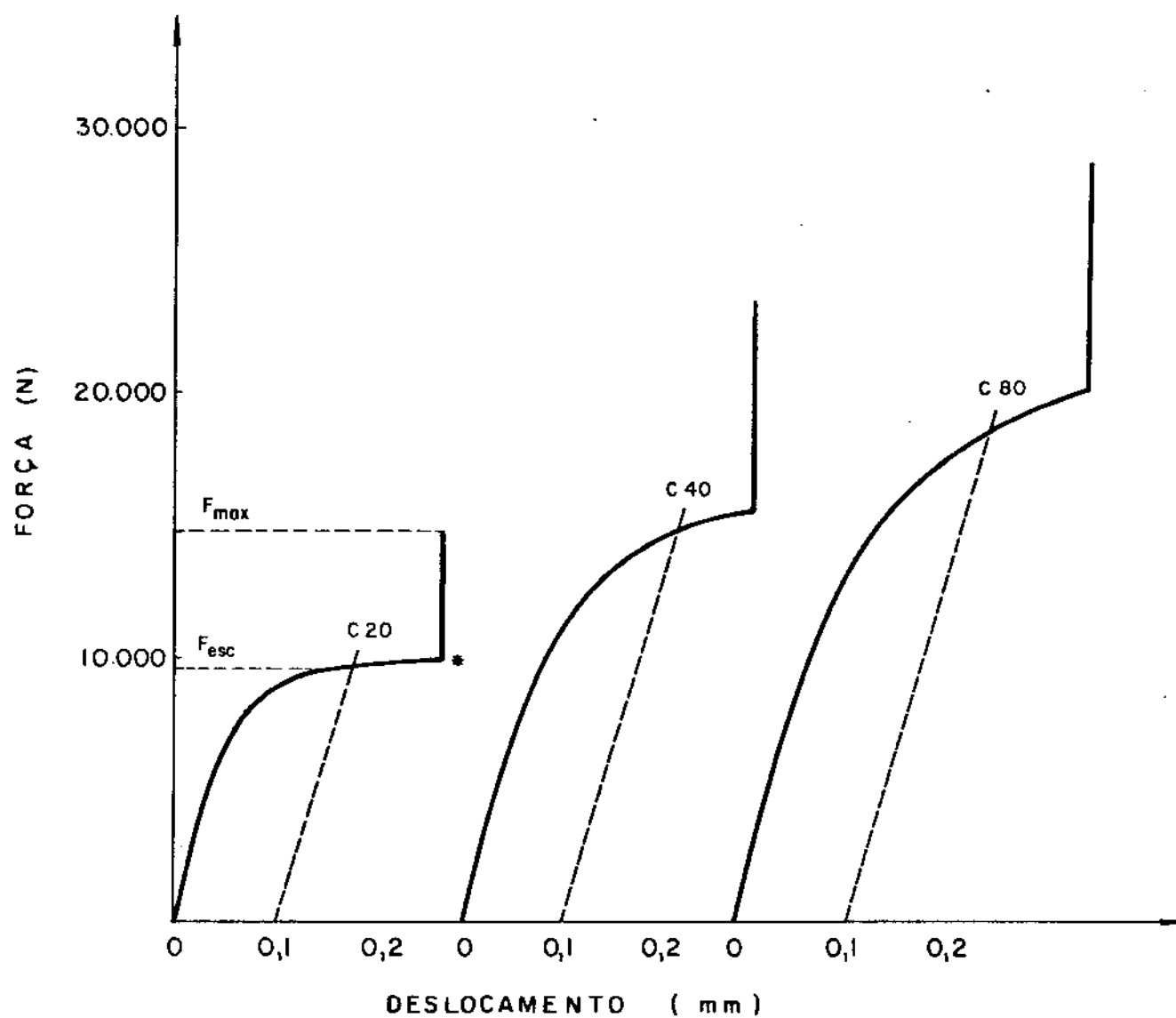


Fig. 8.7 - Resultados dos ensaios de tração obtidos para os aços C20, C40 e C80, após laminação a 900°C , seguindo-se reaquecimento por 30 min. a 1250°C e resfriamento ao ar

$$\sigma_{\max} = \frac{F_{\max}}{\text{Área inicial}}$$

$$\sigma_{\text{esc}} = \frac{F_{\text{esc}}}{\text{Área inicial}}$$

*Desliga-se o extensômetro

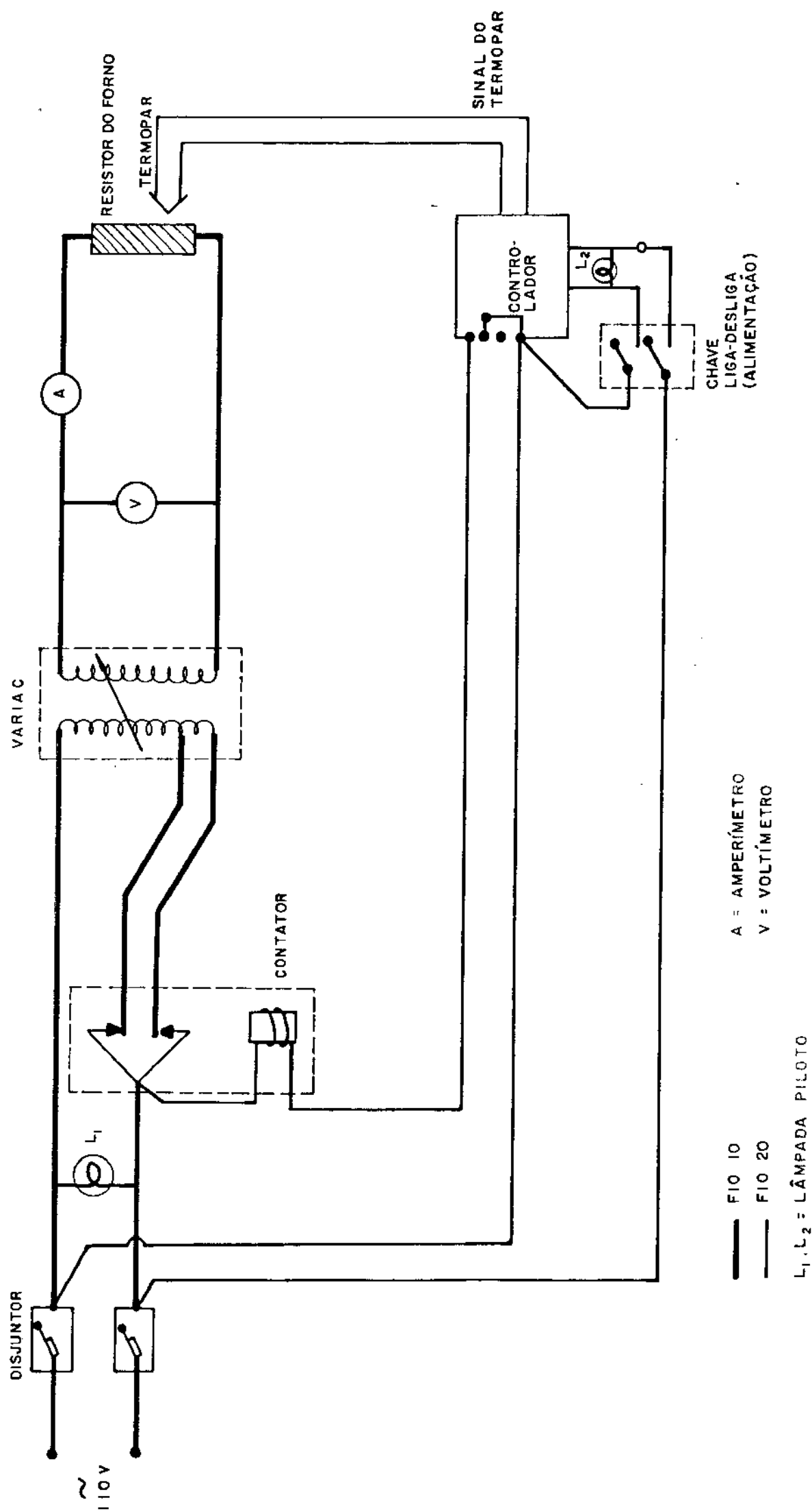
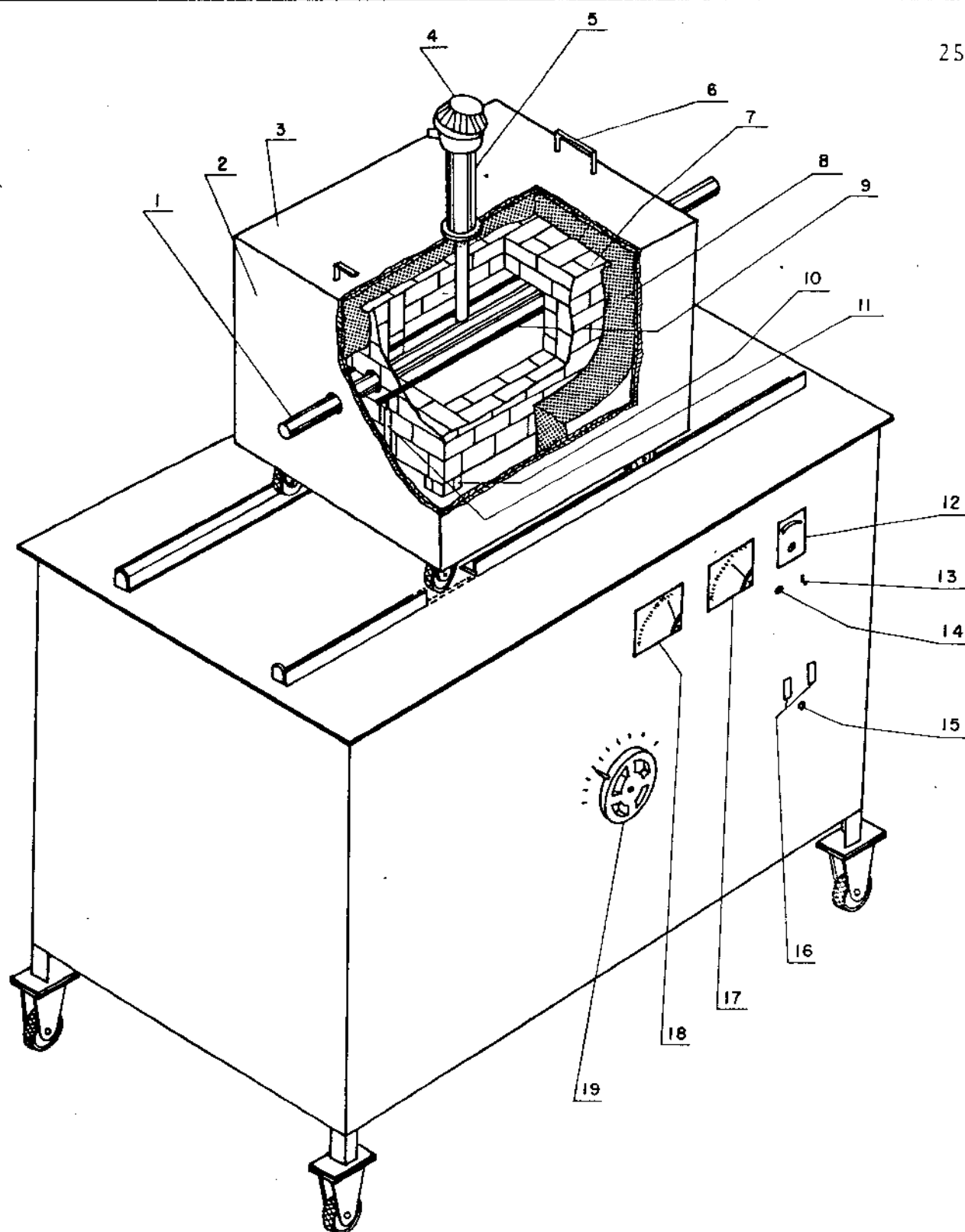


Figura 8.8. - Circuito elétrico do forno de alta temperatura.

Tabela VIII.11 - Características do forno de alta temperatura

Potência	
- Variac da Sociedade Técnica Paulista, modelo VM-130	
tensão máxima de saída	130 V
corrente máxima de saída	22 A
potência máxima	3 KVA
- Contator Siemens modelo 3TA-11	
corrente máxima de comutação	35 A
alimentação	110 V - CA
- Disjuntor termo-magnético marca Eletromar, modelo Quicklag DQ	
corrente máxima de comutação	30 A
Controle de temperatura	
- Controlador de temperatura da Engro, modelo 6000	
sensor - termopar	Pt-Pt 10 Rh
faixa de temperatura	50 a 1400°C
alimentação	110 V - CA
	$T_N = 1$ a 10 min
PID ajustes	$T_V = 12$ a 120 seg.
	$X_p = 0$ a 5%
sinal de saída - relé eletromecânico	
Resistor	
- Carboneto de silício da Carborundum, modelo Global	
comprimento total	508 mm
comprimento região aquecida	229 mm
diâmetro	9,5 mm
resistência a 1071°C	3,10 Ω
temperatura máxima (no ar)	1500°C
Isolamento	
- Tijolo refratário sílico-aluminoso da Porisol	
temperatura máxima de operação	1500°C
composição em alumina (% em peso)	42
- Manta Cerâmica da Carborundum - Fiberfrax - CHB8	
temperatura máxima de operação	1426°C
temperatura de fusão	1760°C
espessura da camada (mm)	25
nº de camadas no forno	3
Pintura	
- Revestimento de zarcão - ferrolack Ypiranga	
Pintura a revolver com esmalte sintético de alto brilho da Coralit	
- Sinalização	
Lâmpada de 3W, 130V-CA, em soquetes da Blindex de 25 mm	
Desempenho	
- Tempo para atingir 500°C, com corrente máxima de 20 A - 12 min	
- Tempo para subir de 500 para 1000°C com corrente máxima de 20 A - 30 min	
- Tempo para subir de 1000 a 1300°C com corrente máxima de 20 A - 2 horas	
- Estabilidade a 1300°C - $\pm 30^\circ\text{C}$	
- Temperatura externa a 500°C - ambiente	
- Temperatura externa a 1000°C - 50°C	
- Temperatura externa a 1300°C - 70°C	
(temperatura externa após 1 hora na temperatura interna indicada)	

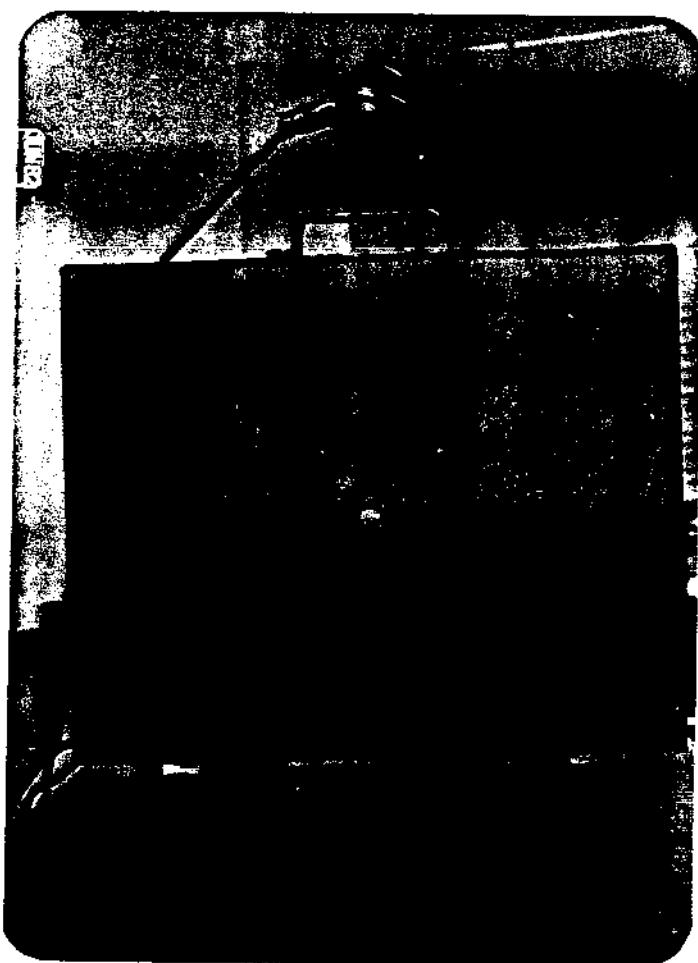


- | | |
|-----------------------------------|---|
| 1 - TUBO CERÂMICO | 11 - TUBO DE ALUMINA P/ PROTEÇÃO DO CABO ELÉTRICO |
| 2 - CAIXA INTERNA (aço) | 12 - CONTROLADOR DE TEMPERATURA |
| 3 - REVESTIMENTO DE ALUMÍNIO | 13 - CHAVE PARA ACIONAR O CONTROLADOR |
| 4 - CABEÇOTE DO TERMOPAR | 14 - LÂMPADA PILOTO DO CONTROLADOR |
| 5 - SUPORTE DO CABEÇOTE | 15 - LÂMPADA PILOTO DO VARIADOR DE TENSÃO |
| 6 - ALÇA PARA MOVIMENTAÇÃO | 16 - DISJUNTOR DO VARIADOR DE TENSÃO |
| 7 - TIJOLO REFRATÁRIO | 17 - AMPERÍMETRO |
| 8 - MANTA CERÂMICA | 18 - VOLTÍMETRO |
| 9 - BARRAS DO RESISTOR DE SiC | 19 - VARIADOR DE TENSÃO |
| 10 - SUPORTE DE TIJOLO REFRATÁRIO | |

Figura 8.9 - FORNO DE ALTA TEMPERATURA



(a)



(b)

Figura 8.10 - Forno de alta temperatura
a - vista geral
b - detalhe da unidade de aquecimento em
operação.

8.3.10. Banho de estanho

Este banho foi projetado para trabalhar em temperaturas de até 850°C. Consta de um cadinho cerâmico, preenchido com estanho. É aquecido por resistores helicoidais de Kanthal, e a fonte de potência é um Variac de 3 kW. O controle de temperatura é feito por um controlador Engro 6000, com termopar cromel-alumel. O circuito elétrico é análogo ao do forno de alta temperatura (fig. 8.7). Nas figuras 8.11 e 8.12 pode-se observar os detalhes deste forno.

8.3.11. Sistema para encapsulamento em quartzo

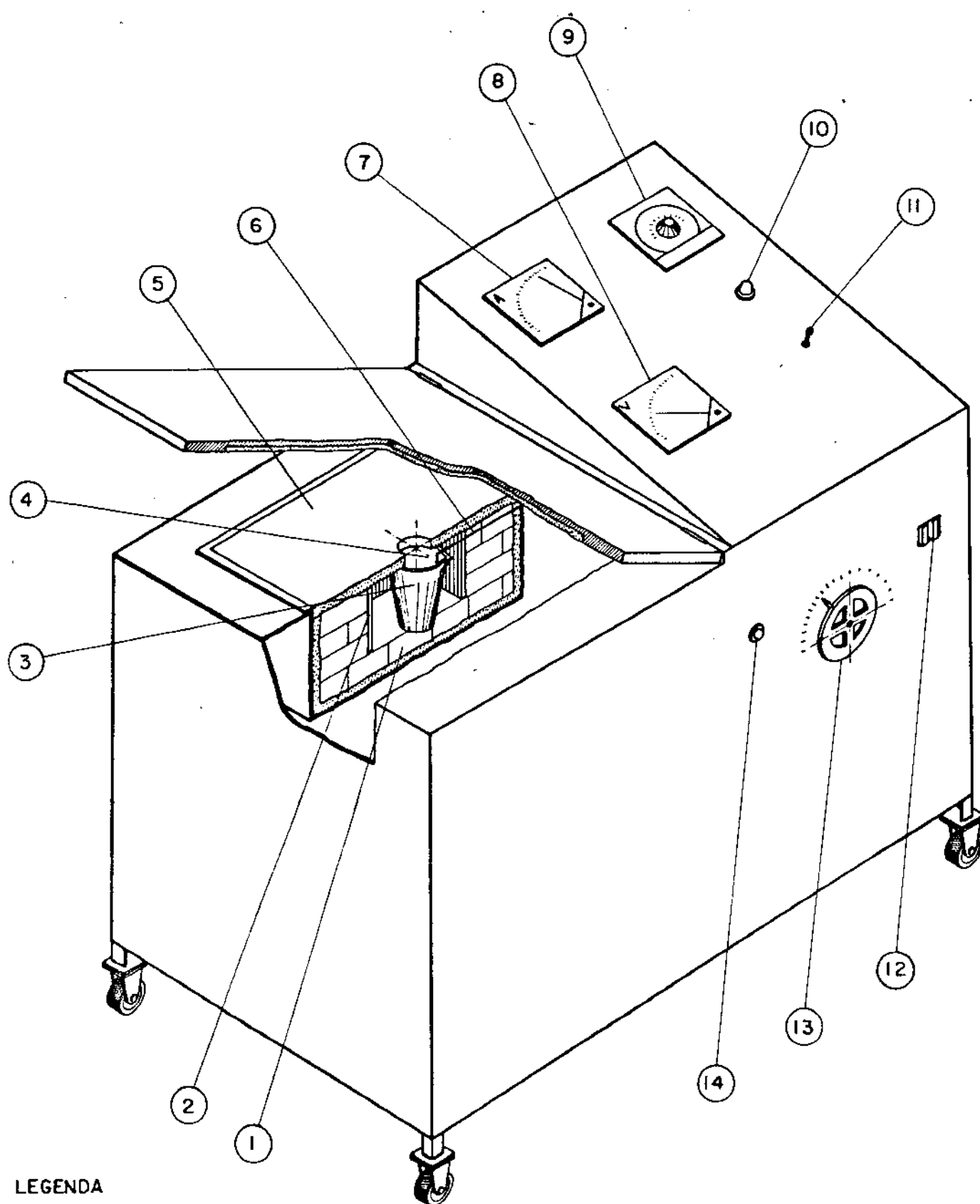
Este sistema consta de uma bomba mecânica Edwards E2M2, com capacidade de bombeamento de 3,4 m³/h, um medidor Pirani e conexões para alojar a amostra a ser encapsulada. Também foi usada uma coifa de 4.500 m³/h para aspirar as finas partículas de sílica que são desprendidas durante o aquecimento do quartzo. Este sistema pode ser visto nas figuras 8.13 e 8.14.

8.4. Técnicas experimentais

8.4.1. Determinação do tamanho de grão austenítico

Amostras cilíndricas com 5 mm de diâmetro e 15 mm de comprimento foram aquecidas em vácuo (10^{-4} torr) por diferentes períodos de tempo, e temperatura variando de 900 a 1300°C. A seguir foram resfriadas em água, embutidas em baquelite e serradas longitudinalmente. Para revelar o contorno do grão austenítico (na realidade o termo correto seria "contorno do antigo grão austenítico", pois as amostras eram martensíticas) foram tentados vários reagentes como: nital, picral e Vilela, sem bons resultados. Empregou também o método das transformações parciais. Neste método a amostra era reaquecida a 900°C e transformada isotermicamente a 750°C (C20 e C20Nb3), 650°C (C40 e C40Nb3) e 600°C (C80 e C80Nb3), por períodos de tempo suficientes para produzir em torno de 10% de ferrita (nos aços com 0,20 e 0,40%C) ou 10% de perlita (nos aços com 0,80%C). Para tamanhos de grão austenítico maiores que 100 µm o método funcionou bem (fig. 8.15 (a) e (b)), porém para tamanhos menores que 100 µm o método não funcionou satisfatoriamente (fig. 8.15 (c) e (d)).

Fig. 8.11 - Banho de estanho



LEGENDA

1- TIJOLO REFRATÁRIO
 2- RESISTOR DE KANTHAL
 3- CADINHO CERÂMICO
 4- ESTANHO LÍQUIDO
 5- MANTA DE AMIANTO
 6- TERMOPAR CROMEL-ALUMEL
 7- AMPERÍMETRO

8 VOLTÍMETRO
 9 CONTROLADOR DE TEMPERATURA
 10 LÂMPADA PILOTO DO CONTROLADOR
 11 CHAVE DO CONTROLADOR
 12 CHAVE DO VARIAC
 13 VARIAC
 14 LÂMPADA PILOTO DO VARIAC

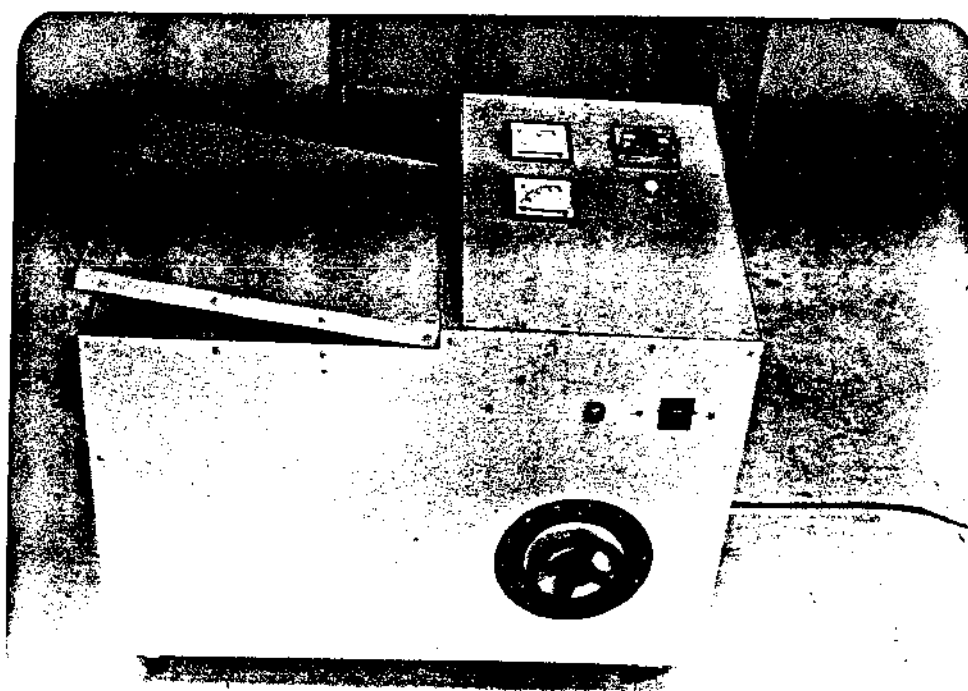
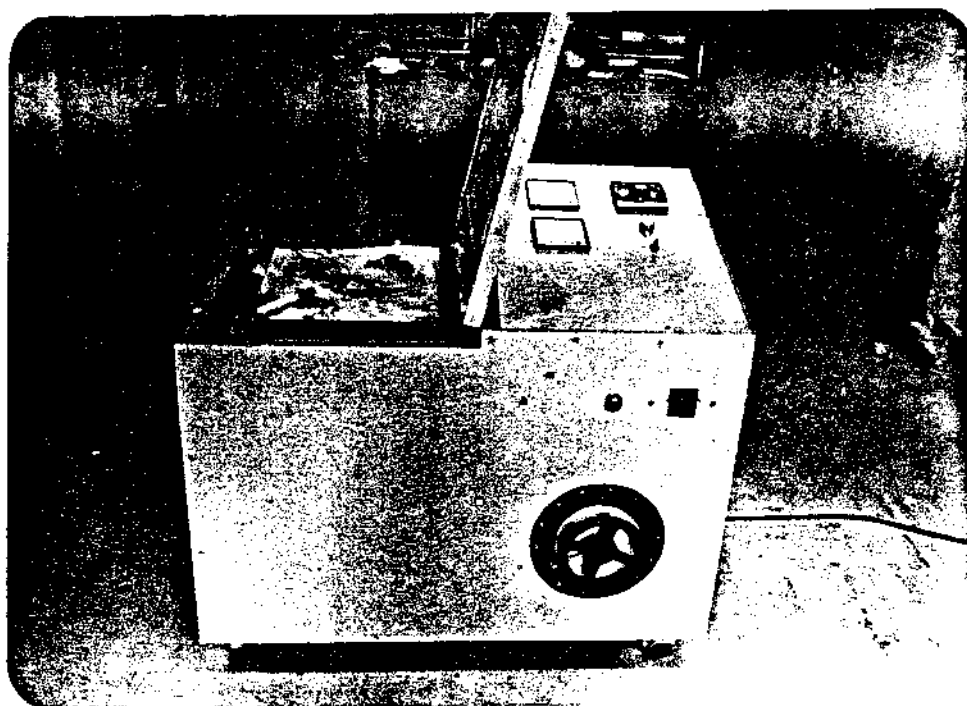


Figura 8.12 - Banho de estanho.

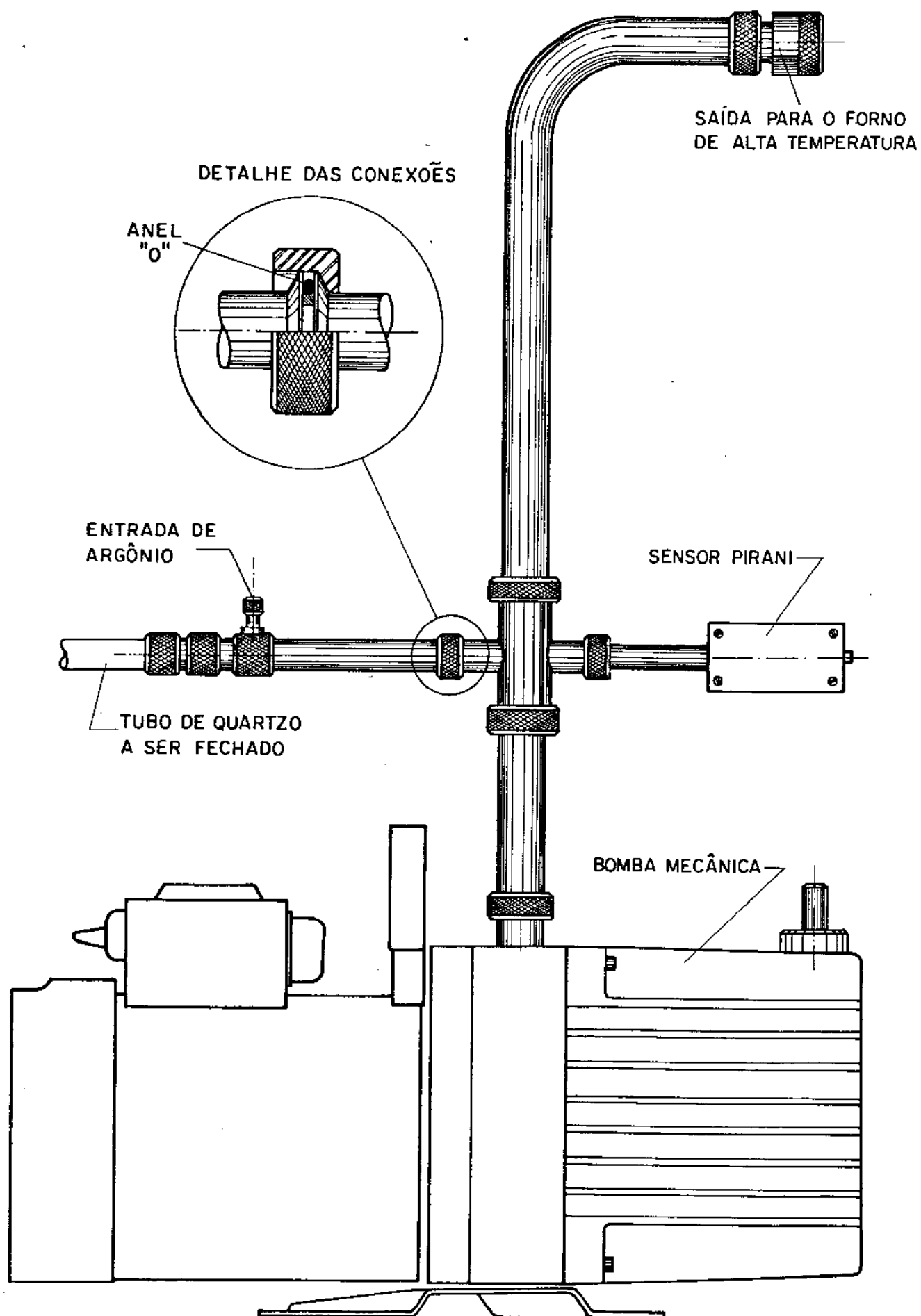


Figura 8.13 - Sistema para encapsulamento de amostras em tubos de quartzo, com pressão parcial de argônio.

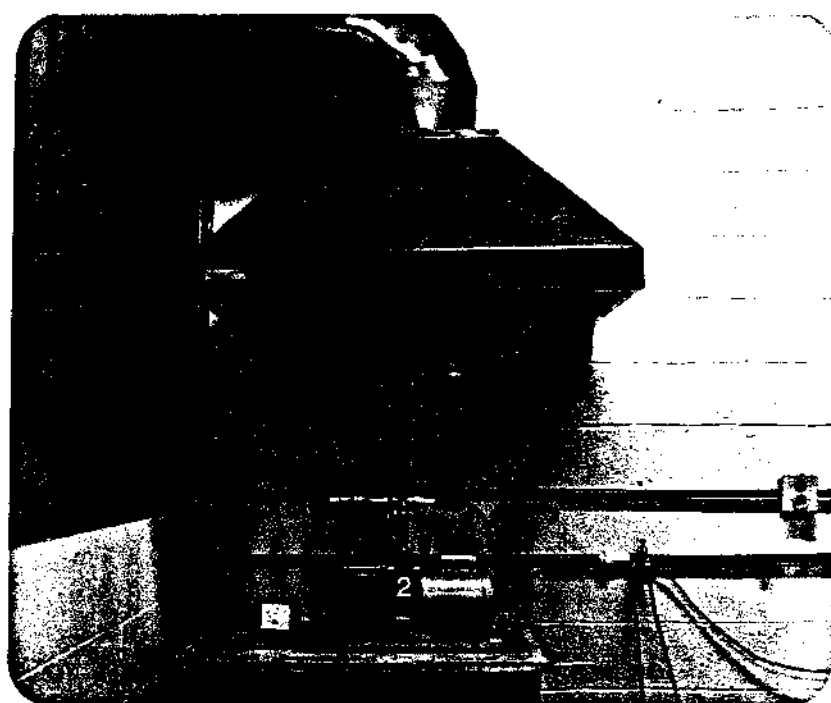


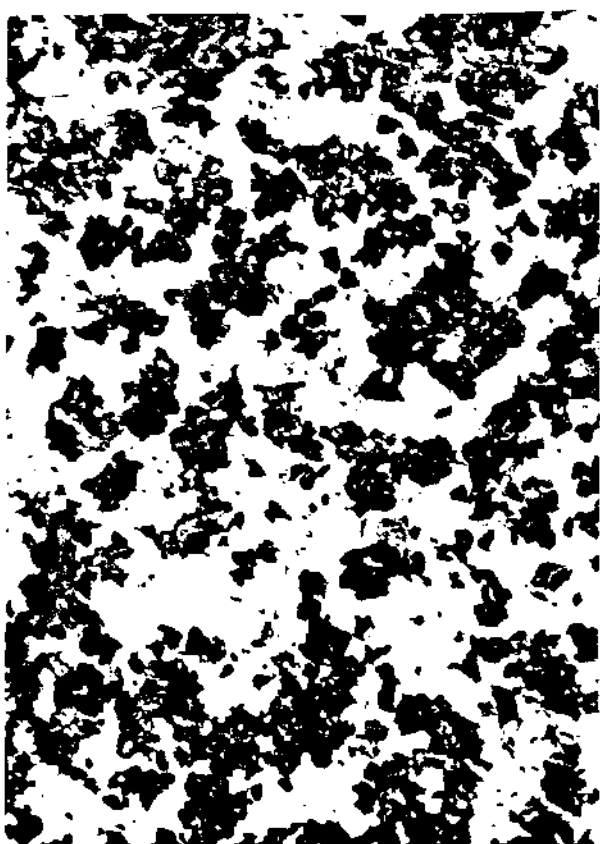
Figura 8.14 - Sistema para encapsulamento de amostras em tubo de quartzo, sob pressão parcial de ar gônio.



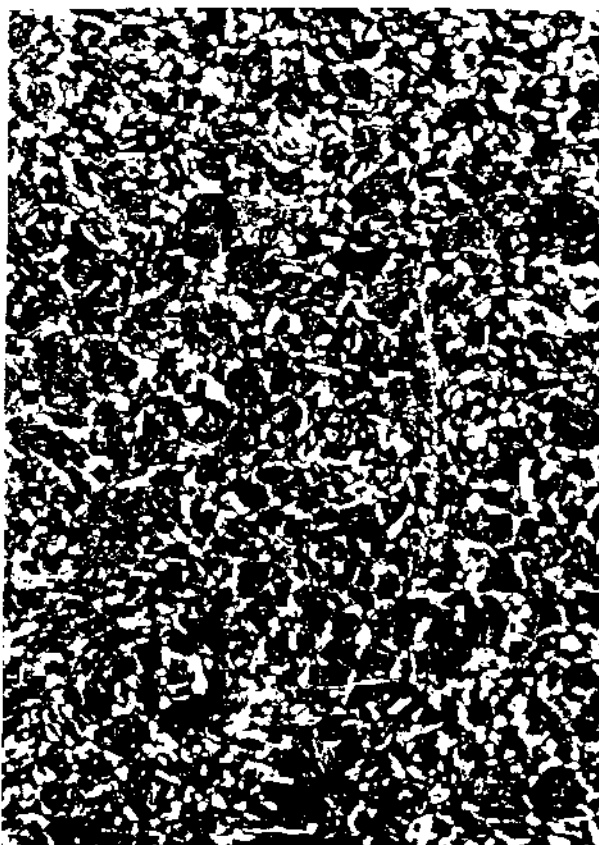
(a) C80 - Grão austenítico grande 50X



(b) C40Nb3 - Grão austenítico grande 100X



(c) C80 - Grão austenítico pequeno 150X



(d) C40Nb3 - Grão austenítico pequeno 300X

Fig. 8.15 - Determinação do tamanho de grão austenítico por transformação parcial. Ataque nital 2%.

Posteriormente empregou-se o método de Kohn³ e o reativo de Béchet². O método de Kohn³ consiste em polir amostra e aquecê-la a 900°C em atmosfera inerte ou vácuo por um período de tempo variando de 5 a 30 minutos. A seguir sopra-se um jato de curta duração (5 a 30 segundos) de ar sobre a mesma, resfriando-a em água. A amostra é então levemente repolidada (pasta de diamante de 1 μm) e atacada com reativo de Béchet². Este método (Kohn + Béchet) funcionava melhor a medida que se diminuía o teor de carbono do aço (fig. 8.16). Porém nem sempre os resultados obtidos foram satisfatórios. Na figura 8.17 observa-se que o aço C80Nb3 após aquecimento por 1 hora a 1300°C, apresentava um tamanho de grão austenítico da ordem de 400 μm , o que era visível apenas com o polimento da amostra, devido à presença de trincas intergranulares (fig. 8.17a). Após o ataque de Kohn + Béchet ainda podia se distinguir os grãos austeníticos com diâmetro da ordem de 400 μm (fig. 8.17b). Porém uma observação mais detalhada indicou que no interior destes grãos grandes ($\phi = 400 \mu\text{m}$) era formada uma sub-estrutura de pequenos grãos equiaxiais, provavelmente de óxido de ferro (fig. 8.17c). No caso de grãos austeníticos grandes ($\phi = 400 \mu\text{m}$) é fácil diferenciar o contorno do grão austenítico real do contorno do grão de óxido, porém quando o grão austenítico apresenta diâmetro próximo ao do grão de óxido, é impossível diferenciá-los. Por esta razão o método de Kohn + Béchet não foi utilizado.

Finalmente observou-se que o reagente 2 (vide item 8.2), que nada mais é que o reagente de Vilela, onde foi acrescentado um agente molhante, conseguia revelar o contorno do grão austenítico em todas as amostras, independentemente do tamanho do grão austenítico (fig. 8.18). A desvantagem deste reagente é que a definição do tamanho do grão austenítico não é tão nítida quanto a fornecida pelo método de Kohn + Béchet.

O tamanho do grão austenítico foi determinado diretamente sobre as amostras, pelo método ASTM⁴, e convertido em diâmetro médio obtido por interseção linear (linear mean intercept) com o auxílio da escala mostrada na fig. 8.19.

8.4.2. Tratamentos térmicos

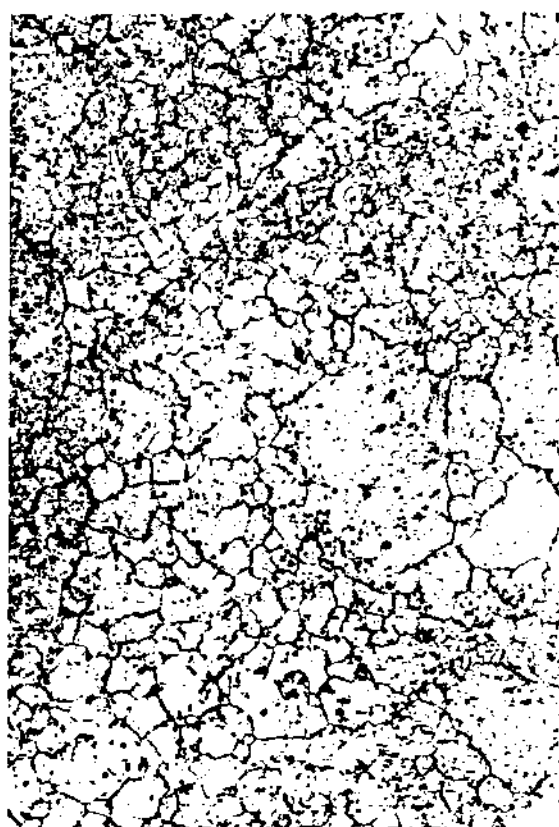
8.4.2.1. Ligas Fe-Nb-Mn

As amostras destinadas ao estudo da precipitação de partículas de Fe-Nb-Mn receberam o tratamento térmico indicado na



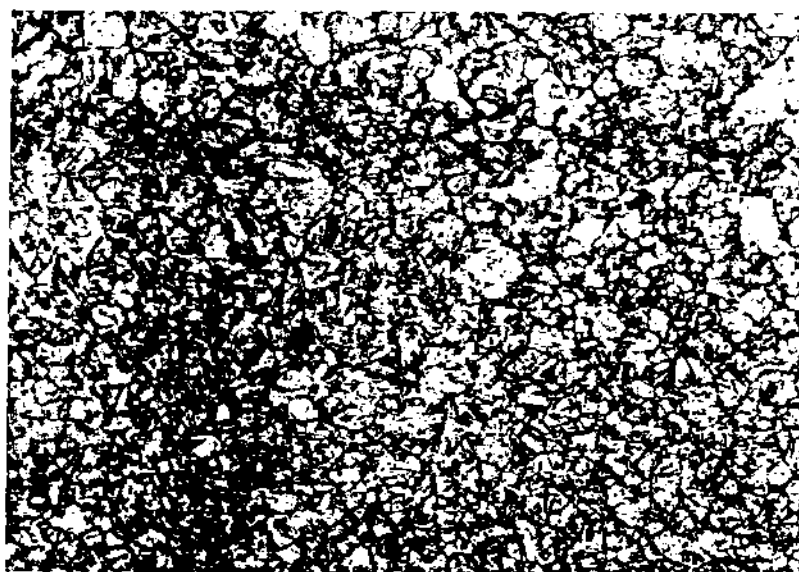
C20Nb3

300X



C40Nb3

300X



C80Nb3

300X

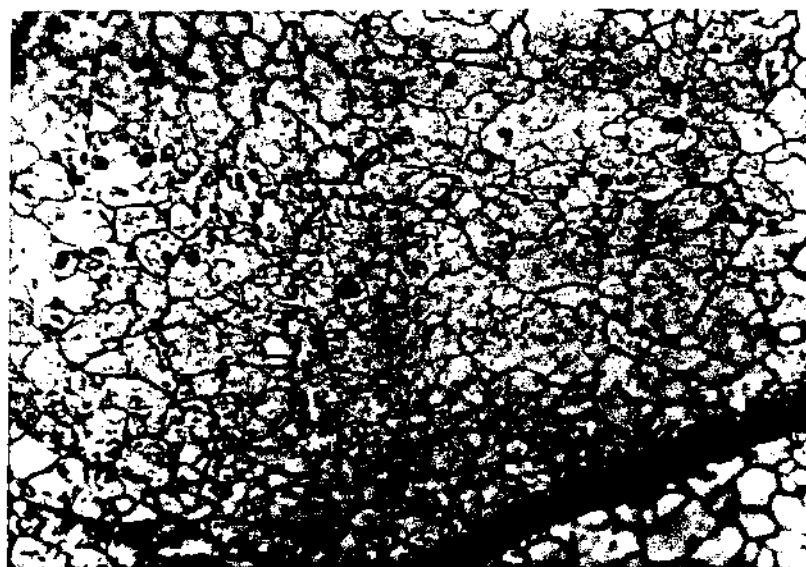
Figura 8.16 - Contorno do antigo grão austenítico revelado pelo método Kohn + Bêchet. As amostras foram austenitizadas a 900°C por 1 hora.



100X polido
(a)



100X Kohn-Béchet
(b)

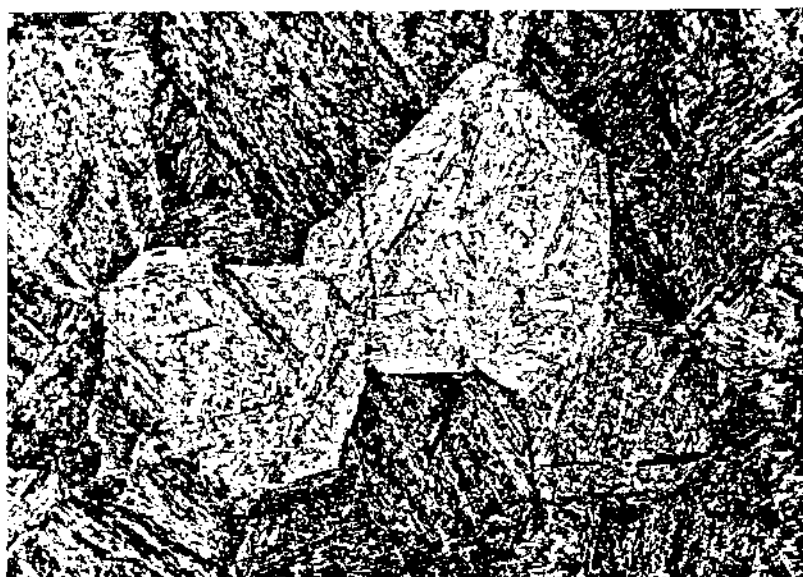


400X Kohn-Béchet

Região da
foto (b) am-
pliada

(c)

Figura 8.17 - Aço C80Nb3 polido e atacado pelo método de Kohn-Béchet. Antes do ataque o aço foi aquecido a 1300°C , por 1 hora e temperado em água.



C20

150X



C40

150X



C80

150X

Figura 8.18- Contorno do antigo grão austenítico revelado pelo reagente 2 (vide item 8.2). As amostras foram aquecidas a 1100°C , por 30 minutos e resfriadas em água.

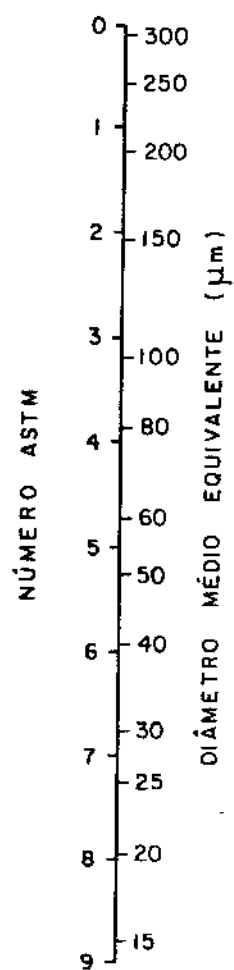


Fig. 8.19 - Escala de conversão de número de grão ASTM em diâmetro médio equivalente.

figura 8.20.

As amostras destinadas ao estudo da segregação do nióbio no contorno de grão austenítico foram tratadas termicamente segundo o diagrama da figura 8.21. A temperatura e o tempo foram aumentados em relação às amostras anteriores (amostra (a) da fig. 8.20), pois naquele caso observou-se que a solubilização das partículas de Fe-Nb-Mn não havia sido completada. As amostras foram serradas ao meio, para evitar os efeitos de oxidação superficial, antes de se aplicar o método de Kohn³. Após a aplicação deste método as amostras eram levemente polidas e atacadas com reagente de Béchet².

8.4.2.2. Aços

a) Curva TTT da ferrita (em banho de estanho)

Amostras cilíndricas dos aços C21 e C21Nb3 com 10 mm de comprimento e 5 mm de diâmetro sofreram o tratamento térmico indicado na figura 8.22. A solubilização foi realizada a vácuo, devido ao tempo de permanência no forno ser prolongado (2 horas). Já a austenitização foi feita ao ar, pois 1 minuto de aquecimento não era suficiente para provocar uma descarbonetação ou oxidação acentuada na amostra. Em geral, um superaquecimento do forno de 50°C, em relação a temperatura de austenitização desejada, era suficiente para permitir que a amostra atingisse a temperatura de austenitização em menos de 1 minuto (fig. 8.23). Um outro dado interessante é que cada amostra gastava em torno de 4 segundos para estabilizar sua temperatura, quando colocada no banho de estanho a 700°C, partindo-se de uma temperatura de austenitização de 1200°C. Logo, resultados de transformações obtidas com tempos inferiores a 4 segundos, devem ser encarados apenas como um valor estimativo.

Após o tratamento isotérmico as amostras foram embutidas, serradas ao meio (longitudinalmente), polidas e atacadas com nital. A observação microscópica revelou que o tratamento térmico provocou apenas uma ligeira descarbonetação e oxidação superficial nas mesmas.

b) Curva TTT da perlita (em banho de estanho)

O procedimento empregado foi o mesmo apresentado no item anterior, só que com diferentes temperaturas (fig. 8.24) devido aos aços empregados (C80 e C80Nb3) apresentarem um teor de carbono mais elevado.

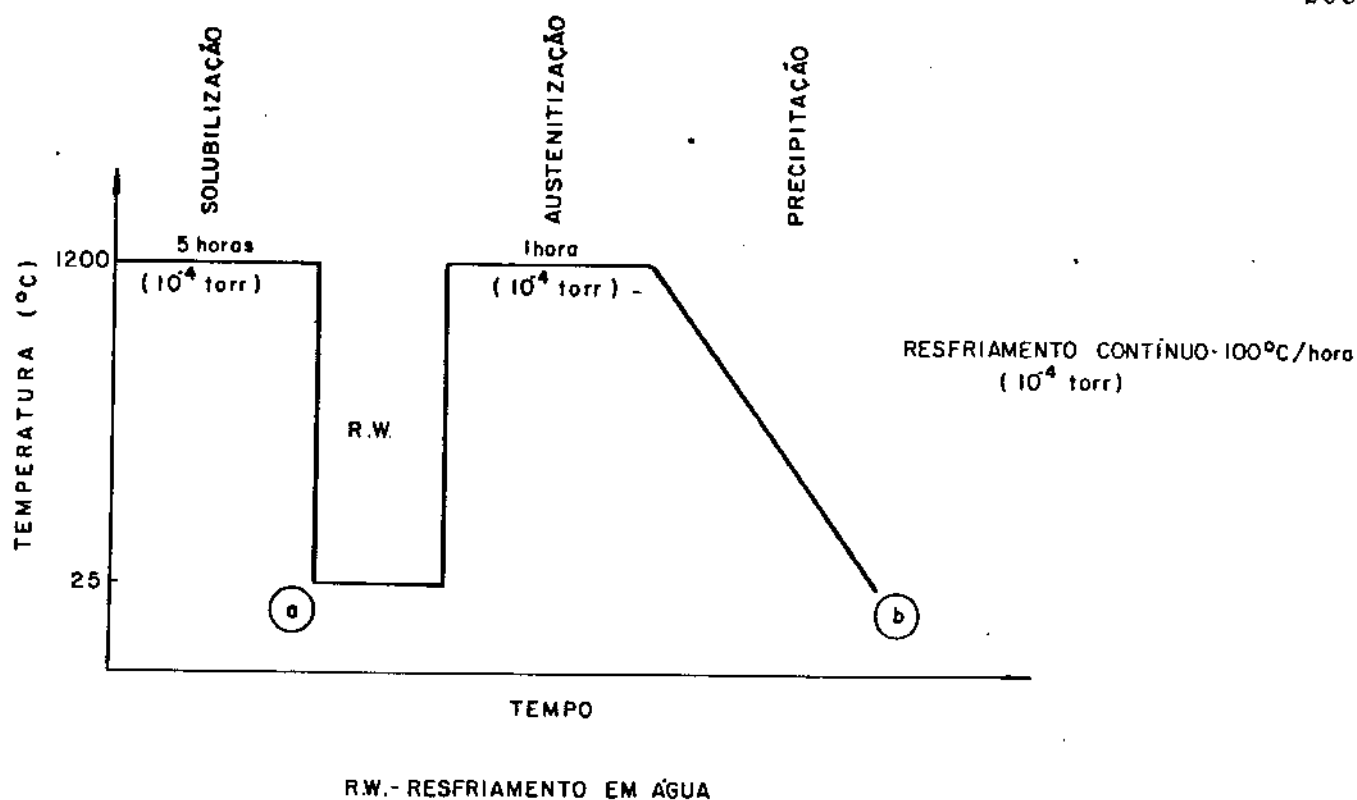


Fig. 8.20 - Tratamento térmico das ligas Fe-Nb-Mn empregadas no estudo de precipitação.

- (a) - amostras solubilizadas
- (b) - amostras onde se provocou a precipitação

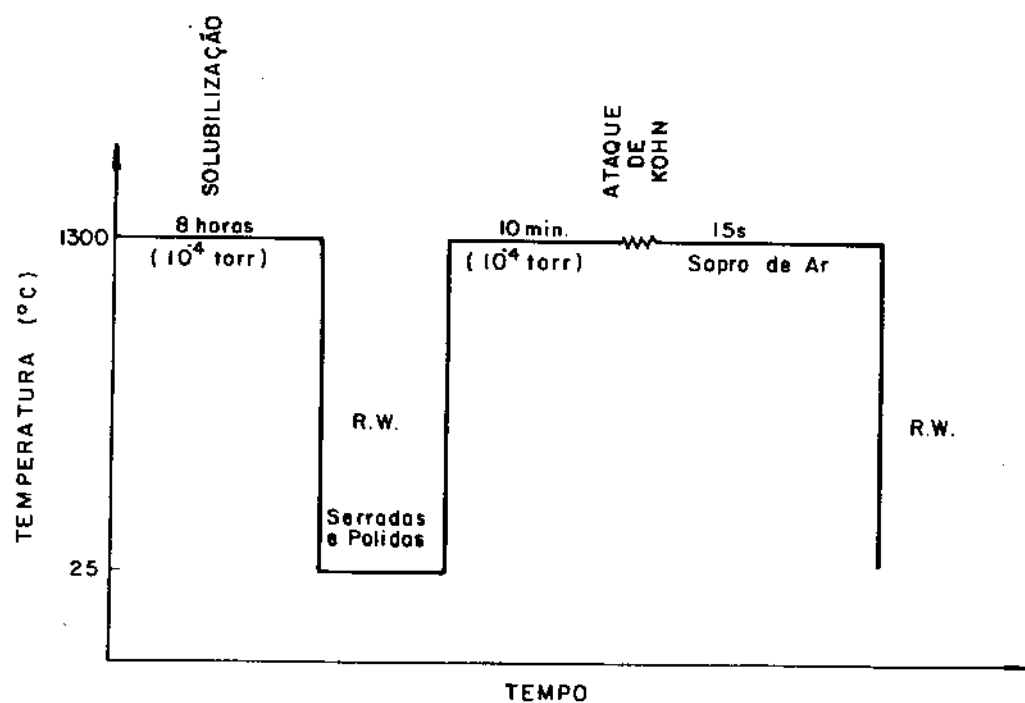


Fig. 8.21 - Tratamento térmico das ligas Fe-Nb-Mn empregadas no estudo da segregação do nióbio no contorno do grão austenítico.

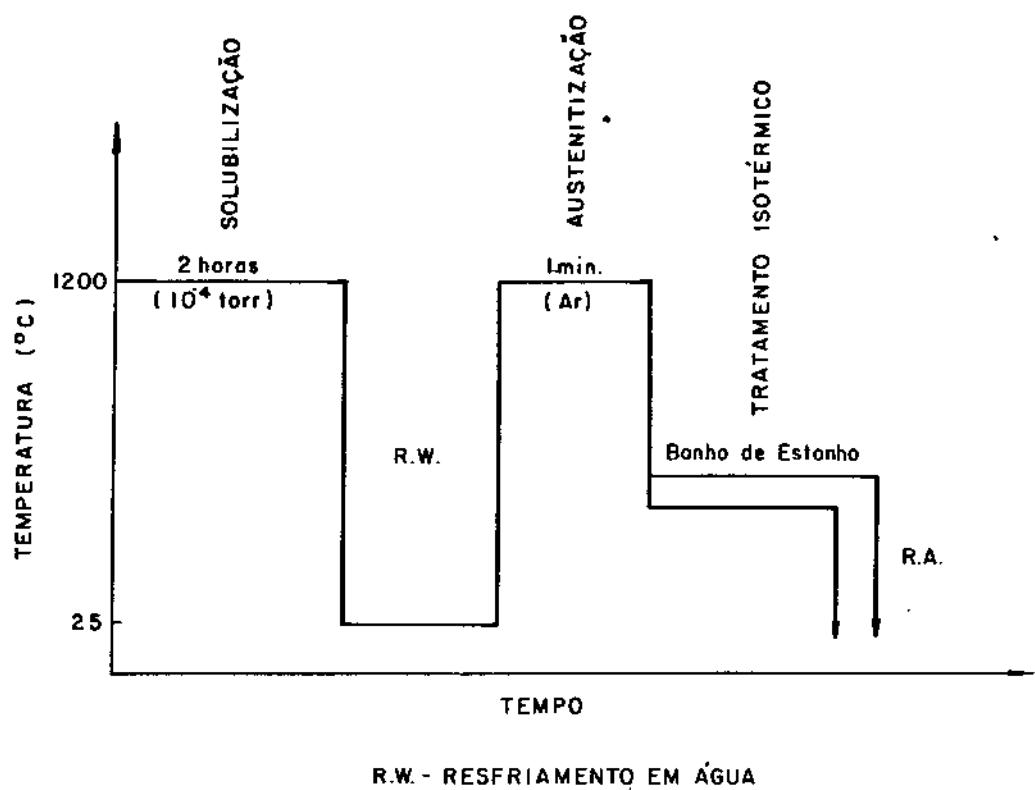


Fig. 8.22 - Tratamento térmico dos aços C20, C20Nb3, C21 e C21Nb3 utilizando-se o banho de estanho.

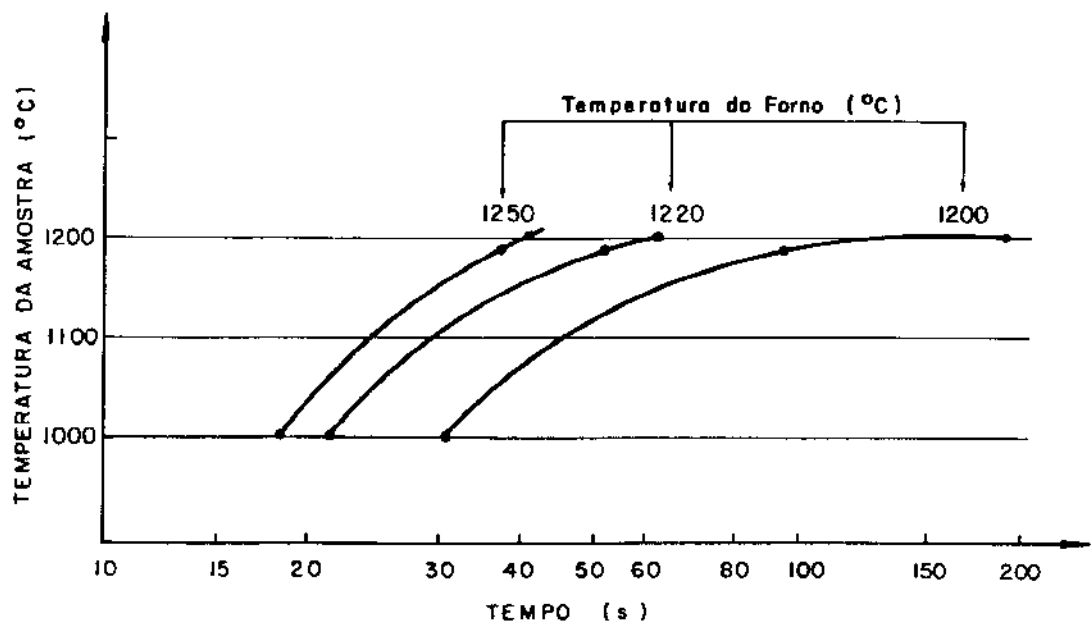


Fig. 8.23 - Tempo necessário para que uma amostra atinja a temperatura de 1200°C, ao ser colocada em um forno com temperatura variando de 1200 a 1250°C.

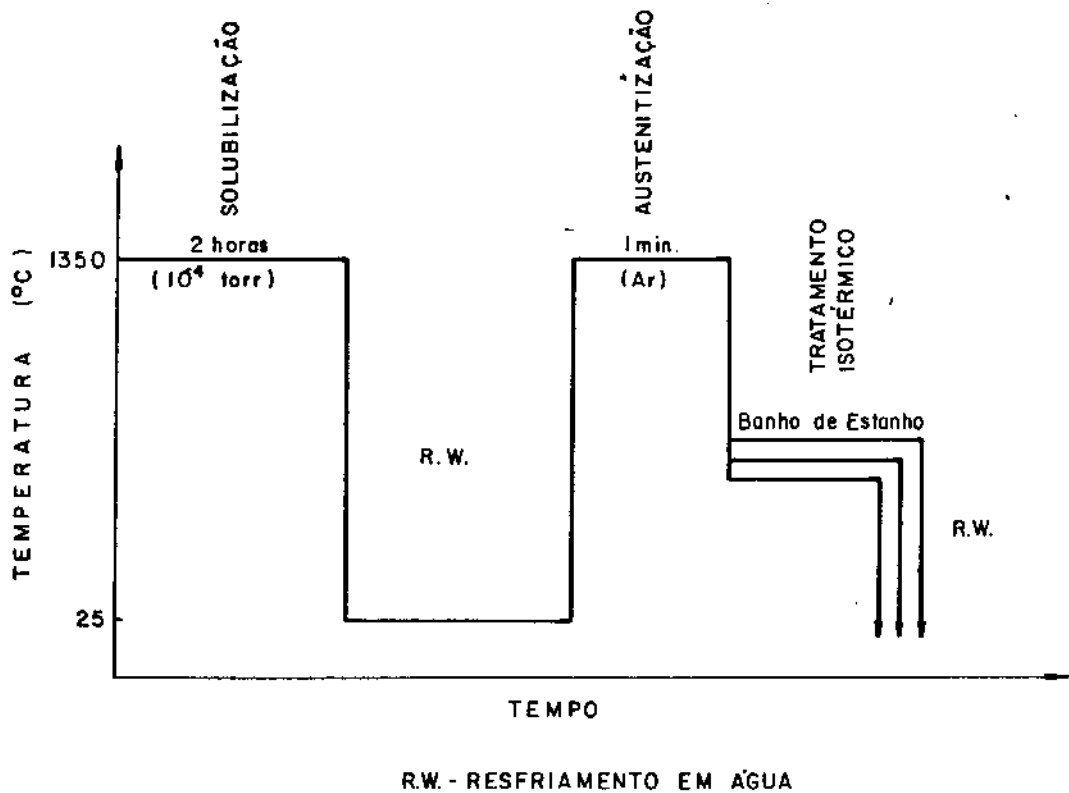


Fig. 8.24 - Tratamento térmico dos aços C80 e C80Nb3, utilizando-se o banho de estanho.

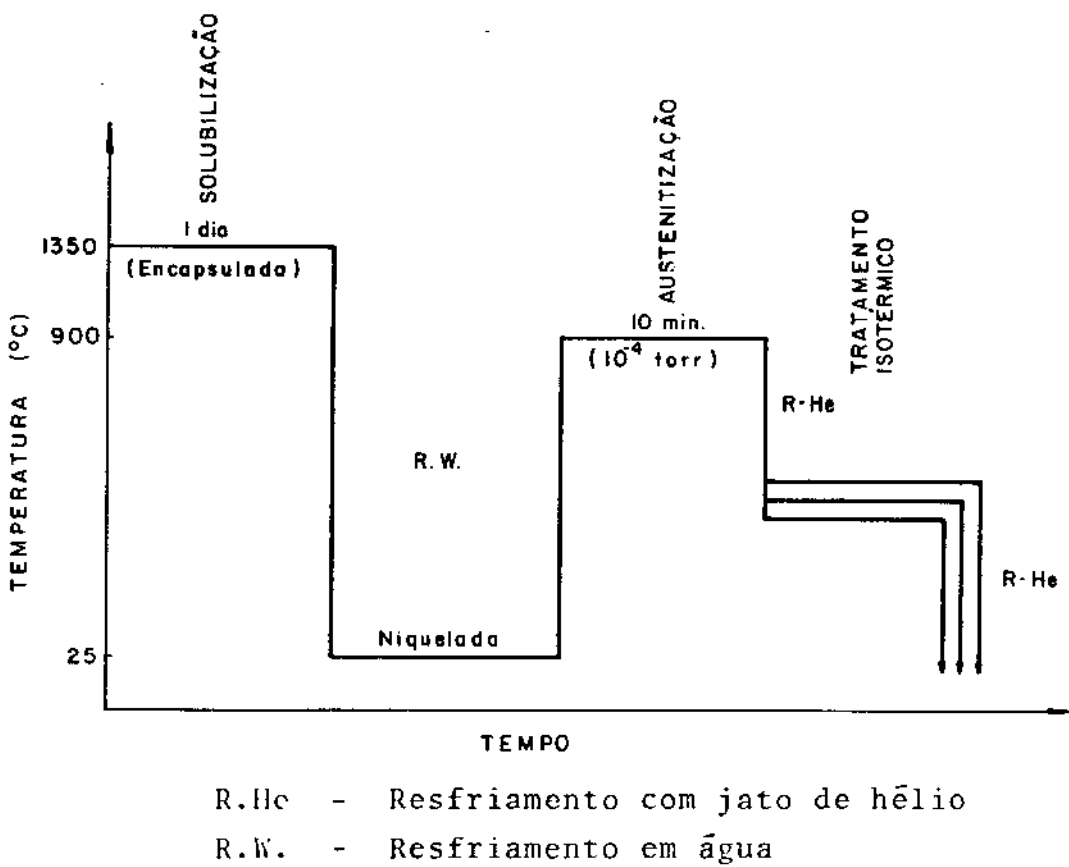


Fig. 8.25 - Tratamento térmico dos aços C81 e C81Nb3, utilizando-se o dilatômetro.

c) Curva TTT da perlita (no dilatômetro)

Amostras cilíndricas dos aços C81 e C81Nb3 com 4 mm de diâmetro, 13 mm de comprimento e com um furo central de 2 mm, foram encapsuladas em tubo de quartzo, com argônio puro a baixa pressão (140 torr). A solubilização foi realizada a 1350°C por 1 dia, com resfriamento em água. Antes de serem niqueladas (vide item 8.2) removeu-se a camada de óxidos, formada durante o resfriamento em água, com a imersão por 5 minutos das amostras em solução diluída de ácido sulfúrico.

d) Dureza da ferrita e da perlita obtidas com resfriamento contínuo (no dilatômetro)

Amostras cilíndricas dos aços C41, C41Nb3, C81 e C81Nb3 com 4 mm de diâmetro e 13 mm de comprimento foram tratadas segundo o esquema apresentado na figura 8.26.

e) Dureza da ferrita e da perlita obtidas isotermicamente (no banho de estanho)

O procedimento seguido para se obter amostras parcial ou totalmente transformadas foi o mesmo apresentado nos itens a) e b).

f) Curva de temperabilidade dos aços C80 e C80Nb3

Amostras cilíndricas com 5 mm de diâmetro e 35 mm de comprimento foram solubilizadas a 1350°C por 2 horas, a vácuo (10^{-4} torr), sendo em seguida resfriadas em água. Posteriormente, foram austenitizadas a 1350°C , por 5 minutos, ao ar, e colocadas com uma das extremidades em um recipiente com água (aproximadamente 10 mm da amostra ficava submersa na água). Para que não houvesse influência do resfriamento sobre os resultados, as amostras foram colocadas aos pares (1 de aço com nióbio e outra de aço sem nióbio).

Deve-se observar que este ensaio é apenas semelhante ao Jominy, o qual não foi possível de ser realizado devido ao diâmetro das barras disponíveis (15 mm) ser menor que o necessário para aquele teste (26 mm).

g) Dureza martensítica

Amostras com 5 mm de diâmetro e 10 mm de comprimento foram austenitizadas a 1000 ou 1320°C por 10 minutos em forno com

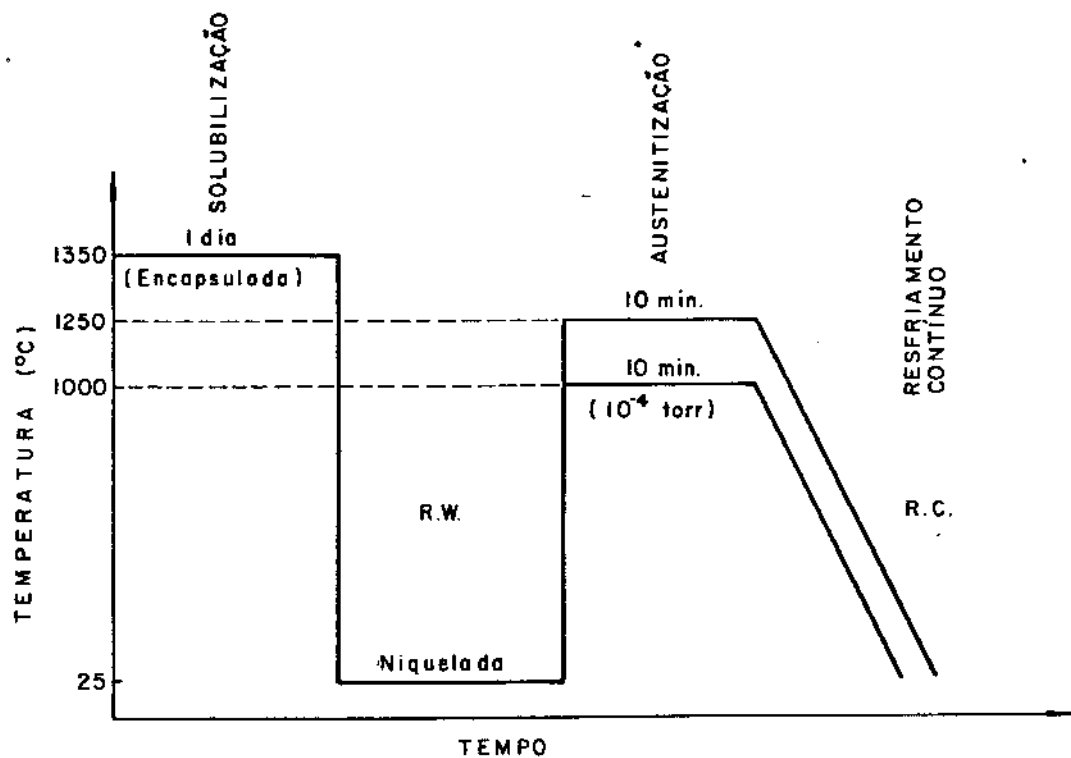
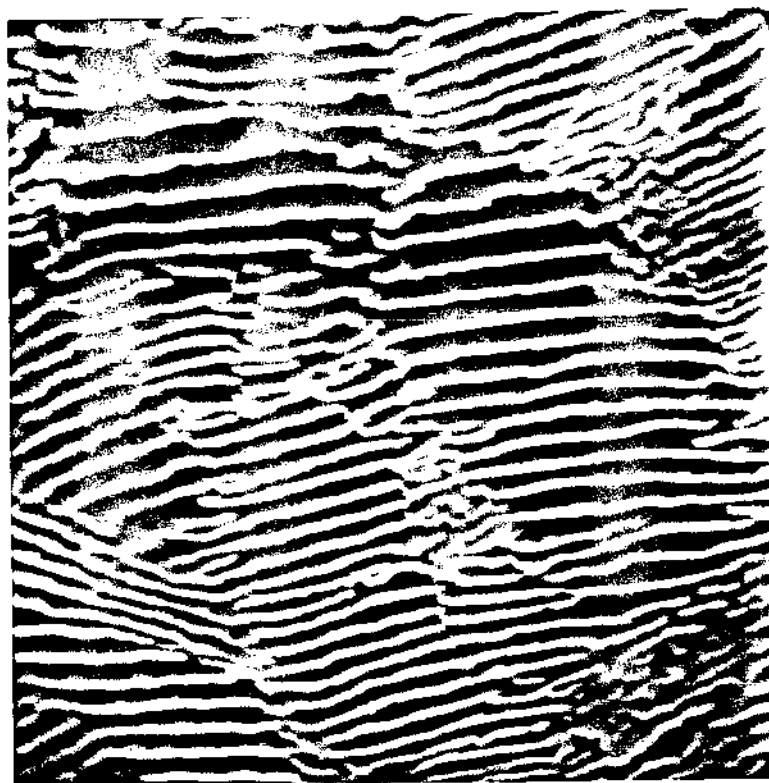
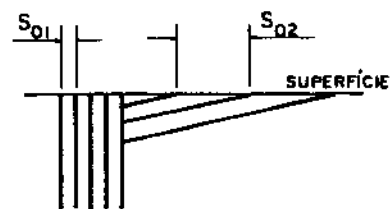


Fig. 8.26 - Tratamento térmico dos aços C81, C81Nb3, C41 e C41Nb3, utilizando-se o dilatômetro.



5000X, MEV*



S_{01} - espaçamento lamelar real
 S_{02} - espaçamento lamelar maior que o real, devido a inclinação das lamelas

Fig. 8.27 - Nódulos de perlita com diferentes inclinações em relação à superfície. Aço C80 transformado a 670°C por 10 min. Ataque nital 2%.

Imagem invertida: Região clara - cementita
 Região escura - ferrita

*MEV = microscopia eletrônica de varredura

atmosfera de argônio, sendo em seguida resfriadas em água. A seguir foram embutidas, cortadas ao meio (longitudinalmente), polidas e atacadas com nital. Mediu-se a macrodureza em 10 pontos distribuídos uniformemente em toda a amostra.

h) Corpos de prova para o ensaio de tração

O aquecimento das amostras foi realizado por 30 minutos em forno aberto, seguindo-se o resfriamento ao ar ou ar comprimido. O resfriamento foi realizado de maneira padronizada para que o mesmo não causasse interferências nos resultados dos ensaios de tração.

i) Amostras para microsonda iônica

A amostra empregada (C41Nb3) no estudo da segregação de elementos de contorno de grão austenítico foi solubilizada a 1350°C por 1 hora em forno a vácuo, sendo em seguida resfriada em água.

A amostra empregada (C80Nb3) para observação de segregação em interface perlita/austenita foi solubilizada a 1350°C por 1 hora, em forno a vácuo e resfriada em água. Em seguida foi austenitizada a 1350°C por 1 minuto e transformada isotermicamente a 600°C por 90 segundos.

A amostra empregada (C20Nb3) para a observação da segregação em interface ferrita/austenita foi solubilizada a 1150°C , por 1 hora, em forno a vácuo e resfriada em água. A seguir foi austenitizada a 1150°C , por 1 minuto e transformada isotermicamente a 700°C por 3 minutos.

Todas as amostras após os tratamentos foram embutidas, serradas ao meio, polidas, atacadas com nital, desembutidas e analisadas.

8.4.3. Determinação do espaçamento interlamelar da perlita

O espaçamento interlamelar da perlita foi determinado em amostras parcialmente transformadas, medindo-se em 10 regiões da amostra o espaçamento interlamelar mínimo, que corresponde ao espaçamento interlamelar real da amostra (fig. 8.27) e tirando-se a média. A medida foi realizada diretamente sobre a tela do microscópio eletrônico de varredura.

8.5. Resumo

Na tabela VIII.12 encontra-se de forma resumida as determinações realizadas nos aços e ligas Fe-Nb-Mn empregadas neste trabalho.

MATERIAL	FORMATO DAS BARRAS (mm)	TRATAMENTO TÉRMICO	DETERMINAÇÕES	EQUIPAMENTO
FeNb58Mn FeNb25Mn FeNb35	10	a) Fig. 8.20	a) Formação de precipitados Fe-Nb-Mn	MEV
		b) Fig. 8.21	b) Segregação do Nb em contorno de grão austenítico	MEV
C21, C21Nb3	5	Fig. 8.22	Curva TTT da ferrita	EST
C41, C41Nb3	5	a) Fig. 8.26	a) Dureza da ferrita e perlita com resfriamento contínuo	DIL, DUR
		b) "	b) Fração volumétrica da ferrita	IMA
		c) item 8.4.2.2.i	c) Segregação de Nb em contorno de grão austenítico	ION
		d) Fig. 8.26	d) Precipitação de NbC na ferrita proeutetóide e na ferrita da perlita	MET
C81, C81Nb3	5	a) Fig. 8.25	a) Curva TTT da perlita	DIL
		b) Fig. 8.26	b) Dureza da perlita com resfriamento contínuo	DIL
C20, C20Nb3	15 5 5 5	a) item 8.4.2.2.i	a) Segregação de Nb em interface α/γ	ION
		b) item 8.4.2.2.h	b) Ensaio de tração	TRA
		c) item 8.4.2.2.g	c) Dureza martensítica	DUR
		d) item 8.4.1	d) Tamanho do grão austenítico	MOT
		e) Fig. 8.22	e) Dureza da ferrita transformada isotermicamente	DUR

(Continua)

MATERIAL	FORMATO DAS BARRAS (mm)	TRATAMENTO TÉRMICO	DETERMINAÇÕES	EQUIPAMENTO
C40, C40Nb3	15 5 5	a) item 8.4.2.2.h	a) Ensaio de tração	TRA
		b) item 8.4.2.2.g	b) Dureza martensítica	DUR
		c) item 8.4.1	c) Tamanho do grão austenítico	MOT
C80, C80Nb3	15 5 5 5 5 5 5 5	a) item 8.4.2.2.h	a) Ensaio de tração	TRA
		b) item 8.4.2.2.g	b) Dureza martensítica	DUR
		c) item 8.4.1	c) Tamanho do grão austenítico	MOT
		d) Fig. 8.24	d) Curva TTT da perlita	EST
		e) item 8.4.2.2.f	e) Ensaio de temperabilidade	DUR
		f) item 8.4.2.2.i	f) Segregação de Nb em interface γ /perlita	ION
		g) Fig. 8.24	g) Dureza da perlita transformada isotermicamente	DUR
		h) Fig. 8.24	h) Espaçamento interlamelar da perlita	MEV

DIL = Dilatômetro
DUR = Durômetro
EST = Banho de estanho
IMA = Analisador de imagem

ION = Microssonda iônica
MEV = Microscópio eletrônico de varredura
MET = Microscópio eletrônico de transmissão
MOT = Microscópio ótico
TRA = Equipamento para ensaio de tração

Tabela VIII.12 - Quadro das determinações realizadas nos diversos tipos de aços e ferro-ligas utilizadas neste trabalho.

Referências bibliográficas

- 1) METALS Handbook, vol. 8, ASM, Metals Park, Ohio, USA, 1973, p. 64.
- 2) BÉCHET, S. & BEAUJARD, L. - Revue de Metallurgie, France, nº 10, 1955, p. 830.
- 3) KOHN, A. - Revue de Metallurgie, France, nº 2, 1954, p. 129.
- 4) METALS Handbook, idem ref. 1, p. 43.

CAPÍTULO IX

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Visando uma apresentação mais simples, separou-se os resultados por itens.

9.1. Solubilidade do nióbio na austenita na presença do Nb(C,N)

Os efeitos do nióbio nos aços como: refino do grão austenítico¹⁻³, atraso na reação austenita + ferrita⁴⁻¹⁰, em endurecimento da ferrita por precipitação¹¹⁻¹³ e atraso na recuperação e recristalização da austenita¹⁴⁻¹⁹, estão relacionados com o nióbio dissolvido na austenita e o nióbio na forma de Nb(C,N) (família dos carbonetos, nitretos carbonitretos de nióbio). Existem, atualmente, equações que preveem o limite de solubilidade do nióbio nos aços, ou seja, o teor máximo de nióbio que pode ser dissolvido num aço, a uma certa temperatura, sem ocorrer a formação do carboneto²⁰⁻²⁶, nitreto²⁷ ou carbonitreto de nióbio²⁸⁻²⁹. Entretanto, a partir desse limite, adicionando-se mais nióbio, uma fração do mesmo será empregada para formar o Nb(C,N), e o restante dissolver-se-á na austenita (fig. 9.1). Para se calcular essa fração de nióbio dissolvido na austenita, na presença de Nb(C,N), foram desenvolvidos os métodos que serão apresentados a seguir.

9.1.1. Os sistemas Fe-C-Nb e Fe-N-Nb

9.1.1.1. Elaboração do modelo

Para se calcular a concentração de nióbio na austenita em presença de um composto de nióbio de fórmula genérica NbEx (por ex.; NbN, NbC, NbC_{0,87}) utilizou-se a seguinte nomenclatura:

- B = símbolo do nióbio
- E = símbolo do carbono (nitrogênio)
- BT = % em peso do nióbio total
- ET = % em peso do carbono (nitrogênio) total
- BE = % em peso do nióbio contido no carboneto (nitreto)
- EE = % em peso do carbono (nitrogênio) contido no carboneto (nitreto)
- BAU = % em peso do nióbio dissolvido na austenita
- EAU = % em peso do carbono (nitrogênio) dissolvido na austenita

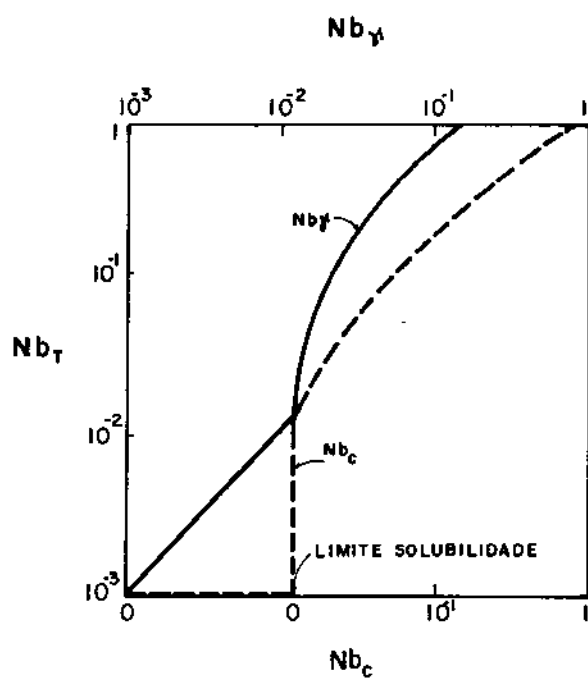


Fig. 9.1 - Solubilidade do nióbio na austenita, com e sem a formação do carboneto de nióbio.

Até o L.S. : $Nb_{\text{adicionado}} \rightarrow Nb_\gamma$

Após o L.S.: $Nb_{\text{adicionado}} \rightarrow Nb_\gamma + Nb_C$

L.S.: Limite de solubilidade do nióbio na austenita.

Nb_γ = % em peso do nióbio dissolvido na austenita

Nb_C = % em peso do nióbio contido no NbC

Nb_T = % em peso do nióbio contido no aço

· WE = peso atômico do carbono (nitrogênio)

· WB = peso atômico do nióbio

pela reação de formação do precipitado obtém-se:



com o balanço de massa tem-se:

$$BE = \frac{WB}{x \cdot WE} \cdot EE \quad (9.1)$$

e ainda por conservação de massa:

$$BT = BE + BAU \quad (9.2)$$

$$ET = EE + EAU \quad (9.3)$$

e mais, pela equação de limite de solubilidade do precipitado:

$$\log_{10} [BAU] [EAU]^x = a - \frac{b}{T} = ALF(T)$$

ou

$$EAU = \frac{10^{\left(\frac{ALF(T)}{x}\right)}}{BAU^{1/x}} \quad (9.4)$$

Para um certo aço, com um precipitado conhecido, numa dada temperatura, sabe-se o valor de BT, ET, WB, x, WE e ALF(T), sendo que BE, EE, BAU e EAU são as incógnitas.

O sistema de equações (9.1) a (9.4), apresenta a seguinte solução:

$$BAU = BT - \frac{WB}{x \cdot WE} \left(ET - \frac{10 \frac{ALF(T)}{x}}{BAU^{1/x}} \right) \quad (9.5)$$

a qual é semelhante à encontrada por Wadsworth³⁰, e pode ser resolvida numérica e graficamente. Para um precipitado do tipo BE, ou seja, $x=1$, a equação (9.5) torna-se:

$$BAU^2 - \left(BT - \frac{WB}{WE} \cdot ET \right) BAU - \frac{WB}{WE} \cdot 10 ALF(T) = 0 \quad (9.6)$$

que é uma equação do 2º grau, com resolução analítica. Embora as equações (9.5) e (9.6) tenham sido desenvolvidas para se calcular a solubilidade do nióbio na presença do NbC_x ou NbN_y , elas podem ser aplicadas a qualquer outro tipo de precipitado.

9.1.1.2. Aplicação do modelo

Aplicando-se a equação (9.5) ao $NbC_{0,87}$ e usando a equação de Nordberg²⁶ para se calcular o $ALF(T)$, obtém-se:

$$BAU = BT - 8,9 \left[ET - \frac{10 \left(-\frac{8644}{T} + 3,575 \right)}{BAU^{1,149}} \right] \quad (9.7)$$

A equação (9.7) foi resolvida por computador (vide anexo I), para vários teores de carbono e nióbio total, e na faixa de temperatura de 800 a 1300°C, sendo que os resultados são apresentados nas figuras 9.2 a 9.4. A utilização destas figuras é bastante simples, e será explicada nos exemplos abaixo:

a) Calcular o teor de nióbio dissolvido na austenita (Nb_γ) de um aço com 0,2%C, 0,010%Nb a 1100°C.

Pela figura 9.3 observa-se que $Nb_\gamma = 0,010\%$ (ou seja, todo o nióbio do aço está dissolvido na austenita).

b) Para esse mesmo aço, calcular o limite de solubilidade do nió-

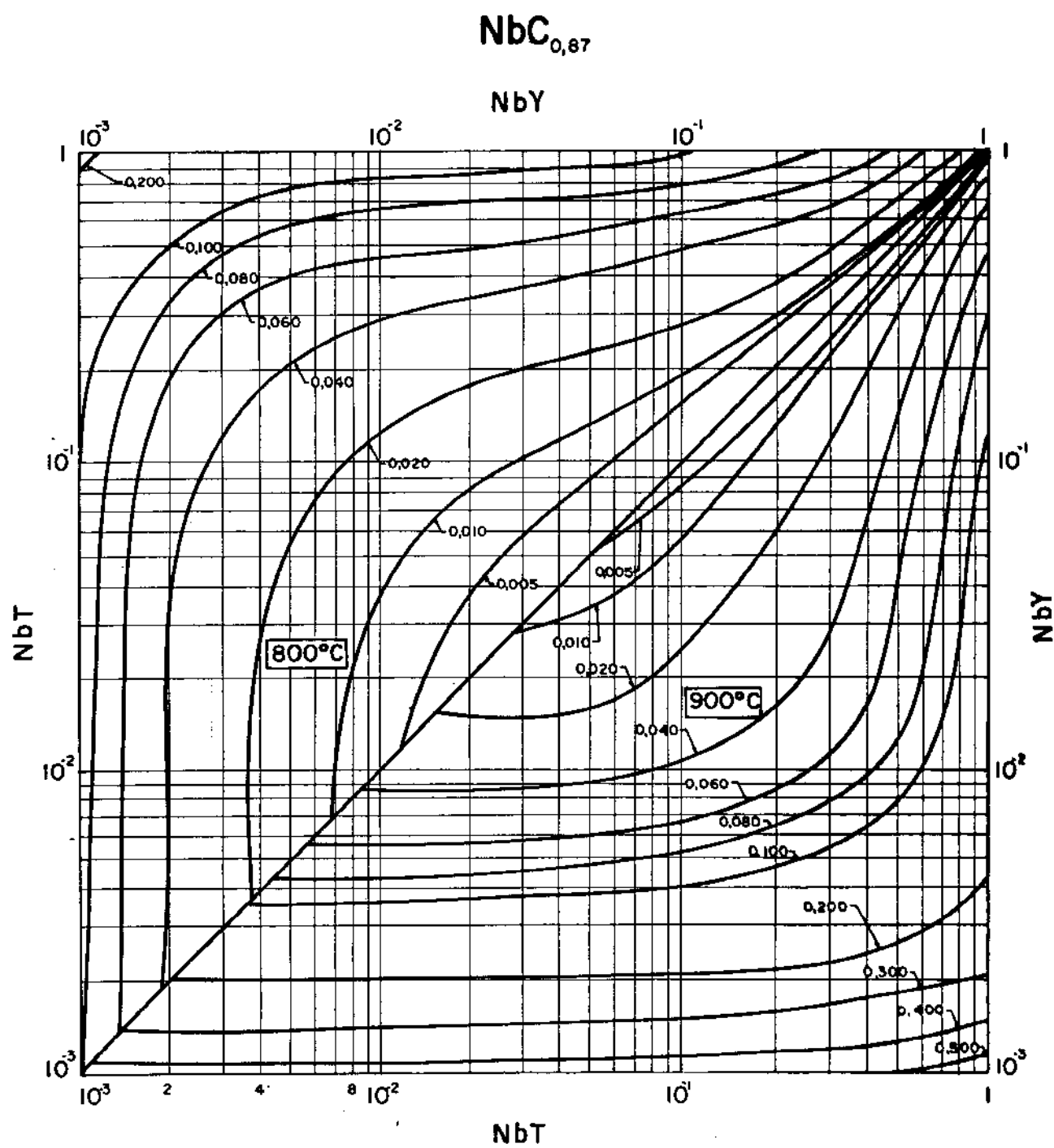


Figura 9.2 - Solubilidade do nióbio na austenita na presença do $\text{NbC}_{0,87}$.

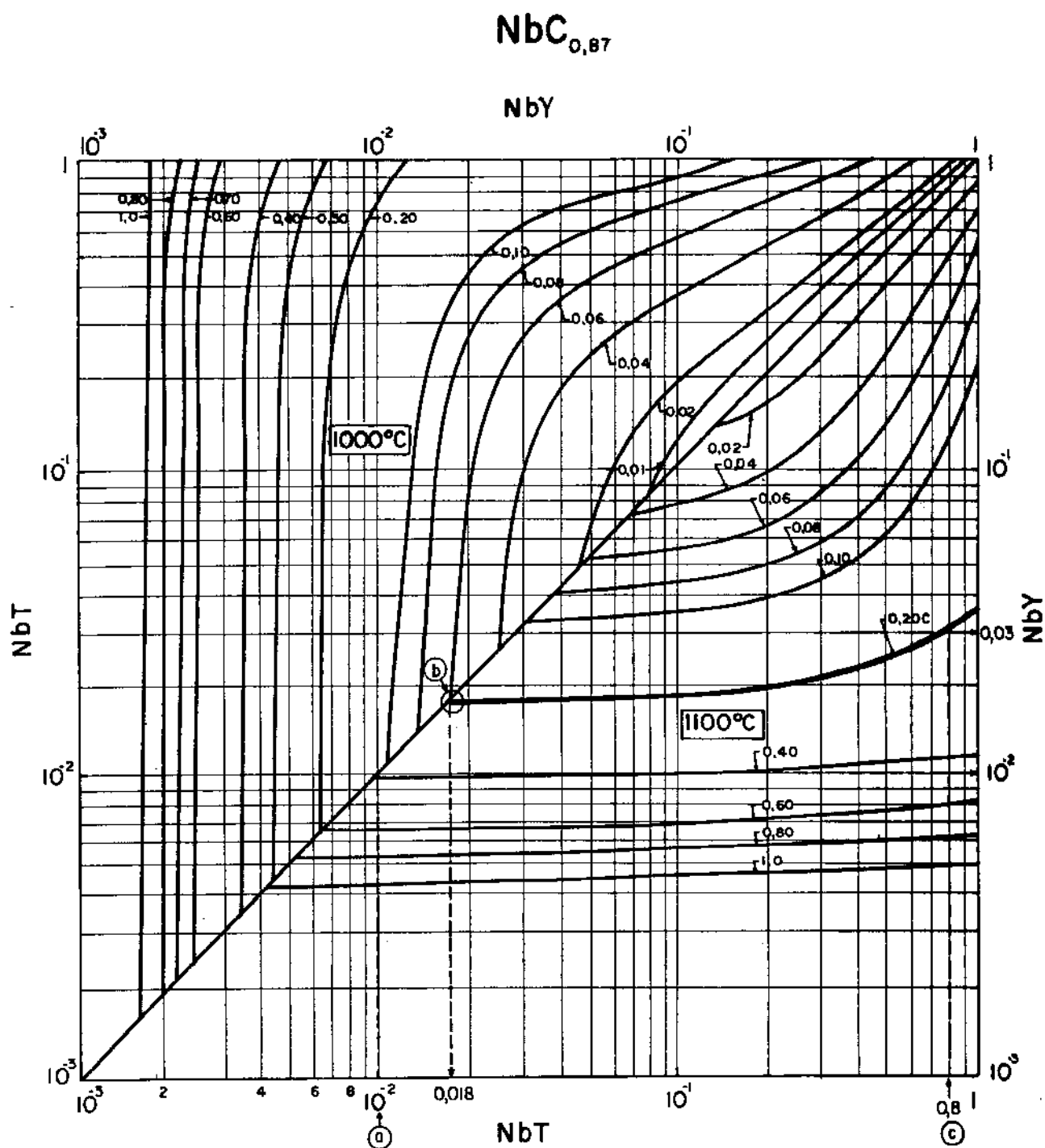


Figura 9.3 - Solubilidade do nióbio na austenita na presença do $\text{NbC}_{0,87}$.

Exemplo de utilização

Aço 0,2% C a 1100°C

- (a) $\text{Nb}_T = 0,010\% \rightarrow \text{Nb}_Y = 0,010\%$ (totalmente solúvel)
- (b) Determinar o limite de solubilidade $\rightarrow \text{Nb}_Y = 0,018\%$
- (c) $\text{Nb}_T = 0,8\% \rightarrow \text{Nb}_Y = 0,030\%$

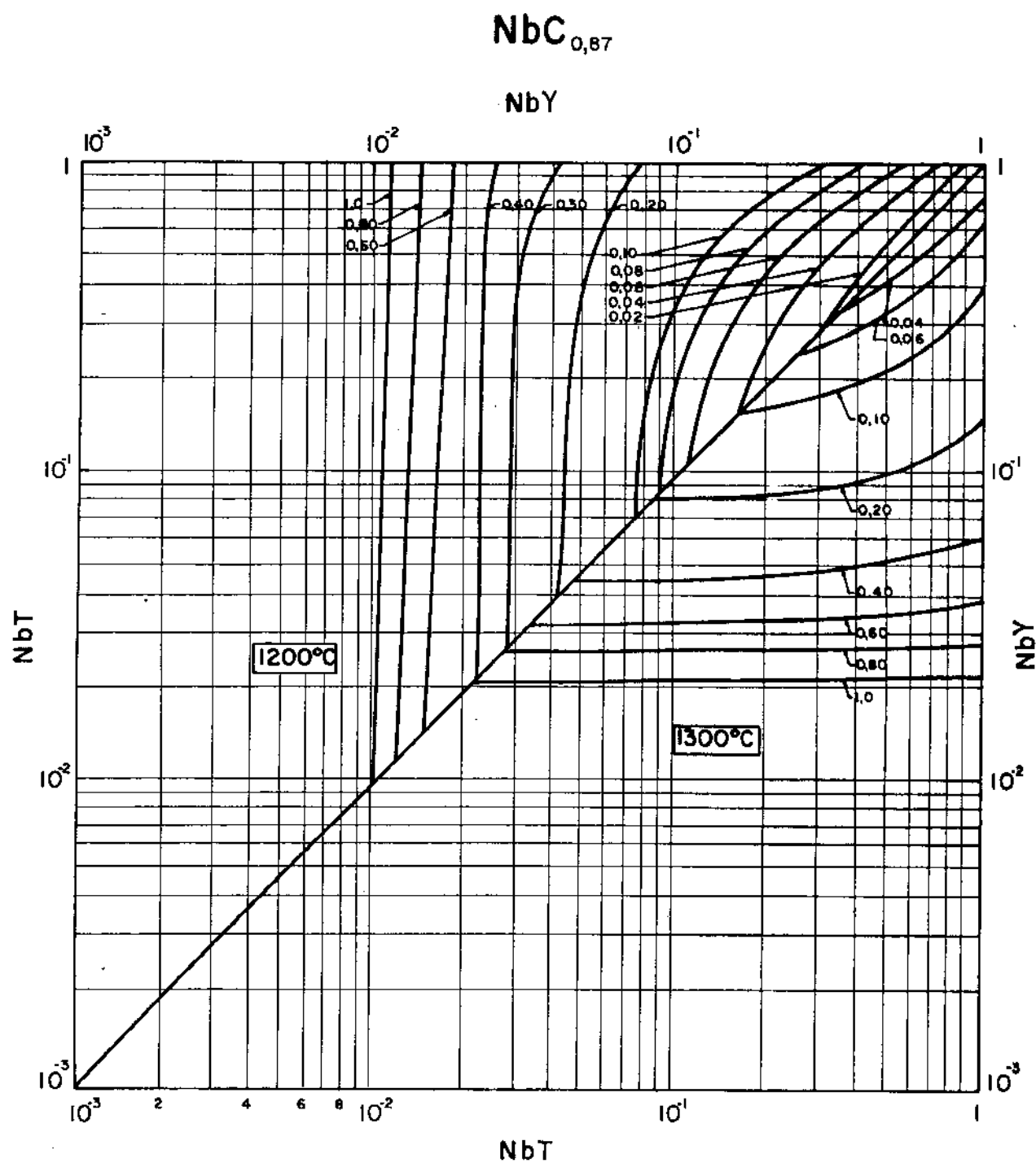


Figura 9.4 - Solubilidade do nióbio na austenita na presença do NbC_{0,87}.

bio na austenita, na presença do $\text{NbC}_{0,87}$ a 1100°C .

Pela figura 9.3, observa-se que este limite é de 0,018%.

- c) Calcular o teor de nióbio dissolvido na austenita para o aço 0,2%C; 0,8%Nb a 1100°C .

Pela figura 9.3, observa-se que $\text{Nb}_{\gamma} = 0,030\%$.

Nas figuras 9.2 a 9.4 nota-se ainda um aspecto intersante: para aços com altos teores de carbono (1,0%C, por ex.), o teor de nióbio dissolvido na austenita praticamente não se altera com o teor total de nióbio do aço (na faixa de 0,001 a 1%Nb). Isto porque para formar 103,4g de $\text{NbC}_{0,87}$ são necessários 93 g de nióbio e 10,44 g de carbono (equação 9.1). Observa-se então que para precipitar o $\text{NbC}_{0,87}$ com 1 g de nióbio seriam necessários 0,1 g de carbono. Como um aço com 1,0%C a 1000°C consegue dissolver apenas 0,0016% Nb (fig. 9.3), o nióbio que for adicionado a partir deste teor será utilizado praticamente apenas para formar o $\text{Nb}_{0,87}$, pois o aço é rico em carbono. Quando o teor total de nióbio neste aço atingir 1%, o mesmo terá utilizado apenas 0,1% de carbono para formar o $\text{NbC}_{0,87}$ (o aço ainda terá 0,9%C em solução na austenita). Entretanto, a medida que se diminui o teor de carbono do aço, a solubilidade do nióbio na austenita vai se tornando cada vez mais dependente do teor total de nióbio do aço. Isto porque diminuindo-se o teor de carbono dificulta-se a formação do $\text{Nb}_{0,87}$ e, conseqüentemente, frações cada vez maiores de nióbio vão se dissolver na austenita.

Para se calcular a solubilidade do nióbio da austenita na presença do NbN, empregou-se a equação (9.5) e a de Mori²⁷ para o sistema Fe-N-Nb:

$$\log_{10} [\text{Nb}]_{\gamma} [\text{N}]_{\gamma} = - \frac{10.150}{T} + 3,79 \quad (9.8)$$

$$[\text{Nb}]_{\gamma}, [\text{N}]_{\gamma} = \% \text{ em peso} \quad T = \text{Kelvin}$$

obtendo-se:

$$BAU = BT - 6,64 \left[ET - \frac{10 \left(-\frac{10150}{T} + 3,79 \right)}{BAU} \right] \quad (9.9)$$

(também poder-se-ia empregar as equações (9.6) e (9.8) para se calcular o Nb_γ com formação do NbN).

A equação (9.9) foi resolvida para vários teores de nitrogênio e nióbio e seus resultados são apresentados nas figuras 9.5 a 9.7.

9.1.1.3. Comparação com resultados experimentais

Foram comparados os resultados experimentais (obtidos da literatura) da solubilidade do nióbio na austenita na presença do Nb(C,N), com os calculados teoricamente pelas equações (9.7) e (9.9). Nos aços apresentados nas figuras 9.8 a 9.11, como a relação C/N era alta (> 20), foi suposta a formação do $NbC_{0,87}$, e os resultados teóricos obtidos pela equação (9.8) apresentaram uma boa aproximação dos medidos experimentalmente.

No aço da figura 9.12, como a relação C/N era baixa (0,25) foi suposta a formação do NbN. Para temperaturas entre 1000 e 1200°C a relação entre os resultados teóricos e experimentais foi bastante próxima, porém a 1300°C houve uma diferença acentuada entre tais resultados. Observando-se a relação N/C no precipitado nota-se que até 1200°C o teor de nitrogênio era muito maior que o do carbono, e realmente o precipitado formado era o NbN. Para 1300°C os teores de nitrogênio e carbono do precipitado eram parecidos, formando-se um precipitado do tipo NbC_xN_y , e, obviamente a equação (9.9) não poderia mais ser aplicada. Concluiu-se então que as equações funcionavam bem se o precipitado fosse o carboneto ou o nitreto de nióbio; entretanto se o precipitado fosse o carbonitreto de nióbio em novo modelo deveria ser desenvolvido para o sistema Fe-C-N-Nb.

9.1.2. O sistema Fe-C-N-Nb

9.1.2.1. Elaboração do modelo

Para se calcular a solubilidade do nióbio na austenita na presença do carbonitreto de nióbio foi desenvolvido um algoritmo bastante simples e que emprega apenas a leitura das curvas apresentadas nas figuras 9.2 a 9.7. Seja, por exemplo, um aço com

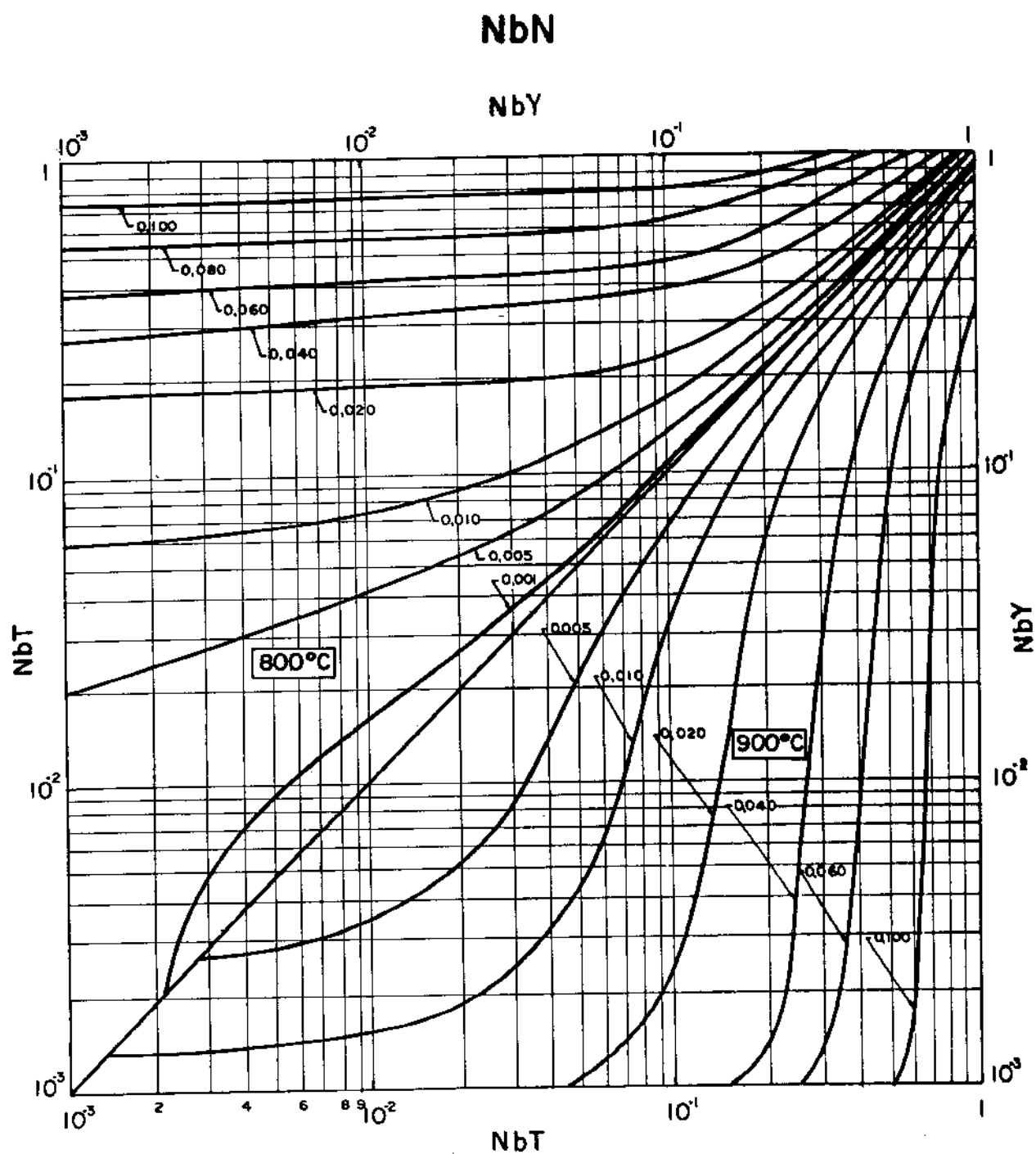


Figura 9.5 - Solubilidade do nióbio na austenita na presença do NbN.

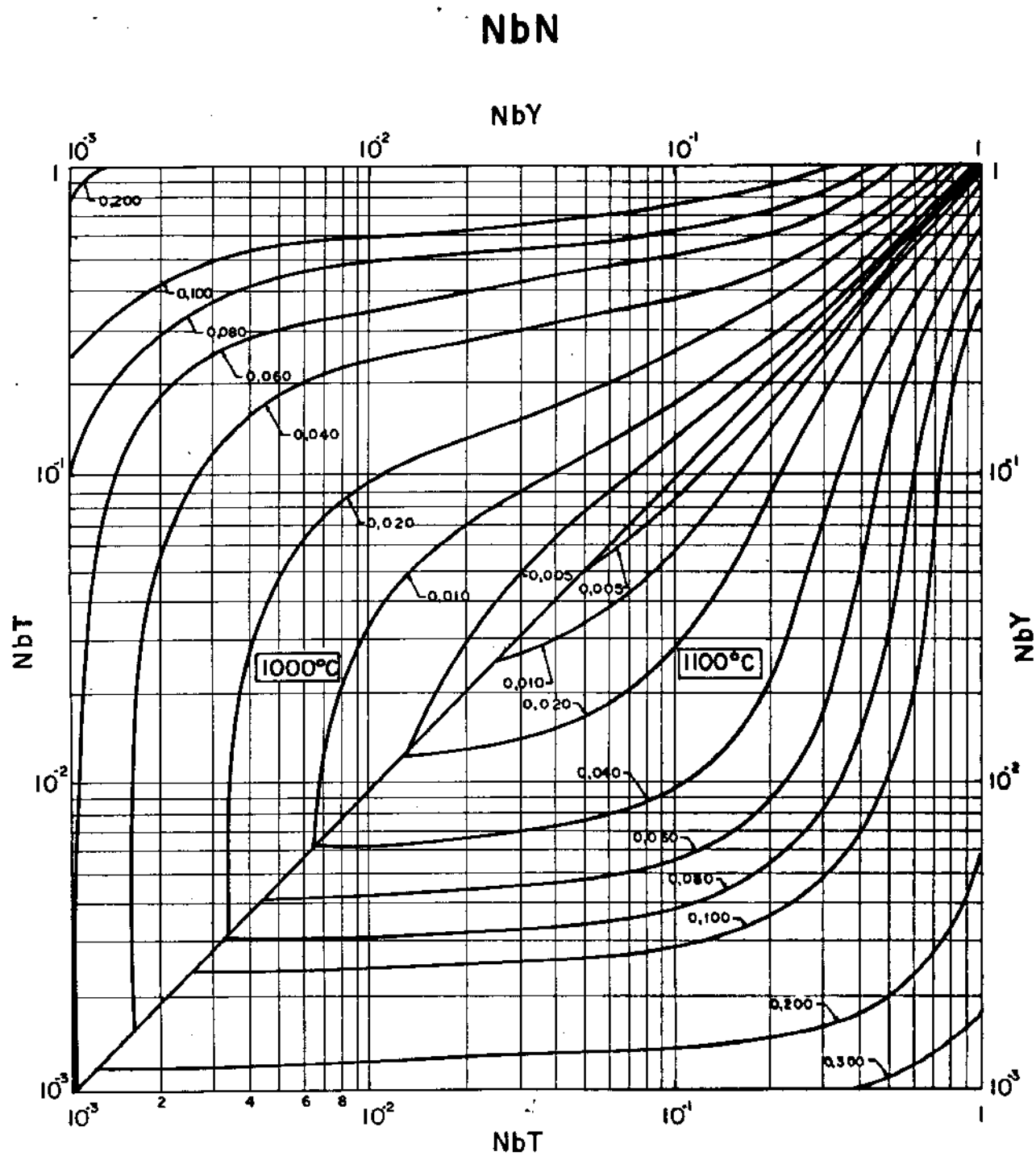


Figura 9.6 - Solubilidade do nióbio na austenita na presença do NbN.

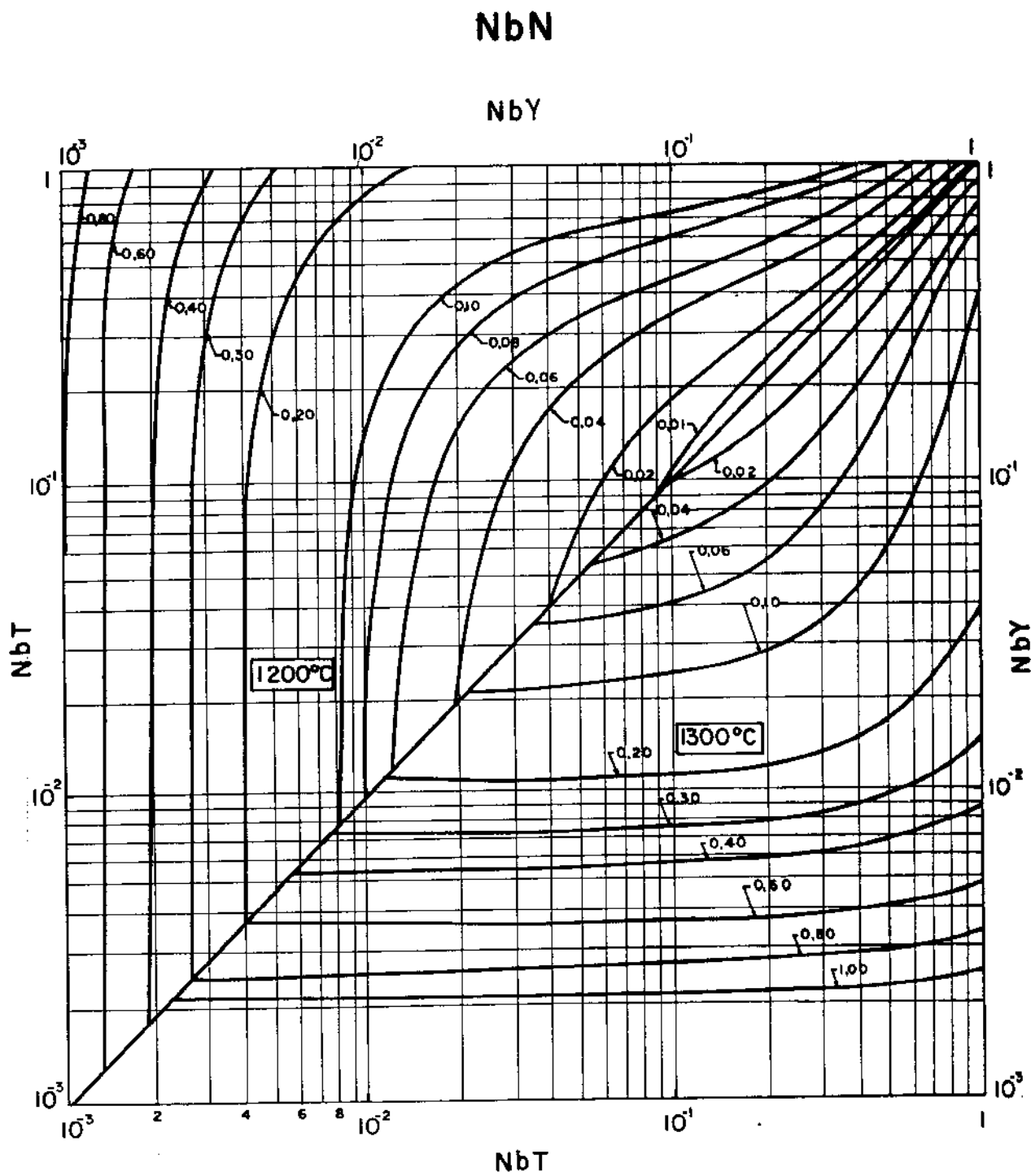


Figura 9.7 - Solubilidade do nióbio na austenita na presença do NbN.

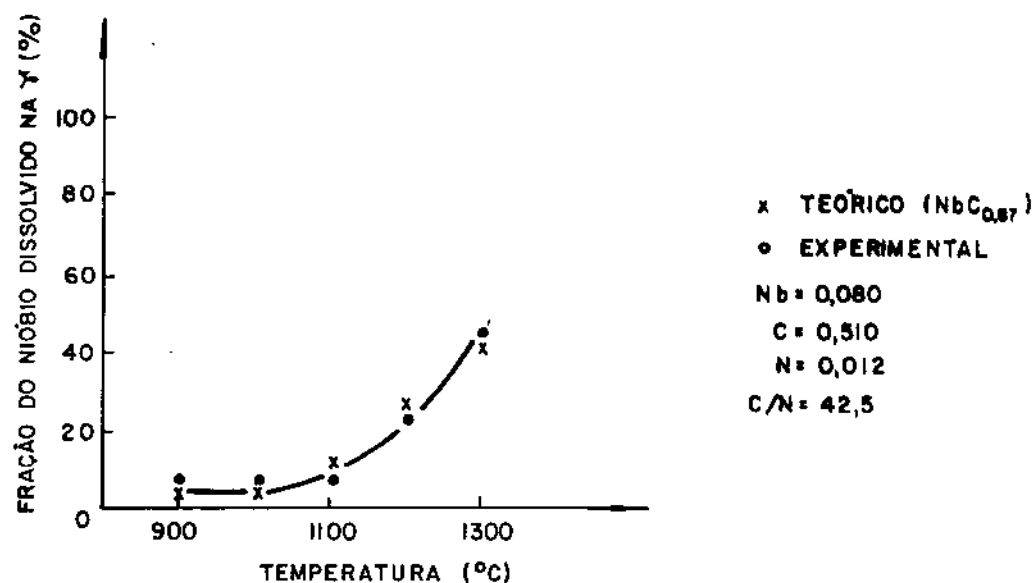


Fig. 9.8 - Comparação entre os resultados experimentais de Steinen³¹ e os calculados teoricamente.

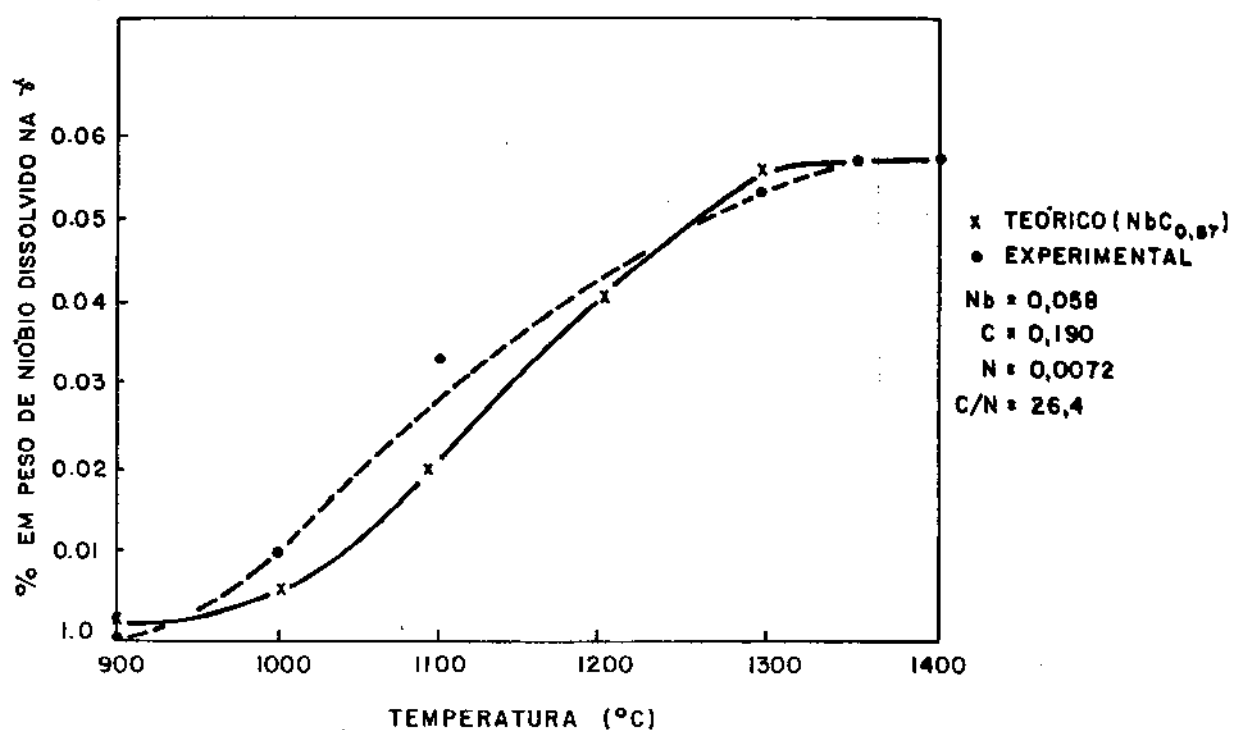


Fig. 9.9 - Comparação entre os resultados experimentais de Simoneau³² e os calculados teoricamente.

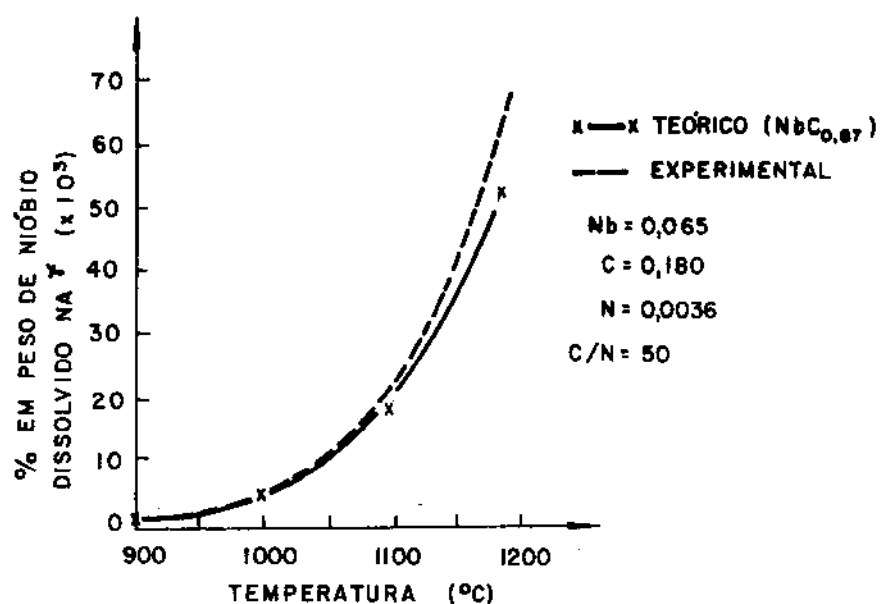


Fig. 9.10 - Comparação entre os resultados experimentais de Mandry²⁹ e os calculados teoricamente.

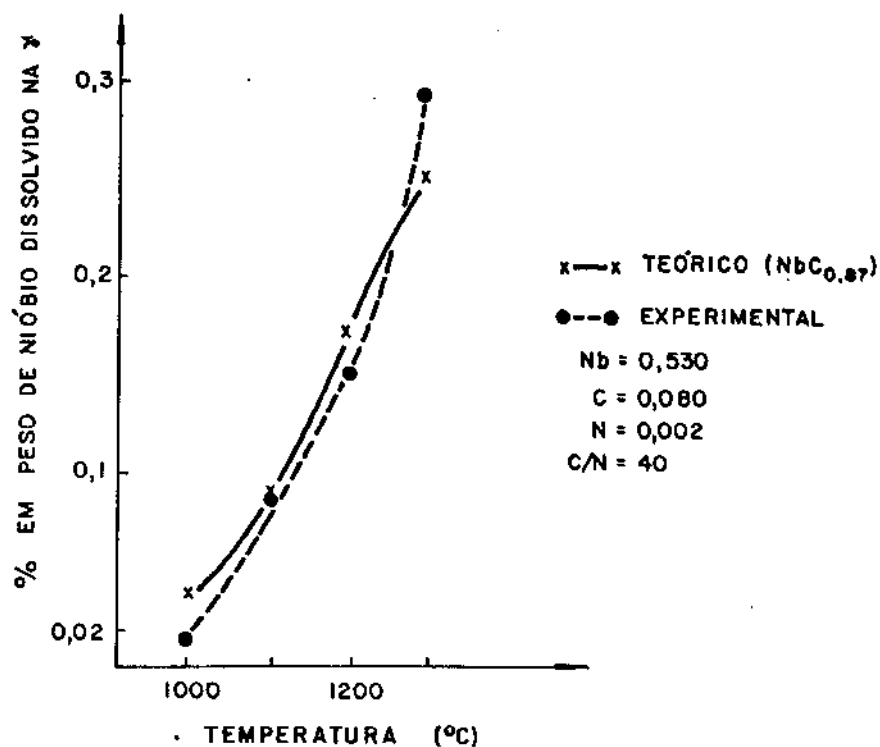


Fig. 9.11 - Comparação entre os resultados experimentais de Mori²⁷ e os calculados teoricamente.

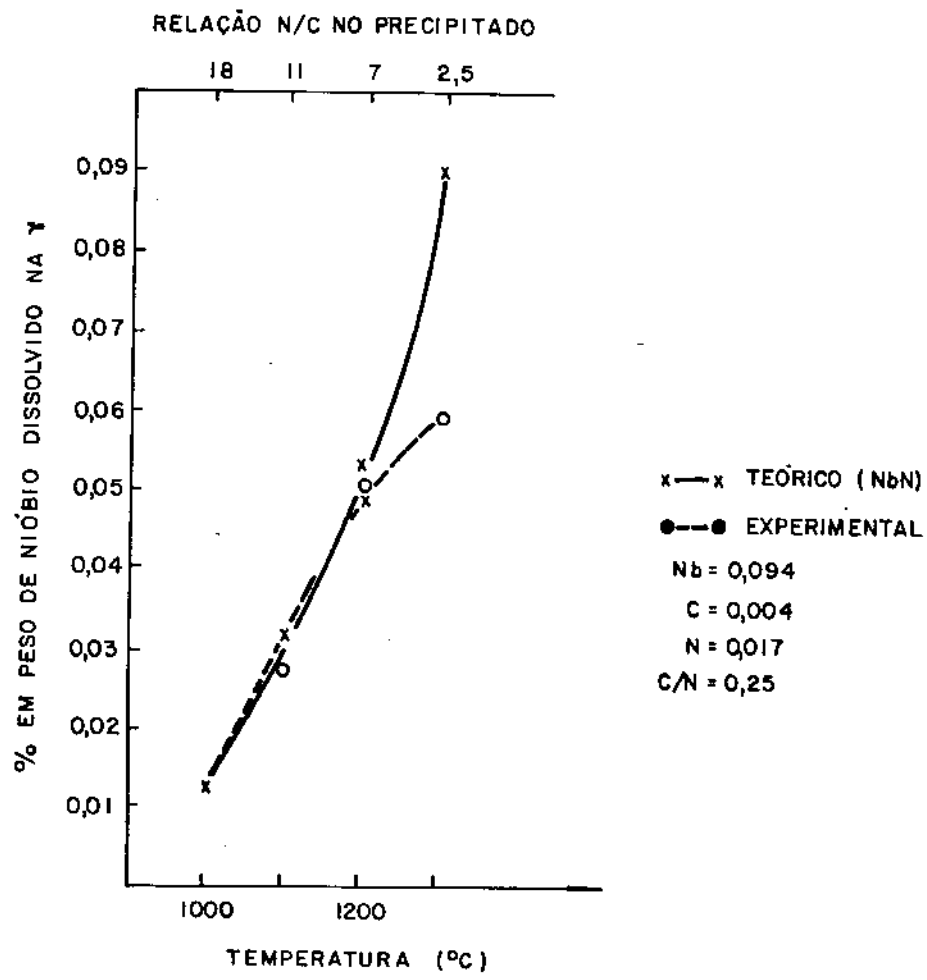


Fig. 9.12 - Comparação entre os resultados experimentais de Mori²⁷ e os calculados teoricamente.

0,20%Nb/0,06%C/0,015%N. Como o carbono apresenta-se em maior concentração que o nitrogênio, ele é tomado como elemento inicial de precipitação. Então, para 0,20%Nb e 0,06%C a 1000°C ter-se-ia pela figura 9.3, 0,024%Nb dissolvido na austenita com a formação do $\text{NbC}_{0,87}$. Esse teor de nióbio na austenita é então utilizado para a precipitação do NbN. Para um aço com 0,024%Nb e 0,015%N a 1000°C, ter-se-ia pela figura 9.6, 0,006%Nb dissolvido na austenita. Logo para um aço 0,20%Nb/0,06%C/0,015%N a 1000°C, o teor de nióbio dissolvido na austenita seria de 0,006%, ou seja, 0,194%Nb estaria na forma de NbC_xN_y .

9.1.2.2. Comparação com resultados experimentais

Os resultados obtidos pelo algoritmo proposto foram comparados com os obtidos experimentalmente por Mori²⁷ (figs. 9.13 a 9.16). Nestes casos foram testadas as duas sequências de precipitação: $\text{NbC}_{0,87}$ seguido de NbN (C→N) e vice-versa (N→C). Comparando-se as figuras 9.13 e 9.14 observa-se que para o mesmo teor de nióbio e nitrogênio no aço, um aumento no teor de carbono levou a uma maior proximidade entre os resultados experimentais e os teóricos. Uma comparação entre as figuras 9.14 a 9.15 também torna evidente que aumentando-se o teor de nióbio, para os mesmos níveis de carbono e nitrogênio do aço, as curvas teóricas aproximam-se mais das experimentais. De maneira geral o algoritmo proposto forneceu dados bastante próximos dos obtidos experimentalmente por Mori²⁷, e poderá ser utilizado para se calcular a solubilidade do nióbio na austenita na presença do carbonitreto de nióbio.

9.1.3. O sistema Fe-Nb-Mn

Segundo Koyama³³, os elementos substitucionais do ferro poderiam alterar a atividade do carbono, e com isso modificar a solubilidade do nióbio na austenita. O manganês é um caso típico. É um elemento substitucional do ferro, e de uma maneira geral é o elemento de liga que entra em maior quantidade na composição dos aços com médio e alto teor de carbono. É sabido que o manganês reduz a atividade do carbono³³, o que aumenta a solubilidade do nióbio da austenita, pois reduz o potencial de combinação do nióbio com o carbono. Porém como não era conhecido o seu potencial de interação com o nióbio, foram realizados algumas experiências com ligas Fe-Nb-Mn, para melhor identificar este potencial. Utilizou-se 2

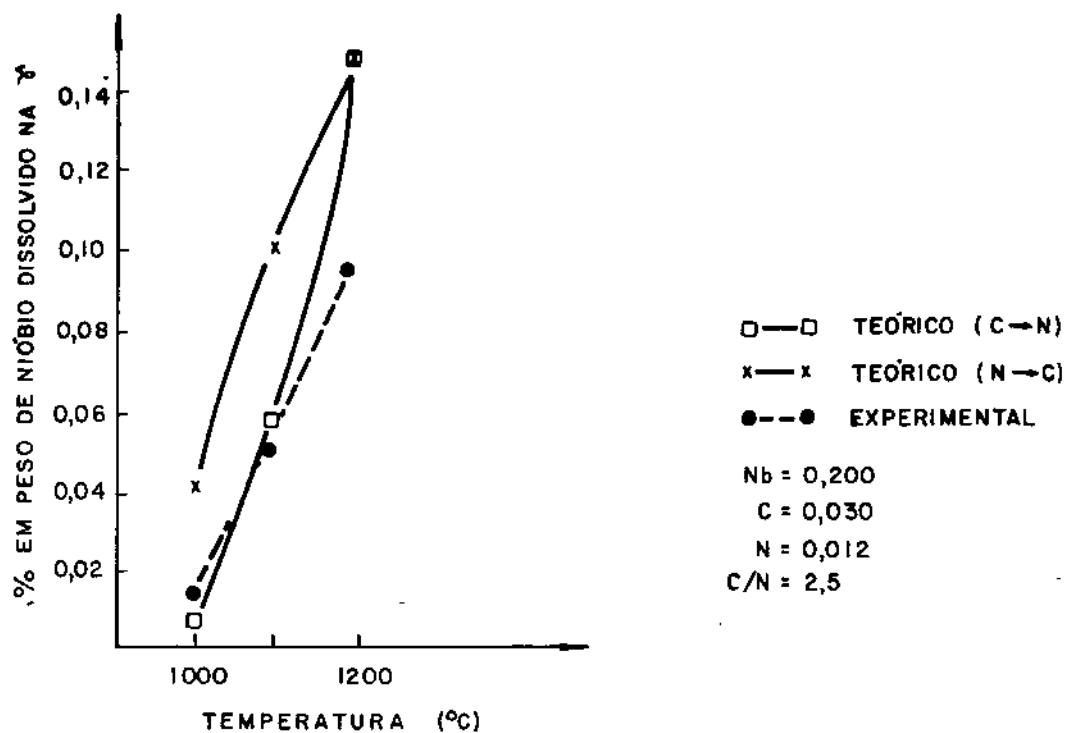


Fig. 9.13 - Comparação entre os resultados experimentais de Mori²⁷ e os calculados teoricamente.

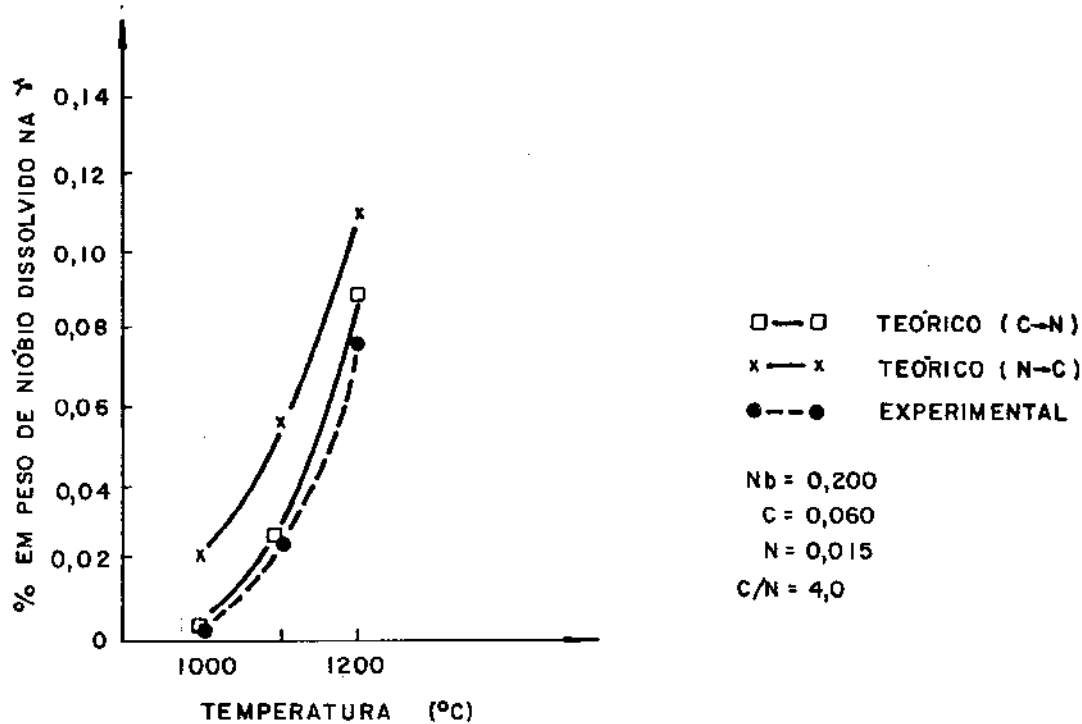


Fig. 9.14 - Comparação entre os resultados experimentais de Mori²⁷ e os calculados teoricamente.

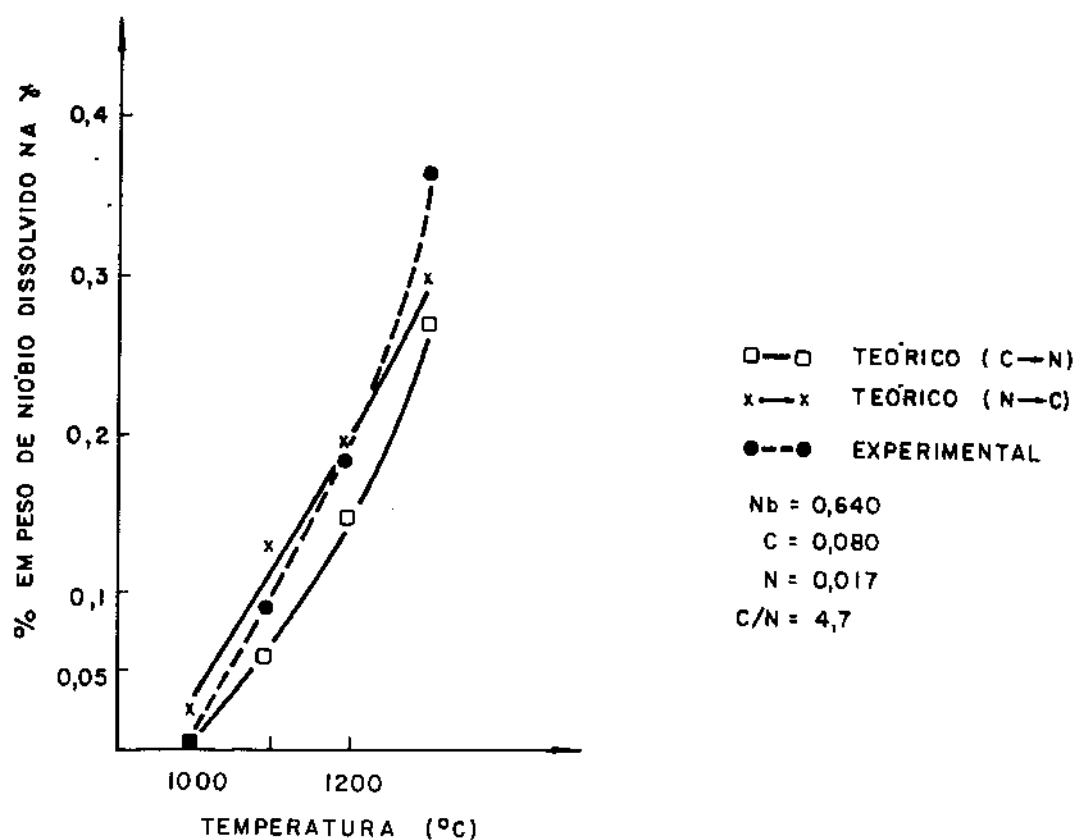


Fig. 9.15 - Comparação entre os resultados experimentais de Mori²⁷ e os calculados teoricamente.

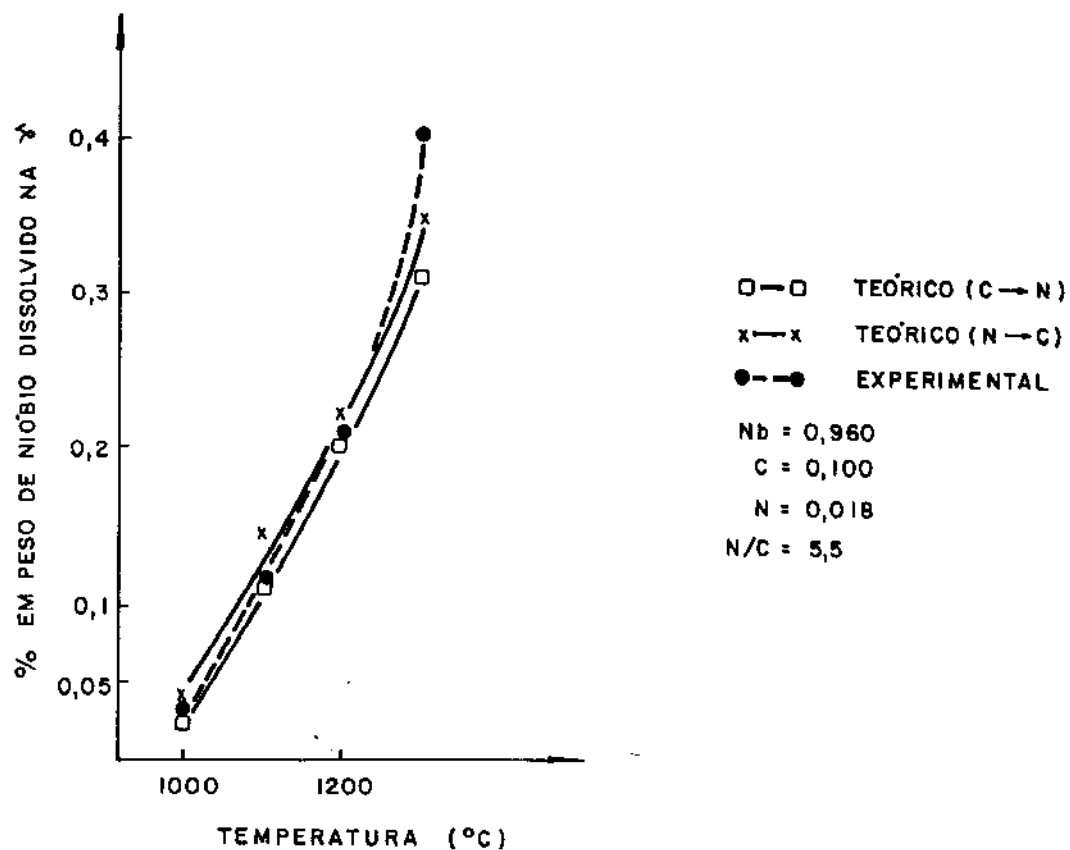


Fig. 9.16 - Comparação entre os resultados experimentais de Mori²⁷ e os calculados teoricamente.

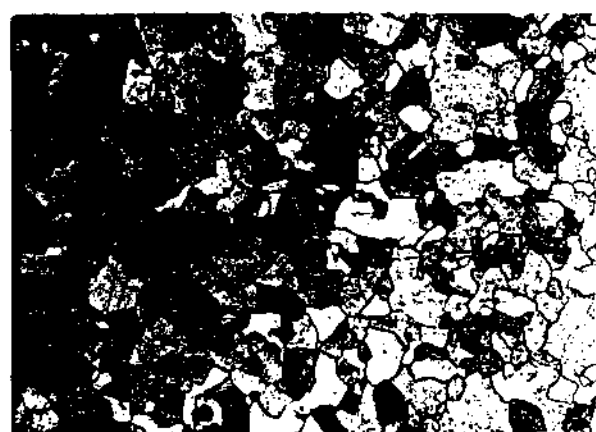
ligas Fe-Nb-Mn com diferentes teores de nióbio (FeNb58Mn e FeNb25Mn) e uma liga Fe-Nb (FeNb35). Após resfriamento lento (ao forno), as três ligas apresentaram a mesma microestrutura: numerosos precipitados em matriz ferrítica equiaxial (fig. 9.17). (A diferença de granulação entre as três ligas, deve-se, provavelmente ao fato das mesmas terem sido forjadas manualmente, sem o controle da deformação aplicada).

As observações destes precipitados no microscópio eletrônico de varredura indicou que os mesmos eram esféricos, com o diâmetro variando de 0,1 a 4 μm , e que ocorriam tanto no interior como no contorno do grão ferrítico (figs. 9.18 e 9.19). A análise dos mesmos indicou que (tab. IX.1):

- a) Diminuindo-se os teores de nióbio e manganês na liga (FeNb58Mn e FeNb25Mn) diminuía-se os teores de nióbio e manganês nos precipitados, sem, no entanto, alterar a relação Nb/Mn dos mesmos.
- b) O manganês adicionado à liga (FeNb25Mn e FeNb35) substituiu parcialmente o nióbio dos precipitados, porém sem alterar a soma total Nb + Mn:

FeNb25 Mn	→	Nb + Mn = 62%
FeNb35	→	Nb = 63%

- c) Na liga sem manganês (FeNb35) o enxofre (residual na liga) encontrava-se disperso na matriz, enquanto que nas ligas com manganês (FeNb58Mn e FeNb25Mn) o enxofre ocorria junto aos precipitados Fe-Nb-Mn. É sabido que o nióbio não tem tendência de formar sulfetos³⁴ (vide figura 7.1, cap. 7), enquanto que para o manganês esta tendência é bastante acentuada³⁵ (vide tabela IV.3, cap. 4). Como o manganês apresentou uma afinidade de combinação com o nióbio, este deve ter servido de ligação entre o enxofre e os precipitados de Fe-Nb-Mn. Não foi possível quantificar separadamente o nióbio e o enxofre, devido à proximidade dos picos destes elementos na análise por energia dispersiva (Nb = 2,18 eV e S = 2,32 eV. Vide tabela VIII.10, cap.8). De qualquer forma como a quantidade de nióbio era aproximadamente 100 vezes maior que a de enxofre, deve-se esperar que o teor Nb + S apresentado nas análises corresponda a um valor bem próximo do teor de nióbio.



FeNb58Mn

50X



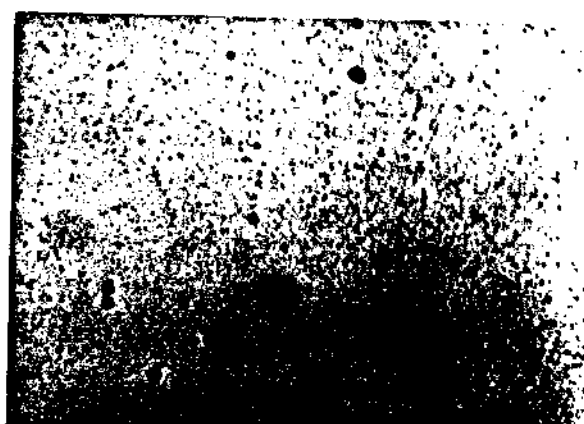
FeNb58Mn

400X



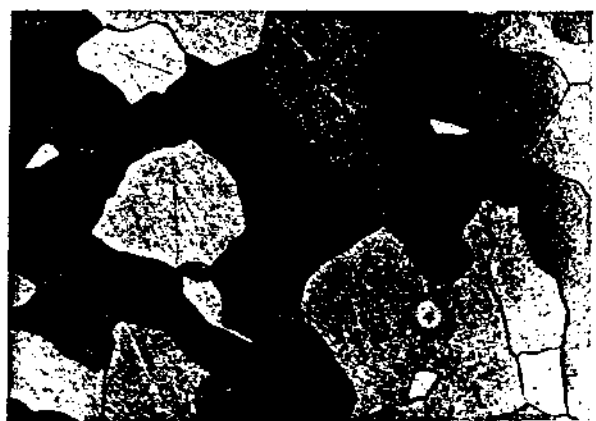
FeNb25Mn

50X



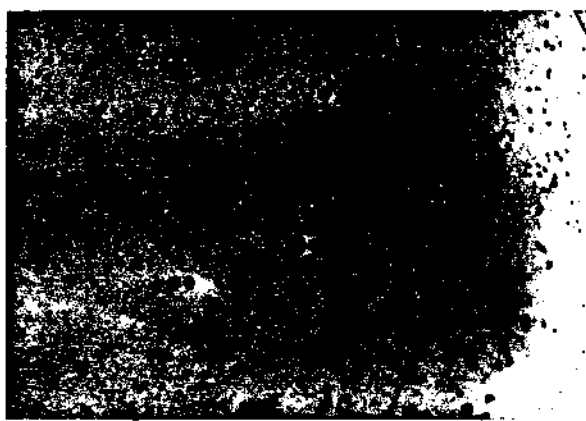
FeNb25Mn

400X



FeNb35

50X



FeNb35

400X

Fig. 9.17 - Microestrutura das ligas Fe-Nb-(Mn) após resfriamento ao forno ($100^{\circ}\text{C}/\text{hora}$). Todas as amostras foram atacadas com nital.



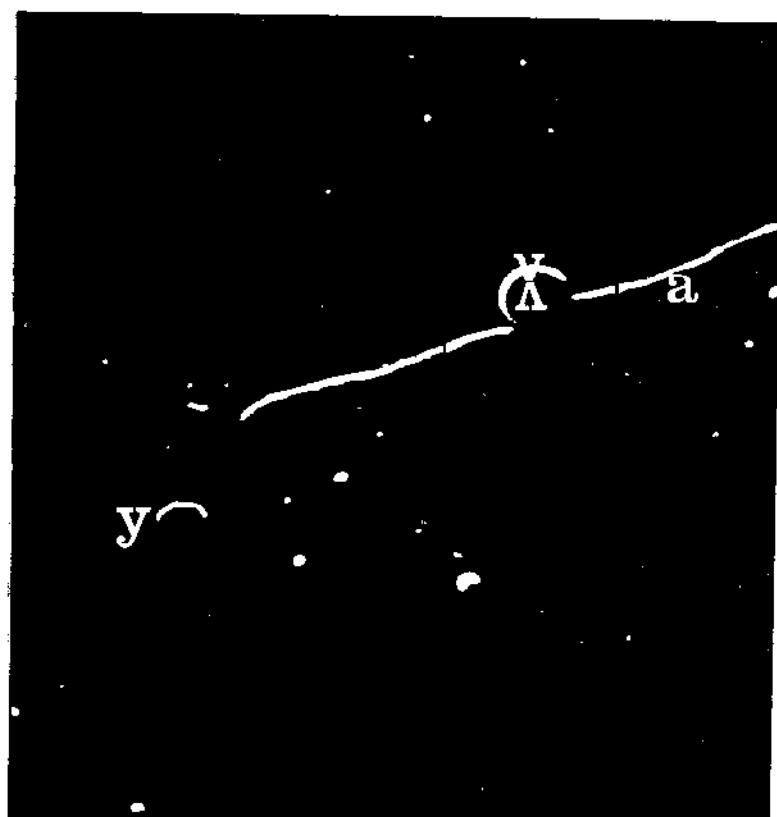
1100X, MEV



região a da foto aci
ma, ampliada

5500X, MEV
nital 2%

Fig. 9.18 - Distribuição de precipitados na liga FeNb58Mn resfriada lentamente. A análise (semi-quantitativa - EDS) das partículas X e Y revelou a seguinte composição, em ambas: Nb = 55%, Mn = 22%, Fe = 23%.



2200X, MEV

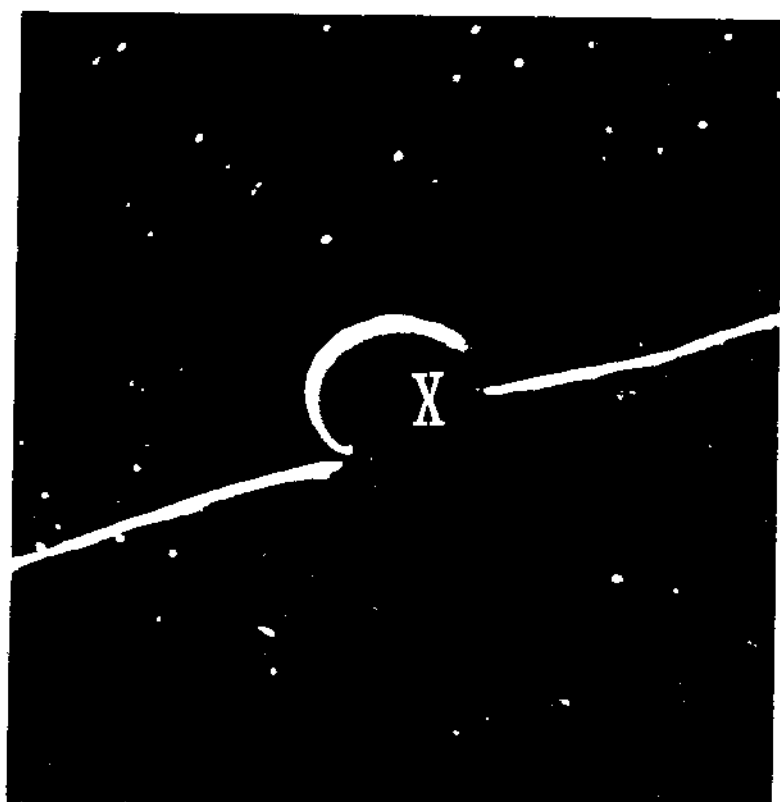
ampliação da região a
da foto acima5500X, MEV
nital 2%

Fig. 9.19 - Distribuição de precipitados na liga FeNb58Mn, resfriada ao forno. A análise (semi-quantitativa, EDS), indicou a seguinte composição das partículas:

X: Nb = 53%	Mn = 38%	Fe = 9%
Y: Nb = 53%	Mn = 22%	Fe = 25%

L I G A								
FeNb58Mn			FeNb25Mn			FeNb35		
Nb	Mn	Nb/Mn	Nb	Mn	Nb/Mn	Nb	Mn	Nb/Mn
54	24	2,3	44	18	2,4	63	0	-

Tabela IX.1 - Composição (% em peso) dos precipitados das ligas Fe-Nb-Mn resfriadas ao forno (O ferro é calculado por balanço).

- d) Os precipitados Fe-Nb da liga FeNb35 apresentaram um teor de nióbio da ordem de 63%, parecendo indicar que o composto formado neste caso seria o Fe_2Nb_3 , o qual possui de 60 a 62% de nióbio (vide fig. 2.1, cap. 2). Porém de acordo com o diagrama de equilíbrio Fe-Nb³⁶ (vide fig. 2.1, cap. 2), os precipitados deveriam apresentar a fórmula Fe_2Nb , no qual a porcentagem de nióbio em peso varia de 32 a 53%. Essas diferenças na composição devem ter ocorrido devido as análises realizadas serem apenas semi-quantitativas. Só uma análise quantitativa é que realmente definiria a composição exata dos precipitados, e a mesma não foi realizada, pois o interesse das pesquisas era apenas o de se observar a possibilidade de combinação entre o manganês e o nióbio.

A substituição observada do nióbio pelo manganês, nos precipitados Fe-Nb-(Mn) seria favorecida pela pequena diferença de raio atômico³⁷ ($\text{Mn} = 1,36 \text{ \AA}$ e $\text{Nb} = 1,43 \text{ \AA}$) e de eletronegatividade³⁸ ($\text{Mn} = 1,5$ e $\text{Nb} = 1,6$) entre ambos, segundo o critério de Hume-Rothery³⁹. Observa-se ainda pelo diagrama Fe-Mn⁴⁰ (fig.9.20) que para temperaturas menores que 800°C consegue-se dissolver 2% de manganês na ferrita. Como as ligas empregadas continham menos que 2% de manganês, este elemento deveria estar dissolvido na ferrita, se não fosse a presença do nióbio.

O efeito do manganês, observado por Koyama³³, de aumentar a solubilidade do nióbio na austenita seria provocado por dois fatores: redução da atividade do carbono, conforme observado por aquele pesquisador³³, e ainda a substituição do nióbio pelo manganês nos carbonitretos de nióbio. Este segundo fator é sugerido por analogia do efeito do manganês nos precipitados Fe-Nb.

Um estudo análogo ao que foi realizado nas ligas Fe-Nb-Mn deveria ser realizado em ligas Fe-Nb-Ni na tentativa de explicar o

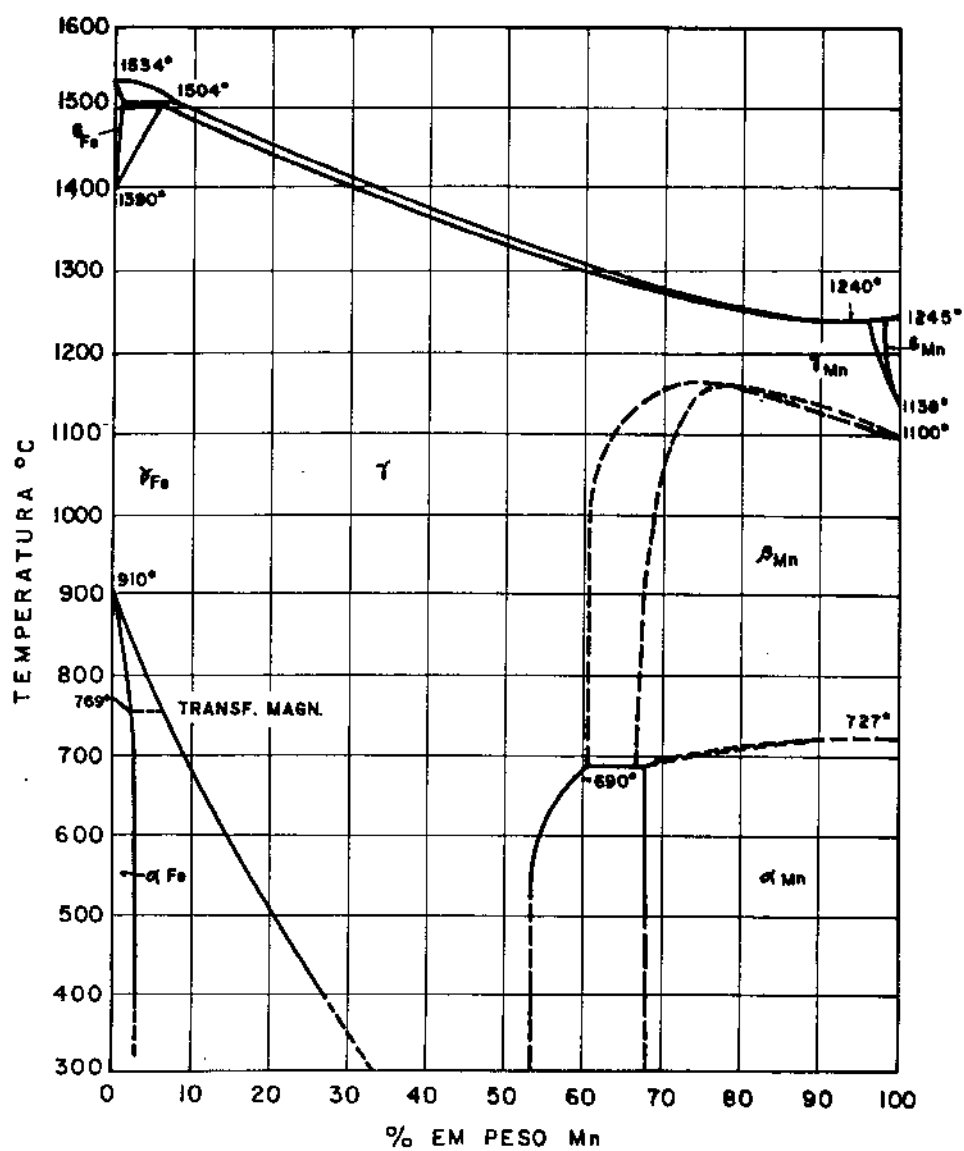


Figura 9.20 - Diagrama de equilíbrio Fe-Mn [ref. 40]

aumento da solubilidade do nióbio na austenita na presença do níquel, visto que o níquel aumenta a atividade do carbono³³ (o que deveria reduzir a solubilidade do nióbio na austenita).

9.2. Efeito do nióbio no crescimento do grão austenítico

O crescimento do grão austenítico em aços com 0,20/0,40/0,80%C, com e sem a adição de 0,03%Nb é apresentado nas figuras 9.21 a 9.23. Observa-se que em baixas temperaturas (900°C, por ex.), o tempo de aquecimento afetou significativamente o tamanho do grão austenítico, tanto no aço com nióbio, como no aço sem nióbio. No aço C20 o diâmetro do grão austenítico passou de 11 para 50 μm quando o tempo de aquecimento a 900°C foi aumentado de 10 para 120 minutos. Entretanto para altas temperaturas, o tempo de permanência na mesma não alterou significativamente o tamanho do grão austenítico. Para o aço C20, o diâmetro do grão austenítico passou de 300 para 350 μm quando o tempo de aquecimento a 1300°C foi aumentado de 10 para 120 minutos. A partir dos dados das figuras 9.21 a 9.23 construiu-se a curva isocronal (para tempo igual a 1 hora) de crescimento do grão austenítico (fig. 9.24). Nesta figura observa-se que os aços com nióbio apresentaram sempre um menor tamanho de grão austenítico, para todas as temperaturas de aquecimento utilizadas.

A curva isocronal obtida para o aço C40Nb3 foi comparada com as de aços semelhantes obtidos por outros pesquisadores^{2,31,41} (fig. 9.25). Nota-se que para aços com baixa temperatura final de laminação (900°C, por ex.) não foi observada uma T_{cg} (temperatura crítica de crescimento do grão, ou seja, uma temperatura a partir da qual o diâmetro do grão austenítico aumentaria drasticamente). Para aços com alta (1250°C, por ex.) TFL* (temperatura final de laminação) foi observada uma T_{cg} a 1100°C. O motivo destas diferenças nas curvas de crescimento, deve-se provavelmente, aos diferentes teores de nióbio dissolvidos na austenita, na TFL. Pelas figuras 9.2 a 9.4 observa-se que o aço empregado por Coladas² apresentava todo o nióbio em solução na austenita na TFL, enquanto que para o aço empregado neste trabalho a fração do nióbio dissolvido

*Na realidade esta temperatura refere-se à temperatura final do tratamento termomecânico empregado (laminação, forjamento, etc).

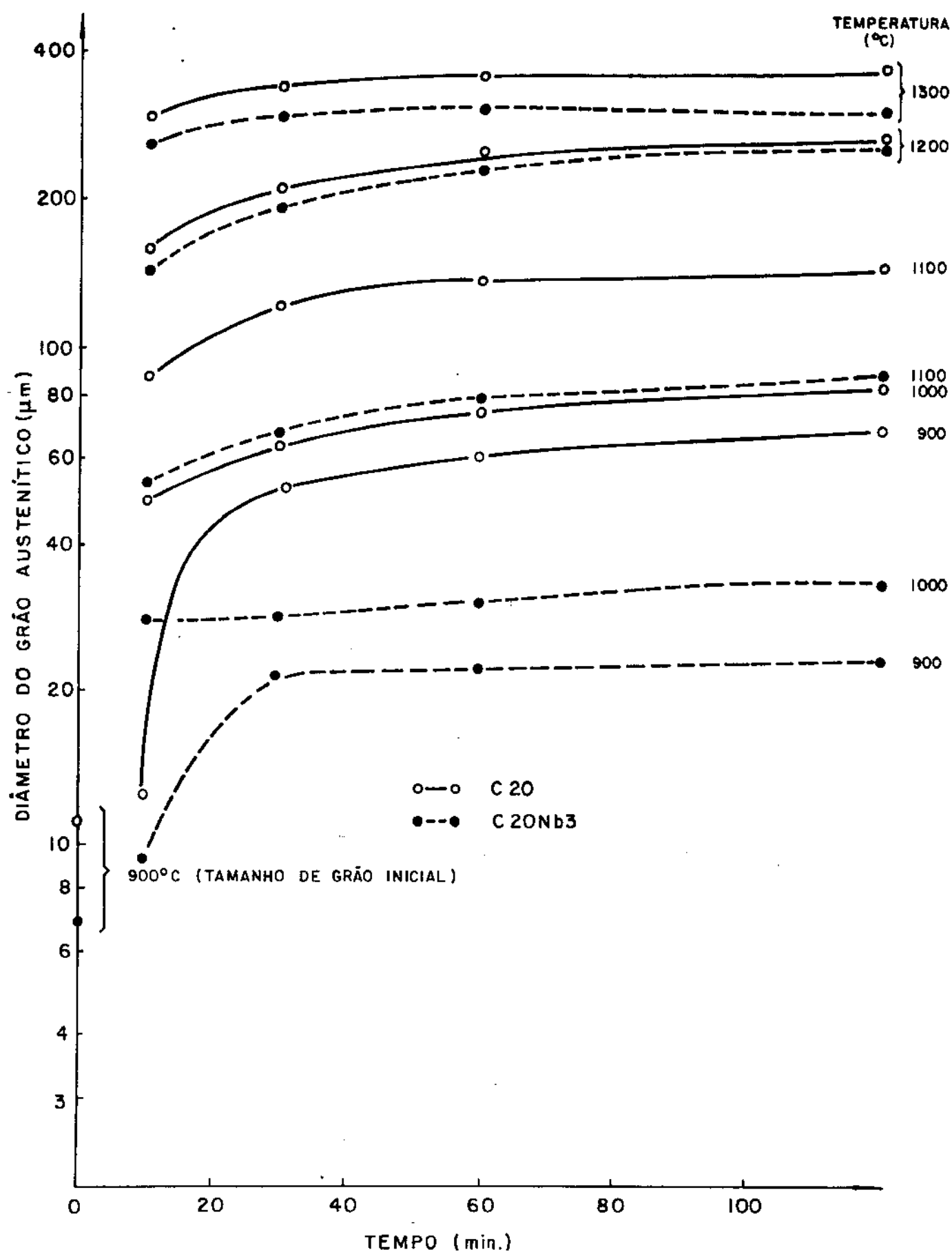


Fig. 9.21 - Cinética de crescimento do grão austenítico para os aços C20 e C20Nb3.

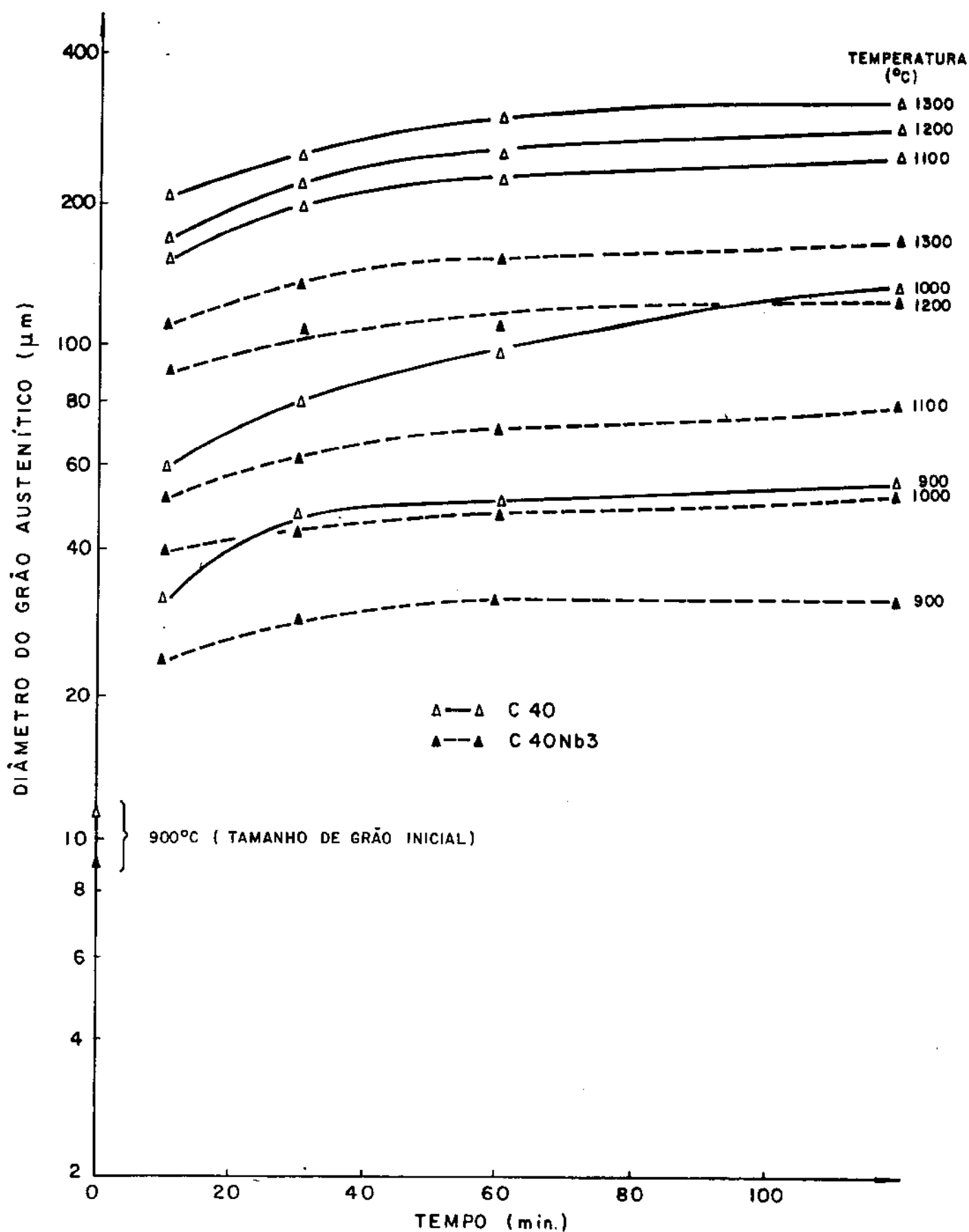


Fig. 9.22 - Cinética de crescimento do grão austenítico para os aços C40 e C40Nb3.

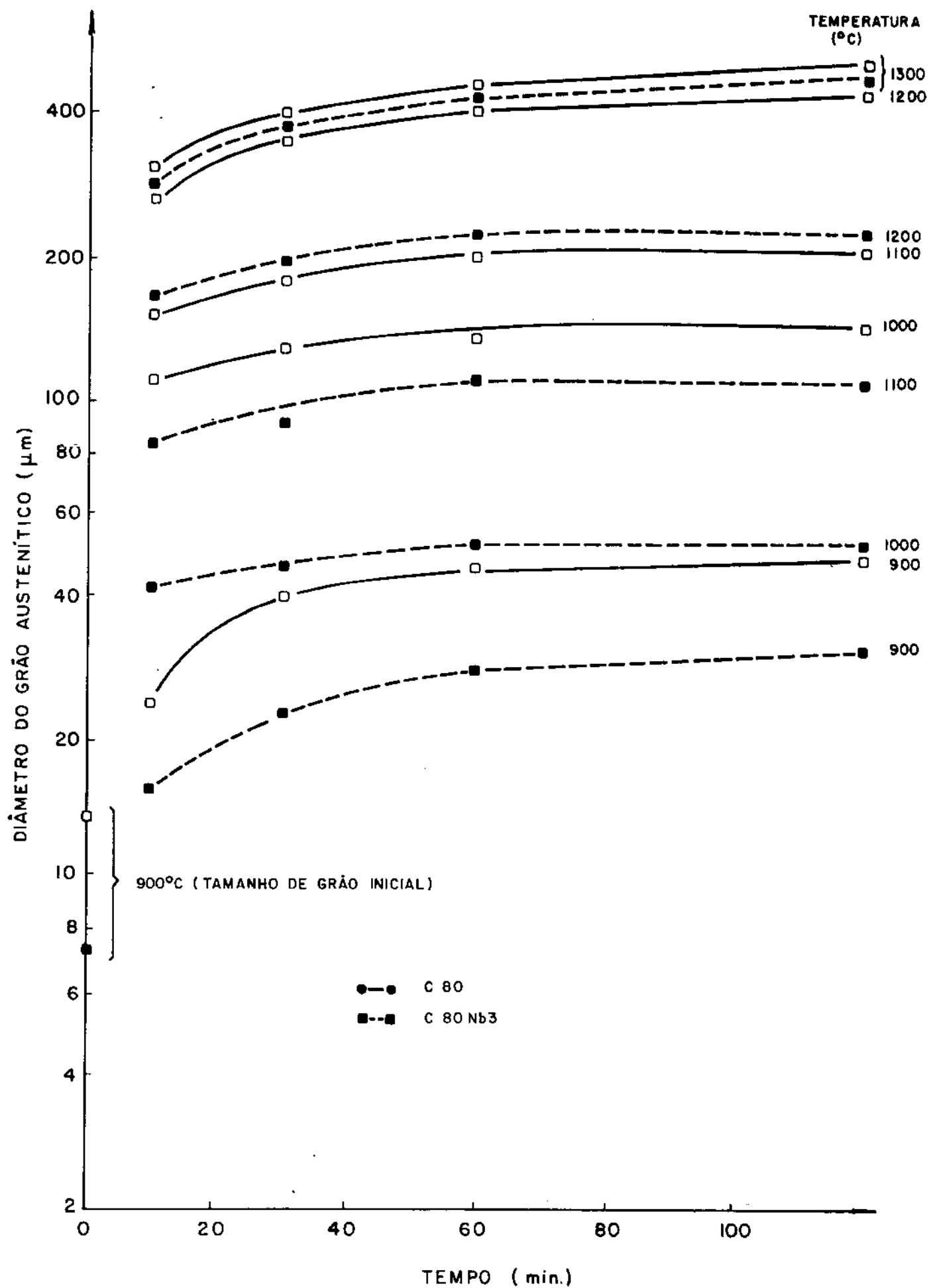


Fig. 9.23 - Cinética de crescimento do grão austenítico para os aços C80 e C80Nb3.

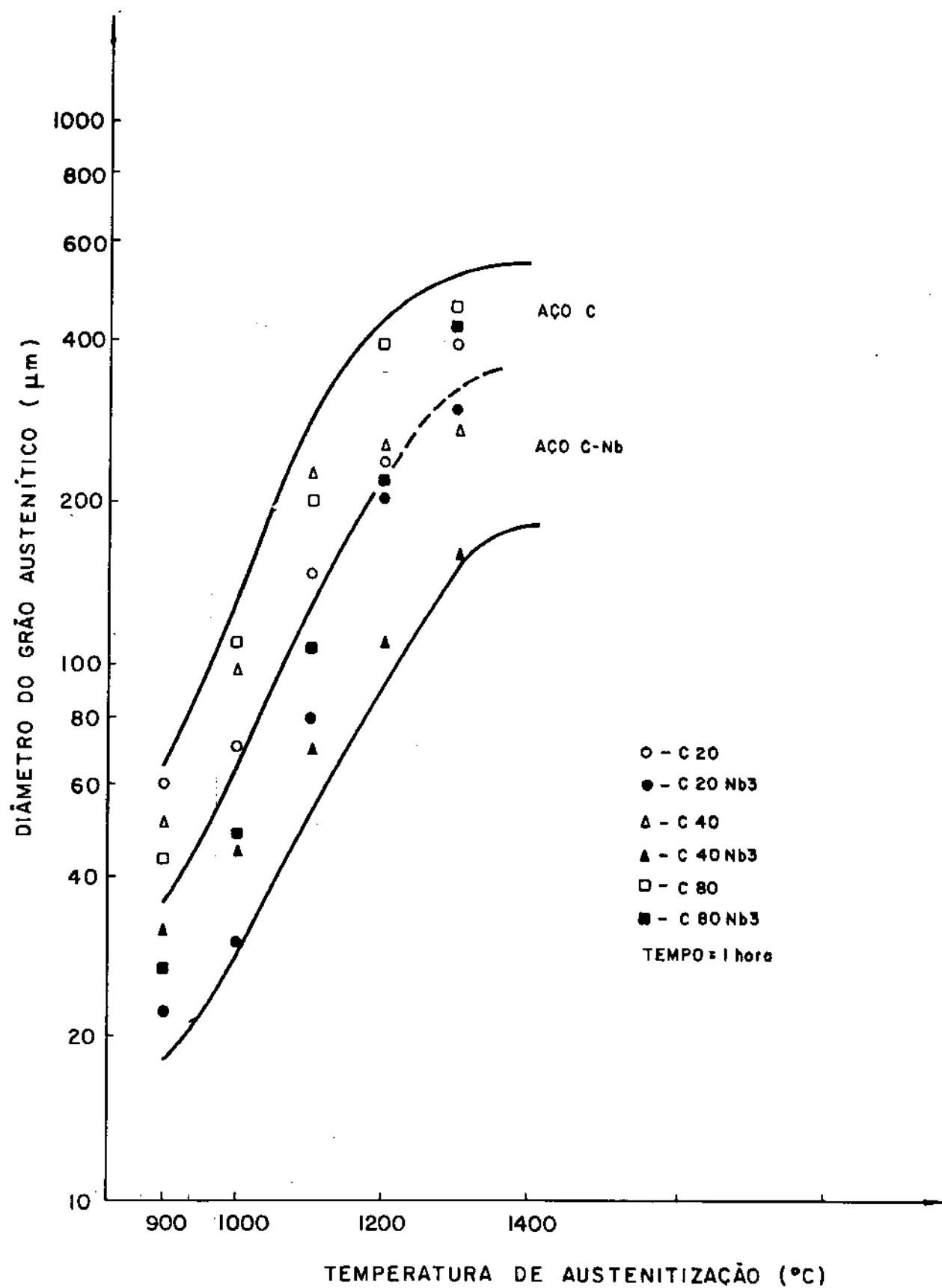


Fig. 9.24 - Curva isocronal de crescimento do grão austenítico de aços com e sem nióbio.

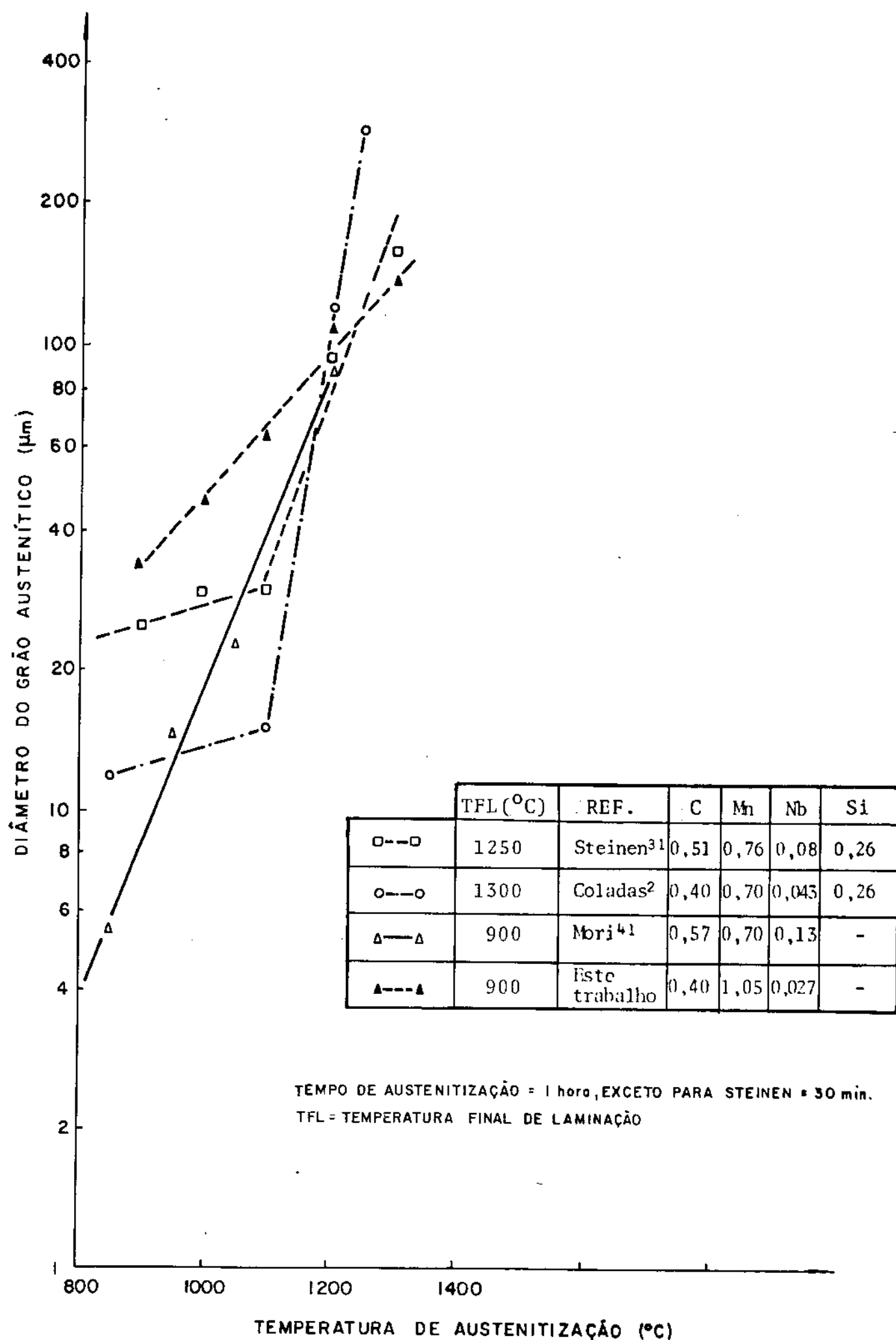


Fig. 9.25 - Curva isocronal de crescimento do grão austenítico de aços com e sem nióbio.

na austenita seria de apenas 4% do teor total de nióbio no aço. Como foi visto no capítulo 6, a cinética de precipitação do Nb(C,N) é bastante rápida, mesmo a 900°C. Para um aço com 0,2%C e 0,04%Nb, com 32% de deformação, a precipitação do Nb(C,N) é completada em apenas 15 minutos¹⁴ (vide fig. 6.13, cap. 6). Mesmo admitindo-se que todo o nióbio estivesse em solução na austenita antes da laminação a 900°C (isto é possível, pois o tempo de incubação para iniciar a precipitação do Nb(C,N) em austenita não deformada é da ordem de 15 minutos neste mesmo aço³² (vide fig. 6.11, cap. 6)), o primeiro passe de laminação provocaria a precipitação total do Nb(C,N). O tempo de manutenção do aço a 900°C, para os subsequentes passos de laminação, só serviria para aumentar o diâmetro das partículas de Nb(C,N) já precipitadas⁴² (vide fig. 6.23, cap. 6) e torná-las menos eficientes em "segurar" o contorno do grão austenítico^{1,43}. Esta hipótese é reforçada com os resultados de Mori⁴¹ que trabalhando com aços de composição e TFL semelhantes aos empregados neste trabalho, não observou uma T_{cg} . Já nos aços laminados em altas temperaturas (1300°C, por ex.), a precipitação das partículas ocorreria durante o resfriamento, após a laminação final do mesmo, ou seja, não haveria um coalescimento das partículas durante a laminação. Assim, as partículas formadas nestes aços seriam menores e mais eficientes em "segurar" o contorno de grão austenítico. Deve-se ainda observar que os aços com TFL > 1250°C apresentaram uma $T_{cg} = 1100^\circ\text{C}$, ou seja, bastante inferior a TFL. Como os aços deste trabalho apresentaram uma TFL = 900°C, a sua T_{cg} deverá ser menor que 900°C. Como as experiências de crescimento de grão só foram realizadas em temperaturas superiores a 900°C, é possível que este seja o motivo da não detecção da T_{cg} .

Como o aço de Mori⁴¹ apresentava composição e TFL semelhante ao C40Nb3, comparou-se mais detalhadamente a cinética de crescimento do grão austenítico entre eles (fig. 9.26). Observa-se pela forma e inclinação das curvas que os resultados são bastante próximos, excetuando-se o fato do tamanho do grão austenítico dos aços de Mori⁴¹ ser um pouco menor que o dos aços deste trabalho, pois o mesmo partiu de barras de aços com granulação austenítica mais fina.

Calculou-se também a T_{cg} pelo método de Gladman¹ (vide cap. 3, item 3.4), para os aços deste trabalho. Tem-se que :

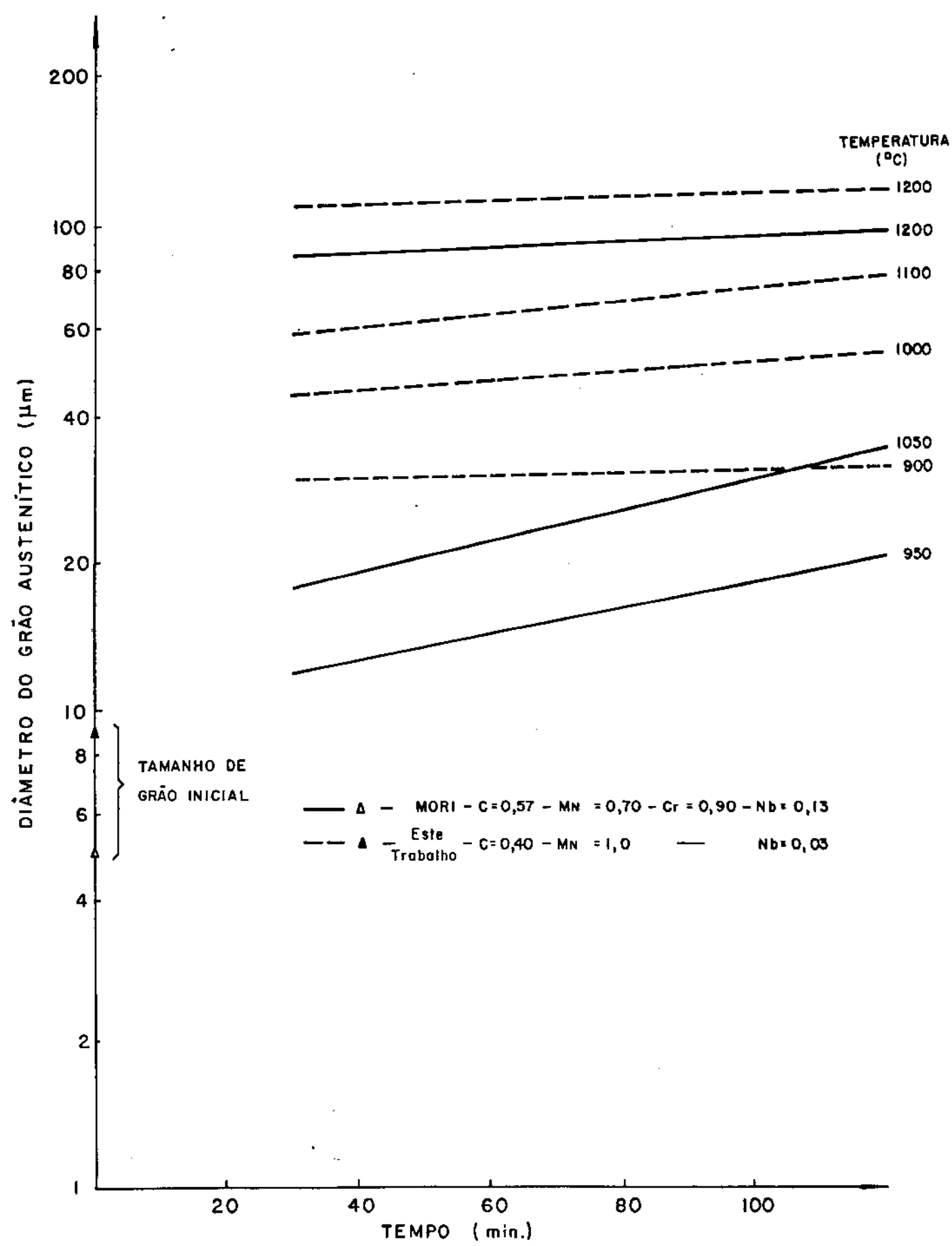


Fig. 9.26 - Comparação da cinética de crescimento entre o aço C40Nb3 e o de Mori⁴¹.

$$r_c = \frac{6}{\pi} R_o f \left(\frac{3}{2} - \frac{2}{z} \right)^{-1} \quad (9.10)$$

onde:

R_o = raio médio do grão austenítico

z = fator de heterogeneidade

f = fração volumétrica do precipitado

r_c = raio do precipitado acima do qual há o crescimento do grão austenítico

O valor de f pode ser calculado pela equação⁴³:

$$f = \frac{\text{volume precipitado}}{\text{volume aço}} \quad (9.11)$$

ou

$$f = \frac{M_p \cdot \rho_p}{M_{\text{aço}} \cdot \rho_{\text{aço}}} \quad (9.12)$$

onde:

$M_p, M_{\text{aço}}$ = massa do precipitado e do aço

$\rho_p, \rho_{\text{aço}}$ = densidade do precipitado e do aço

Para 100 g de aço ter-se-ia:

$$f = \frac{M_p}{100} \cdot \frac{\rho_{\text{aço}}}{\rho_p} \quad (9.13)$$

Como

$$\rho_{\text{aço}} = 7,86 \text{ g/cm}^3 \text{ para aço 1020 a 1080 (ref. 44)}$$

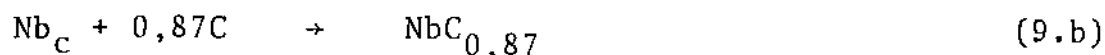
e

$$\rho_{\text{NbC}} = 7,85 \text{ g/cm}^3 \quad (\text{ref. 45})$$

tem-se que:

$$f = \frac{M_p}{100} \quad M_p = \% \text{ em peso} \quad (9.14)$$

Pela reação de formação do $NbC_{0,87}$ (que seria a fórmula provável do carboneto de nióbio²⁶ (vide cap. 6, item 6.1)), tem-se:



Efetuada-se o balanço de massa obtém-se:

$$M_p = \frac{103,44}{93} Nb_c \quad (9.15)$$

ou

$$M_p = 1,11 Nb_c \quad (9.16)$$

Nb_c é o nióbio contido no carboneto de nióbio, pois:

$$Nb_T = Nb_c + Nb_\gamma \quad (9.17)$$

Nb_T = nióbio total do aço

Nb_γ = nióbio dissolvido na austenita

A partir das equações (9.14) e (9.16) obtém-se:

$$f = 1,11 \cdot 10^{-2} Nb_c \quad (9.18)$$

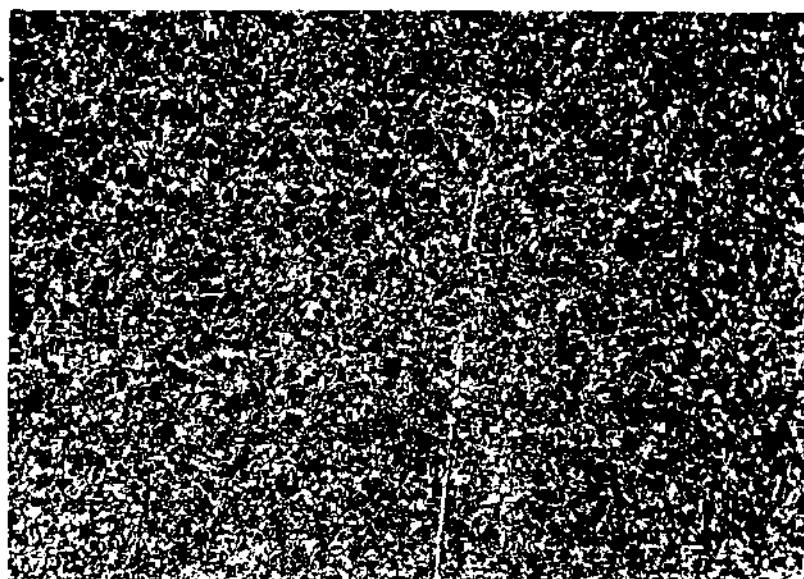
O valor de Nb_c pode ser obtido para cada aço, numa determinada temperatura através da equação (9.17) e das figuras 9.2 a 9.4 (que fornecem o valor de Nb_γ). Com o valor de Nb_c calcula-se f pela equação 9.18. Sabendo-se o valor de f , admitindo-se $Ro=5\mu m$

(obtido das figuras 9.21 a 9.23), e conhecendo-se o valor de z , po-
de-se calcular o r_c pela equação 9.10. O problema está em se
conhecer exatamente o valor de z , pois numa mesma amostra, z é va-
riável, como pode ser comprovado pela figura 9.27. Escolheu-se en-
tão uma faixa de variação para z : entre 2 e $\sqrt{2}$, o que aliás é sugc-
rido por Gladman¹ e Coladas². A partir destes dados construiu-se
os gráficos de r_c x temperatura para os aços C20Nb3, C40Nb3 e
C80Nb3 (figs. 9.28 a 9.30). Nestas mesmas figuras foram colocados
os valores do raio da partícula de carboneto de nióbio, medidos por
Coladas² e Gladman¹. A intersecção das curvas r e r_c fornece o
valor da T_{cg} , a qual é apresentada na tabela IX.2. Deve-se obser-
var que muitos valores desta tabela foram obtidos por extrapolação.

AÇO	T_{cg} (°C)	
	COLADAS ²	GLADMAN ¹
C20Nb3	900 - 1030	800 - 970
C40Nb3	900 - 1050	825 - 980
C80Nb3	900 - 1075	825 - 1000

Tabela IX.2 - Temperatura crítica de crescimento do grão
austenítico (T_{cg}), calculada pelo método
de Gladman¹, para os aços ao nióbio deste
trabalho.

A análise da mesma indica que a hipótese anteriormente apresentada
estava correta, ou seja, a T_{cg} seria menor que 900°C para os aços
deste trabalho. Observa-se ainda que este método de cálculo da
 T_{cg} é bastante impreciso, pois fornece uma faixa de temperatura
de até 200°C. Por outro lado, os resultados de Coladas² indican-
do que para aços com alto teor de carbono ($0,4 \leq C \leq 0,8\%$) a T_{cg}
seria sempre de 1075°C, independente do teor de carbono ou nióbio
do aço, não foram confirmados por este trabalho. Concluiu-se en-
tão que nem sempre os resultados de Gladman¹ ou Coladas² podem ser
aplicados aos aços com médio e alto teor de carbono, objetivando o
cálculo da T_{cg} . É necessário o desenvolvimento de um novo modelo,
mais elaborado, para prever o crescimento do grão austenítico em



10 min



60 min

nital

Fig. 9.27 - Aço C20Nb3 aquecido a 900°C por diferentes períodos de tempo e transformado parcialmente. Nota-se a rede de ferrita proeutetóide (branca) no contorno do antigo grão austenítico (agora martensítico).

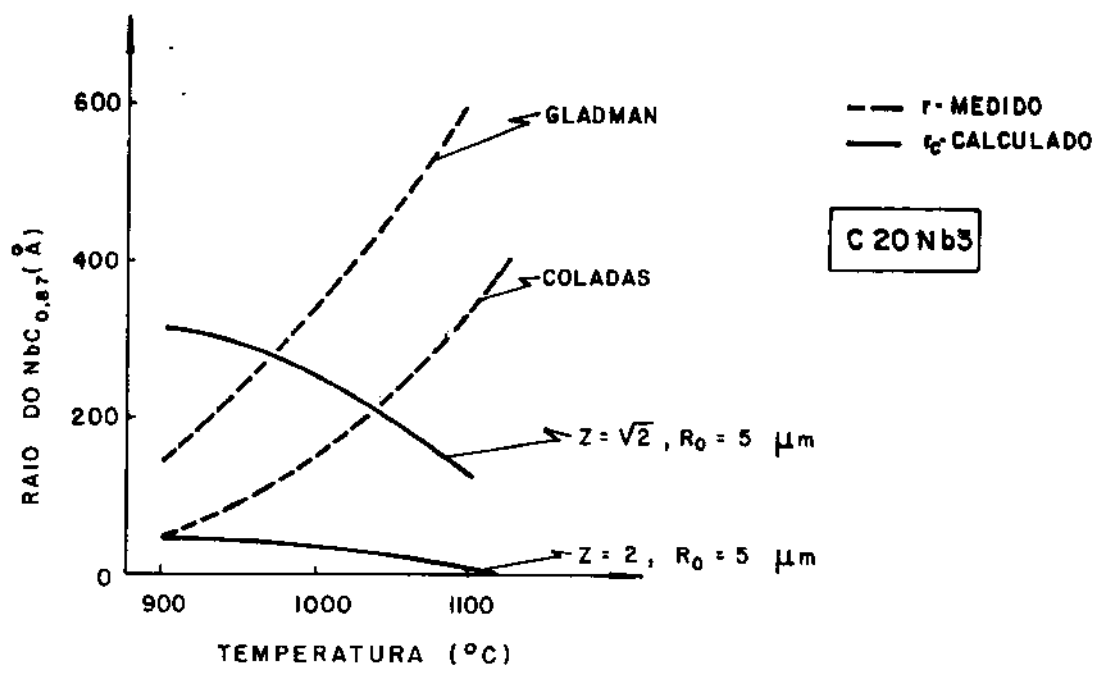


Fig. 9.28 - Raio da partícula de $\text{NbC}_{0,87}$ em função da temperatura, para o aço C20Nb3.

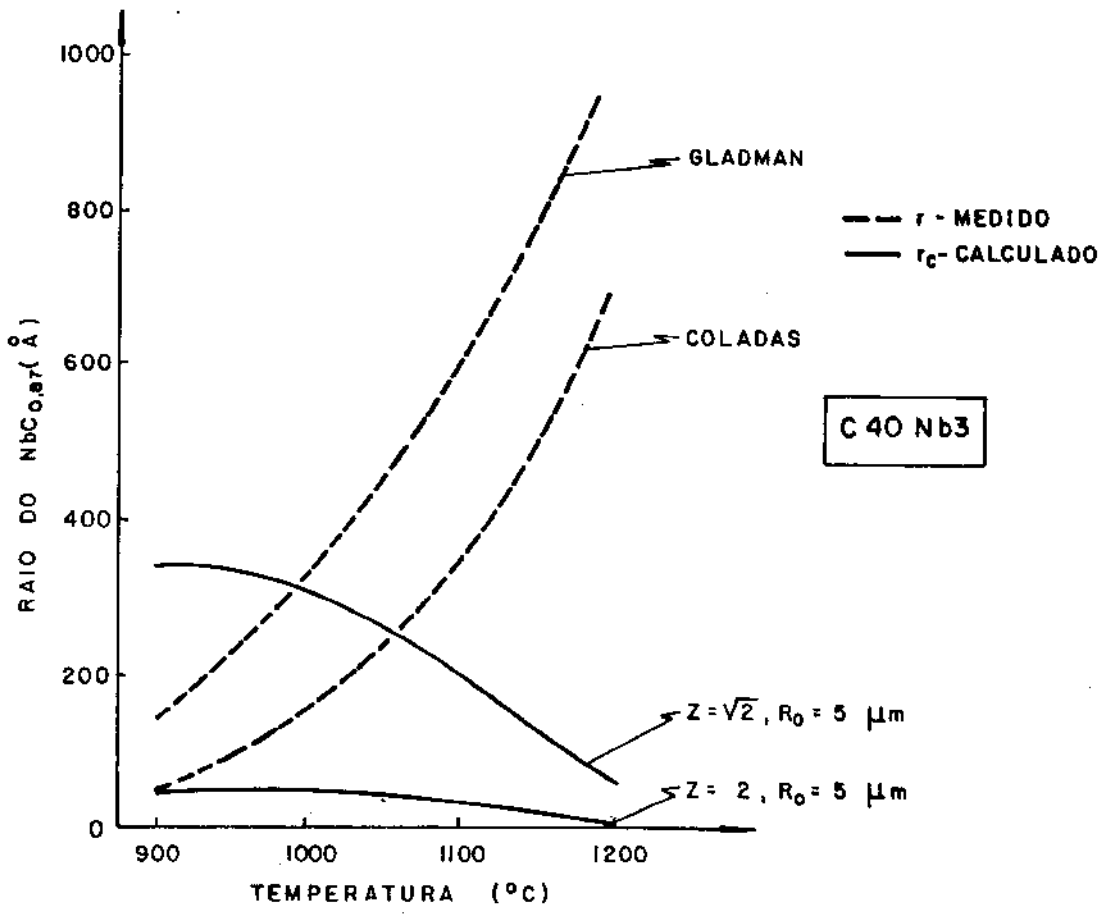


Fig. 9.29 - Raio da partícula de $\text{NbC}_{0,87}$ em função da temperatura, para o aço C40Nb3.

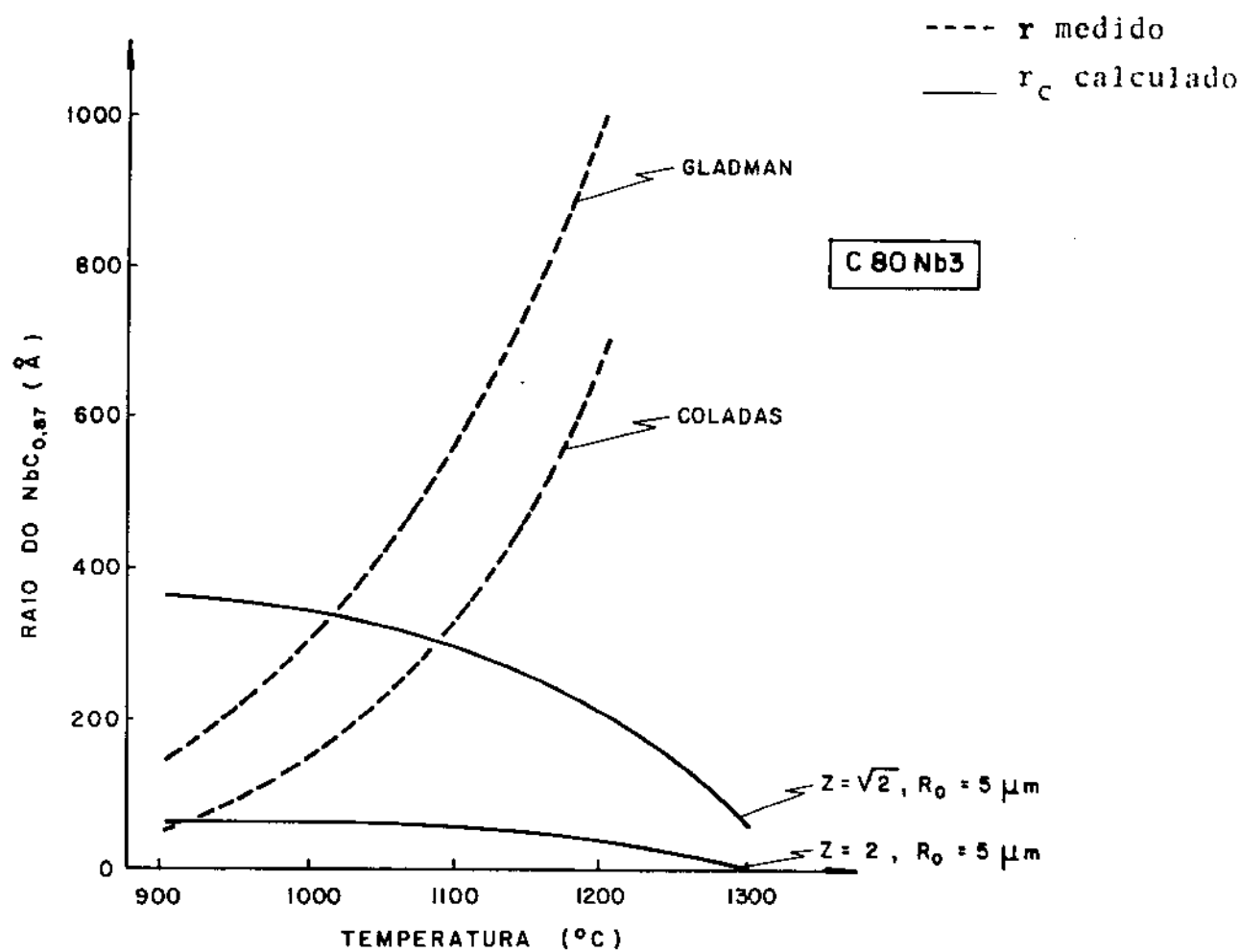


Fig. 9.30 - Raio da partícula de $NbC_{0.87}$ em função da temperatura, para o aço C80Nb3.

aços ao nióbio, que leve em conta a temperatura final de tratamento termomecânico, e talvez, também a deformação e a taxa de deformação aplicada ao aço.

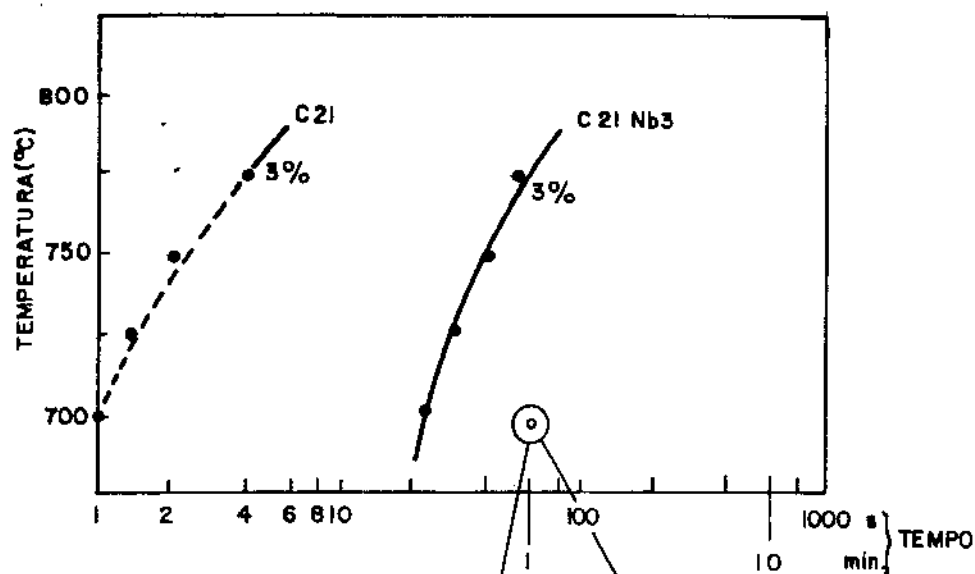
9.3. Efeito do nióbio na formação e nas propriedades da ferrita

9.3.1. Formação da ferrita

Na fig. 9.31 observa-se que o nióbio atrasa acentuadamente a formação da ferrita. Como a temperatura de austenitização foi de 1200°C , pela figura 9.4 observa-se que todo o nióbio estava em solução na austenita. Este resultado concorda com os de Webster⁴ e Serin⁵ (vide figs. 4.10 e 4.11, cap. 4). Os mecanismos pelo qual o nióbio atrasa a formação da ferrita serão discutidos no item 9.5.

9.3.2. Dureza da ferrita transformada por resfriamento contínuo

Na figura 9.32 observa-se a dureza da ferrita em aço com e sem nióbio resfriados continuamente. Nota-se que no aço carbono não houve variação da dureza com a temperatura de austenitização, o que era de se esperar. Nestes aços o aumento inicial da dureza com a elevação da taxa de resfriamento (10 para $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$) foi devido a uma redução no tamanho de grão ferrítico. Para o resfriamento a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ o grão ferrítico era suficientemente grande ($100\text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro) para não afetar a medida de dureza (a diagonal da impressão na amostra era de no máximo $20\text{ }\mu\text{m}$). Entretanto para taxas de resfriamento de $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e diâmetro do grão ferrítico era de 30 a $40\text{ }\mu\text{m}$, e sendo próximo do tamanho da impressão deve ter contribuído para o aumento da dureza ferrítica (fig. 9.33). Uma experiência de confirmação foi realizada medindo-se a dureza ferrítica no centro e na periferia de uma amostra do aço C41Nb3 resfriado a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A média de 10 medidas foi: 123 ± 2 na periferia (onde os grãos de ferrita eram maiores) e 143 ± 3 no centro da amostra. O aumento da fração volumétrica de ferrita na região periférica da amostra deve ser devido à decarbonetação, visto que o mesmo mostrou-se mais pronunciado em amostras austenitizadas em temperaturas mais altas e resfriadas mais lentamente (fig. 9.33). Outro aspecto interessante que se observa na figura 9.33.a é que os grãos austení-



Temp. aust. =
1200°C

Tamanho de grão
austenítico =
100 a 200 μm



C21 700°C - 1 min nital



C21Nb3 700°C - 1 min nital

Fig. 9.31 - Início da formação da ferrita em aço 0,20% C/1,0% Mn sem e com a adição de 0,03% Nb. Nas micrografias observa-se uma rede de ferrita proeutetóide (branca) no contorno do antigo grão austenítico (agora martensítico).

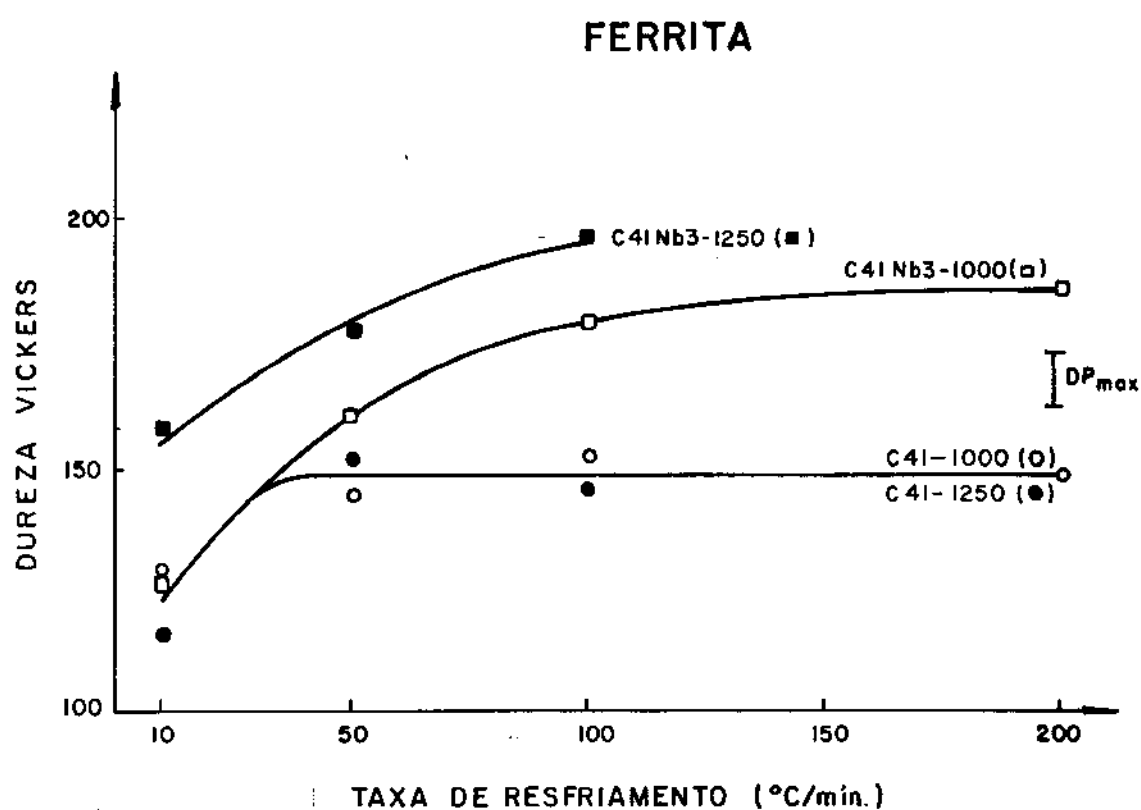


Fig. 9.32 - Dureza da ferrita obtida por resfriamento contínuo dos aços C41 e C41Nb3, austenitizados a 1000 e a 1250°C.

D.P._{max} = maior desvio padrão observado

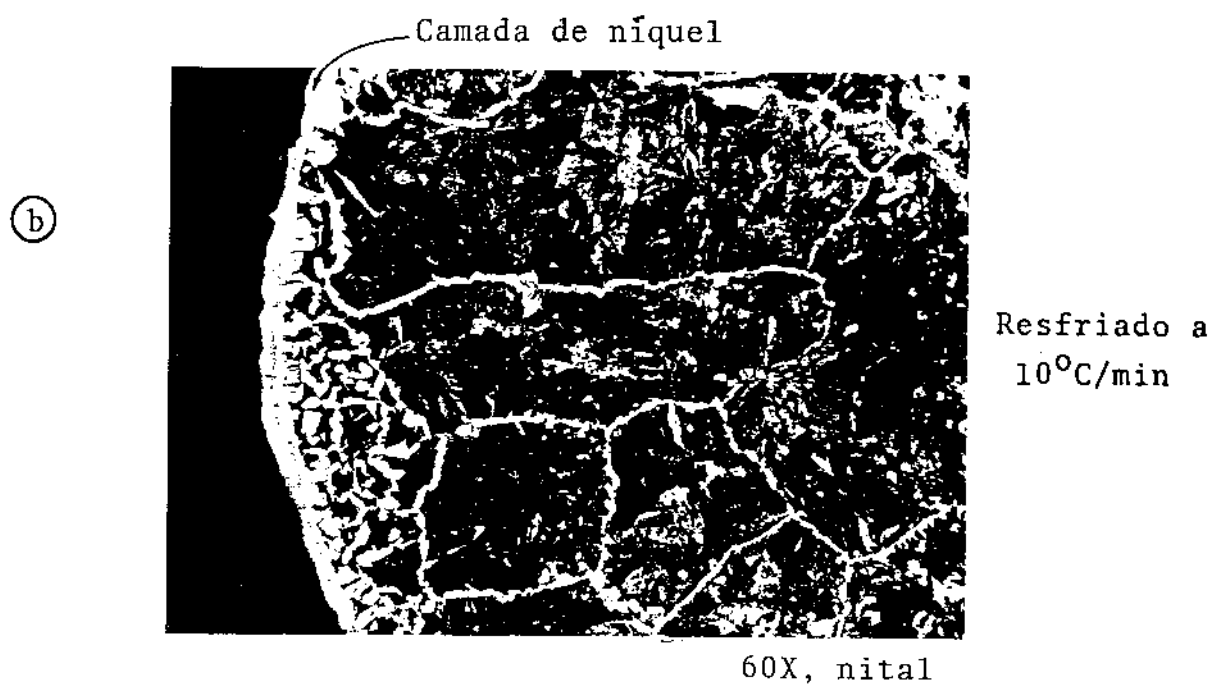
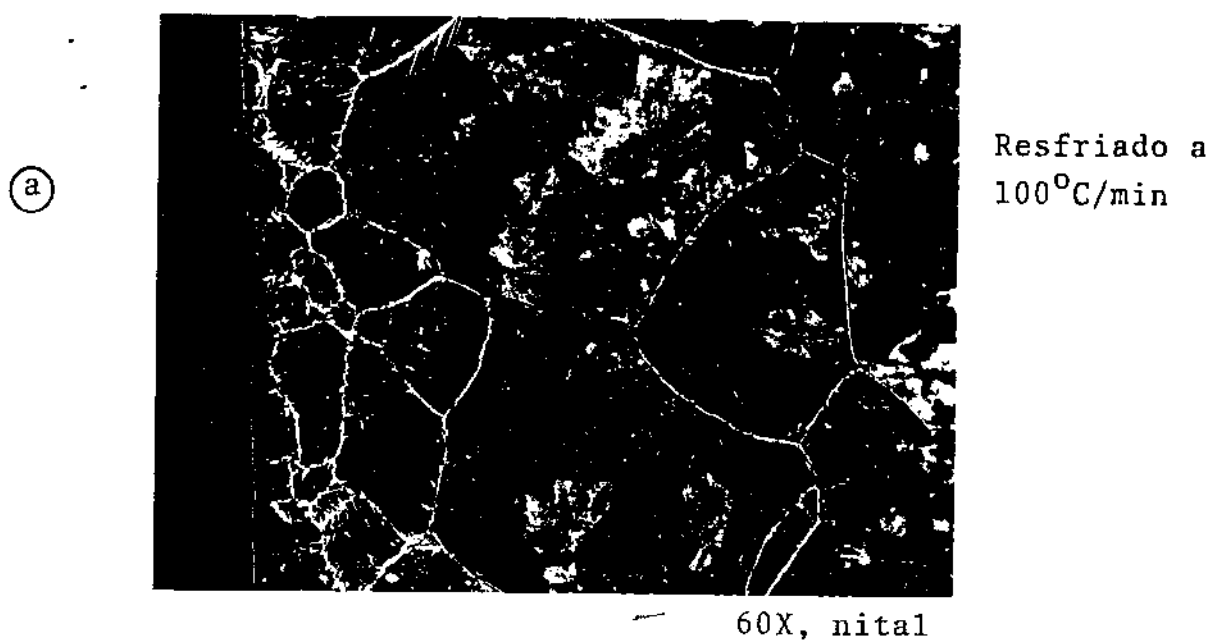
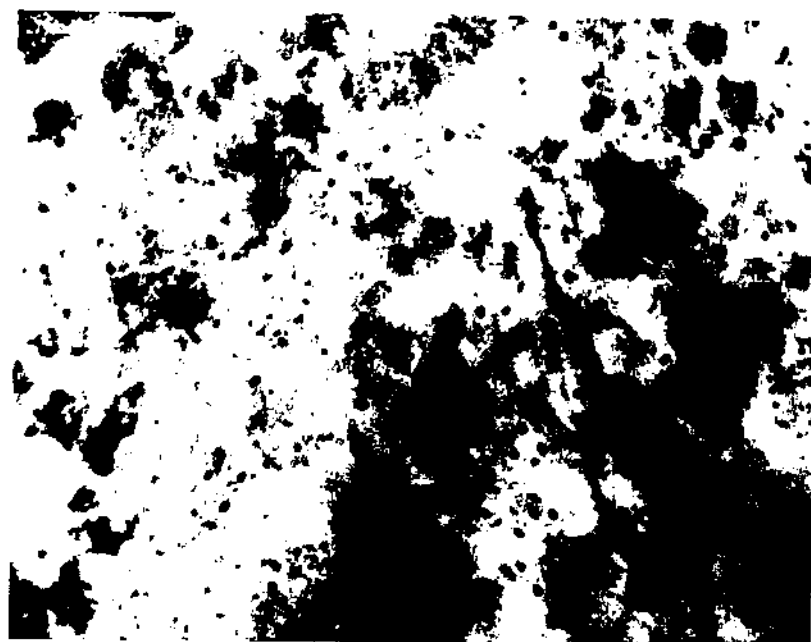


Fig. 9.33 - Efeito da taxa de resfriamento no tamanho de grão ferrítico do aço C41Nb3. No aço resfriado mais rapidamente observa-se uma diminuição da ferrita proeutetóide.

ticos (delineados pela ferrita alotriomorfa) próximos à superfície da amostra são menores que os do centro da mesma. Isto se deve ao efeito das ranhuras térmicas (thermal grooving) em restringir o movimento do contorno do grão austenítico, descrito por Mullins⁴⁶.

A adição de nióbio nos aços elevou a dureza ferrítica, o que foi devido à precipitação do Nb(C,N) na ferrita (fig. 9.34). Deve-se observar que o valor de d_{200} (espaçamento interplanar) calculado foi 5% menor que o valor da literatura⁴⁷ para o NbC puro (2,11 e 2,23 Å, respectivamente). Isto deve ter sido devido à formação de NbC_{0,87} ao invés do NbC, o que segundo Storms⁴⁸ diminuiria o parâmetro de rede (vide fig. 6.2, cap. 6). A hipótese do nitrogênio formar um carbonitreto²⁷, diminuindo o parâmetro de rede foi afastada, pois este elemento apresentava-se em quantidades mínimas nestes aços: 0,0001% (vide tab. VIII.4, cap. 8). Existe ainda a hipótese do manganês substituir uma fração de átomos de nióbio do carboneto de nióbio, e com isso alterar seu parâmetro de rede. Esta hipótese provem, por analogia, da substituição do nióbio pelo manganês, em compostos Fe-Nb, apresentada no item 9.1. Voltando à figura 9.32 observa-se que nos aços com nióbio, uma diminuição da taxa de resfriamento (ou seja, um resfriamento mais lento) provocou uma queda na dureza da ferrita, o que parece ser devido ao coalescimento das partículas de Nb(C,N). Observa-se ainda que aços ao nióbio austenitizados a 1250°C apresentaram uma maior dureza ferrítica que os austenitizados a 1000°C. Pela figura 9.35 observa-se que a 1000°C a solubilidade do nióbio na austenita do aço C41Nb3 seria de 0,003% e que a 1250°C seria total (0,03%). Deve-se ainda lembrar que antes de se iniciar o resfriamento contínuo, as amostras foram mantidas por 10 minutos a 1000 e 1250°C (vide fig. 8.26, cap. 8). Como a precipitação do Nb(C,N) nestes aços, ocorre a 1000°C e não ocorre a 1250°C, o tempo gasto para resfriá-los de 1000 até 600°C foi maior na amostra austenitizada a 1000°C (pois a mesma permaneceu 10 minutos nesta temperatura antes de ser resfriada) (fig. 9.36). Escolheu-se a temperatura de 1000°C para se iniciar a contagem do tempo de precipitação, pois segundo Simoneau³², em austenita não deformada e para períodos de tempo da ordem de 50 minutos (que é o tempo máximo da fig. 9.36) a precipitação do Nb(C,N) só seria significativa para temperaturas menores que 1000°C (vide fig. 6.11, cap. 6). Escolheu-se 600°C como a temperatura final de precipitação tendo em vista que nesta tempera



Campo claro

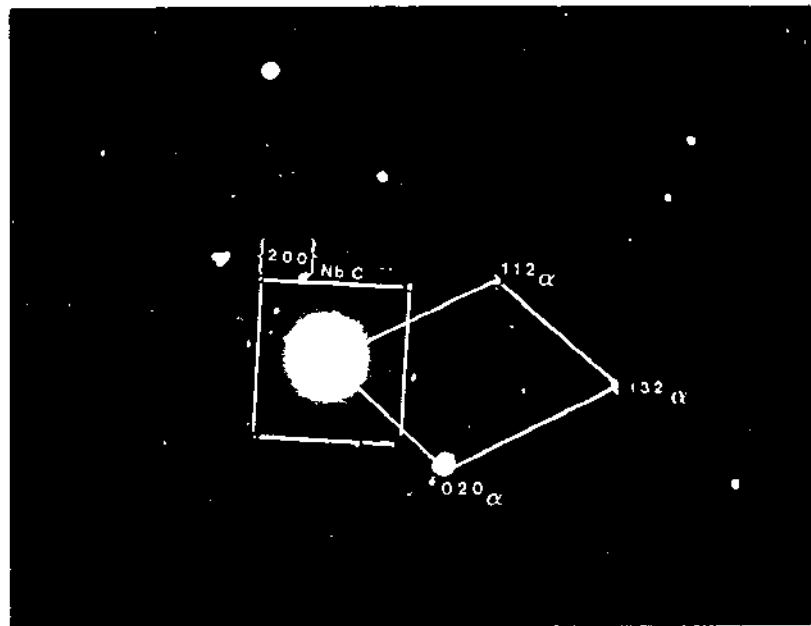


Figura de difração

Fig. 9.34 - Precipitação do NbC na ferrita proeutetóide.
 Aço C41Nb3, austenitizado a 1250°C e resfriado continuamente a 10°C/min.

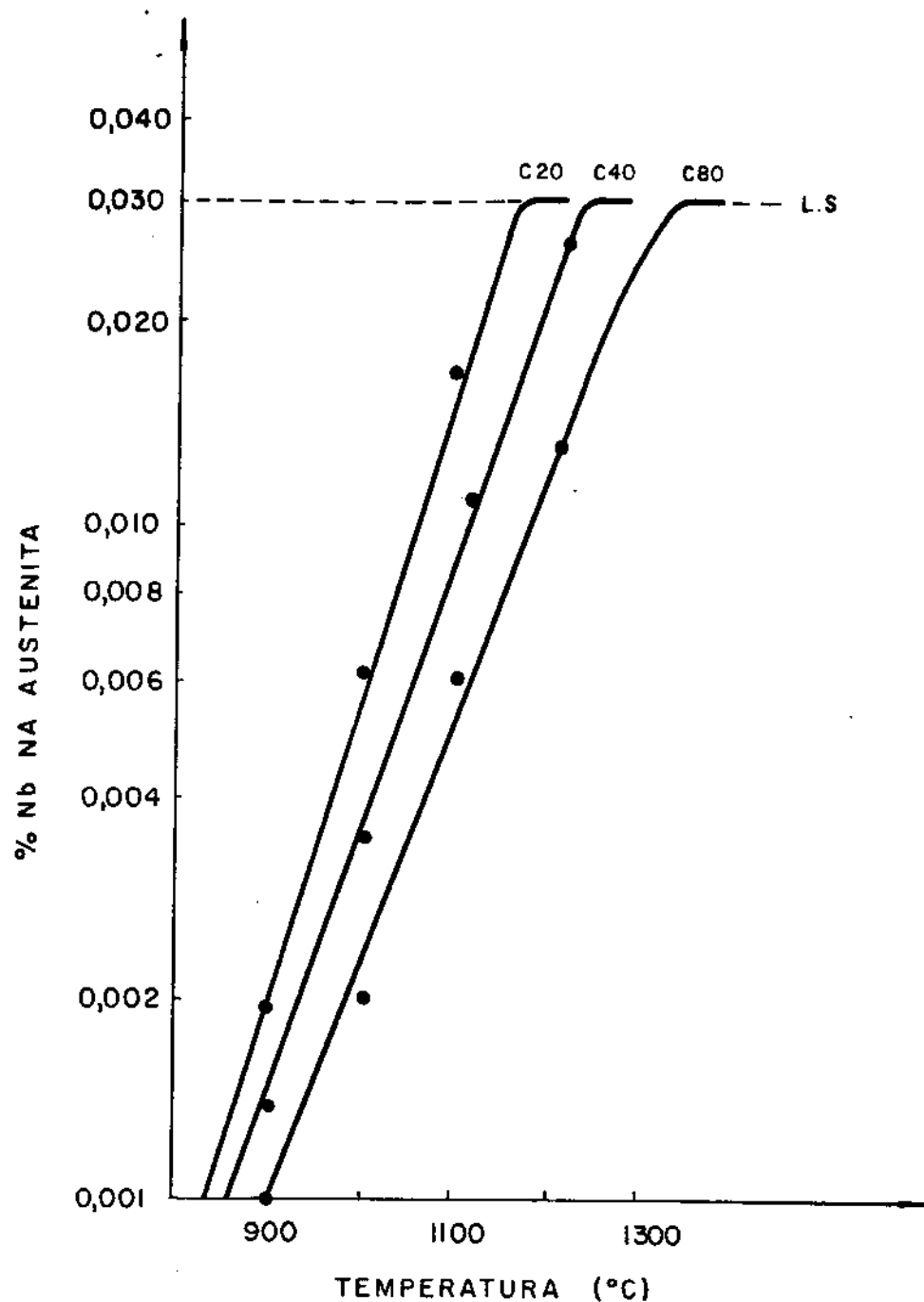


Fig. 9.35 - Solubilidade do nióbio na austenita em função da temperatura para aços com 0,2/0,4/0,8%C. Teor total de nióbio nos aços de 0,03% (construída com os dados obtidos nas figuras 9.2 a 9.4).

L.S. = limite de solubilidade

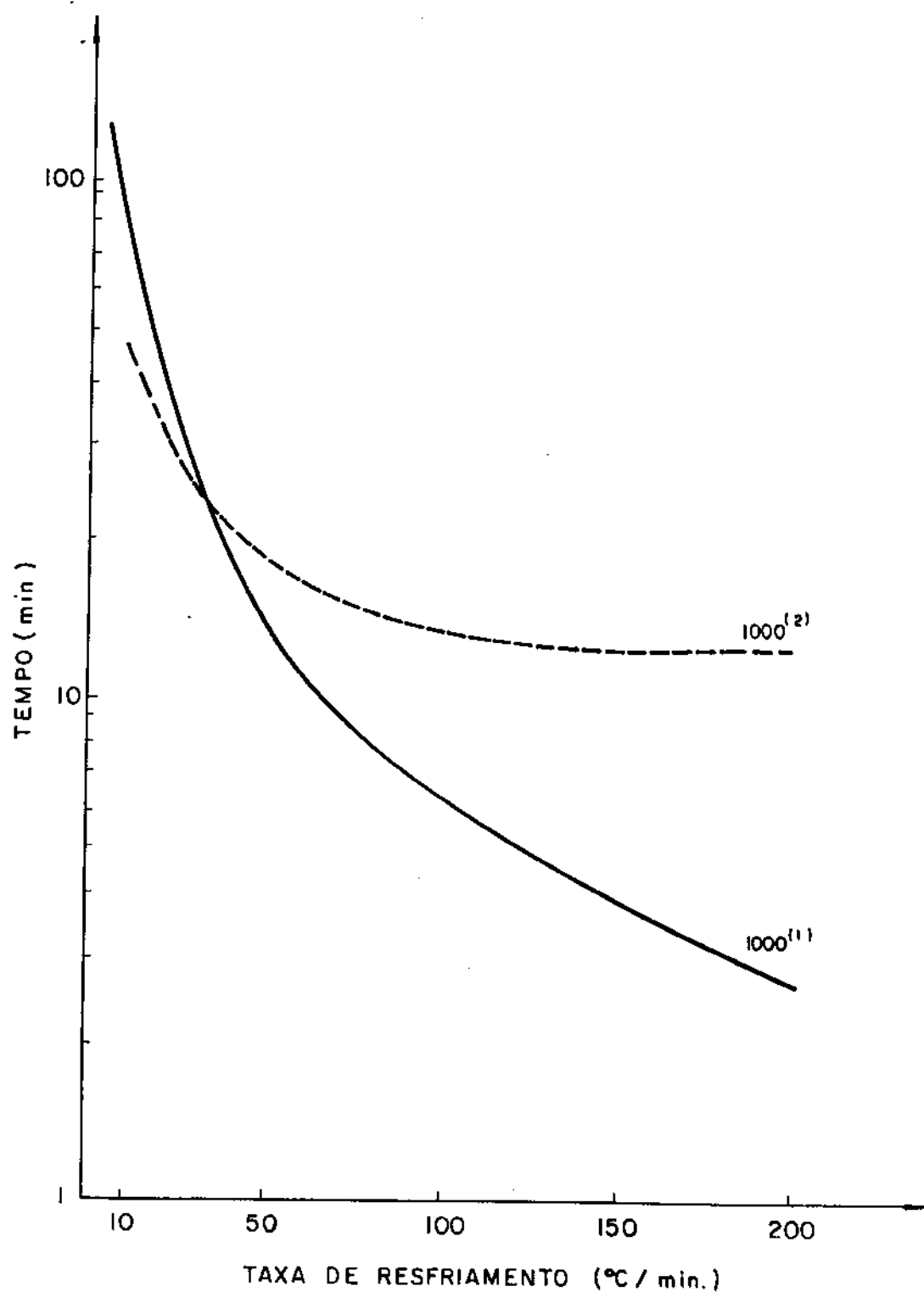


Fig. 9.36 - Tempo gasto para a amostra ser resfriada de 1000°C até 600°C , com diferentes taxas de resfriamento.

(1)- Resfriamento direto

(2)- Austenitização por 10 minutos a 1000°C , antes de se iniciar o resfriamento

tura já ocorreu, certamente, a precipitação do Nb(C,N) na austenita e na interfase α/γ , e, provavelmente, na ferrita supersaturada. A partir dos dados das figuras 9.32 e 9.36 construiu-se o gráfico da figura 9.37, onde se relacionou o tempo de resfriamento da amostra entre 1000 e 600°C e a dureza da ferrita. Observa-se que diminuindo-se o tempo de resfriamento aumenta-se a dureza da ferrita. Pela figura 9.37 verifica-se que a precipitação do Nb(C,N) durante o resfriamento contínuo é bastante rápida, pois um pequeno aumento no tempo de resfriamento provoca uma queda brusca de dureza, o que seria devido ao crescimento e coalescimento das partículas de Nb(C,N). Isto está de acordo com os resultados de Simoneau³², o qual observou que um aço 0,2%C/0,06%Nb resfriado a 240°C/min, apresentava 60% de precipitação de Nb(C,N) (vide fig. 6.12, cap.6). Deve-se ainda notar que os resultados obtidos na figura 9.32 confirmaram resultados anteriores de Tanino¹² e Gray¹¹ para aços com 0,2%C.

A microestrutura dos aços C41 e C41Nb3 foi sempre de ferrita e perlita (figs. 9.38 a 9.40). Com o aumento da taxa de resfriamento a ferrita de crescimento lateral e a ferrita de Widmanstätten começaram a substituir a ferrita alotriomorfa, e, a ferrita idiomorfa foi substituída pela ferrita de Widmanstätten intragranular (vide anexo II). Para taxas de 200°C/min houve o aparecimento de bainita no aço C41Nb3. Isto está coerente com os resultados de Steinen³¹ que observou a substituição da ferrita-perlita pela bainita-martensita em aços 0,5%C microligados com nióbio, austenitizados a altas temperaturas e resfriados rapidamente (vide fig. 7.19, cap. 7). Ocorre que em altas temperaturas (1250°C, por ex.) o nióbio entra em solução na austenita, retardando a formação da ferrita (fig. 9.31), e favorecendo a formação da bainita.

Nos aços C41 e C41Nb3 verificou-se também que um aumento na taxa de resfriamento provocava uma diminuição acentuada da fração volumétrica de ferrita (fig. 9.41), o que está de acordo com os resultados da literatura^{31,49}. Observando-se a curva de resfriamento contínuo de um aço com 0,4%C, austenitizado a 850°C e resfriado lentamente (1°C/min) (fig. 9.42) verifica-se que o mesmo apresenta 50% de ferrita proeutetóide, ou seja, o que é previsto pelo diagrama de equilíbrio Fe-C (vide fig. 2.3, cap. 2). Porém se o mesmo aço for resfriado rapidamente (500°C/min), apresentará apenas 15% de ferrita, porque com o aumento da taxa de resfriamento, as temperaturas de formação da perlita são atingidas mais rapidamente, e a mesma começa a cres-

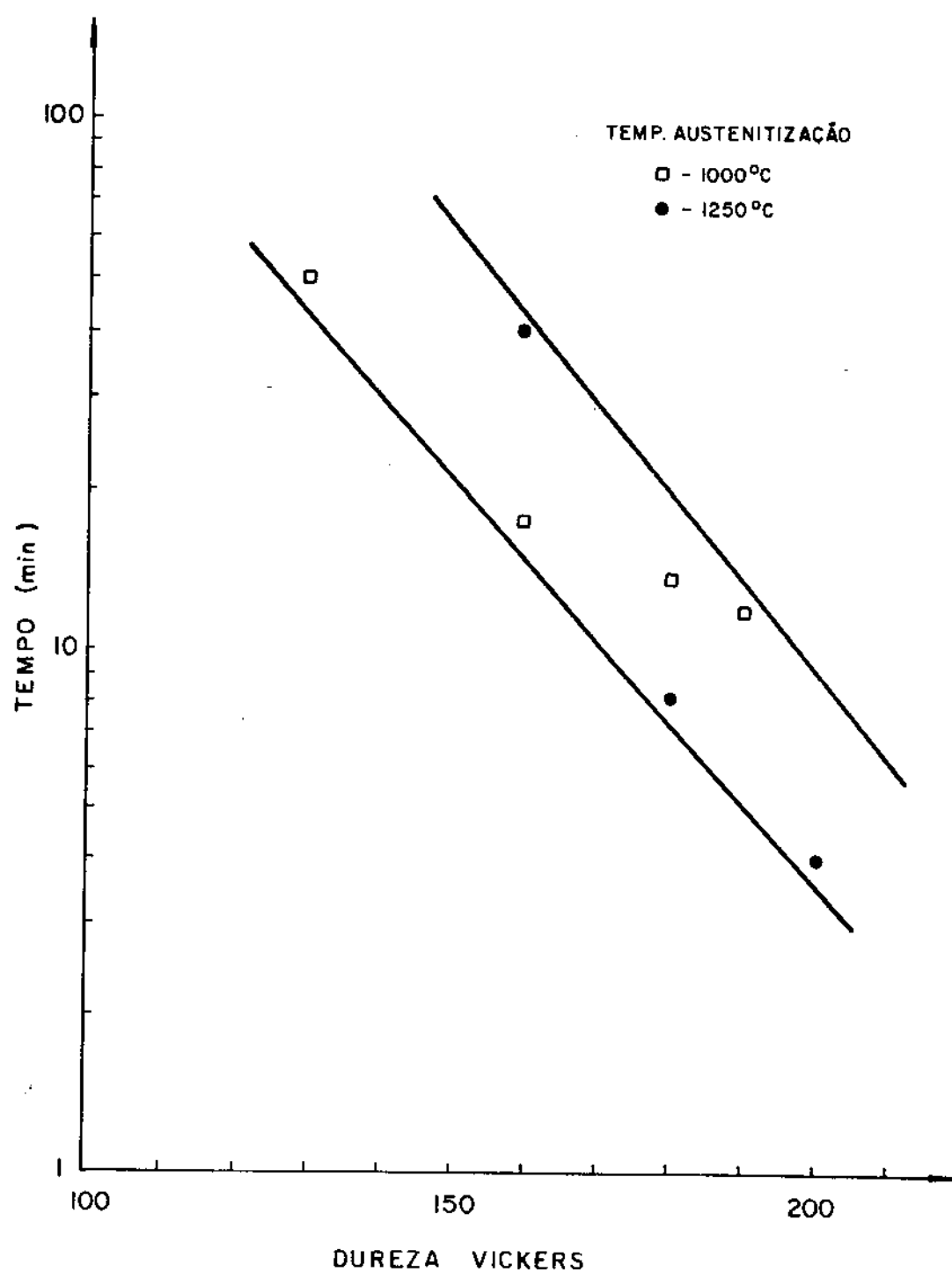


Fig. 9.37 - Relação entre o tempo gasto para a amostra ser resfriada de 1000 até 600°C e a dureza da ferrita obtida. Nos aços austenitizados a 1000°C, contou-se também o tempo de austenitização (10 minutos)



C41

100X



C41

100X



C41Nb3

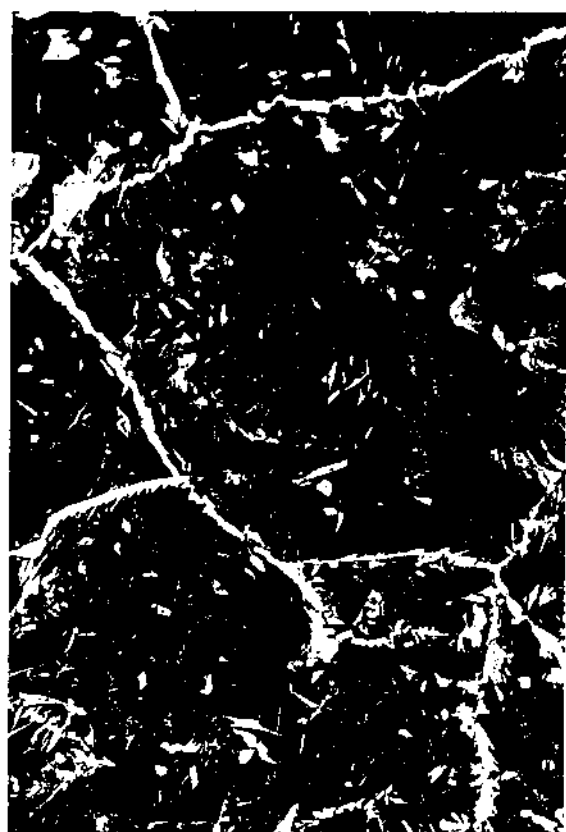
100X



C41Nb3

1000X

Fig. 9.38 - Microestrutura dos aços C41 e C41Nb3 austenitizados a 1250°C e resfriados continuamente a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Ataque Nital.



C41

100X



C41

100X



C41Nb3

100X



C41Nb3

1000X

Fig. 9.39 - Microestrutura dos aços C41 e C41Nb3 austenitizados a 1250°C e resfriados continuamente a $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Ataque Nital.



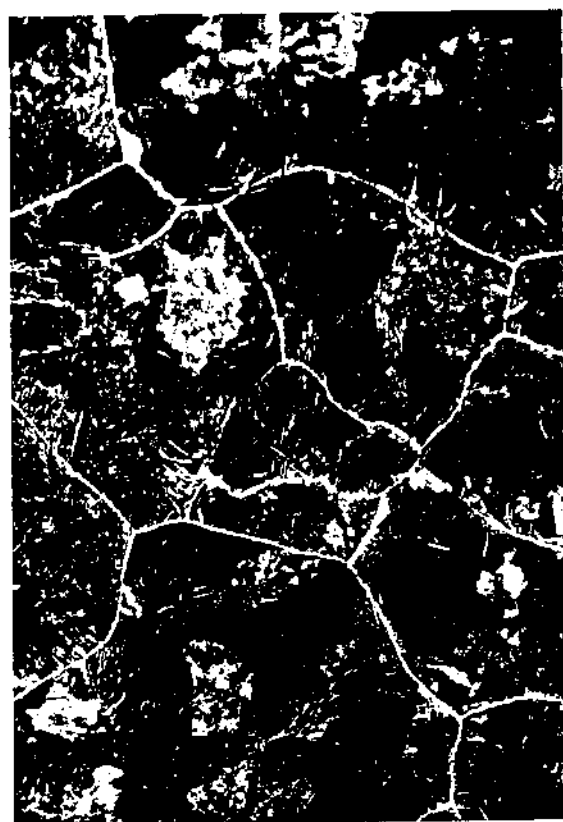
C41

100X



C41

1000X



C41Nb3

100X



C41Nb3

1000X

Fig. 9.40 - Microestrutura dos aços C41 e C41Nb3 austenitizados a 1250°C e resfriados continuamente a $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Ataque Nital.

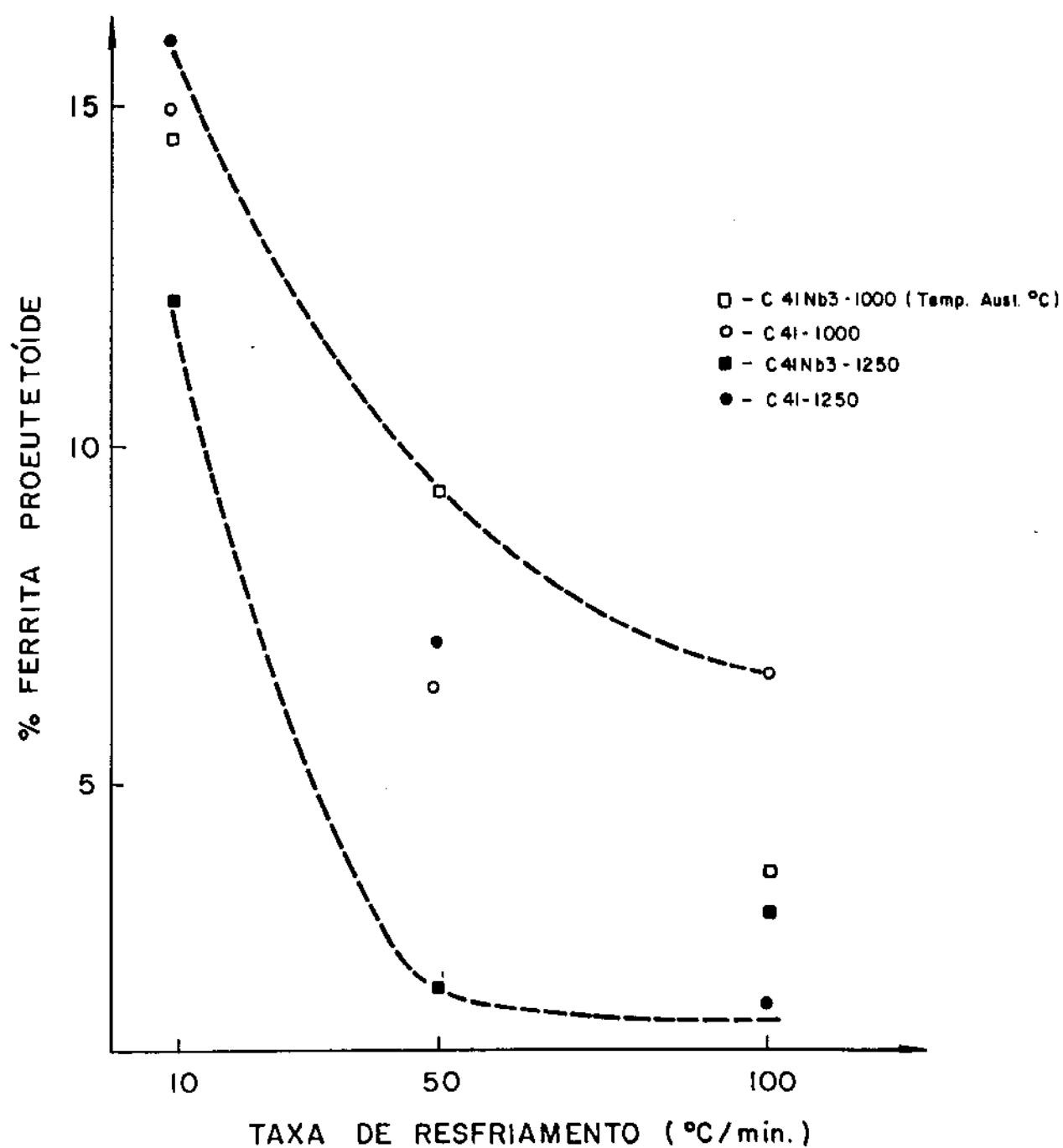
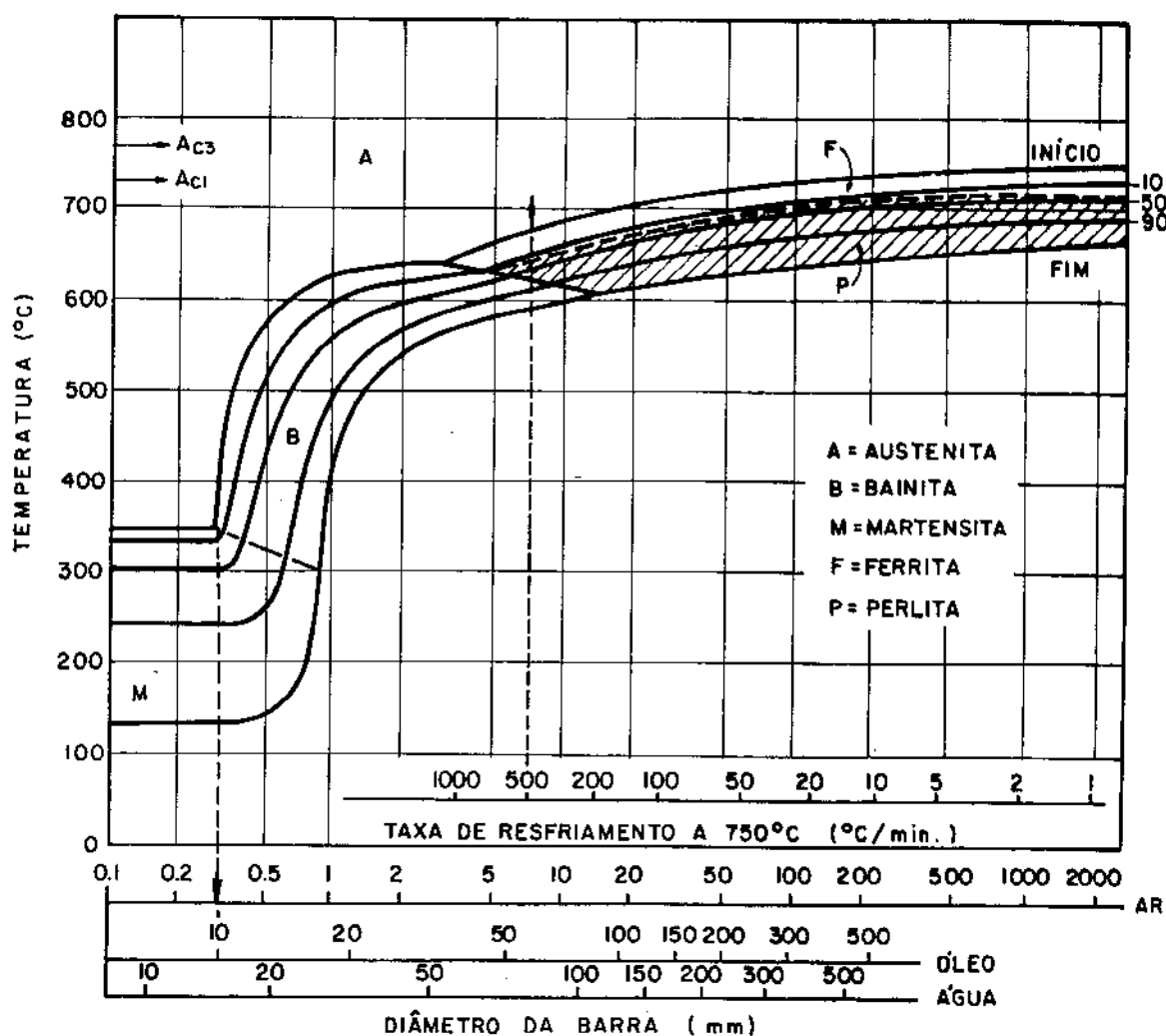


Fig. 9.41 - Fração volumétrica da ferrita em função da taxa de resfriamento, para os aços C41 e C41Nb3.



cer, interrompendo o crescimento do grão ferrítico. As diferenças entre a fração volumétrica medida (fig. 9.41) e a fornecida pela literatura (fig. 9.42), devem-se, certamente, às diferenças no tamanho do grão austenítico. Os aços da figura 9.41 apresentavam um diâmetro de grão austenítico da ordem de 1 mm, pois foram austenitizados a 1250°C , enquanto que os da figura 9.42 foram austenitizados a 850°C e deveriam apresentar um diâmetro da ordem de 20 μm .

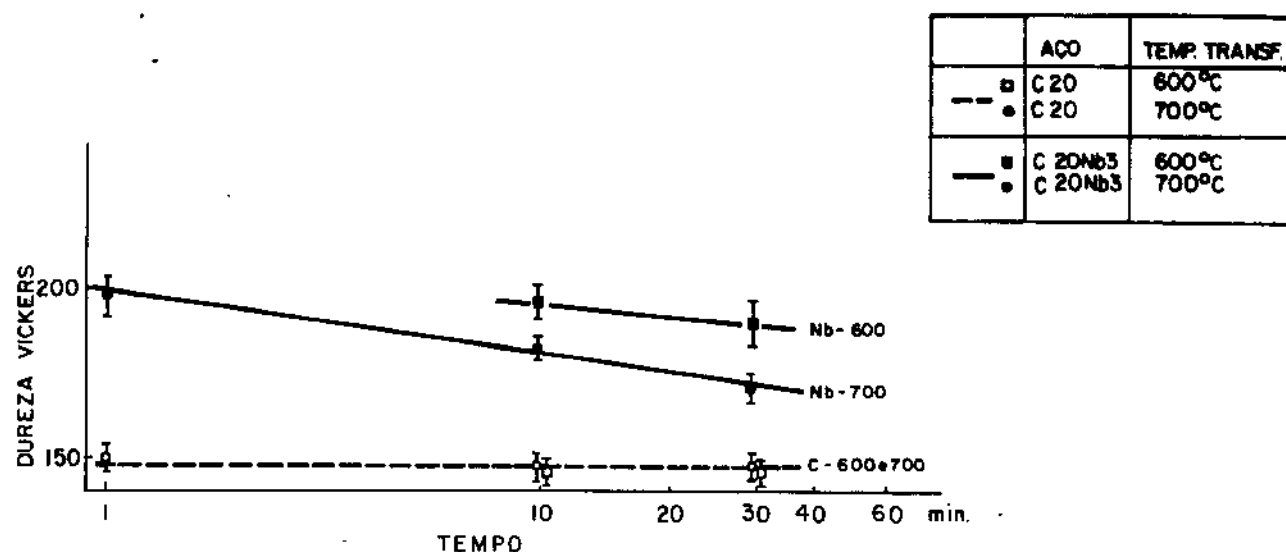
9.3.3. Dureza da ferrita obtida isotermicamente

Na figura 9.43 observa-se que no aço carbono não houve variação da dureza ferrítica com o tempo no tratamento isotérmico, como era de se esperar. A adição de nióbio no aço provocou um aumento de dureza ferrítica, o que era mais acentuado à medida que se diminuía a temperatura de transformação, o que está de acordo com os resultados de Brito¹³ (vide fig. 6.31, cap. 6). Isto se deve à diminuição do diâmetro dos precipitados formados na ferrita com o abaixamento da temperatura⁵⁰ (vide fig. 6.10, cap. 6). Também observou-se que a medida que se aumentava o tempo de permanência numa determinada temperatura, a dureza da ferrita diminuía, o que deve ser devido ao coalescimento de precipitados de $\text{Nb}(\text{C},\text{N})$. A análise das amostras transformadas parcialmente (700°C - 10 minutos ou 600°C - 1 minuto) indicou que o aço carbono era constituído de ferrita, carbonetos e martensita, enquanto que o aço ao nióbio apresentava apenas ferrita e martensita (fig. 9.43). Isto indica que o nióbio atrasou acentuadamente a decomposição da austenita, visto que 1 minuto a 600°C , seria o suficiente para provocar a formação de carbonetos em um aço com 0,17%C (fig. 9.44).

9.4. Efeito do nióbio na formação e nas propriedades da perlita

9.4.1. Curva TTT

Observa-se na figura 9.45 uma concordância bastante boa entre a curva TTT obtida para o aço C81 com a fornecida pela literatura⁵², indicando que a técnica utilizada neste trabalho forneceu dados compatíveis com os existentes na literatura. O aço da literatura⁵² apresentou tempos para o início da decomposição da austenita menores que os obtidos neste trabalho, o que deve ter sido devido ao menor tamanho de grão austenítico do primeiro (40 e



C20 - 700°C-10 min

300X



C20Nb3 - 700°C-10 min

300X



C20 - 600°C-1 min

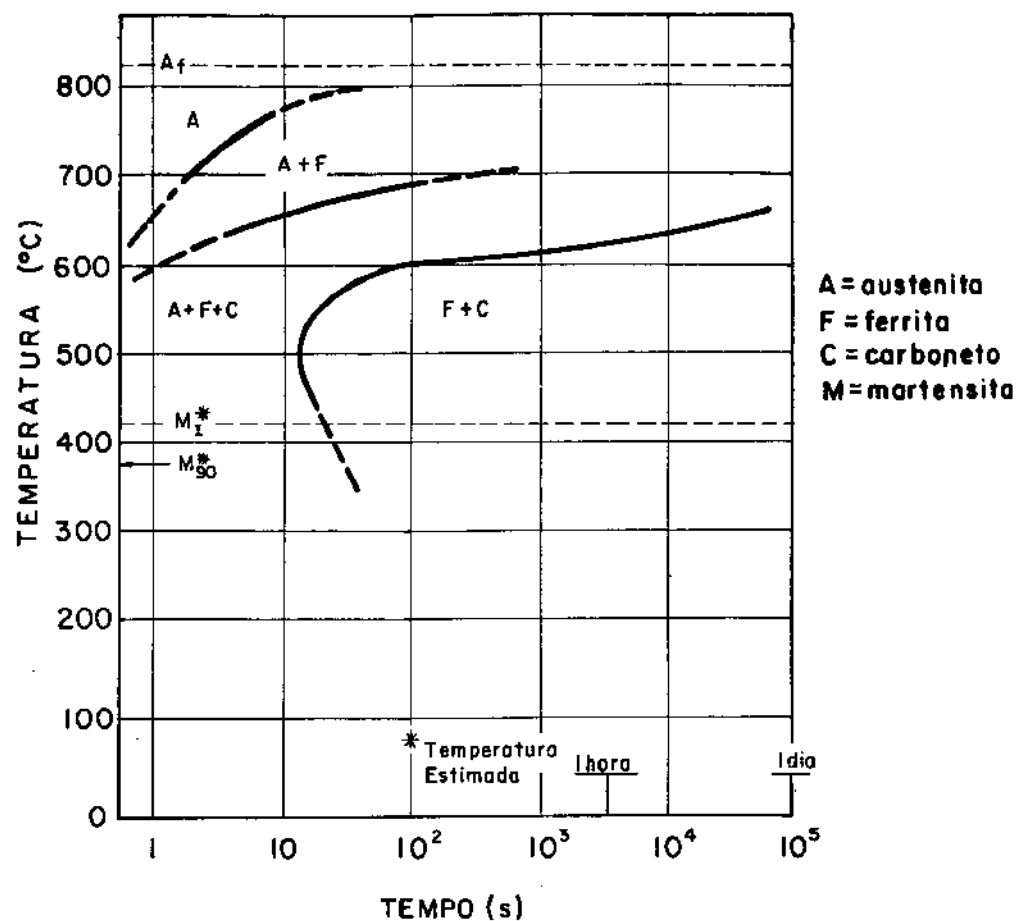
600X



C20Nb3 - 600°C-1 min

600X

Fig. 9.43 - Microdureza da ferrita obtida isotermicamente em aço 0,20%C com e sem adição de 0,03%Nb. As amostras foram austenitizadas a 1200°C por 2 horas. No aço C20 observa-se ferrita, martensita e regiões com carbonetos, enquanto que no aço C20Nb3 observa-se apenas ferrita e martensita.

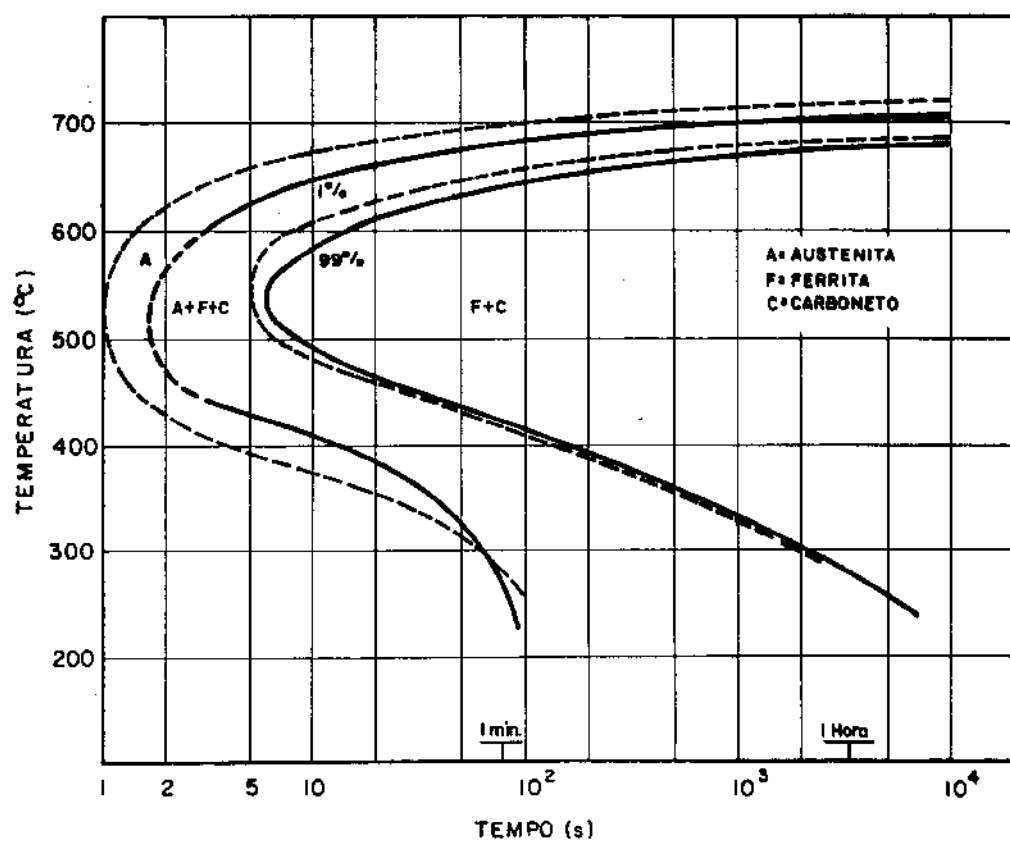


Composição C = 0,17% Mn = 0,92%

Austenitizado a 1300°C

Tamanho de grão 0-2 ASTM

Fig. 9.44 - Curva TTT de um aço com 0,17%C [ref. 51].



Aço	C	Mn	Temp. aust. (°C)	Diâmetro grão γ (μm)	Ref.
— C81*	0,84	1,00	900	1000	Este trabalho
--- 1080	0,79	0,76	900	40	33

*Vide Anexo III, para pontos experimentais da curva TTT

Fig. 9.45 - Transformação isotérmica do aço C81.

1000 μm , respectivamente). Diminuindo-se o tamanho de grão austenítico aumenta-se a área de contorno de grão austenítico, e como a perlita nucleia nesta região, sua nucleação é facilitada, ocorrendo em menor tempo. Observa-se também na figura 9.45 que o aço deste trabalho apresentou uma menor temperatura A_{e1} (temperatura de equilíbrio da reação $\gamma \rightleftharpoons$ perlita), o que deve ser devido ao seu maior teor de manganês, pois este elemento abaixa a temperatura eutetóide⁵³ (fig. 9.46).

Comparando-se agora as curvas TTT levantadas para os aços C81 e C81Nb3, austenitizados a 900°C, observa-se que elas não apresentaram diferenças significativas (fig. 9.47), exceto a de que o nióbio elevou ligeiramente a temperatura A_{e1} . Como esses aços foram austenitizados a 900°C, pela figura 9.35 verifica-se que praticamente todo o nióbio deveria estar na forma de Nb(C,N). Conclui-se então que o nióbio na forma de Nb(C,N) não alterava significativamente a cinética da reação $\gamma \rightarrow$ perlita. Como o nióbio não alterou a cinética de decomposição da austenita para a temperatura de 900°C, realizou-se novas experiências, utilizando-se temperatura de austenitização de 1350°C, o que pela figura 9.35, seria suficiente para solubilizar todo o nióbio. Observou-se então que o tempo para o início da reação $\gamma \rightarrow$ perlita aumentava de 10 vezes, quando se adicionava nióbio no aço (fig. 9.48) para toda a faixa de temperatura medida (575 a 650°C). Segundo Bain⁵⁴, os fatores que atrasariam a decomposição difusional da austenita seriam:

- a) Homogeneidade da austenita
- b) Granulação grosseira da austenita
- c) Elementos de liga dissolvidos (exceto cobalto)

Como os aços eram bastante homogêneos e apresentavam o mesmo tamanho de grão austenítico, o único fator que poderia ter atrasado a reação seria o nióbio dissolvido na austenita. Esta hipótese é reforçada pelo fato de que o nióbio na forma de Nb(C,N) (fig. 9.47) não provocou atrasos na reação $\gamma \rightarrow$ perlita. Os mecanismos pelos quais o nióbio altera a reação $\gamma \rightarrow$ perlita serão discutidos no item 9.5.

9.4.2. Dureza da perlita transformada isotermicamente

Na figura 9.49 observa-se que a dureza da perlita ou da bainita diminui com o aumento da temperatura de transformação. Is

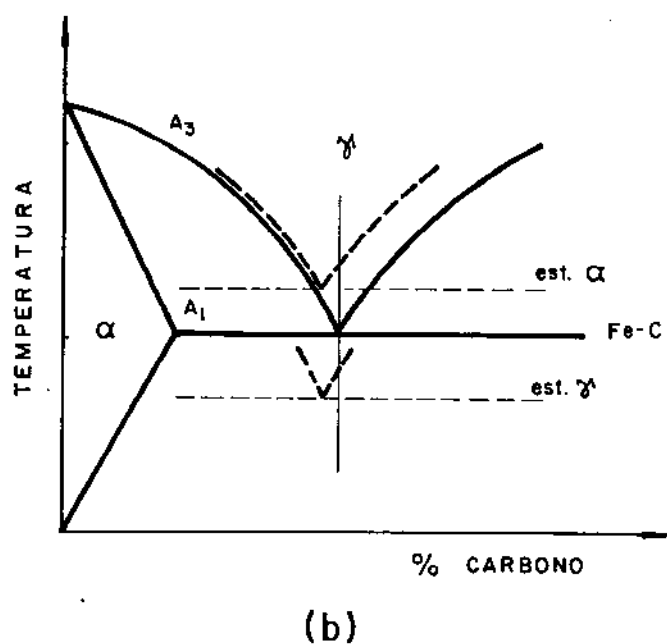
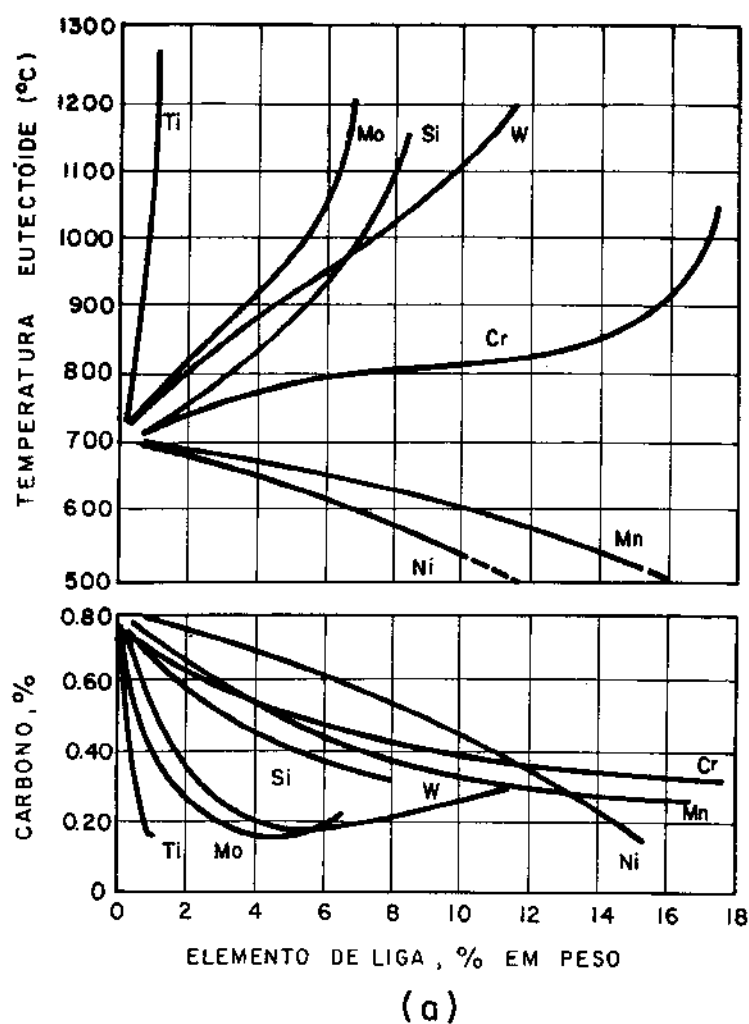
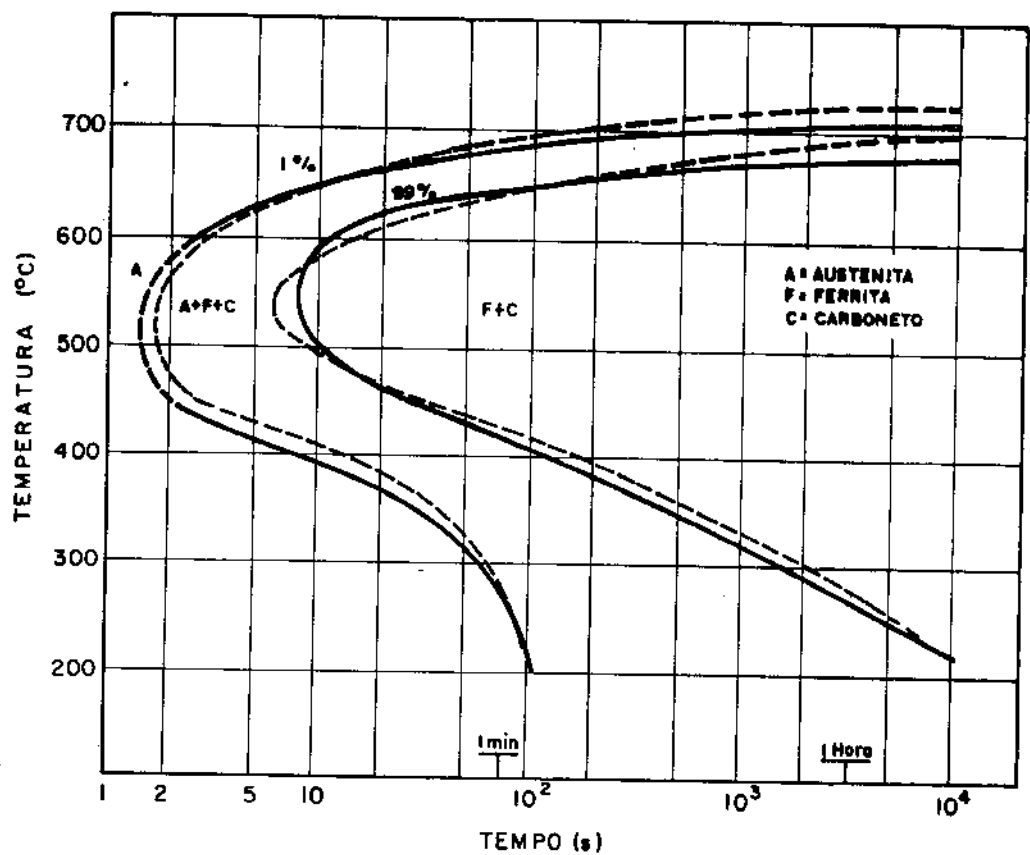


Fig. 9.46 - a) Influência dos elementos de liga (X) na temperatura e composição eutetóide do diagrama Fe-C-X [ref. 55]
 b) Diagrama esquemático dos efeitos dos estabilizadores de ferrita (α) e da austenita (γ) no diagrama de equilíbrio Fe-C-X.

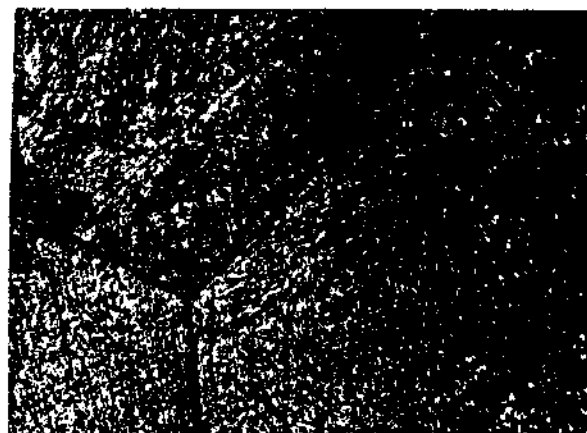


	C	Mn	Nb	Temp. aust.(°C)	Diâmetro grão γ μm	Ref.
— C81	0,84	1,0	-	900	1000	Este trabalho
--- C81Nb3	0,84	1,0	0,032	900	1000	Este trabalho

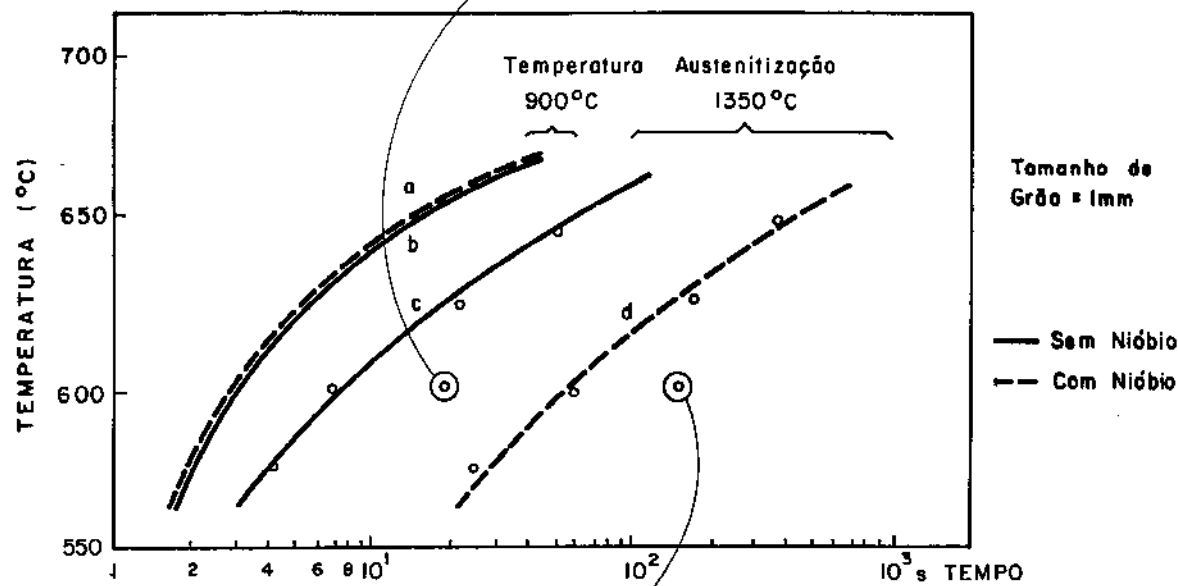
Fig. 9.47 - Transformação isotérmica do aço C81Nb3.
Os pontos experimentais destas curvas
encontram-se no Anexo III.



C80 (20s) 150X, Nital
P + M



C80Nb3 (20s) 150X, Nital
M



P
C80 (120s) 150X, Nital



P + M
C80Nb3 (120s) 150X, Nital

Fig. 9.48 - Início da formação da perlita em aço com e sem nióbio.

Curvas a e b: 1% de transformação para aços C81 e C81Nb3 austenitizados a 900°C. Construídas com dados da fig. 9.47.

Curvas c e d: 2% de transformação para os aços C80 e C80Nb3 austenitizados a 1350°C.

P = Perlita

M = Martensita

to era de se esperar, pois segundo Zener⁵⁵, com o aumento da temperatura de transformação haveria o aumento do espaçamento interlamelar da perlita, segundo a equação:

$$S_o = \frac{2 \sigma^{\gamma P}}{\Delta H_V} \cdot \frac{T_E}{\Delta T} \quad (9.19)$$

onde:

S_o = espaçamento interlamelar (espessura de 1 lamela de cementita + 1 lamela de ferrita)

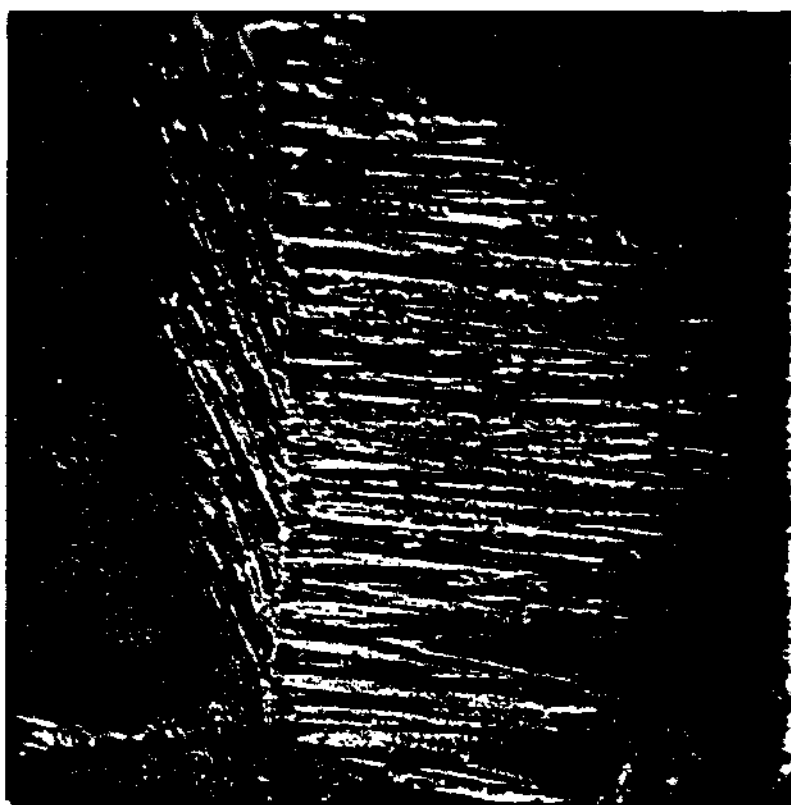
T_E = temperatura eutetóide (A_1)

$\sigma^{\gamma P}$ = energia interfacial entre a austenita e a perlita

ΔH_V = variação da entalpia entre a austenita e a perlita, por unidade de volume

ΔT = super-resfriamento ($T_E - T$), onde T é a temperatura da reação $\gamma \rightarrow$ perlita.

E, com o aumento do espaçamento interlamelar haveria uma diminuição de dureza. A observação das amostras utilizadas na figura 9.49 indicou que para temperaturas menores de 550°C havia a formação de bainita superior (fig. 9.50), a qual nucleia no contorno do grão austenítico⁵⁶. A descontinuidade da curva de dureza observada na faixa de temperatura de 500 - 550°C, corresponde ao "nariz" da curva TTT (figs. 9.45 e 9.47), onde há uma transição da estrutura perlítica para a bainítica. Na região bainítica da figura 9.49, verifica-se que a dureza aumentou com a diminuição da temperatura de transformação, o que está de acordo com os resultados de Pickering⁵⁷. Um dado interessante que observa na figura 9.49 é que os aços com e sem nióbio apresentaram a mesma dureza perlítica para uma determinada temperatura de transformação. Para melhor compreender este efeito mediu-se o espaçamento interlamelar (S_o) em aços com e sem nióbio transformados isotermicamente (fig. 9.51). Nesta medida utilizou-se a perlita "fresca" (fresh pearlite), ou seja, a obtida por transformação parcial (fig. 9.52). Comparou-se o valor de S_o do aço carbono (C80) com os obtidos por outros pesquisadores^{58,59}, observando-se uma grande proximidade entre eles, o que indica que a técnica utilizada fornecia resultados compatíveis com os da literatura. Abaixo de 600°C não foi possível medir o S_o devi-



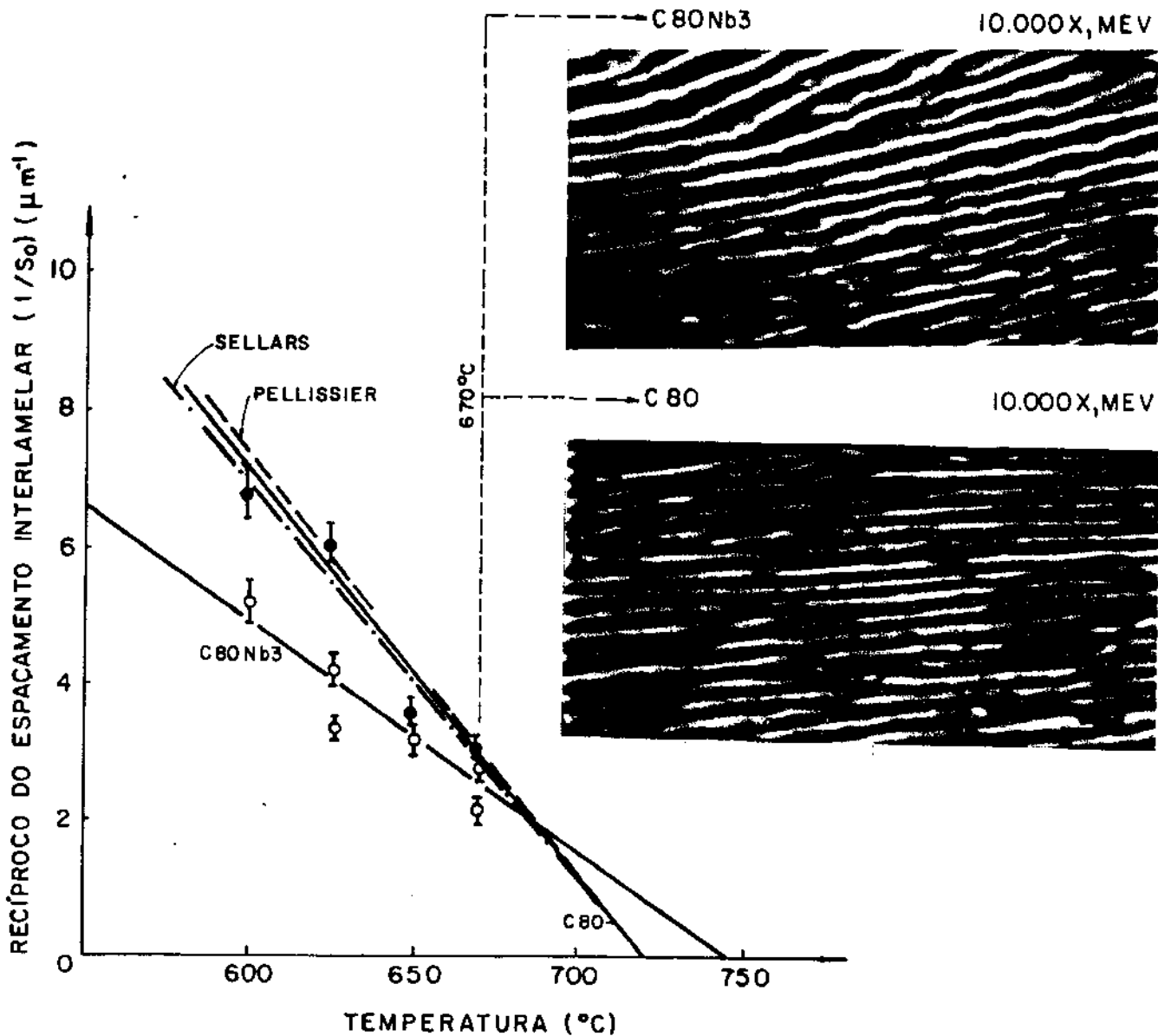
2000X, MEV
nital



Região da foto
superior ampliada

5000X, MEV

Fig. 9.50 - Bainita nucleada em contorno do antigo grão austenítico. Aço C80Nb3 austenitizado a 1350°C e transformado a 550°C por 10 minutos.

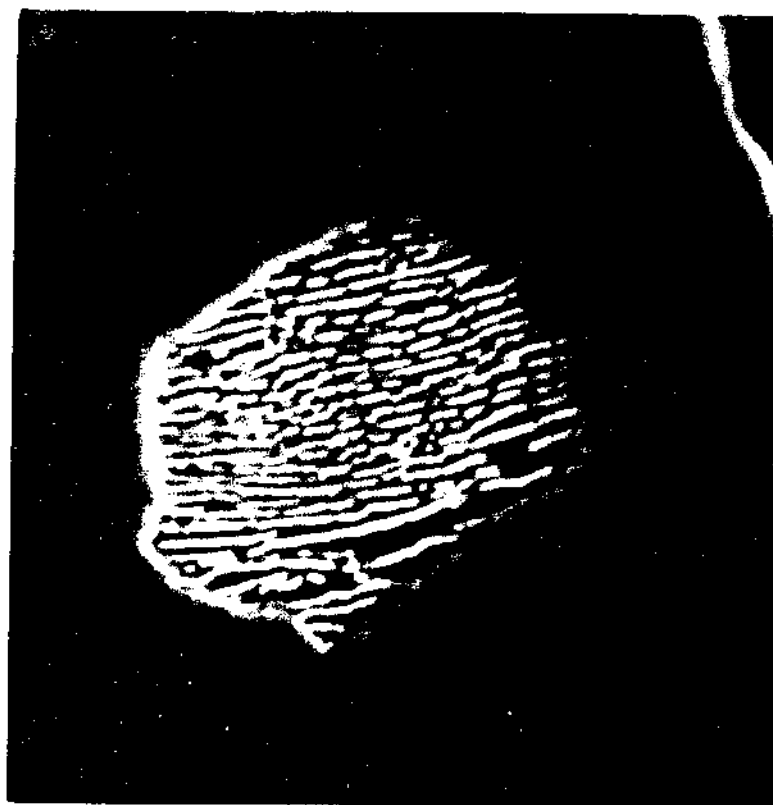


	Composição química		
	% em peso		
	C	Mn	Nb
Pellissier ⁵⁸	0,78	0,63	-
C80	0,84	1,0	-
C80Nb3	0,84	1,0	0,033
Sellars ⁵⁹	0,81	0,02	-

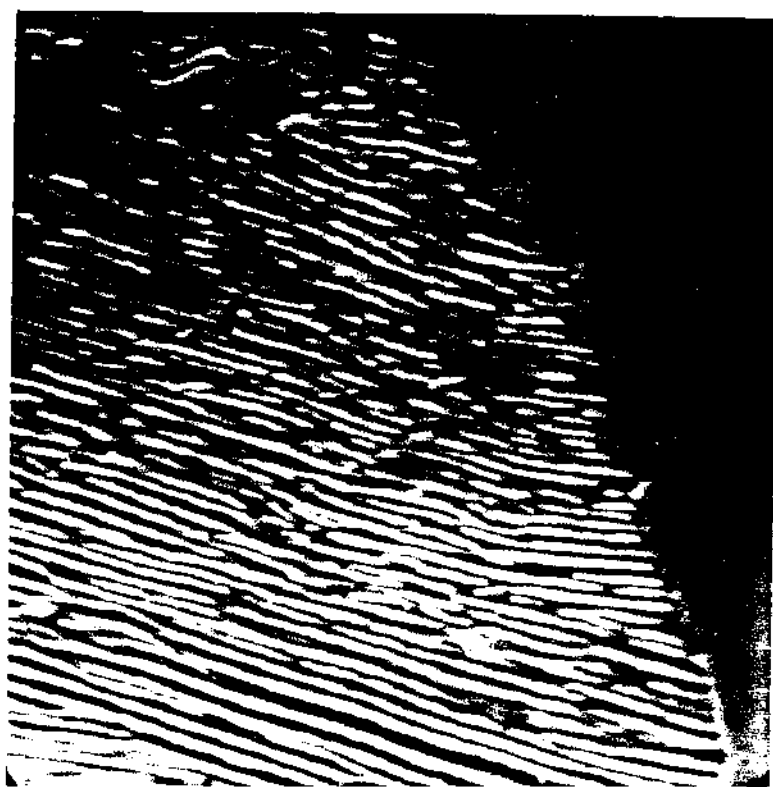
Tempo empregado nas transformações parciais

T(°C)	C80	C80Nb3
600	10s	80s
625	20s	150s, 200s
650	60s	420s
670	10 min	1 e 2 h

Fig. 9.51 - Espaçamento interlamelar em função da temperatura de transformação de aços 0,8%C com e sem adição de nióbio. As amostras foram atacadas com nital 2%. As curvas do gráfico acima foram obtidas por regressão linear ($y = b + mx$):
Aço C80: $r = 0,97$ $m = -0,05643$ $b = 40,8557$
Aço C80Nb3: $r = 0,93$ $m = -0,03430$ $b = 25,5044$
 r = coeficiente de correlação



nital
5000X, MEV



nital
5000X, MEV

Fig. 9.52 - Perlitas obtidas por transformação parcial do aço C80Nb3 a 650°C por 7 minutos. Na foto superior observa-se o aparecimento de um núcleo de perlita, e na inferior a interface perlita/martensita de um núcleo maior. Imagem invertida (cementita é clara, ferrita é escura).

do, à degeneração da perlita (degenerate pearlito)⁶⁰ (fig. 9.53). Voltando à figura 9.51 observa-se que a adição de nióbio resultou num aumento do espaçamento interlamelar. Como o nióbio é um elemento estabilizador da ferrita^{61*}, ele deve aumentar a temperatura eutetóide (fig. 9.46), o que diminuiria a relação $\left(\frac{T_E}{T_E - T}\right)$ (fig. 9.54), diminuindo o S_o , segundo a equação (9.19). Porém voltando-se à figura 9.51, observa-se que ocorreu o contrário, ou seja, o nióbio aumentou o S_o . Extrapolando-se as retas da fig. 9.51 até a abcissa, onde S_o tornar-se-ia infinito, calculou-se a temperatura eutetóide (A_{e1}), observando-se que ela era de 720°C no aço sem nióbio e 745°C no aço com nióbio, indicando que o nióbio elevou a temperatura A_{e1} . Verificou-se ainda que a temperatura encontrada para o aço C80 (720°C) era menor que a do sistema Fe-C (727°C), o que deve ser devido à presença do manganês⁵³ nos aços deste trabalho. A temperatura de 720°C foi a mesma encontrada por Ridley⁶³ e Pellissier⁵⁸ para aços equivalentes. Como o nióbio não deve alterar a mudança de entalpia por unidade de volume⁶⁴ (ΔH_V), concluiu-se então, pela análise da equação de Zener⁵⁵ que o mesmo aumentaria a energia interfacial entre a austenita e a perlita ($\sigma^{\gamma P}$). Resultados semelhantes (aumento da energia interfacial γ /perlita) foram encontrados por Al-Salman⁶⁴ com a adição de silício na liga Fe-C.

Conclui-se então que o atraso provocado pelo nióbio na reação $\gamma \rightarrow$ perlita (fig. 9.48) seria provocada pelo aumento na energia interfacial austenita/perlita, o que está de acordo com as leis de Russel⁶⁵ para o crescimento de alotriomorfos. Segundo Russel⁶⁵ o tempo de incubação para a nucleação de alotriomorfos seria de (vide item 4.1, cap. 4):

$$\tau = \alpha (\sigma^{\gamma P})^a \quad (9.20)$$

*Embora o nióbio seja um elemento estabilizador da ferrita, segundo De Ardo⁶², adições de até 0,20% Nb no sistema Fe-C, causariam o abaixamento da temperatura A_3 , isto é, o campo austenítico expandir-se-ia pela adição de até 0,2% Nb e a partir daí começaria a contrair-se, de maneira análoga à observada nos sistemas Fe-Cr ou Fe-V. Então, em pequenas quantidades (0,2%) o nióbio seria um estabilizador da austenita, e a partir daí passaria a ser um estabilizador da ferrita. Entretanto, De Ardo⁶² apenas cita essa informação em seu trabalho, sem mostrar o diagrama Fe-Nb com as características por ele descritas.



C80
nital
8500X, MEV



C80Nb3
nital
8500X, MEV

Fig. 9.53 - Perlita "degenerada" obtida com transformação a 600°C por 10 minutos, em aços com e sem nióbio. Imagem invertida.

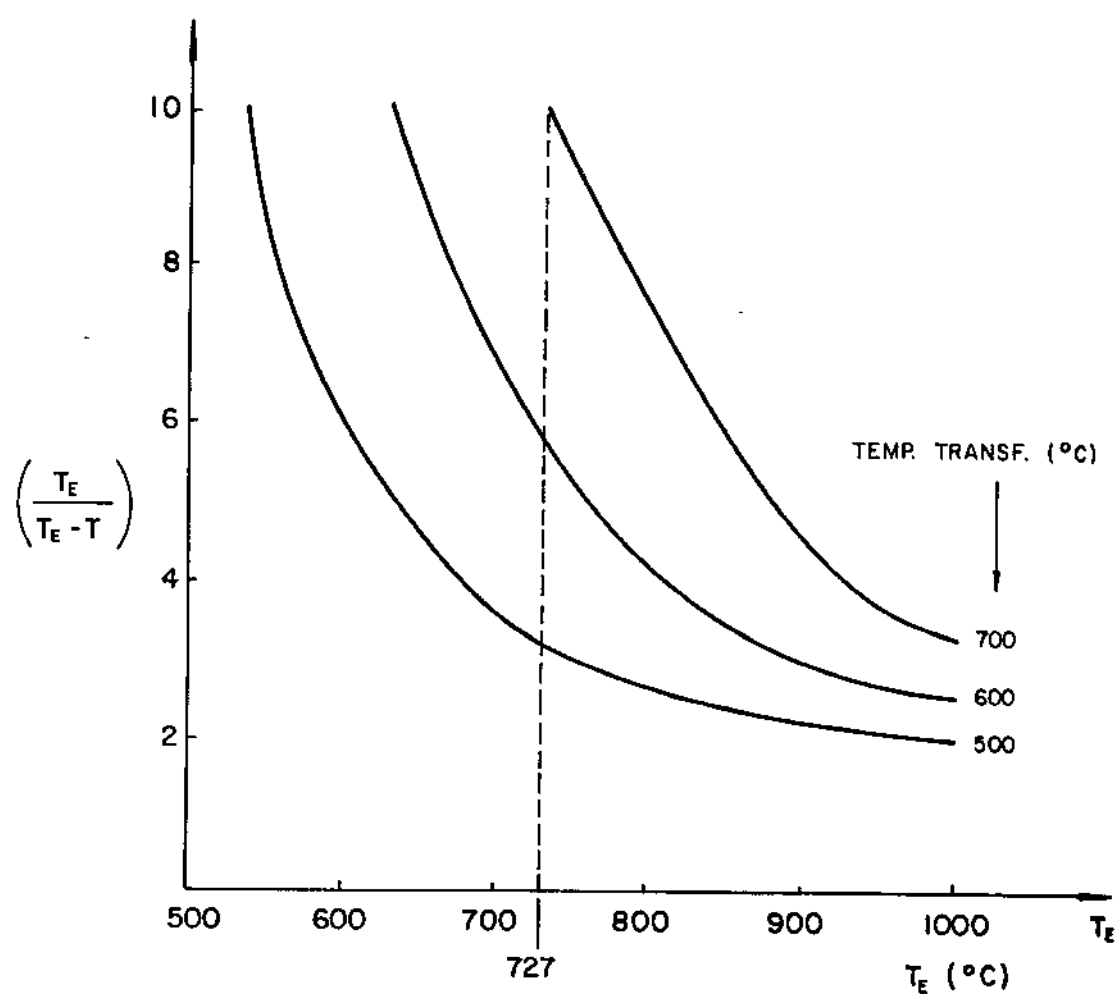


Fig. 9.54 - Variação da relação $\left(\frac{T_E}{T_E - T}\right)$ em função da temperatura eutetóide (T_E)

- . $a = 2$ para alotriomorfo incoerente
- $a = 1$ para alotriomorfo coerente
- α = fator de proporcionalidade
- τ = tempo de incubação
- σ_{YP} = energia interfacial perlita/austenita

(utilizou-se alotriomorfos coerentes e incoerentes para descrever a nucleação da perlita, pois segundo Dippenaar e Honeycombe⁶⁶, haveria estas duas possibilidades. Vide item 5.1, cap. 5). Pela equação (9.20) observa-se que um aumento na energia interfacial provoca um aumento no tempo de incubação, o que é coerente, pois o nióbio em solução na austenita, atrasa a reação $\gamma \rightarrow$ perlita (fig.9.48). Estas observações têm ainda respaldo nos trabalhos de outros pesquisadores, os quais observaram que nem sempre um elemento estabilizador da austenita (ferrita) aumenta (diminui) o espaçamento interlamelar (tab. IX.3).

Elemento	Estabilizador	Efeito no So	Referência
Si	α	+	Al-Salman ⁶⁴
Mn	γ	+	Ridley ⁶³ -Pellissier ⁵⁸
Ni	γ	+	Ridley ⁶³ - Pellissier ⁵⁸ Brown ⁶⁷
Co	γ	+	Pellissier ⁵⁸
Cr	α	=	Ridley ⁶³
Nb	α	+	Este trabalho

Tabela IX.3 - Efeito dos elementos de liga no espaçamento interlamelar da perlita.

Porém se o nióbio aumenta o espaçamento interlamelar da perlita, porque não há alteração na dureza da mesma ? Para responder a esta pergunta relacionou-se a dureza da perlita com seu espaçamento interlamelar (fig. 9.55), observando-se que para um mesmo valor de So, o aço com nióbio apresentava uma dureza ligeiramente maior. Este aumento de dureza foi identificado ser devido à precipitação do carboneto de nióbio na ferrita da perlita (fig. 9.56).

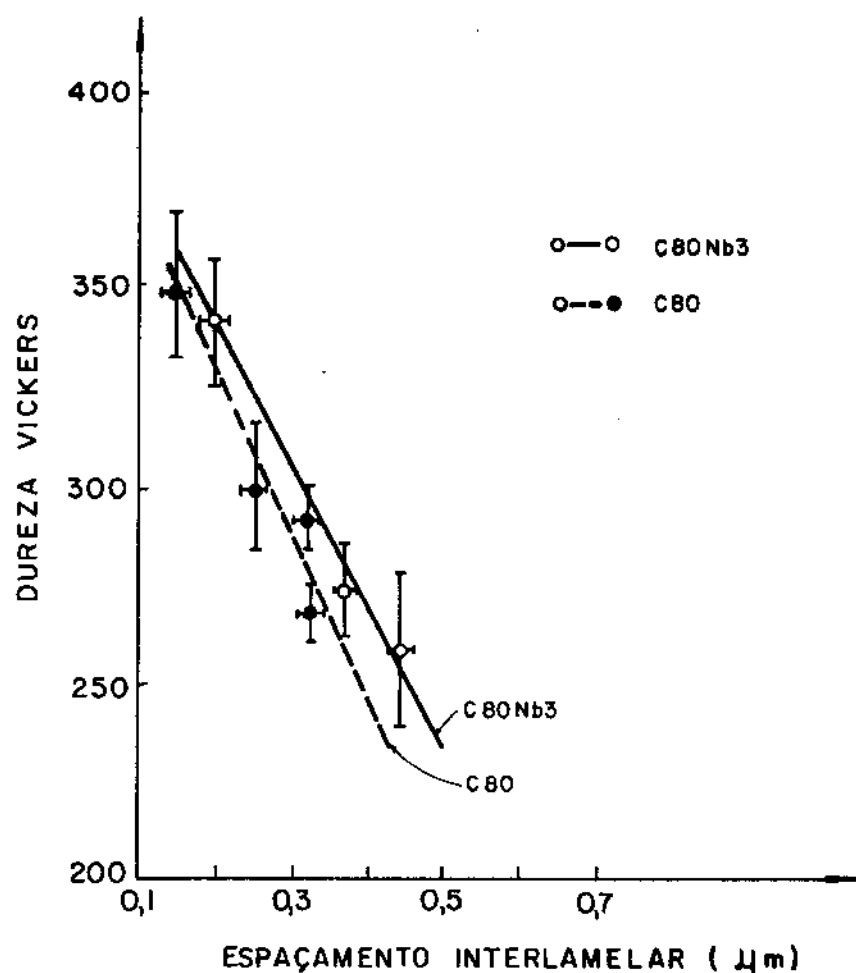


Fig. 9.55 - Variação da dureza da perlita com o espaçamento interlamelar para aços 0,8% C, com e sem adição de 0,03% Nb.

As curvas acima foram obtidas por regressão linear: $y = mx + b$

C80Nb3: $r = 0,99$ $m = -347,321$ $b = 407,107$

C80: $r = 0,96$ $m = -373,913$ $b = 399,467$

r = coeficiente de correlação



Campo claro

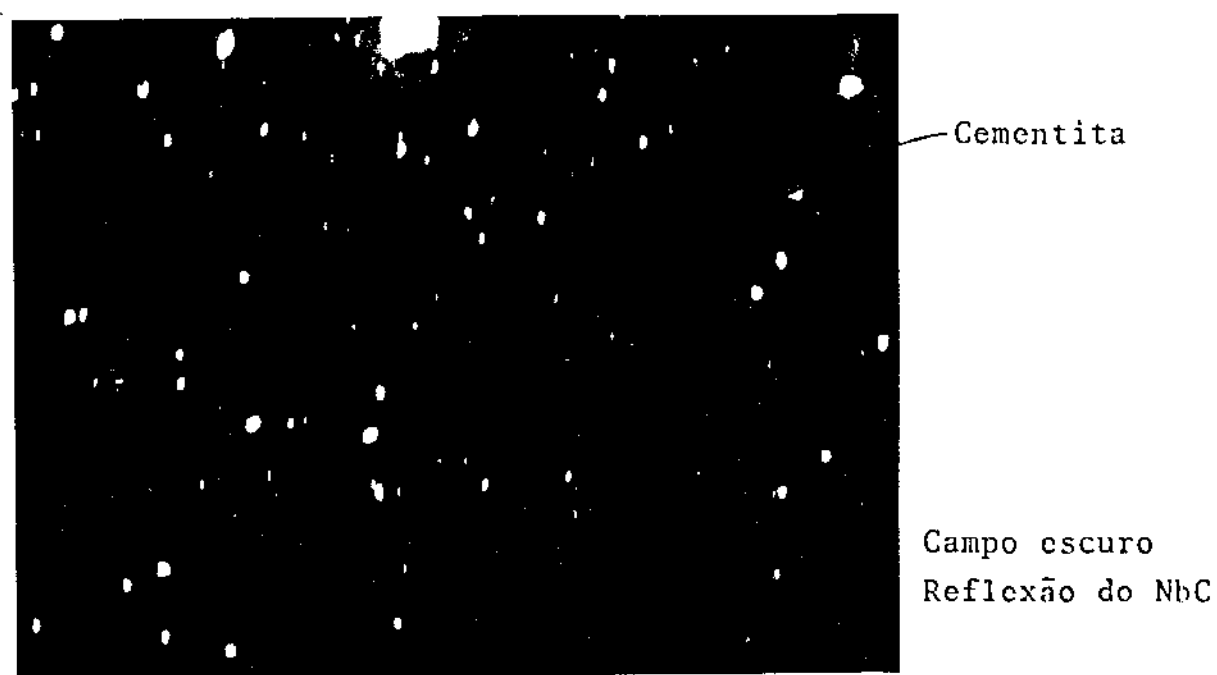


Fig. 9.56 - Finas partículas de carboneto de nióbio dispersas na ferrita da perlita. Aço C41Nb3, austenitizado a 1250°C e resfriado continuamente a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

analogamente ao que foi presenciado por Dunlop⁶⁸ para o carboneto de vanádio. Concluiu-se então que o nióbio provocava dois efeitos antagônicos em relação à dureza da perlita: aumentava o espaçamento interlamelar, (o que diminuía a dureza) e provocava a precipitação do Nb(C,N) na ferrita da perlita (o que aumentava a dureza). Como esses efeitos eram opostos e de pouca intensidade, os mesmos cancelaram-se, não alterando a dureza perlítica.

9.4.3. Dureza da perlita obtida por resfriamento contínuo

Na figura 9.57 observa-se que em todos os aços houve um aumento da dureza da perlita com a elevação da taxa de resfriamento. Isto deve-se a diminuição do espaçamento interlamelar, pois a medida que se aumenta a taxa de resfriamento, diminui-se a temperatura de transformação $\gamma \rightarrow$ perlita. Por exemplo, para $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a temperatura de início da reação seria de 710°C , enquanto que para $500^{\circ}\text{C}/\text{min}$ seria de 680°C (fig. 9.58). Com a diminuição do espaçamento interlamelar haveria a diminuição da dureza (fig. 9.55). A medida do espaçamento interlamelar (S_0) é, entretanto, uma tarefa bastante difícil de ser realizada em amostras resfriadas continuamente, pois os nódulos de perlita são nucleados em temperaturas diferentes, e conseqüentemente, apresentam valores distintos de S_0 . Além disso, o S_0 varia em um mesmo nódulo de perlita, pois o mesmo é formado numa faixa de temperatura. De qualquer maneira, o aumento da dureza em todos os aços, com a elevação da taxa de resfriamento, só pode ser explicado pela variação de S_0 , visto que o tamanho da colônia perlítica não influenciou no resultado da medida.

A adição de nióbio no aço com 0,4%C elevou sua dureza perlítica em até 50 VHN (50 pontos na escala Vickers), sendo que o aumento de dureza foi maior para maiores temperaturas de austenitização (fig. 9.57). Esse comportamento foi semelhante ao observado na ferrita para o mesmo aço (fig. 9.32), e como a medida de microdureza não foi influenciada pelo tamanho da colônia perlítica, esse aumento de dureza provocado pelo nióbio poderia ser explicado pelo: endurecimento da cementita pelo nióbio ou endurecimento da ferrita da perlita pela precipitação do Nb(C,N). A primeira hipótese parece inviável pois segundo Stuckens^{70,71} não há possibilidade de formação de uma cementita substitucional (isto é, saindo alguns átomos de ferro e entrando outros de nióbio), devido às grandes diferenças de raio atômico³⁷ ($\text{Fe} = 1,29 \text{ \AA}$ e $\text{Nb} = 1,43 \text{ \AA}$ a 1000°C) e consi

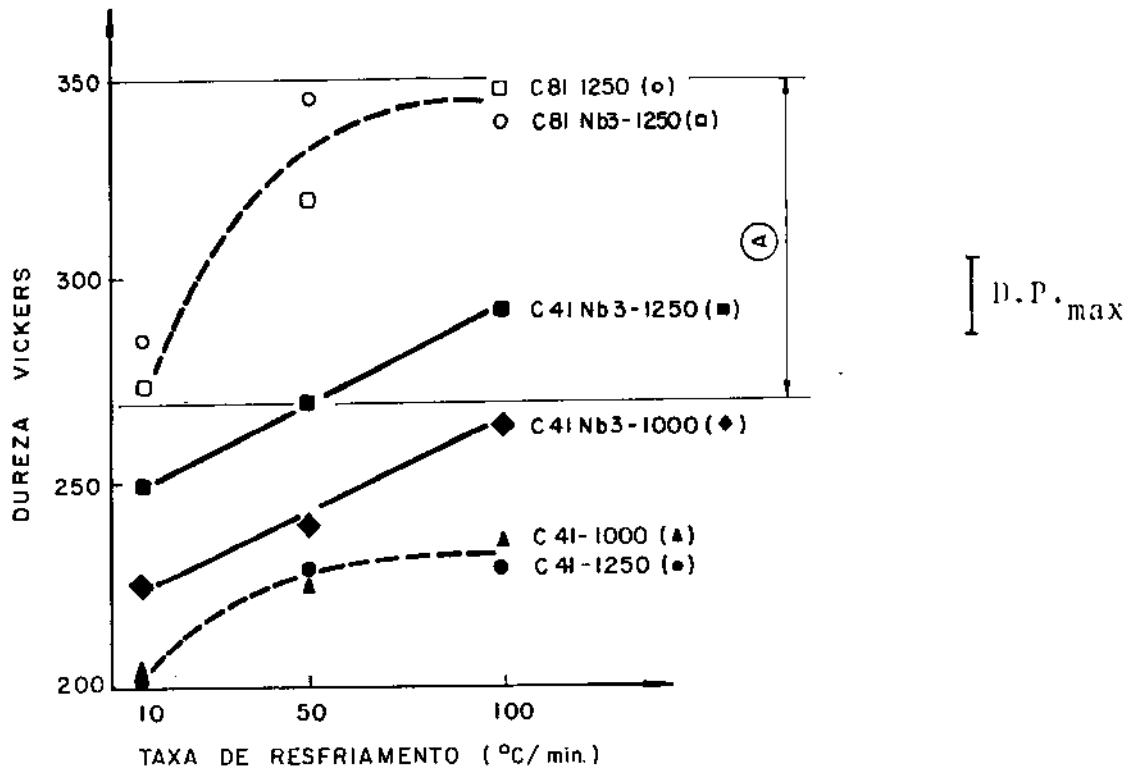


Fig. 9.57 - Microdureza da perlita em função da taxa de resfriamento, para amostras austenitizadas a 1000 e 1250°C.

(A) - faixa de dureza observada no C80 e C80Nb3 obtidos por tratamento isotérmico (vide fig. 9.49).

D.P._{max} = maior desvio padrão observado

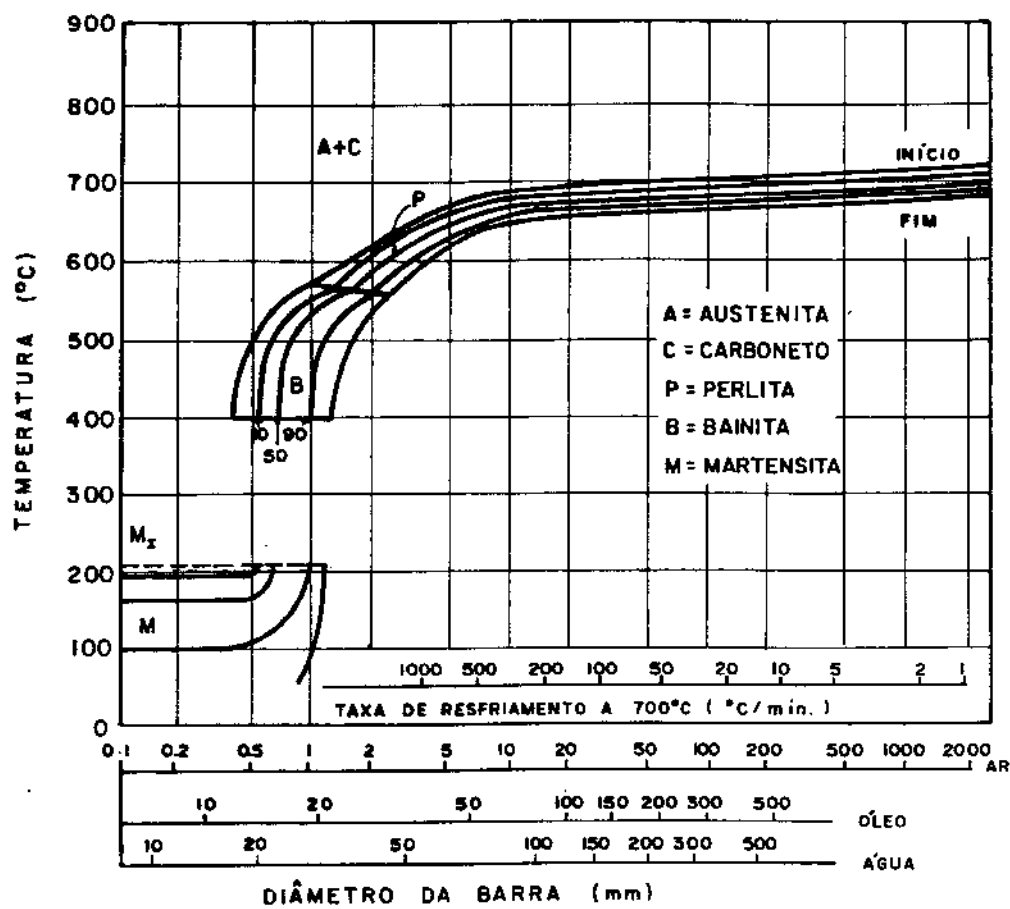


Fig. 9.58 - Diagrama de resfriamento contínuo do aço
C = 0,86 Si = 0,20 Mn = 0,60
austenitizado a 820°C [ref. 69].

Para utilização do diagrama, vide figura 9.41.

derações termodinâmicas desfavoráveis. A segunda hipótese foi com provada pois observou-se a precipitação do Nb(C,N) tanto na ferrita proeutetóide (fig. 9.34) como na ferrita da perlita (fig. 9.56).

A adição de nióbio no aço com 0,8%C não alterou a dureza da perlita. Essa diferença de comportamento entre os aços com 0,8 e 0,4%C pode ser explicada da seguinte maneira: se a transformação $\gamma \rightarrow$ perlita fosse realizada em condições de equilíbrio, o teor de carbono da perlita, segundo o diagrama Fe-C⁷² (vide fig. 2.3, cap. 2) seria de 0,77% (na realidade um pouco menor devido ao efeito do manganês de abaixar a composição eutetóide - fig. 9.46). Logo, se o aço com 0,4%C fosse transformado nas condições de equilíbrio a fração volumétrica de perlita seria de aproximadamente 50%. Porém como a transformação ocorreu fora das condições de equilíbrio, a formação da ferrita foi parcialmente suprimida pela formação de perlita (fig. 9.42), e a fração volumétrica da perlita oscilou entre 94 e 99%, dependendo da taxa de resfriamento empregada (fig. 9.41). Houve então a formação de perlita "diluída"⁷³ (ou seja, de perlita com teor de carbono menor que 0,77%). Se o aço continha 0,4%C e se o mesmo transformou-se totalmente em perlita, esta perlita conterá 0,4%C. Obviamente uma perlita com menor teor de carbono apresentará uma menor fração volumétrica de cementita e com isso sua dureza será menor.

Supondo que a estrutura do aço seja totalmente perlítica, a fração volumétrica da cementita pode ser calculada pelas equações:

$$C_T = C_a + C_c \quad (9.21)$$

$$C_c = 6,67 \cdot f_c \quad (9.22)$$

$$C_a = 0,02 (1 - f_c) \quad (9.23)$$

onde:

C_T = % carbono total

C_a = % carbono na ferrita da perlita

C_c = % carbono na cementita da perlita

f_c = fração volumétrica da cementita da perlita

$(1 - f_c)$ = " " " ferrita " "

6,67 e 0,02 = teor de carbono na ferrita e na cementita (obtido da figura 2.3, cap. 2) para temperatura de 723°C.

Através das equações 9.21 a 9.23 obtêm-se:

$$f_c = \frac{C_T - 0,02}{6,65} \quad (9.24)$$

Para $C_T = 0,4 \rightarrow f_c = 0,057$ ou 5,7%

$C_T = 0,8 \rightarrow f_c = 0,117$ ou 11,7%

Observa-se então que elevando-se o teor de carbono da perlita de 0,4 para 0,8%, sua fração volumétrica de cementita passa de 5,7 a 11,7%. Isto explica a diferença de dureza da perlita entre o aço C41 e C81 austenitizados à mesma temperatura e resfriados com igual taxa de resfriamento. Porém ainda persiste uma dúvida: por que os aços com 0,4%C apresentaram um aumento de dureza com a adição de nióbio, e os com 0,8%C não? Verificando-se as figuras 9.57 e 9.32 observa-se que para o aço com 0,4%C a dureza da ferrita com precipitação de Nb(C,N) é próxima da dureza da perlita em aço sem nióbio (aproximadamente 200 VHN). Assim a precipitação de nióbio na ferrita da perlita destes aços contribuiria para aumentar a dureza da perlita. Nos aços com 0,8%C a dureza da perlita (sem adição de nióbio) já é quase o dobro da dureza da ferrita com Nb(C,N). Assim, o efeito precipitação do Nb(C,N) na ferrita da perlita seria "encoberto" pela própria dureza da perlita, e não seria notado. Deve-se ainda observar que nos aços 0,4%C a fração volumétrica de ferrita da perlita é maior que nos aços com 0,8%C (equação 9.24) e com isso os primeiros são mais sensíveis ao endurecimento por precipitação na ferrita. Ainda na figura 9.57 observa-se que a faixa de dureza dos aços C81 e C81Nb3 foi a mesma observada no tratamento isotérmico dos aços C80 e C80Nb3 (fig. 9.49), indicando uma coerência nos resultados obtidos.

Com relação à fração volumétrica da perlita, observou-se que para temperatura de austenitização de 1000°C, o nióbio não provocava alterações na mesma (fig. 9.41) e que para temperaturas de austenitização maiores (1250°C) havia uma tendência do nióbio em aumentar ligeiramente a fração volumétrica da perlita. Isto deve ser devido ao atraso na formação da ferrita pelo nióbio em solução na austenita para altas temperaturas de austenitização (1250°C), fa-

zendo com que a perlita suprima a formação da ferrita. Para baixas temperaturas de austenitização (1000°C) o nióbio estaria majoritariamente na forma de $\text{Nb}(\text{C},\text{N})$ (90% como $\text{Nb}(\text{C},\text{N})$ e 10% dissolvido na austenita segundo a figura 9.35) e não alteraria a fração volumétrica da perlita. Os resultados da figura 9.41 aparentemente divergem dos obtidos por outros pesquisadores^{31,74-75}, que observaram uma redução na fração volumétrica da perlita com a adição de nióbio no aço. Ocorre, entretanto, que os aços ao nióbio daqueles pesquisadores apresentavam um menor tamanho de grão austenítico do que os aços sem nióbio (vide figs. 7.19, 7.21 e tabs. VII.1 e VII.2, cap. 7). Esse menor grão austenítico, deve ter favorecido a nucleação da ferrita, aumentando a fração volumétrica da mesma. Para altas temperaturas de austenitização (1300°C , ex.), quando o tamanho do grão austenítico era o mesmo para os aços com e sem nióbio, Frodl⁷⁴ e Steinen³¹ observaram que a fração volumétrica de ferrita era igual em ambos os aços. Isto confirma a hipótese de que o efeito por eles observado era indireto, ou seja, o nióbio reduzia a fração volumétrica da perlita pela restrição de crescimento do grão austenítico, favorecendo a formação de ferrita. Como os aços com e sem nióbio deste trabalho, foram solubilizados a 1350°C (vide fig. 8.26, cap.8), os mesmos apresentavam o mesmo tamanho de grão austenítico, não ocorrendo o efeito de redução da fração volumétrica da perlita pela adição de nióbio no aço, devido à redução do grão austenítico.

9.4.4. Efeito do nióbio na temperabilidade dos aços com 0,8%C

Embora o nióbio não tenha afetado a microdureza da perlita no aço com 0,8%C, seu efeito em retardar a reação perlítica provocou um aumento significativo da temperabilidade (fig. 9.59), não alterando, entretanto, a dureza martensítica. Posteriormente verificou-se que o nióbio praticamente não alterava a dureza martensítica em aços com o teor de carbono variando de 0,2 a 0,8% e temperaturas de austenitização de 1000 ou 1320°C (fig. 9.60). Houve um ligeiro aumento na dureza martensítica dos aços com e sem nióbio austenitizados a 1000°C , devido ao menor tamanho de grão austenítico, comparativamente aos aços austenitizados a 1250°C .

O efeito do nióbio na temperabilidade dos aços depende de dois fatores: tamanho do grão austenítico e fração do nióbio dissolvido na austenita. Como a adição de nióbio no aço provoca

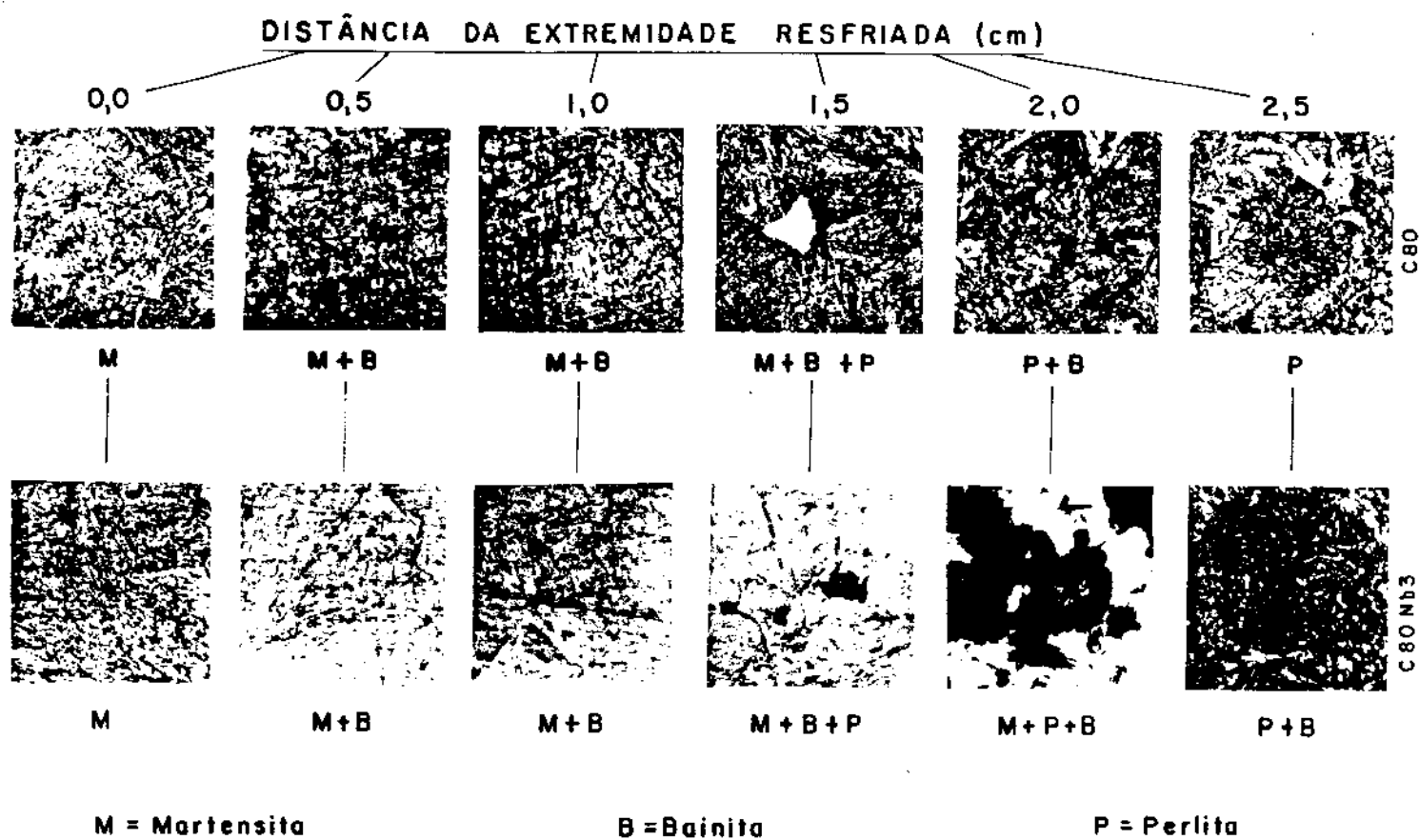
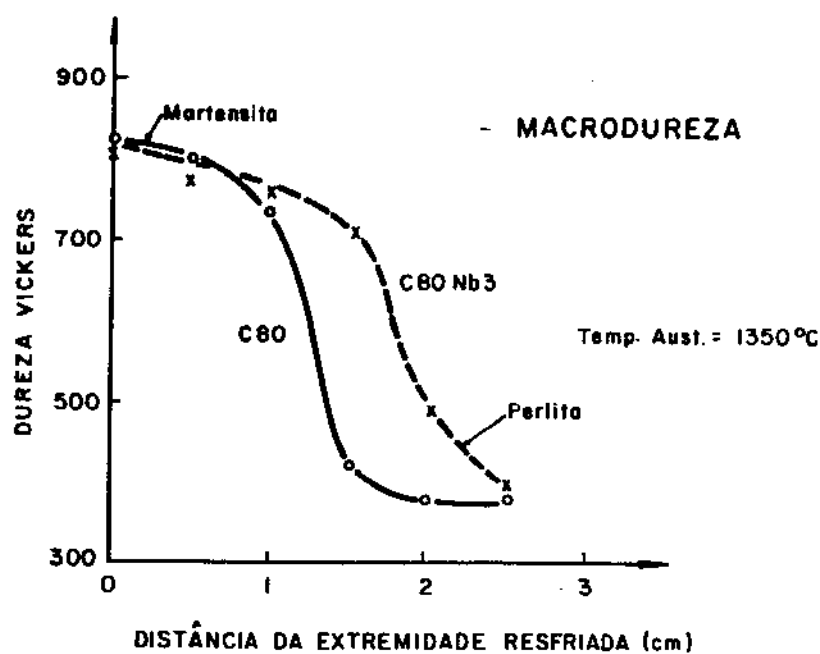


Fig. 9.59 - a) Curva de temperabilidade (não padronizada) dos aços C80 e C80Nb3.

b) Microestrutura dos aços acima em função da distância da extremidade resfriada.

AÇO			Temp. Aust. °C	Tempo Aust min	Meio Têmpera
ESTE TRABALHO	C	○	1000	10	Água a 20°C com agitação
	C - Nb	●	1000	10	
	C	□	1320	10	
	C - Nb	■	1320	10	
ref. 76			---	-	-
ref. 77			---	800 a 900	-
ref. 78			...	800 a 925	-
					dureza ob tida no ensaio Jominy

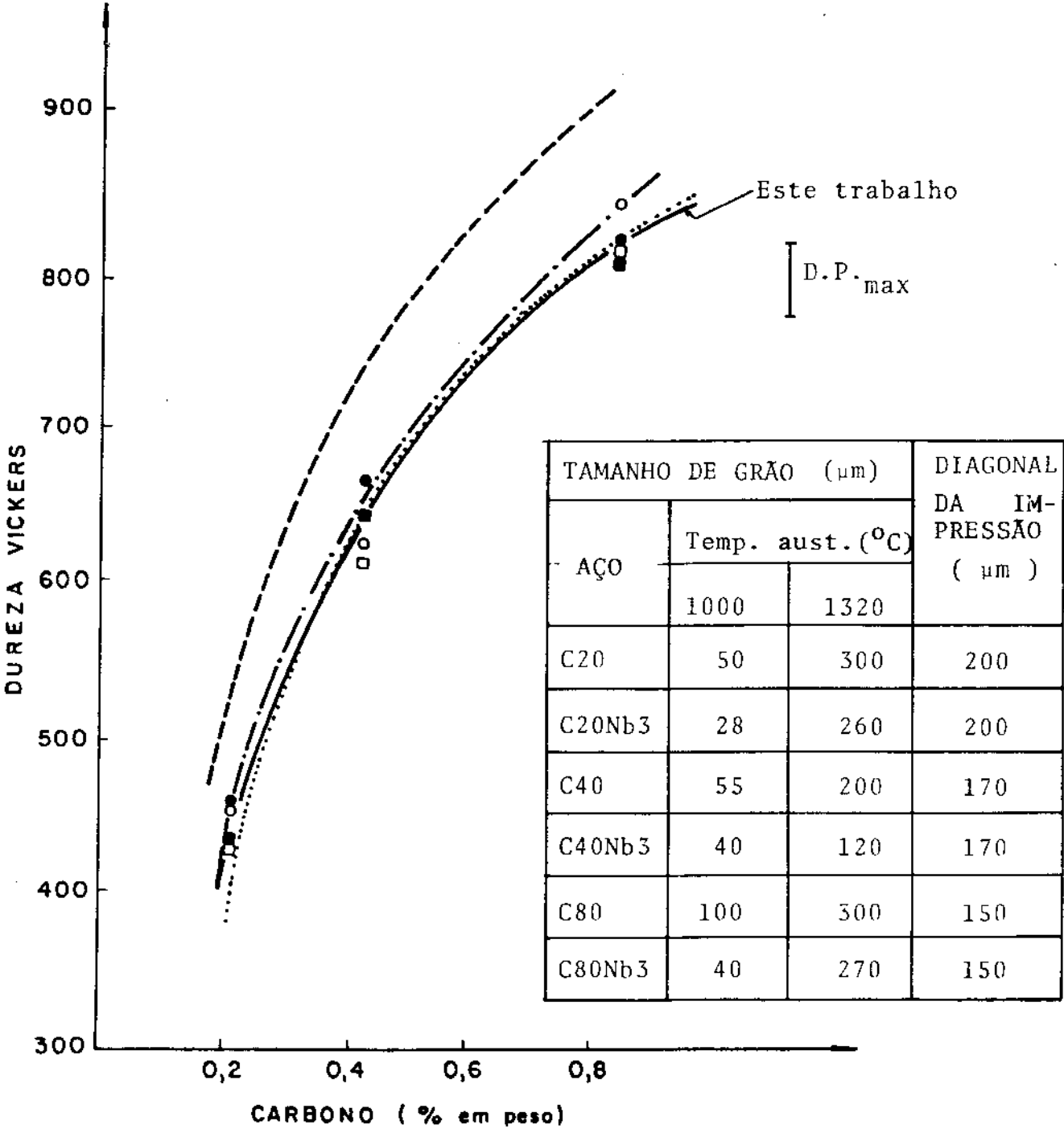
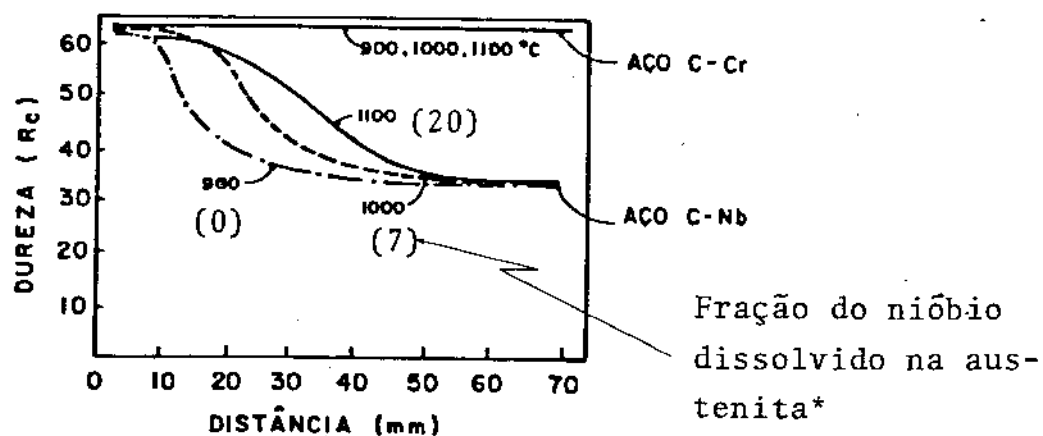


Fig. 9.60 - Variação da dureza martensítica em função do teor de carbono de aços e sem nióbio.

D.P. max = maior desvio padrão observado

um "refino" do grão austenítico (na realidade o nióbio impede o crescimento do mesmo), isto desloca a curva TTT para tempos mais curtos, diminuindo a temperabilidade. Por outro lado o nióbio em solução na austenita retarda a decomposição difusional da austenita, deslocando a curva TTT para tempos mais longos, e consequentemente aumentando a temperabilidade. Então o resultado final da adição de nióbio no aço dependerá de um balanço entre esses dois efeitos, o que tem provocado uma certa confusão entre os resultados de diversos pesquisadores^{79,80}. Segundo Nolasco⁷⁹ o nióbio diminuiria a temperabilidade dos aços com 0,8%C para temperaturas de austenitização de até 1200°C, devido à precipitação do Nb(C,N) (fig. 9.61). Ocorre que Nolasco⁷⁹ comparou a temperabilidade de um aço carbono microligado com nióbio com outro aço de baixa liga, de composição completamente diferente. As próprias curvas de Nolasco⁷⁹ (fig. 9.61) indicam um aumento na temperabilidade, com o aumento da temperatura de austenitização, para o aço com nióbio. Outra suposição incorreta de Nolasco⁷⁹, foi a de que até 1200°C o nióbio estaria na forma de Nb(C,N), favorecendo a nucleação da perlita e diminuindo a temperabilidade do aço. Ocorre que alguns pesquisadores utilizam as equações de limite de solubilidade do nióbio na austenita, como por exemplo, a de Nordberg²⁶ (vide equação 2.3, cap. 2), admitindo que o nióbio só entraria em solução na austenita a partir da temperatura fornecida por estas equações. Este conceito, às vezes empregado, é errôneo, pois como foi verificado no item 9.1, a medida que se eleva a temperatura de austenitização, uma fração cada vez maior do nióbio total do aço vai entrando em solução na austenita, até ocorrer a solubilização total do mesmo, numa determinada temperatura, a qual pode ser calculada pelas equações de limite de solubilidade²⁶.

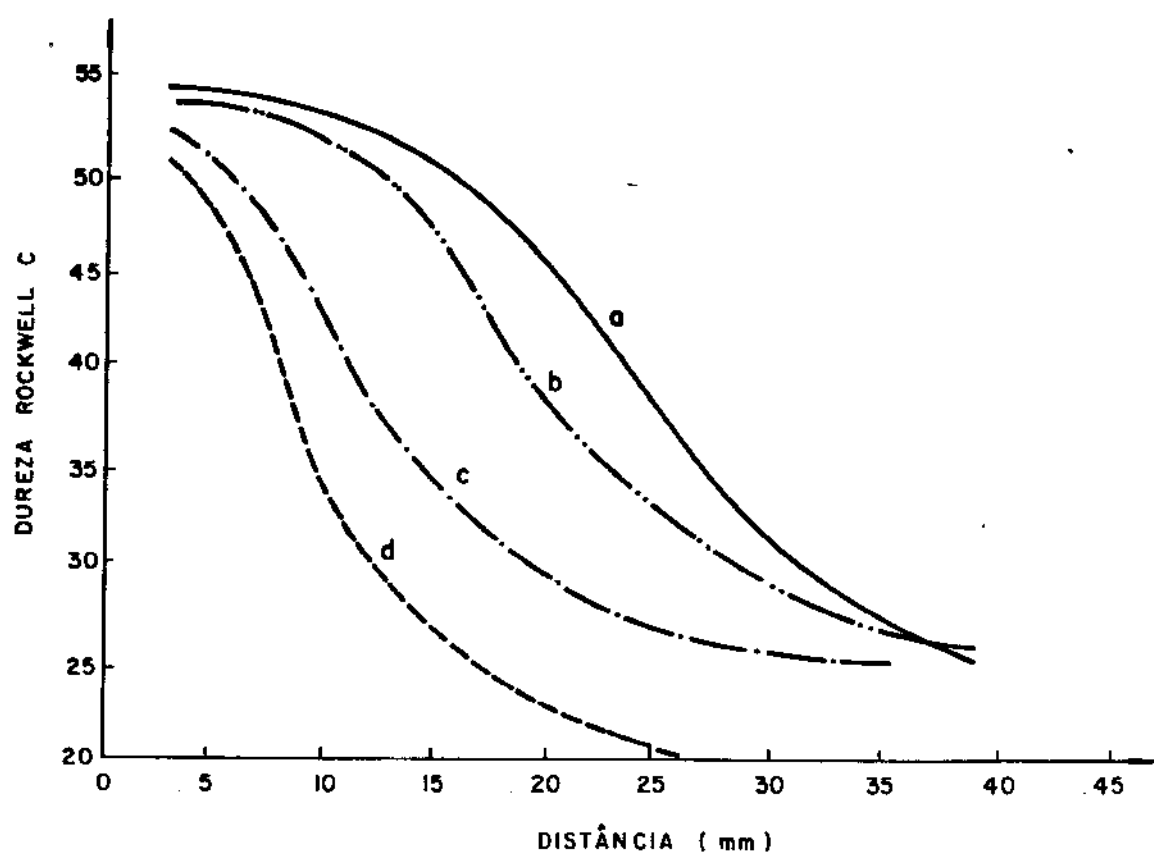
Recentemente Vieira⁸⁰ observou que a adição de nióbio em um aço com 0,4%C, austenitizado a 860°C causava uma diminuição da temperabilidade (fig. 9.62). Ocorre que nesta temperatura o nióbio está na forma de Nb(C,N) e o efeito do mesmo é o de restringir o crescimento do grão austenítico, o que favorece a nucleação da ferrita e perlita e diminui a temperabilidade. Na figura 9.62 observa-se que aumentando bastante o teor de nióbio (0,2%, por ex.), há uma diminuição mais acentuada da temperabilidade. Isto deve ocorrer pois o nióbio em altas concentrações (além de seu limite de solubilidade) forma partículas grosseiras, que não são dissolvi



AÇO	C	Mn	Si	Nb	Cr
C-Cr	0,70	1,10	0,55	-	1,0
C-Nb	0,76	1,46	0,93	0,026	-

Fig. 9.61 - Comparação entre a temperabilidade de aços com alto teor de carbono ligados com cromo ou microligados com nióbio (NIOBRÁS 200), para várias temperaturas de austenitização [ref. 79].

* Calculado a partir das curvas das figuras 9.2 a 9.4.



Aço	Niôbio total (% em peso)	Diâmetro do grão austenítico (μm)
a	0	30
b	0,001	25
c	0,050	17
d	0,200	13

Fig. 9.62 - Temperabilidade de aços 0,4% com diferentes teores de niôbio [ref. 80].

das no aquecimento que precede a laminação do aço, funcionando como substrato para nucleação da austenita, o que reduz o tamanho de grão austenítico e diminui a temperabilidade.

Concluiu-se então que o nióbio pode aumentar, diminuir ou não alterar a temperabilidade dos aços, em função do tratamento térmico ou termomecânico que o mesmo tenha sofrido. Os principais efeitos do nióbio em alterar a temperabilidade seriam:

- 1) O nióbio em solução na austenita retarda a decomposição difusional da austenita, aumentando a temperabilidade.
- 2) Quando o nióbio precipita sob a forma de finas partículas de $Nb(C,N)$ (10 a 100 Å de diâmetro), estes impedem o crescimento do grão austenítico, diminuindo a temperabilidade.
- 3) As partículas grosseiras de $Nb(C,N)$, não dissolvidas durante a austenitização que precede o tratamento termomecânico, serviriam de substrato para a nucleação da austenita, diminuindo o tamanho de grão austenítico e também a temperabilidade.
- 4) Haveria ainda um efeito marginal do nióbio, particularmente notado nos aços com alto teor deste elemento ($> 0,1\%$). Ao formar seu carbonitreto, o nióbio retiraria carbono da austenita, diminuindo a dureza martensítica e também a temperabilidade, pois a medida que se diminui o teor de carbono do aço, forma-se ferrita mais facilmente (supondo-se um aço hipoeutetóide). Este efeito seria apenas marginal, pois para precipitar $0,1\%Nb$ na forma de $NbC_{0,87}$ são necessários aproximadamente $0,01\%C$, devido ao carbono ser bem mais leve que o nióbio (vide reação 9.b).

9.5. Mecanismos de atuação do nióbio na formação da ferrita e da perlita

Como a formação da ferrita ou da perlita ocorre por difusão, envolvendo nucleação e crescimento, tentou-se analisar os efeitos que o nióbio teria separadamente em cada uma destas etapas segundo as teorias existentes*:

*Deve-se observar que estas teorias não foram desenvolvidas especificamente para o nióbio, e sim para outros elementos de liga ou classes de elementos de liga (estabilizadores da ferrita, formadores de carbonitreto, etc), e por analogia aplicadas ao nióbio.

9.5.1. Nucleação

O nióbio poderia atrasar a nucleação da ferrita (ou perlita) por:

- a) Formação de um filme fino de precipitados de Nb(C,N) que recobriria o contorno de grão austenítico. Esse filme de precipitação seria coerente com a austenita no início, produzindo uma interface coerente e de baixa energia^{81,82} nos contornos de grão, o que dificultaria a nucleação da ferrita. Com o passar do tempo, esses precipitados cresceriam ou coalesceriam, transformando essa interface em incoerente, e assim permitindo a formação da ferrita⁸³.
- b) Segregação de nióbio ou cossegregação carbono + nióbio no contorno do grão austenítico⁸⁴. Isto poderia diminuir a solubilidade^{33,85-87}, atividade⁸⁸⁻⁹⁰ ou difusividade⁹¹⁻⁹² do carbono na austenita, dificultando a nucleação da ferrita. Também o nióbio poderia estabilizar o embrião da ferrita, ou modificá-lo estruturalmente, reduzindo sua efetividade em nuclear grãos de ferrita⁸⁴.

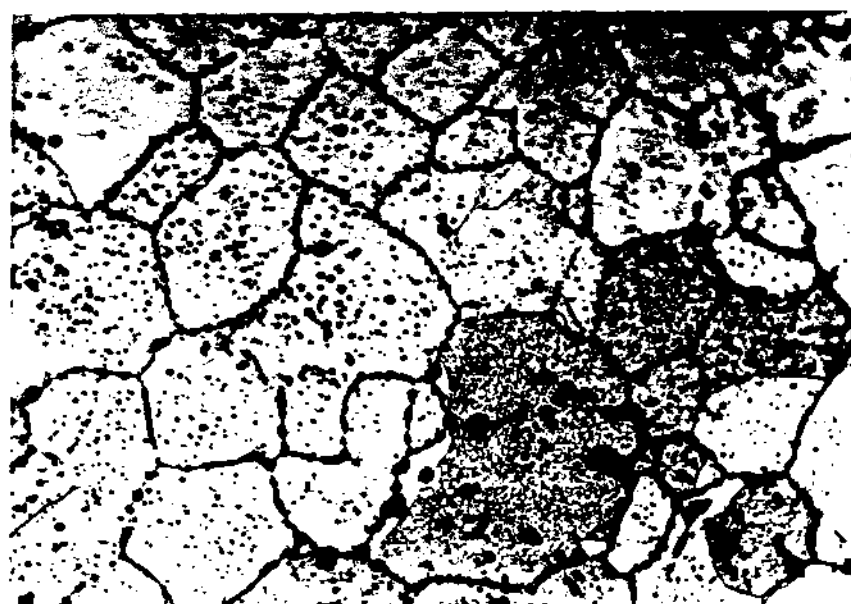
Como ambas as hipóteses supõe a segregação do nióbio (em solução ou na forma de Nb(C,N)) no contorno do grão austenítico, foram realizadas algumas experiências para verificar esta segregação. Primeiramente trabalhou-se com a liga FeNb58Mn, a qual possuía 0,58%Nb, ou seja, um teor muito acima do usual em aços microligados. Empregou-se um alto teor de nióbio para ser possível sua detecção na microsonda eletrônica, a qual fornece dados confiáveis para elementos com teores acima de 0,1%. Esta liga foi solubilizada (vide fig. 8.21, cap. 8) e o contorno de grão austenítico foi revelado pelo método de Kohn⁹³-Béchet⁹⁴. Na fig. 9.63 observa-se que a amostra era constituída de grãos ferríticos alongados, e que estes eram muito maiores que os grãos austeníticos anteriores. A análise por microsonda eletrônica revelou que o nióbio estava segregado no contorno do antigo grão austenítico (fig. 9.64 e 9.65), e que haviam partículas não dissolvidas de Fe-Nb. Uma das vantagens de se utilizar o método de Kohn é que na superfície da amostra formam-se partículas de óxido de ferro, as quais confundem-se com as de Fe-Nb, como pode ser observado na figura 9.63.c. Como o contorno do grão austenítico (subentenda-se contorno do antigo



(a)

grão ferrítico acicular

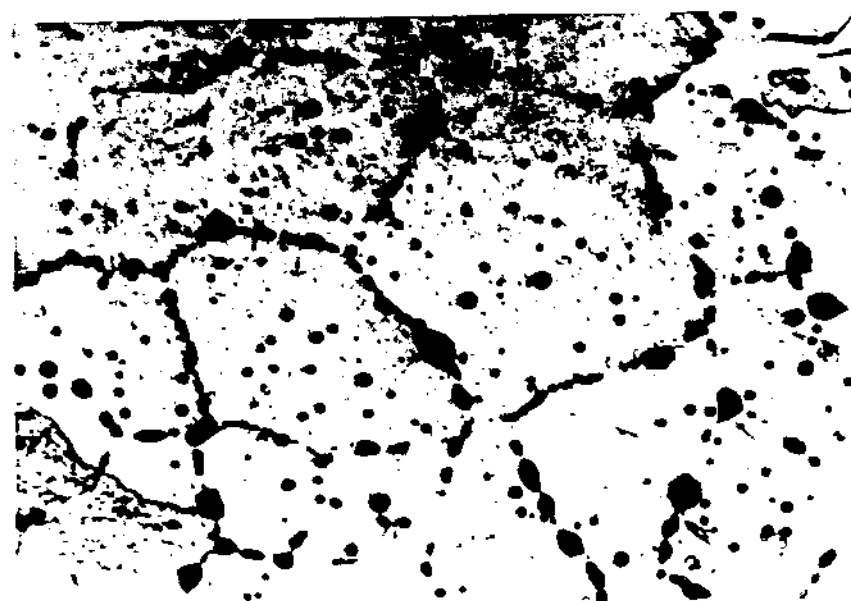
75X



(b)

contorno do antigo grão
austenítico revelado por
oxidação

300X



(c)

600X

Fig. 9.63 - Microestrutura da liga FeNb58Mn após ataque Kohn+Béchet.

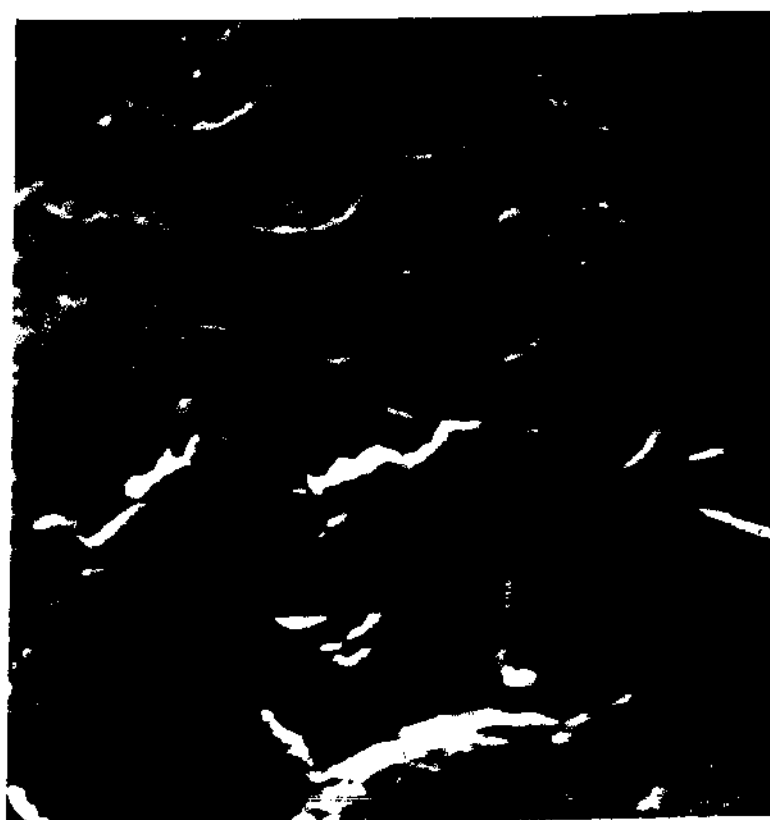
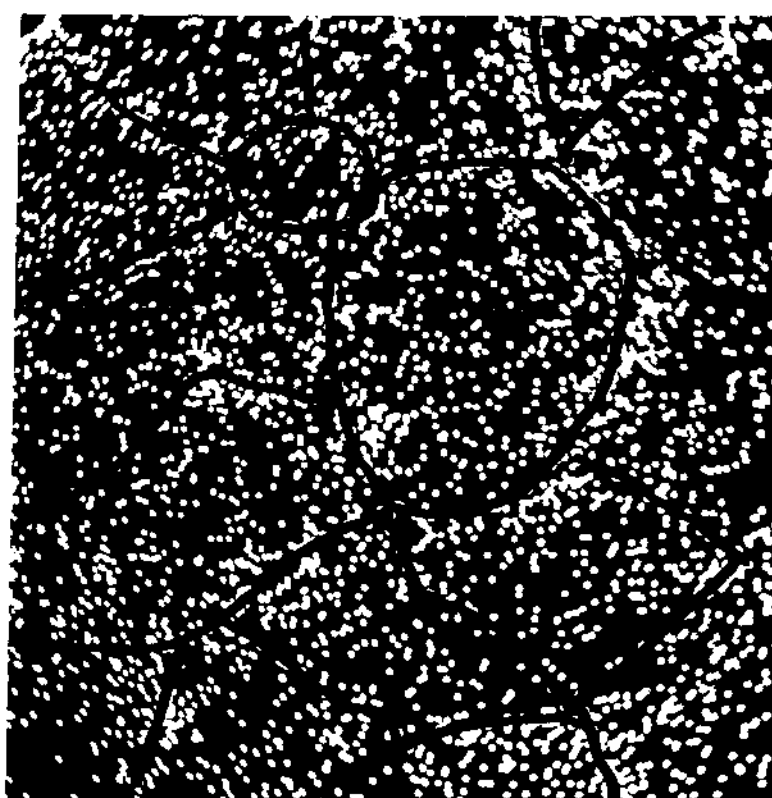


imagem normal

2400X, MEV

imagem do nióbio
por Raio-X da re
gião acima

2400X, MEV

Fig. 9.64 - Segregação de nióbio nos contornos de grãos austeníticos da liga FeNb58Mn. Ataque de Kohn + Béchet.

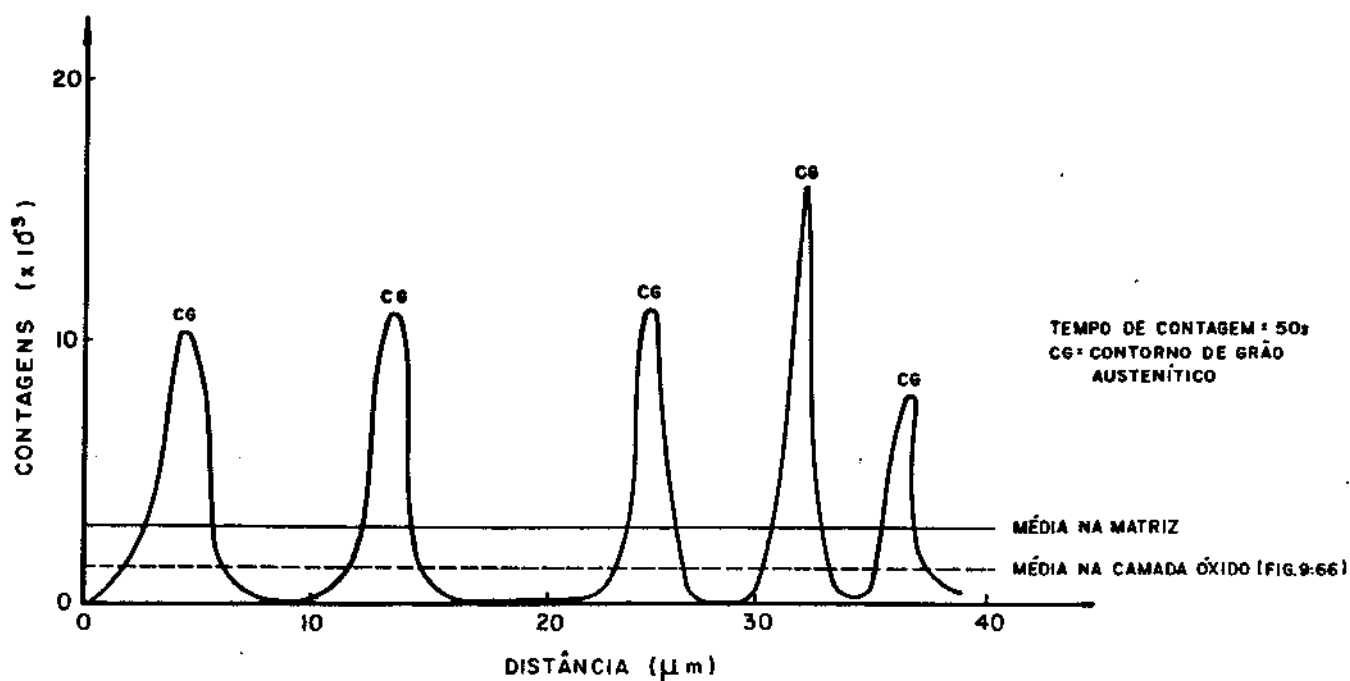


Fig. 9.65 - Varredura de nióbio por microsonda eletrônica na amostra FeNb58Mn, homogeneizada a 1300°C por 8 horas e resfriada em água. A análise foi realizada na região mostrada na figura 9.64.

grão austenítico) era uma região coberta por óxido de ferro, e como o nióbio tem uma tendência maior a formar óxido do que ficar no seu estado elementar⁹⁵, analisou-se uma região da amostra onde só havia uma camada de óxido (fig. 9.66) e comparou-se o teor de nióbio da mesma com o de uma camada livre de óxido. Constatou-se que o teor médio de nióbio na camada livre de óxido era da mesma ordem de grandeza do que o teor de nióbio na região oxidada (fig. 9.65). Logo, a segregação observada do nióbio no contorno de grão austenítico foi "real" e não devido à presença de óxidos naquela região. Deve-se observar que esta análise apenas indicou que o nióbio estava segregado no contorno do grão austenítico, porém sem saber em que forma (dissolvido ou como FeNbMn^*). Esses resultados concordam com os de Thomas¹⁰, que observou a presença de grandes precipitados (800 a 1600 Å de diâmetro) de $\text{Nb}(\text{C},\text{N})$ no contorno de grão austenítico em aços com 0,08%C e 0,11%Nb. Thomas¹⁰ classificou estes precipitados de grandes, em comparação aos pequenos precipitados (20 a 50 Å de diâmetro) de $\text{Nb}(\text{C},\text{N})$ distribuídos homogeneamente por toda a estrutura do aço. Porém aumentando-se a taxa de resfriamento ou diminuindo-se o teor de nióbio no aço, estes precipitados grandes não foram mais observados por Thomas¹⁰. Com os resultados de Thomas¹⁰ e os deste trabalho o que se concluiu é que o nióbio, em altas concentrações em aços (além do seu limite de solubilidade), precipita na forma de compostos ($\text{Nb}(\text{C},\text{N})$, FeNb_x , etc.) no contorno de grão austenítico, devido às condições mais favoráveis de nucleação neste local. Porém, com estes dados, não se poderia afirmar que o nióbio em solução na austenita estaria preferencialmente segregado no contorno de grão austenítico. Para se verificar esta hipótese utilizou-se o aço C41Nb3 (C=0,40%, Nb=0,03%) austenitizado a 1350°C (temperatura suficiente para colocar o nióbio em solução na austenita (fig. 9.35)). Como o teor de nióbio estava abaixo da faixa de detecção da microsonda eletrônica, empregou-se a microsonda iônica, a qual consegue analisar elementos com concentração da ordem de ppb (partes por bilhão). Na figura 9.67 observa-se a região analisada da amostra (estrutura martensítica) e na figura

*Embora a liga FeNb58Mn contivesse manganês, não foi possível detectar este elemento na superfície onde se realizou o ataque de Kohn-Béchet. Isto porque, durante o aquecimento da amostra polida a 1300°C e 10^{-4} torr, ocorre a evaporação do mesmo (a 10^{-4} torr** a temperatura de evaporação do manganês é de 1074°C e a 10^{-3} torr é de 1222°C)³⁶. Em vista disso, não se pode observar se o manganês cossegregaria com o nióbio no contorno de grão austenítico.

**1 torr = $1,33 \cdot 10^2$ MPa.



150X, Kohn + Bêchet

Fig. 9.66 - Amostra FeNb58Mn após homogeneização a 1300°C , por 8 horas a 10^{-4} torr, seguida por resfriamento em água. Observa-se na parte superior da mesma a camada de óxido de ferro que não foi retirada com o polimento. É nesta camada que foi feita a análise do teor de nióbio, apresentada na figura 9.65.

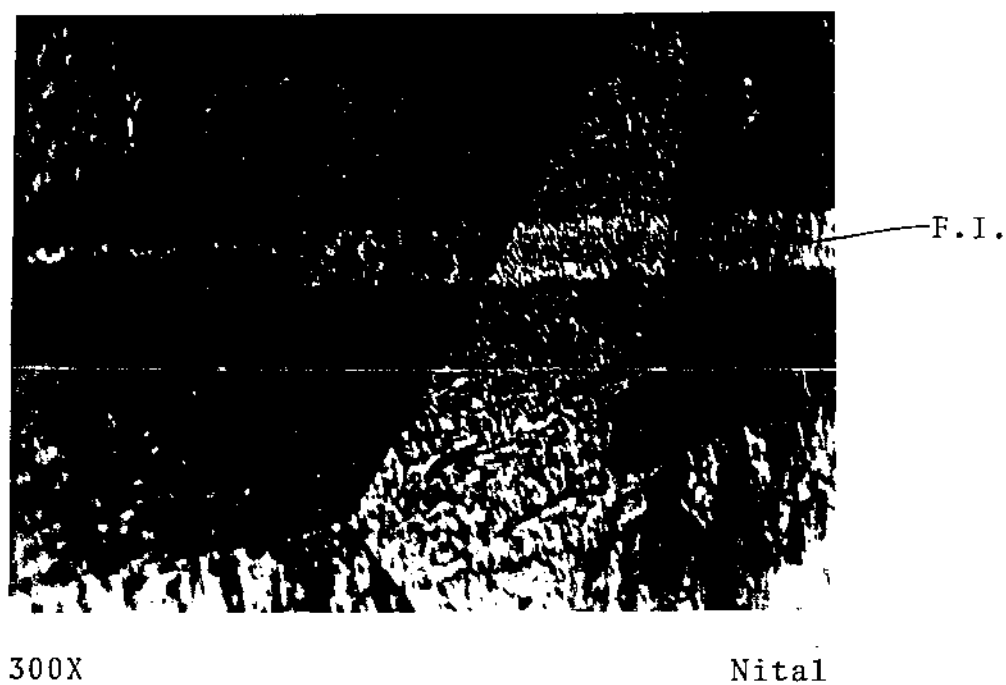
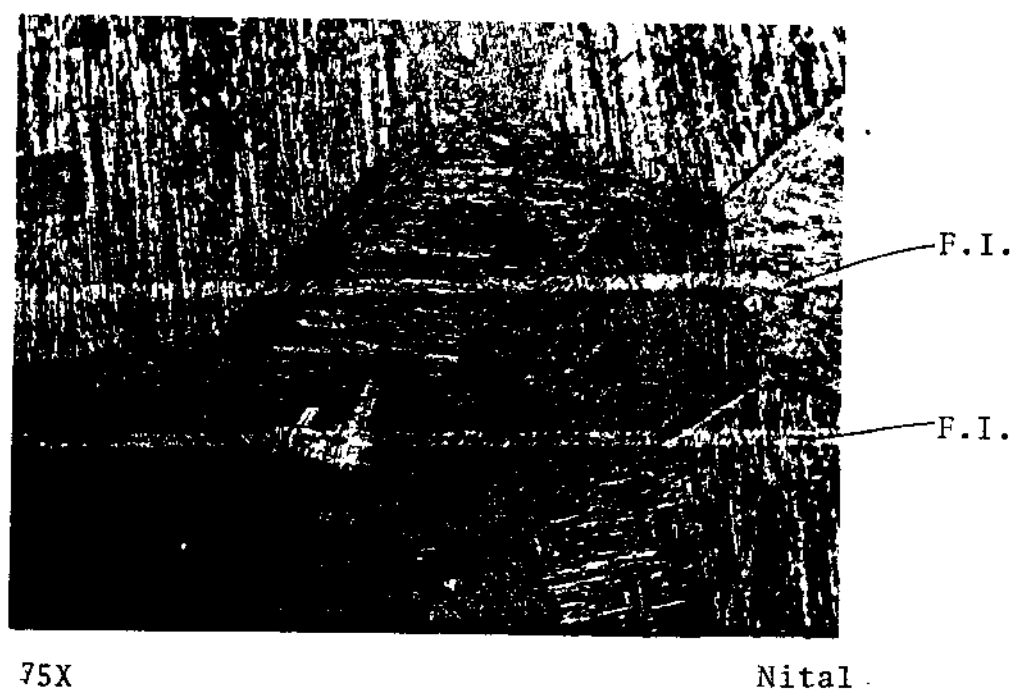


Fig. 9.67 - Varredura com feixe iônico (F.I.) em amostra do aço C41Nb3 (martensítica) para se observar a distribuição do carbono, nióbio e manganês.

9.68 a análise de todos os seus elementos (na região de carbono e nióbio e escala foi ampliada de 300X, pois esses elementos emitiam um sinal muito fraco). Posteriormente selecionou-se os picos de C, Nb, NbO e Mn, varrendo-se a amostra e registrando-se a concentração de cada uma destas substâncias (fig. 9.69 e 9.70). A vantagem de se utilizar o NbO no lugar do nióbio, é que como o feixe primário é de oxigênio, o nióbio ocorre em maior quantidade na forma de óxido e por isso o sinal do NbO é mais forte. A análise das figuras 9.69 e 9.70 indica que o carbono e o nióbio estavam distribuídos homogeneamente pela matriz, sem apresentar segregação no contorno de grão austenítico. O manganês apresentou-se heterogeneamente distribuído indicando que o tratamento de solubilização empregado (1 hora a 1350°C) havia sido insuficiente para distribuí-lo uniformemente pela matriz. Ainda assim não se observou a segregação do manganês no contorno de grão austenítico. Logo, o efeito do nióbio em retardar a nucleação da ferrita ou da perlita, não seria devido à sua segregação no contorno do grão austenítico, e sim ao seu efeito de aumentar a energia interfacial γ/α ou γ /perlita, conforme o discutido no item anterior (equação 9.20). Haveria também a possibilidade do nióbio diminuir a difusividade do carbono, o que aumentaria ainda mais o tempo de nucleação, pois segundo Russel⁶⁵:

$$\tau = \alpha \frac{\sigma^a}{D} \quad (9.25)$$

onde:

τ = tempo de incubação, para o crescimento de alotriomorfos

σ = energia interfacial γ/α ou α /perlita

D = coeficiente de difusão do carbono

$a = 1$ para alotriomorfo coerente

$a = 2$ para alotriomorfo incoerente

9.5.2. Crescimento

9.5.2.1. Teorias sobre os efeitos dos elementos de liga no crescimento da ferrita e da perlita.

É sabido que o nióbio atrasa o crescimento da ferrita⁵, e observou-se também que o nióbio atrasa o crescimento da perlita

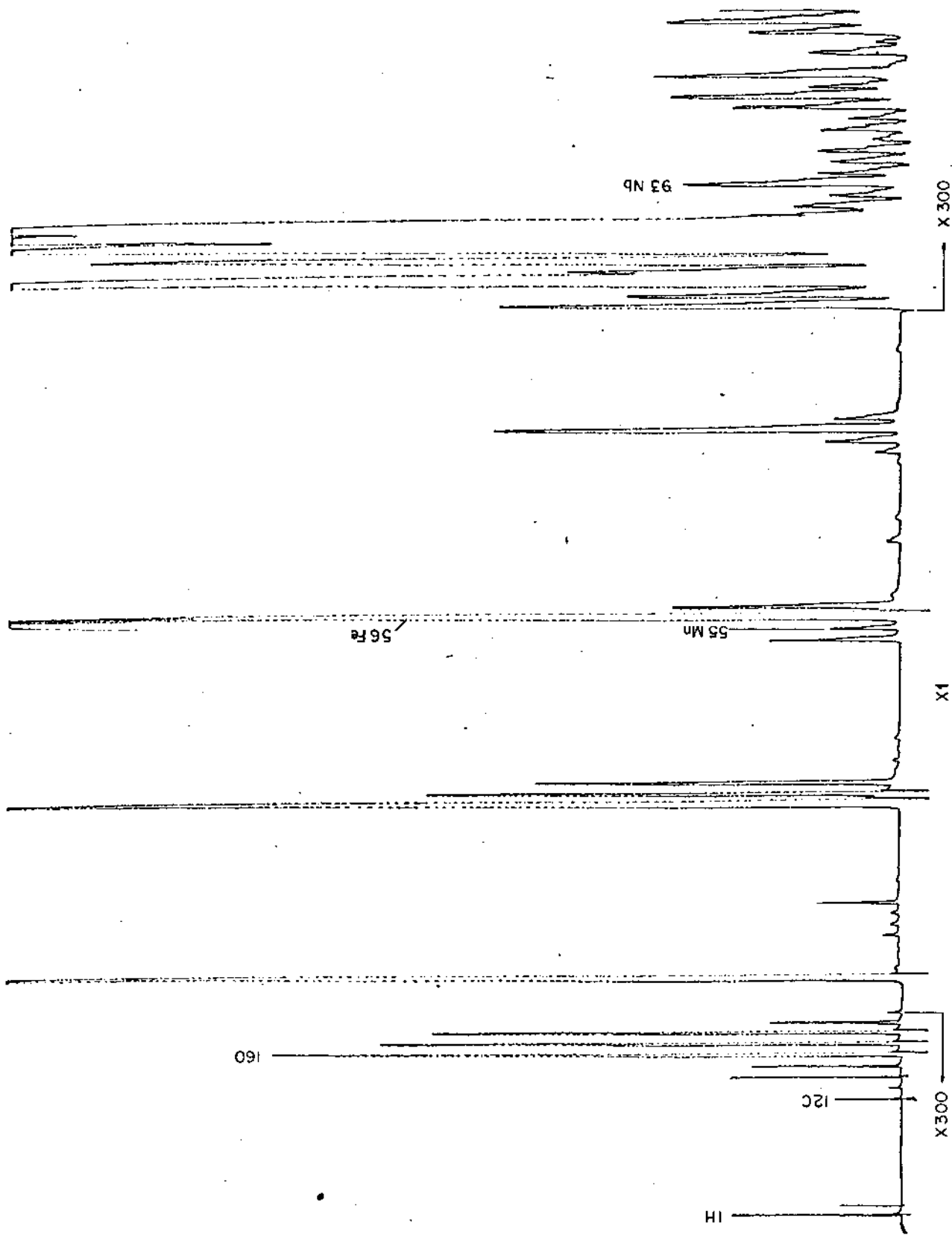


Fig. 9.68 - Análise de todos os elementos da amostra C41Nb3 por microsonda iônica.

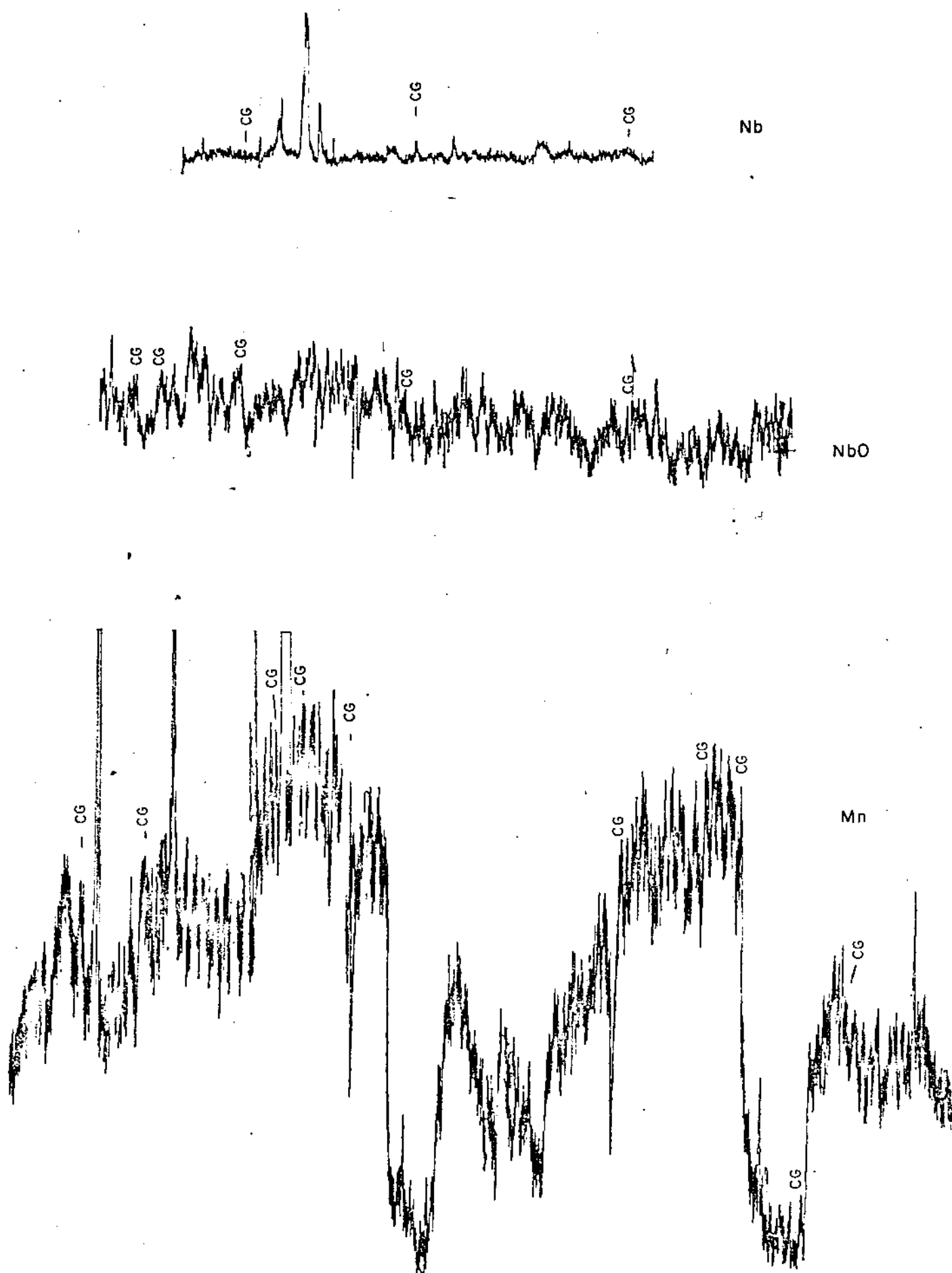


Fig. 9.69 - Varredura de Nb, NbO e Mn em amostra martensítica (C41Nb3).

CG - contorno do antigo grão austenítico.

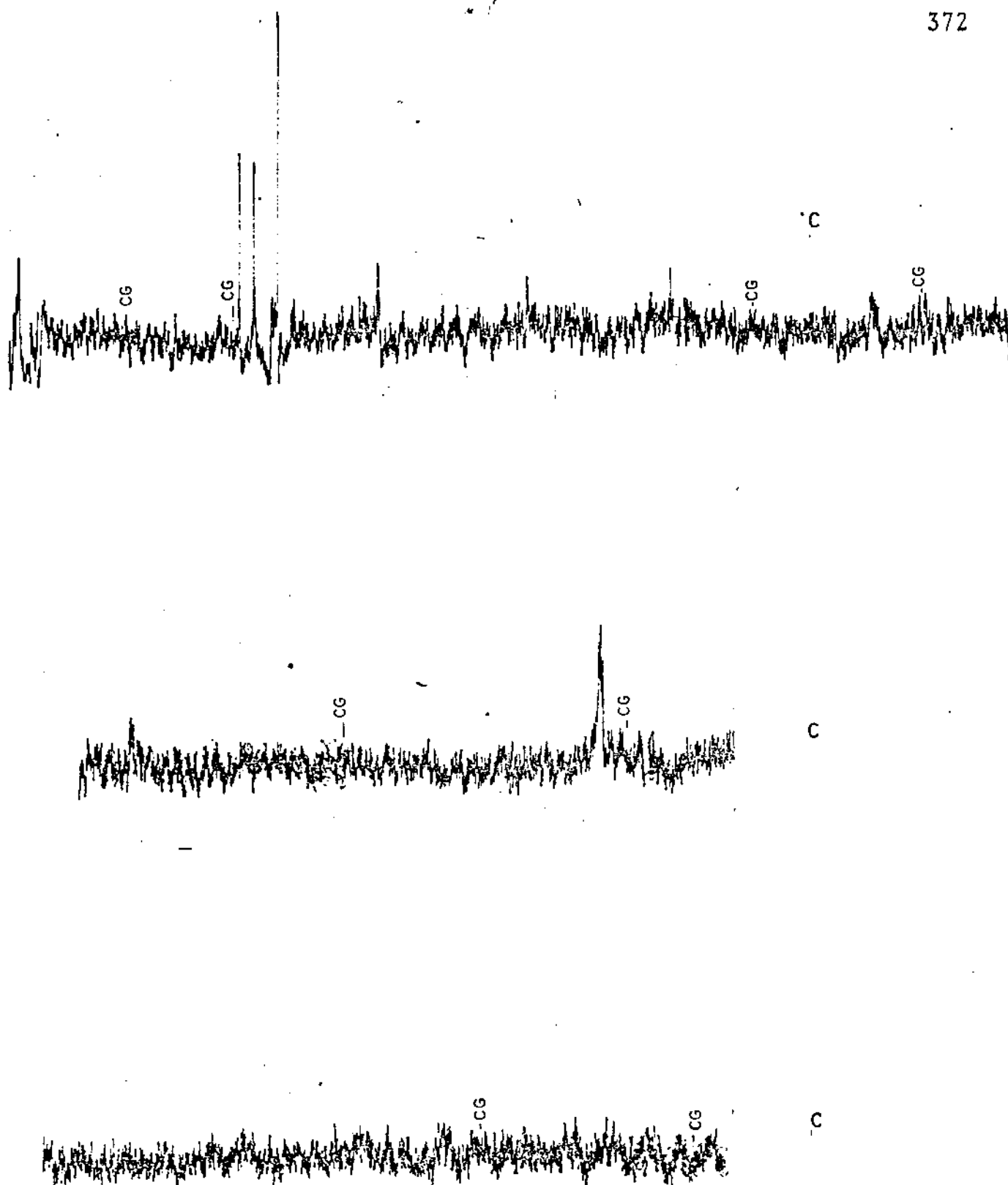


Fig. 9.70 - Varredura de carbono em amostra martensítica (C41Nb3)
CG - contorno do antigo grão austenítico.

(a 600°C a perlita iniciou sua formação com 5 s e terminou em 20 s ($\Delta t = 15$ s) para o aço sem nióbio, e no aço com nióbio os tempos para início e fim de formação da perlita foram de 150 s e 300 s, ou seja, um $\Delta t = 150$ s). Isto está coerente com as equações de Zener⁵⁵ e Bolling⁶⁰ para o crescimento de perlita, pois segundo dados daqueles pesquisadores^{55,60} a velocidade de avanço da interface perlita/austenita seria inversamente proporcional ao espaçamento interlamelar (S_0):

$$V = \left(\frac{K_1}{S_0} \right)^a$$

onde:

V = velocidade de avanço da interface perlita/austenita
 a, K_1 = constantes

Como o nióbio causa um aumento no espaçamento interlamelar (fig. 9.51) é de se esperar que ele retarde o crescimento da perlita.

De acordo com as teorias existentes o nióbio* poderia apresentar os seguintes efeitos na formação da ferrita ou perlita:

- a) Para-equilíbrio^{97,98}. Haveria apenas a partição do carbono entre a austenita e a fase β (β = ferrita ou cementita). Este seria o único caso em que o nióbio não atrasaria a reação austenita $\rightarrow \beta$.
- b) Orto-equilíbrio^{97,102}. Haveria a partição do nióbio entre β /austenita. Como o nióbio apresenta uma difusividade no ferro muito menor que a do carbono¹⁰³⁻¹⁰⁵ (vide fig. 4.33, cap. 4), se houvesse partição do mesmo a cinética de crescimento de β seria mais lenta na liga Fe-C-Nb do que na liga Fe-C.
- c) Segregação¹⁰⁶⁻¹⁰⁹ ("pile-up") de Nb na interface γ/β , causando uma redução na atividade do carbono, e como consequência uma diminuição da velocidade de crescimento de β .

*Obviamente essas teorias não foram desenvolvidas especificamente para o nióbio, mas para outros elementos de liga ou classes de elementos de liga (estabilizadores da ferrita, formadores de carbonetos, etc) e por analogia aplicadas ao nióbio.

- d) Efeito de arrasto de soluto¹⁰⁹⁻¹¹⁰ ("solute drag effect") pela interface γ/β . Ao mover-se a interface γ/β coletaria átomos de nióbio, o que diminuiria sua velocidade de avanço.
- e) Precipitação de Nb(C,N) na interfase¹¹¹⁻¹¹⁵ γ/β ("interphase precipitation") o que dificultaria o movimento dessa interfase e retardaria o crescimento de β .
- f) Combinação dos mecanismos acima descritos.

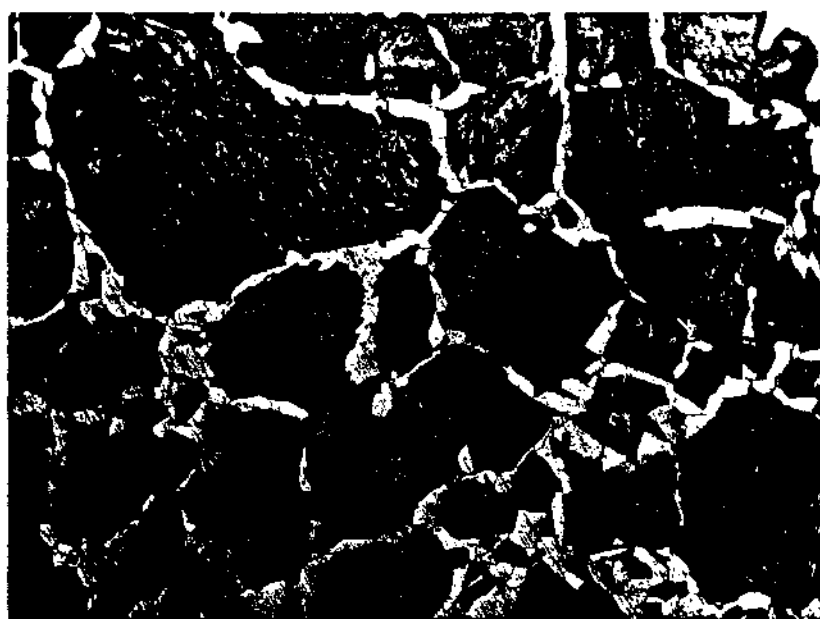
9.5.2.2. Reação austenita $\rightarrow$ ferrita

Para se analisar os mecanismos pelos quais o nióbio reduziria a velocidade de crescimento da ferrita, realizou-se a varredura do carbono e do nióbio em amostras parcialmente transformadas (fig. 9.71 e 9.72). Na figura (9.73) observa-se que ao se formar a ferrita existe uma rejeição de carbono para a austenita, o que era de se esperar, enquanto que o nióbio concentrou-se na ferrita. Os picos de nióbio que aparecem na região martensítica de vem corresponder à partículas de Nb(C,N) precipitadas na austenita, durante o tratamento isotérmico da amostra.

Como a largura da faixa de ferrita proeutetóide era aproximadamente igual ao diâmetro do feixe iônico (figs. 9.74a) fica difícil de saber se houve apenas segregação do nióbio na interface γ/α ou se houve partição do nióbio entre α e γ (fig. 9.74b). O que no entanto parece mais provável pela análise da figura 9.73 é que realmente ocorreu a partição do nióbio entre a ferrita e a austenita. Mas por que o nióbio estaria segregado na ferrita? Analisando os diagramas Fe-X, observa-se que eles podem ser classificados em 3 categorias básicas (fig. 9.75). Definindo-se o coeficiente de partição K como:

$$K = \frac{C_{\alpha}}{C_{\gamma}} \quad (9.26)$$

Observa-se pela figura 9.75 que os elementos do grupo (a) apresentariam $K < 1$, os do grupo (b) apresentariam $K > 1$ e os do grupo (c) apresentariam $K \approx 1$. O sistema Fe-Nb apresenta $K > 1$ (vide fig. 2.2, cap. 2), portanto é de se esperar que a concentração



75X

Nital



300X

Nital

Fig. 9.71 - Varredura com feixe iônico (F.I.) em amostra do aço C20Nb3 parcialmente transformada (ferrita + martensita) para se observar a distribuição do carbono e do nióbio.

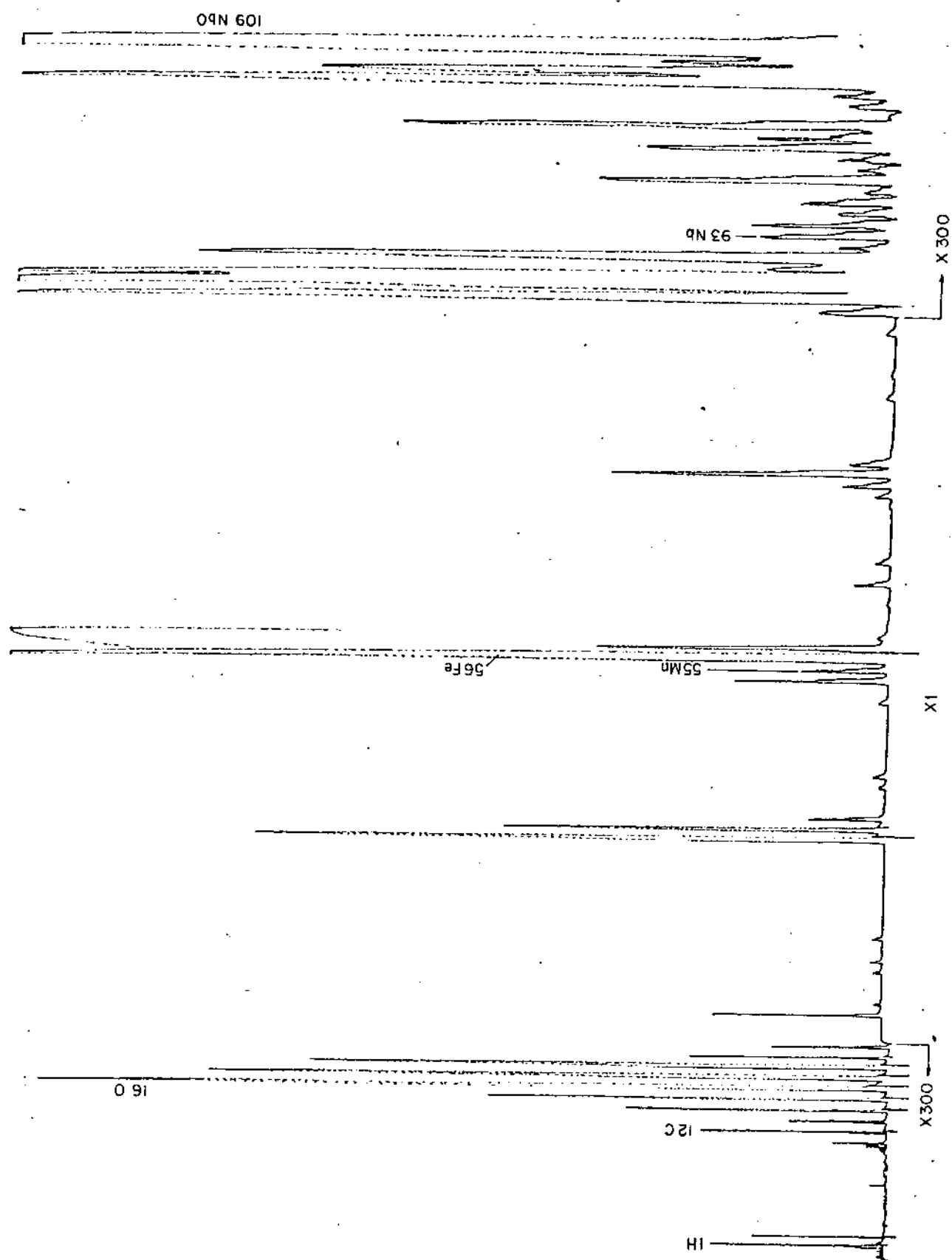
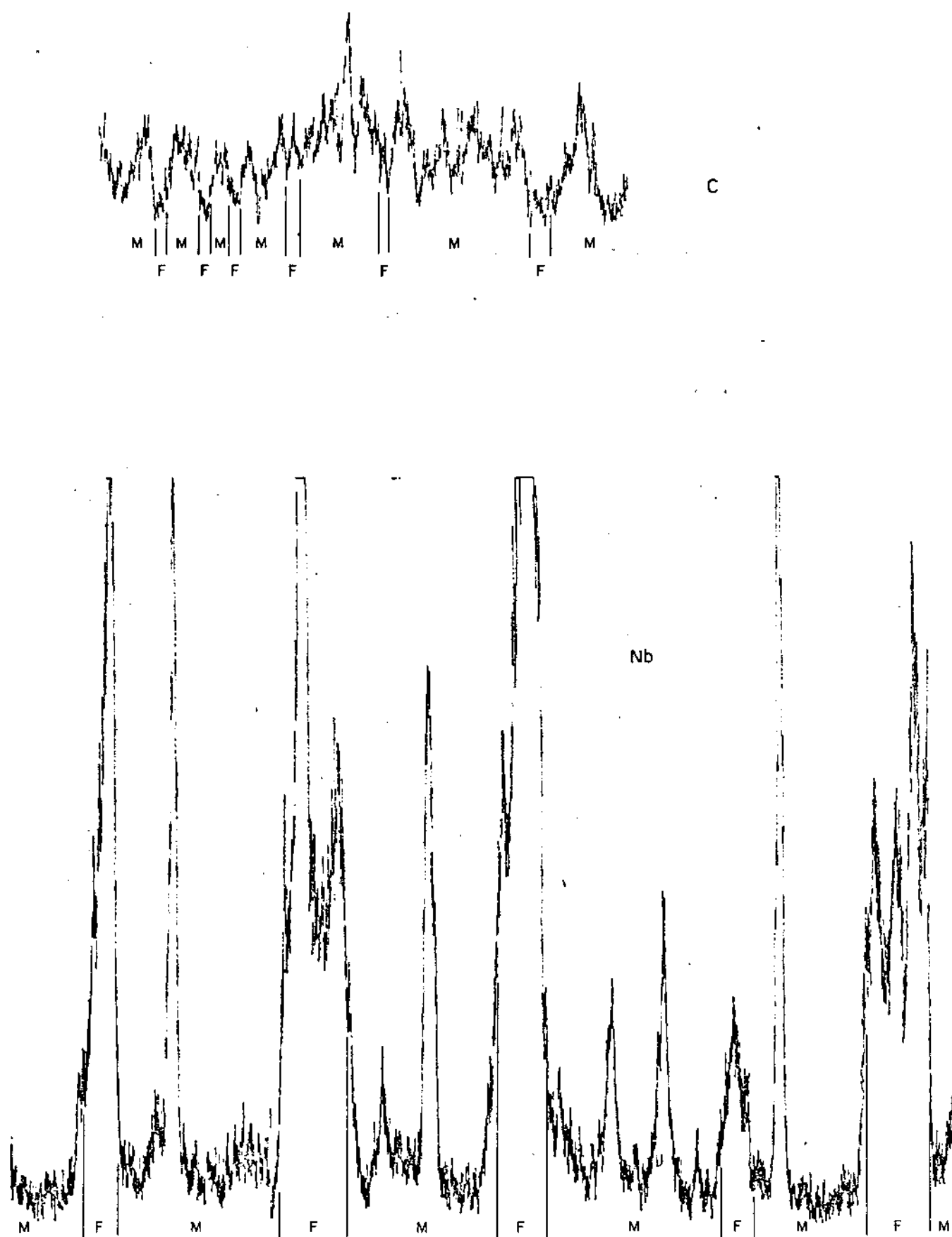


Fig. 9.72 - Análise de todos os elementos da amostra C20Nb3 por microsonda iônica.



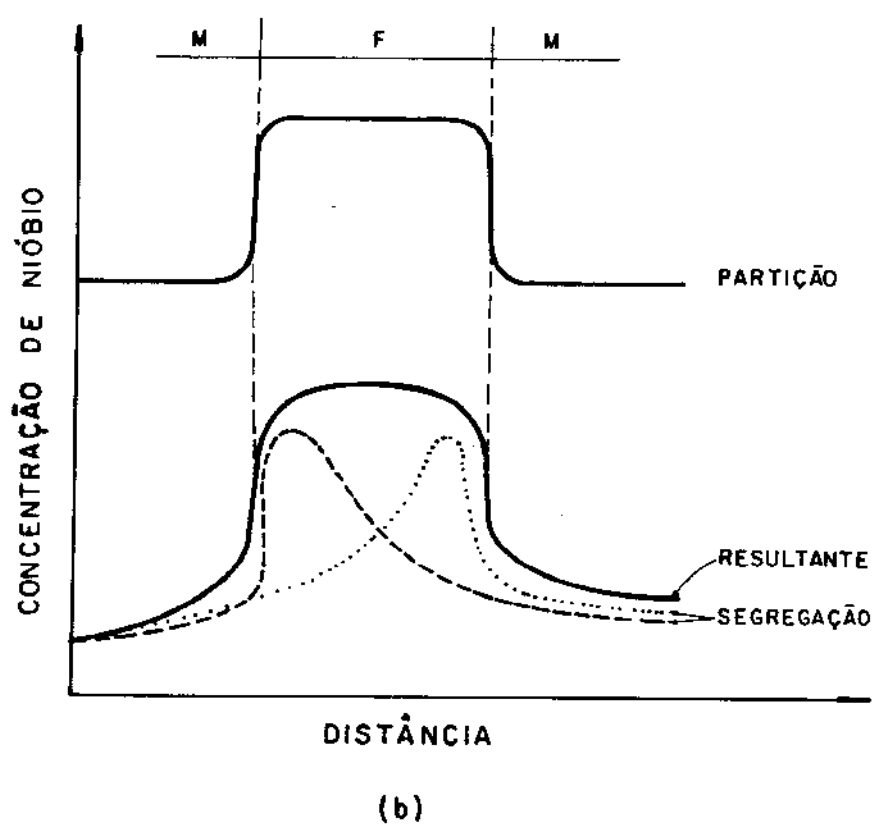
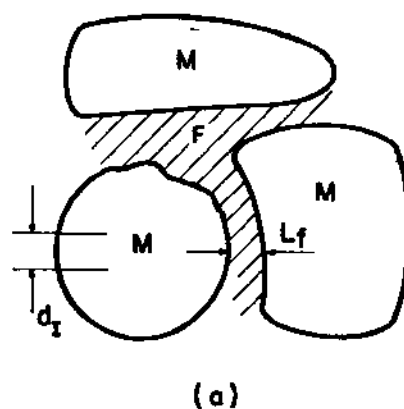


Fig. 9.74 - a) Comparação entre o diâmetro do feixe iônico (d_I) e a largura da faixa de ferrita proeutetóide (L_f).
 ($d_I = L_f = 20 \mu\text{m}$)

b) Efeito possível da segregação parecer como partição, devido ao fato do diâmetro do feixe iônico (d_I) ser próximo à largura da faixa de ferrita proeutetóide (L_f).

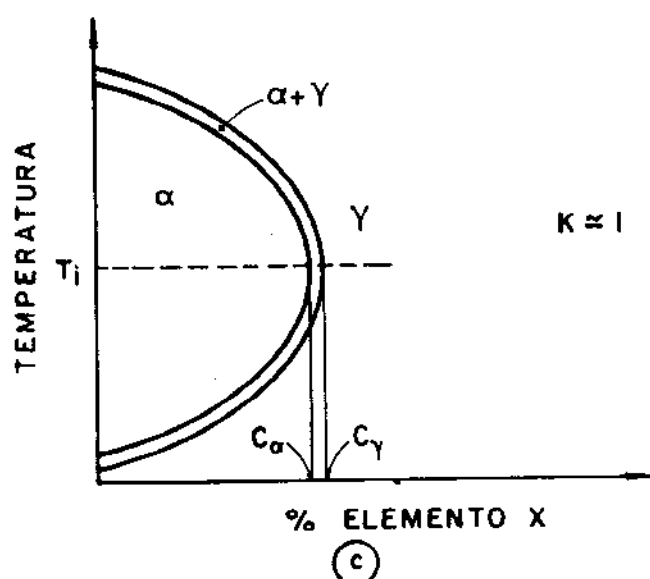
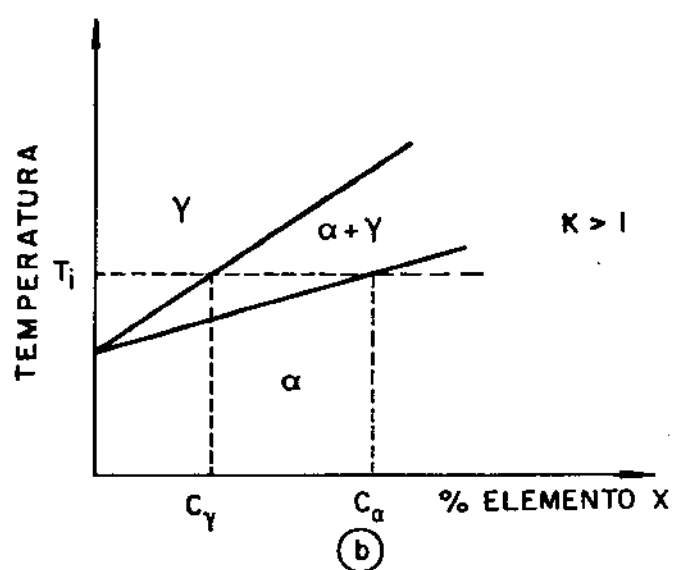
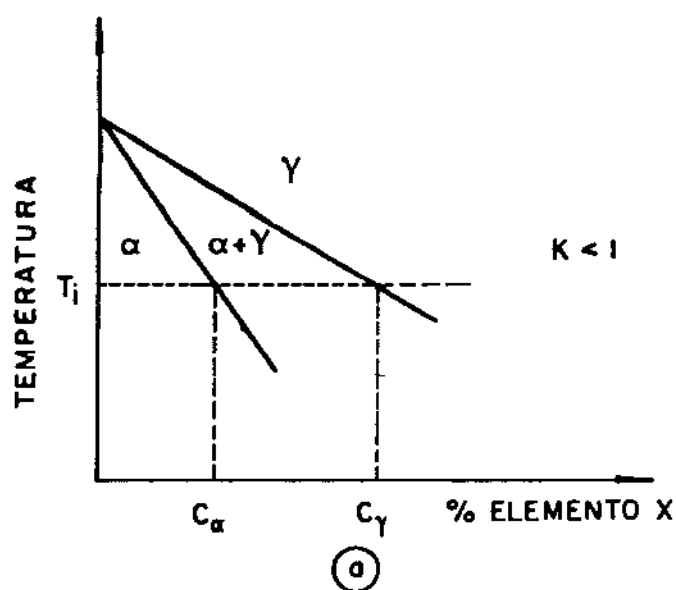


Fig. 9.75 - Tipos básicos de diagramas de equilíbrio Fe-X

$$K(T_i) = \frac{C_\alpha}{C_\gamma}$$

C_α = concentração do elemento X na ferrita, na temperatura T_i

C_γ = concentração do elemento X na austenita, na temperatura T_i

do nióbio seja maior na ferrita do que na austenita. O carbono apresenta $K < 1$, portanto é de se esperar que concentra-se mais na austenita. Esta hipótese é reforçada pelo fato de que Aaronson⁹⁹⁻¹⁰⁰ observou que elementos como Si, Cr, Mo e Al, não apresentavam partição na ferrita. Analisando-se os diagramas destes elementos ligados com ferro¹¹⁶, observa-se que os mesmos apresentam $K \approx 1$. Aaronson⁹⁹⁻¹⁰⁰ também observou que elementos como Mn, Ni e Pt concentravam-se na austenita e a análise dos diagramas de equilíbrio desses elementos ligados com o ferro¹¹⁷ indica que os mesmos apresentam $K < 1$. O que ocorre é que todos os elementos devem apresentar partição durante a formação da ferrita, acima de uma certa temperatura. Entretanto, para elementos com $K \approx 1$, haveria dificuldade em se detectar esta partição, pois as concentrações dos mesmos na ferrita e na austenita seriam muito próximas. A medida que se abaixasse a temperatura da transformação $\gamma \rightarrow \alpha$, a força motriz para que a mesma ocorresse aumentaria tanto que abaixo de uma certa temperatura não haveria mais tempo para a partição do elemento substitucional. Ou seja, a transformação ocorreria por paraequilíbrio.

9.5.2.3. Reação austenita $\rightarrow$ perlita

Segundo Picklesimer¹¹⁸ o manganês retardaria a reação $\gamma \rightarrow$ perlita, devido a sua partição entre a austenita e a cementita, formando um carboneto do tipo $(Fe,Mn)_3C$. Al-Salman⁶⁴ também observou que durante a formação da perlita em aços com manganês e cromo havia a partição destes elementos entre a ferrita e a cementita, e que ambos concentravam-se na cementita (vide figs. 5.10 e 5.11, cap. 5). Al Salman¹¹⁹ verificou ainda que o silício concentrava-se na ferrita durante a formação da perlita (vide fig. 5.12, cap. 5). Como se observa pelos resultados de Picklesimer¹¹⁸ e Al Salman^{64,119}, a análise da partição de um elemento na reação $\gamma \rightarrow$ perlita é bem mais complexa que na reação $\gamma \rightarrow \alpha$, pois na formação da perlita a partição ocorrerá entre 3 fases: austenita-ferrita-cementita.

Para se analisar o efeito do nióbio na reação $\gamma \rightarrow$ perlita, utilizou-se amostras do aço C80Nb3 parcialmente transformadas (figs. 9.76 e 9.77). A varredura do carbono ao longo de interfaces $\gamma \rightarrow$ perlita indicou que o mesmo era segregado para a austenita durante a formação da perlita (fig. 9.78). Para o nióbio notou-se uma discreta concentração do mesmo na região da perlita, principal

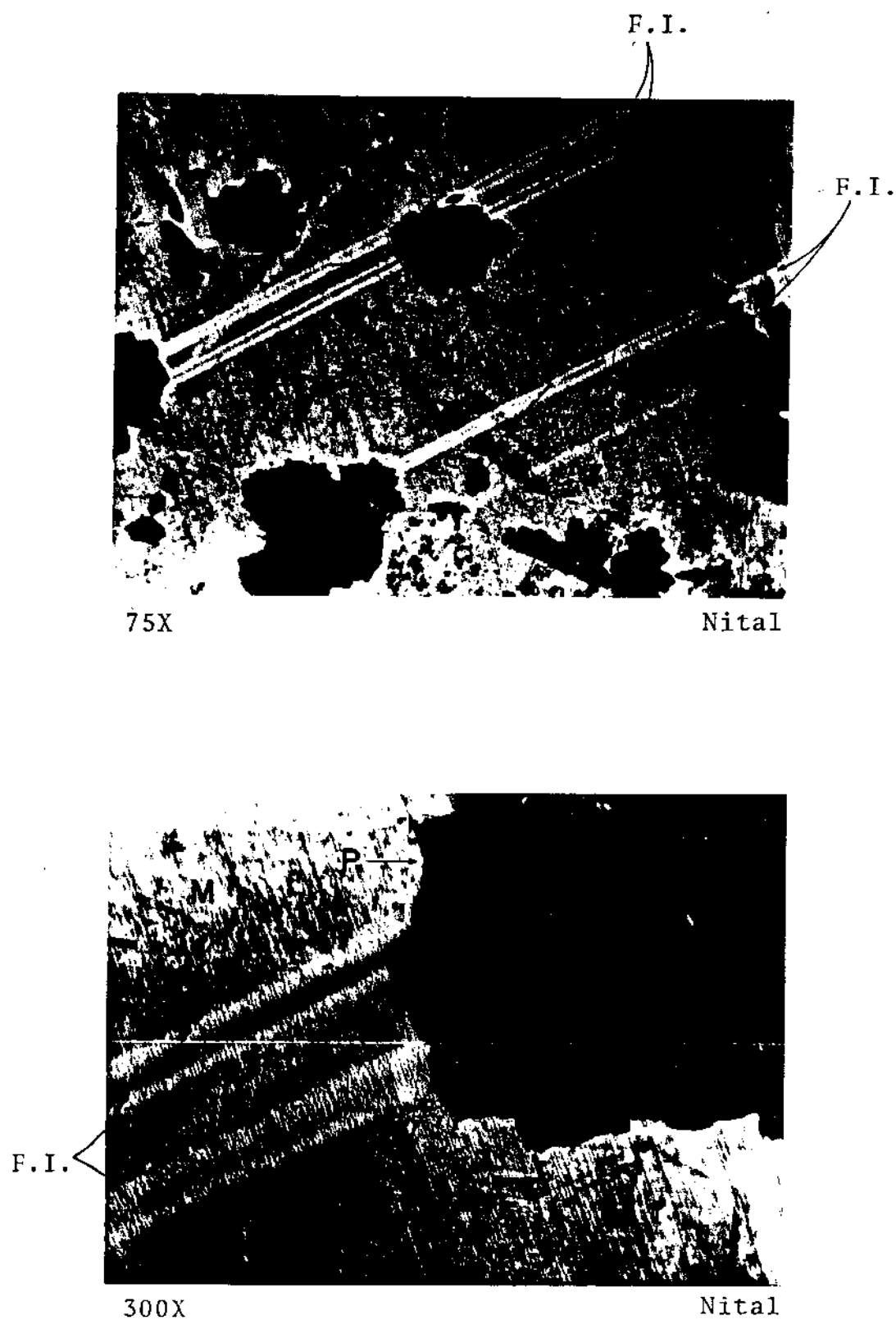


Fig. 9.76 - Varredura com feixe iônico (F.I.) em amostra do aço C80Nb3 parcialmente transformada (perlita + martensita) para se observar a distribuição do carbono e do nióbio.

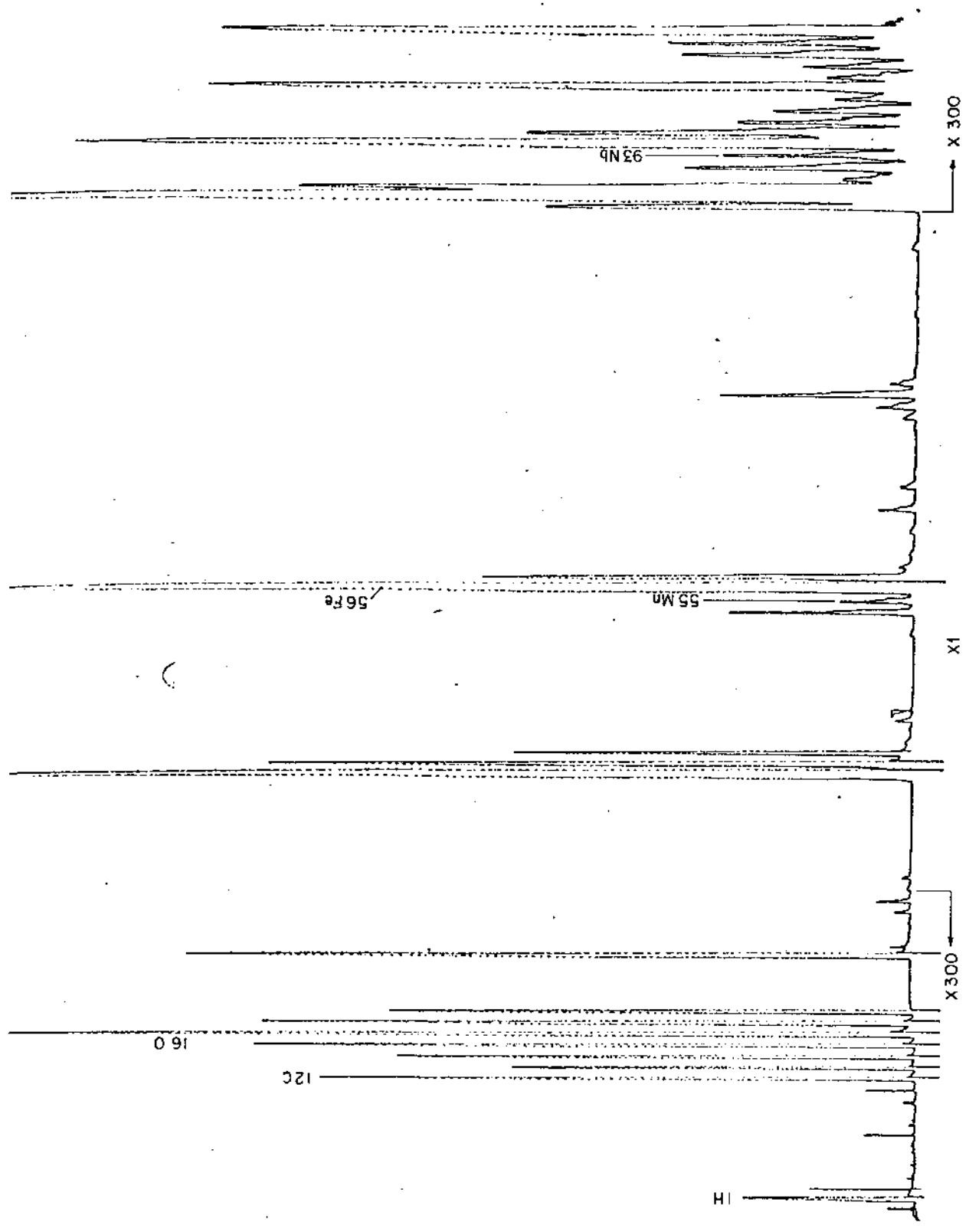


Fig. 9.77 - Análise de todos os elementos da amostra C80Nb3 por microsonda iônica.

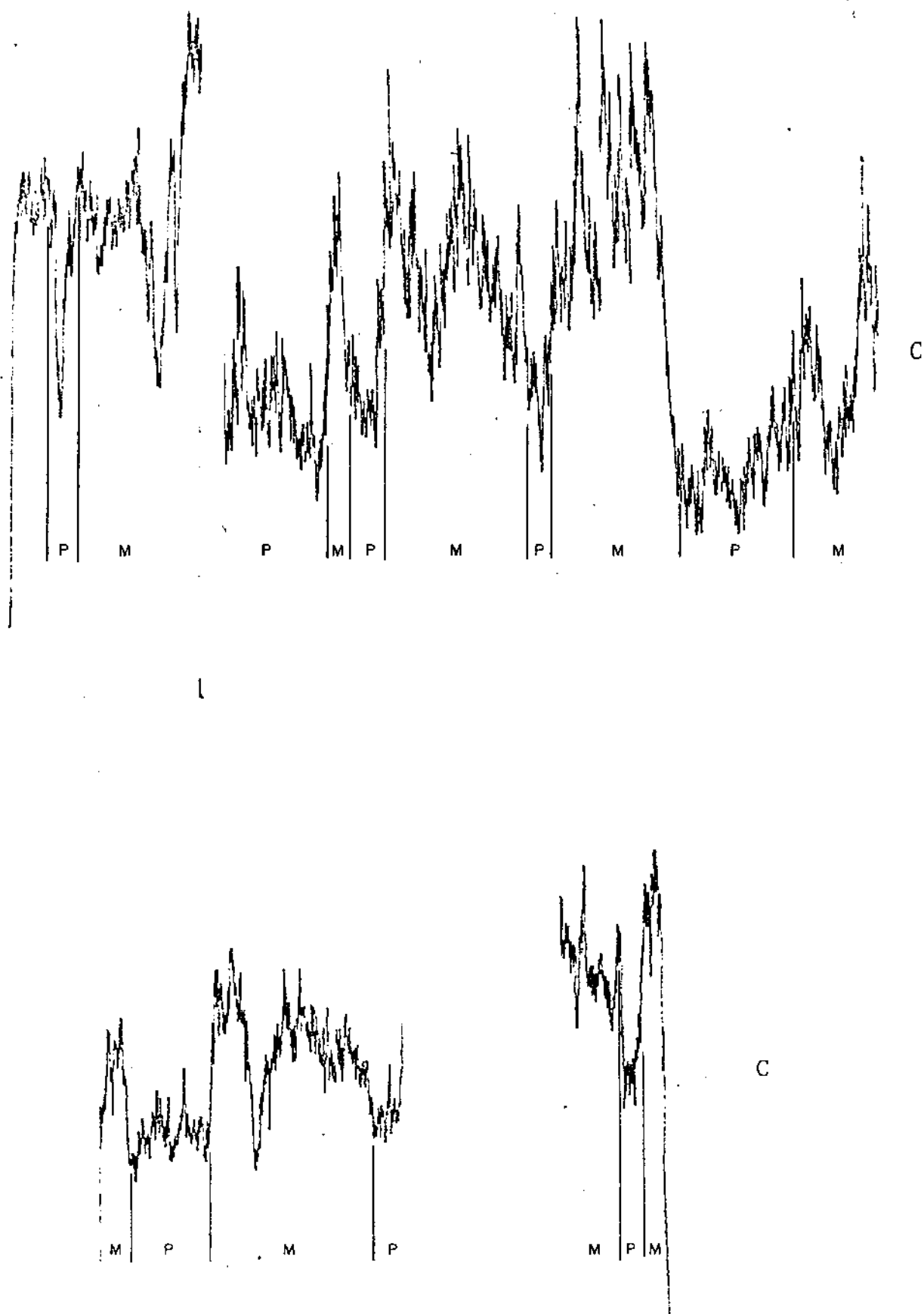


Fig. 9.78 - Varredura do C em amostra parcialmente transformada (perlita + martensita) do aço C80Nb3.

mente na região próxima à interface γ /perlita (fig. 9.79). De qualquer maneira os dados da figura 9.79 não são muito conclusivos, indicando que poderiam estar ocorrendo 3 mecanismos: segregação (pile-up) do nióbio na interface γ /perlita, partição do nióbio na interface γ /perlita, ou combinação destes dois mecanismos (segregação + partição). Segundo Stuckens^{70,71} não haveria a possibilidade da formação de uma cementita substitucional de nióbio (do tipo $(\text{Fe,Nb})_3\text{C}$), e como verificou-se anteriormente que o nióbio segregava na ferrita durante a reação $\gamma \rightarrow \alpha$, é de se esperar que o nióbio fique segregado na ferrita da perlita durante a reação $\gamma \rightarrow$ perlita.

Deve-se observar que estes resultados sobre a segregação e partição do nióbio em interfaces γ/γ , γ/α e γ /perlita são apenas preliminares e deverão ser mais explorados no futuro. Com relação à técnica empregada, este trabalho mostrou a viabilidade de se utilizar a microsonda iônica no estudo da segregação de elementos de ligas em interfaces, o que era realizado anteriormente só com espectroscopia Auger^{120,121}.

9.6. Efeito do nióbio nas propriedades mecânicas dos aços com médio e alto teor de carbono

Para se estudar o efeito do nióbio nas propriedades mecânicas dos aços com 0,2; 0,4 e 0,8%C utilizou-se três condições distintas de tratamentos térmicos.

Na primeira série de ensaios os aços foram forjados a 900°C e resfriados ao ar. Estes aços eram constituídos de ferrita poligonal e perlita (fig. 9.80). Com a adição de nióbio houve uma redução no tamanho do grão austenítico e um ligeiro aumento da dureza (fig. 9.81). Também notou-se um pequeno aumento (20 MPa) no limite de escoamento e no limite de resistência destes aços devido à adição de nióbio, sem no entanto reduzir a ductilidade (medida através do alongamento e da estrição).

A segunda série de ensaios foi realizada nos mesmos aços, só que após o forjamento, submetidos a um aquecimento a 1250°C por 30 minutos, com posterior resfriamento ao ar. Esta temperatura é suficiente para solubilizar, praticamente, todo o nióbio nestes aços (vide fig. 9.35). Escolheu-se 30 minutos com o tempo de aquecimento das amostras, pois segundo Frodl⁷⁴ o mesmo seria suficiente para que todo o nió-

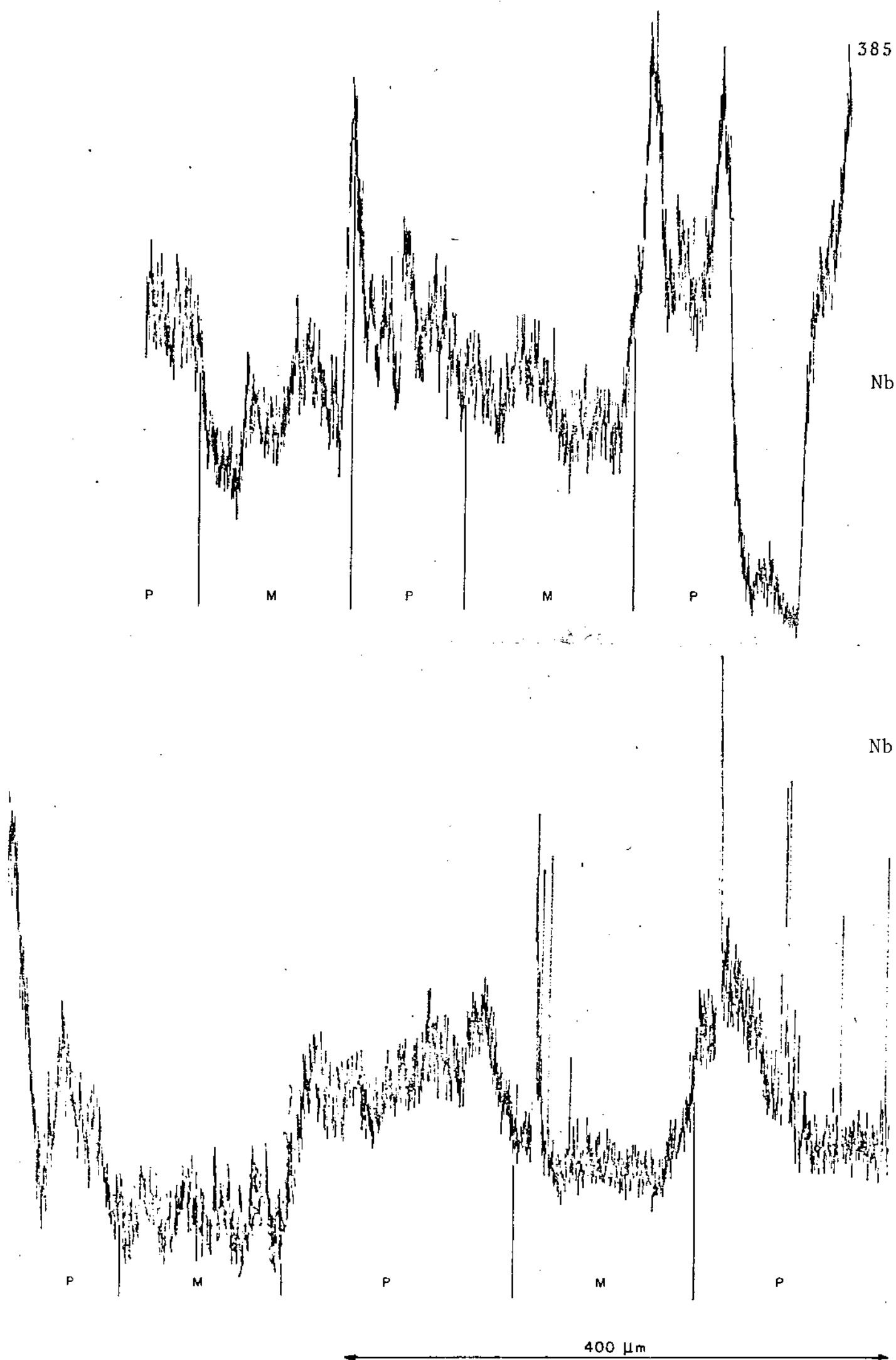
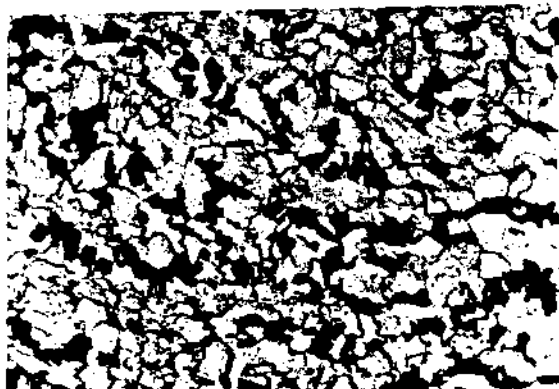
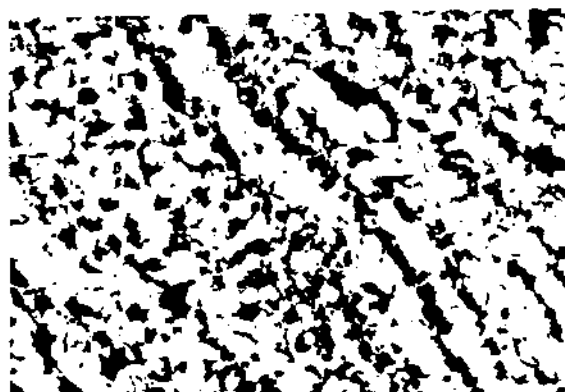


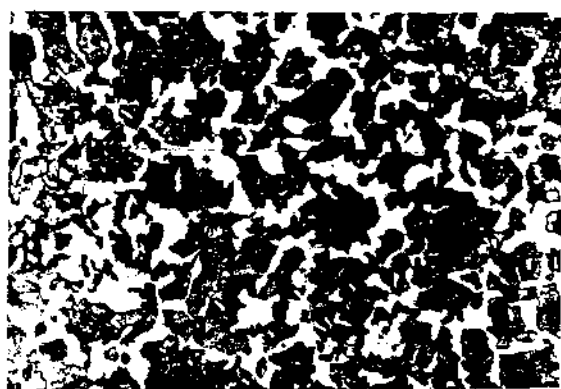
Fig. 9.79 - Varredura do Nb em amostra parcialmente transformada (perlita + martensita) do aço C80Nb3.



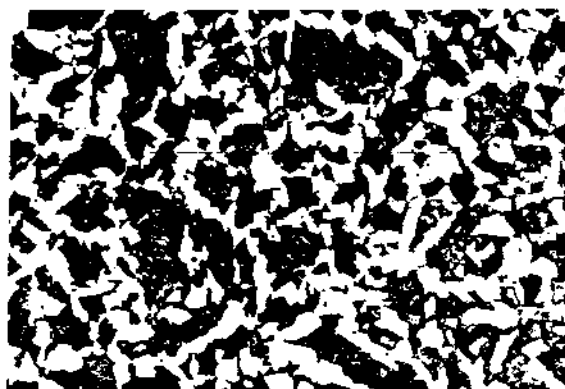
C20



C20Nb3



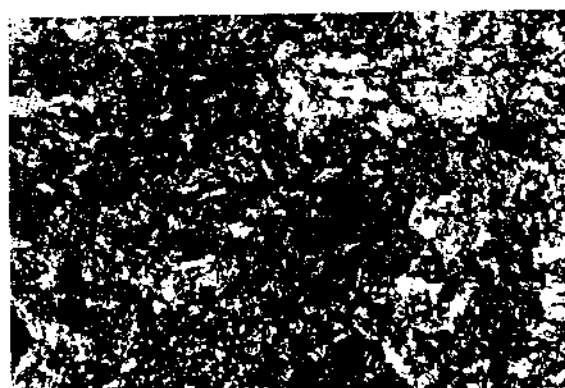
C40



C40Nb3



C80



C80Nb3

Fig. 9.80 - Microestrutura dos aços após forjamento a 900°C . Todas as fotos com 300X, atacadas com nital 2%.

TRATAMENTO FORJADO A 900°C RESFRIADO AO AR

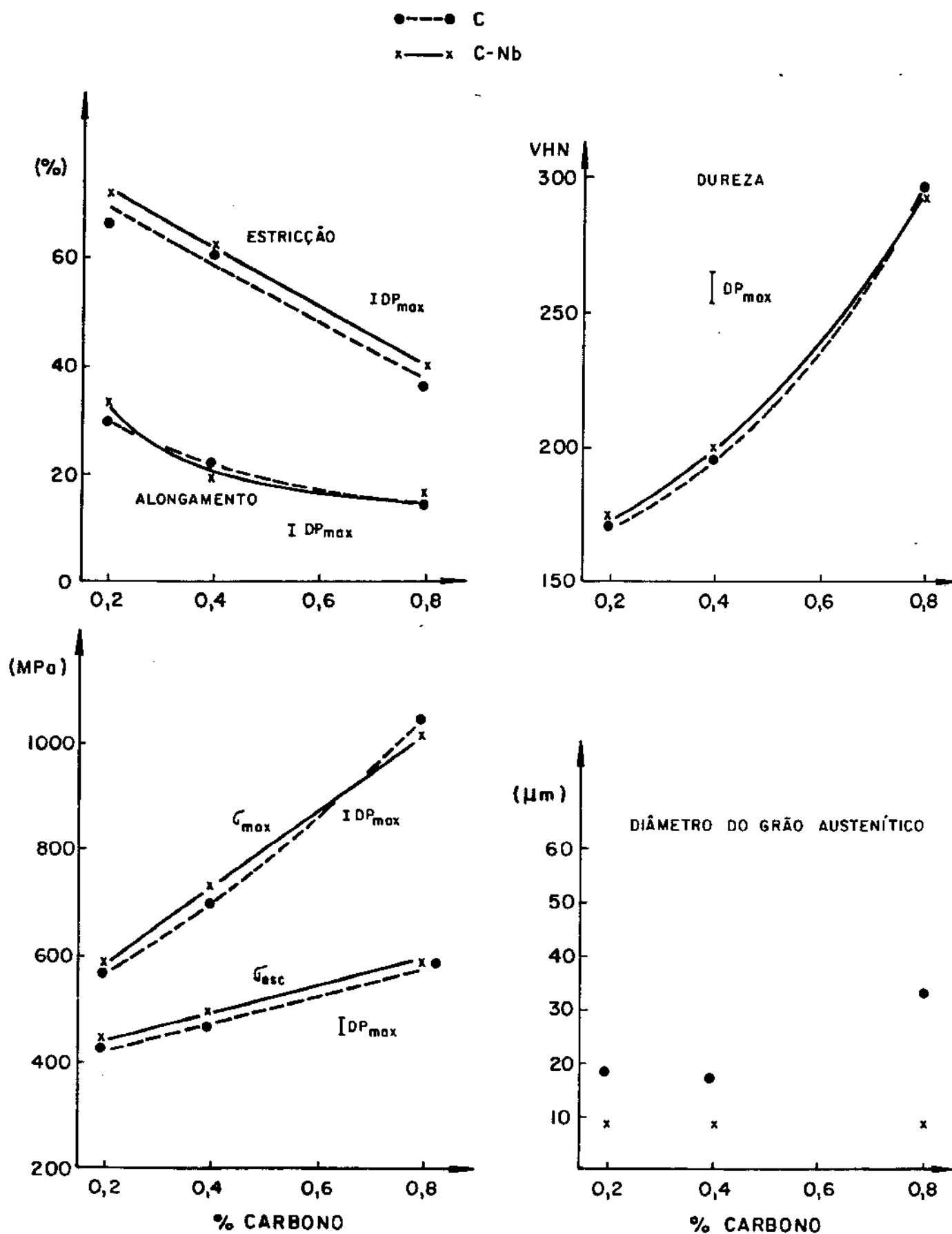


Fig. 9.81 - Efeito do niôbio nas propriedades mecânicas dos aços após forjamento a 900°C, seguido de resfriamento ao ar.

D.P._{max} = maior desvio padrão observado

bio entrasse em solução na austenita. O intuito deste ensaio era o de observar os efeitos do nióbio em solução na austenita, na estrutura e propriedades dos aços. Pela figura 9.82, nota-se que a ferrita poligonal (a única existente no ensaio anterior - fig. 9.80) do aço C20 foi parcialmente substituída pela ferrita de crescimento lateral (side growth ferrite)* e pela ferrita de Widmanstätten intragranular. No aço C20Nb3 a estrutura de ferrita poligonal e perlita foi substituída pela ferrita acicular, com a perlita em forma de cordões entre as ripas de ferrita. O tamanho do grão austenítico no aço com nióbio mostrou-se menor que o do aço carbono, embora ambos tenham crescido muito com o aquecimento a 1250°C , indicando que nesta temperatura o nióbio perde o seu poder de "segurar" o contorno de grão austenítico, fato já evidenciado no item 9.2 deste capítulo. Nos aços com 0,4%C (fig. 9.83) verificou-se que houve uma redução na fração volumétrica da ferrita comparativamente aos aços da primeira série (fig. 9.80). Também a ferrita poligonal dos aços da primeira série foi parcialmente substituída pela ferrita de crescimento lateral e pela de Widmanstätten intragranular. Para os aços eutetóides (fig. 9.84) é difícil de se verificar diferenças de estruturas utilizando-se apenas a microscopia ótica. Analisando-se agora a figura 9.85 observa-se que o nióbio aumentou em média 80 MPa o limite de escoamento e em 50 MPa o limite de resistência destes aços, o que está de acordo com os resultados de Brownrigg⁷⁵, Steinen³¹ e Frodl⁷⁴ (vide figs. 7.17, 7.19 e 7.21, cap. 7) para aços com 0,3 a 0,5%C. O aumento na resistência mecânica e na dureza provocado pelo nióbio deve ter sido devido à:

- redução do tamanho de grão austenítico (efeito apenas marginal neste caso)
- endurecimento da ferrita proeutetóide e ferrita da perlita pela precipitação do Nb(C,N) (vide figs. 9.32, 9.34 e 9.43).
- atraso na decomposição difusional da austenita com a formação de produtos mais "duros" (substituição da ferrita pela perlita e da perlita pela bainita, vide figs. 9.31, 9.48 e 9.49).

Deve-se observar que embora o nióbio tenha aumentado a resistência mecânica dos aços, houve também uma pequena perda de ductilidade dos mesmos. Quanto às diferenças no tamanho de grão

*Vide Anexo II para a classificação das ferritas.



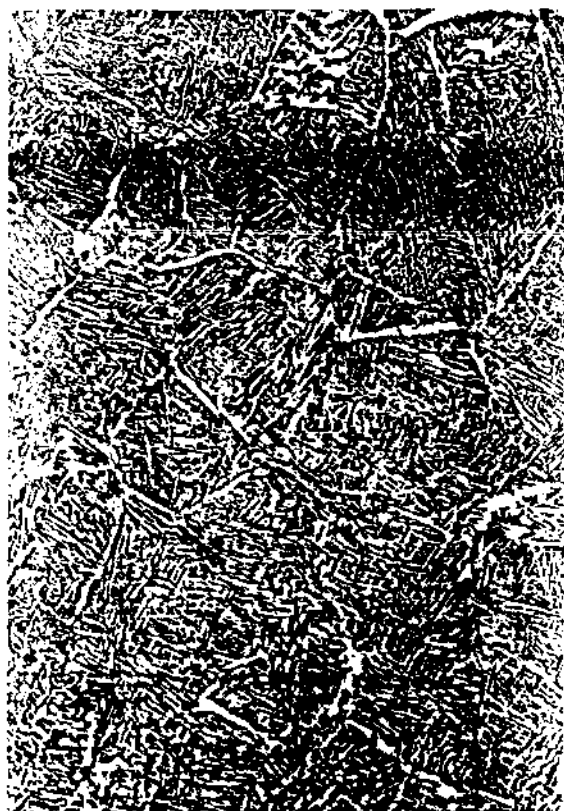
C20

80X



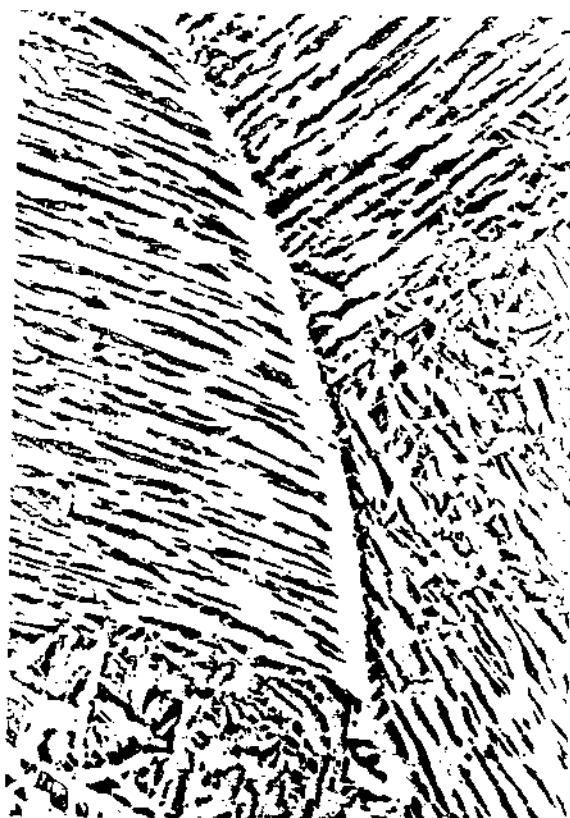
C20

300X



C20Nb5

80X



C20Nb3

300X

Fig. 9.82 - Microestrutura dos aços após aquecimento a 1250°C por 30 minutos e resfriamento ao ar. Ataque nital 2%.



C40

80X C40



300X



C40Nb3

80X C40Nb3



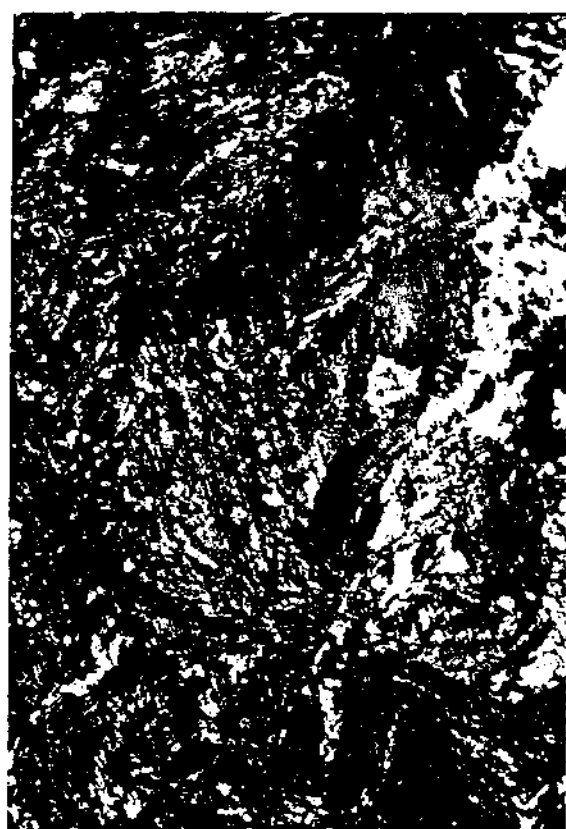
300X

Fig. 9.83 - Microestrutura dos aços após aquecimento a 1250°C por 30 minutos, seguido de resfriamento ao ar. Ataque nital 2%.



C80

80X



C80

300X



C80Nb3

80X



C80Nb3

300X

Fig. 9.84 - Microestrutura dos aços após aquecimento a 1250°C por 30 minutos, seguido de resfriamento ao ar. Ataque níquel 2%.

TRATAMENTO: 1250°C POR 30 min. RESFRIADO AO AR.

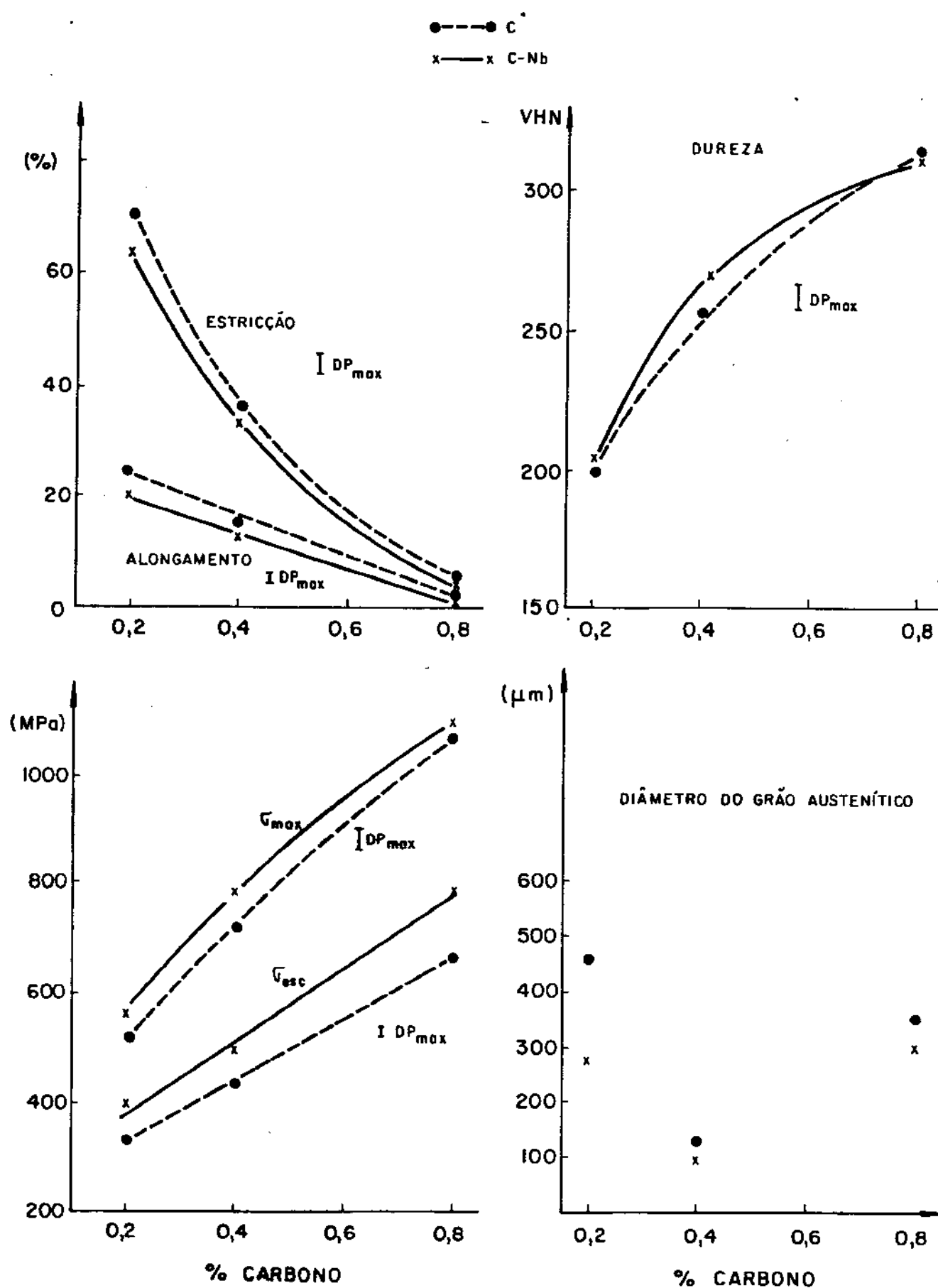


Fig. 9.85 - Efeito do nióbio nas propriedades mecânicas dos aços após um aquecimento a 1250°C por 30 minutos, seguido de resfriamento ao ar.

D.P._{max} = maior desvio padrão observado

austenítico entre os diversos aços (C40 e C20, por ex.), nada se pode afirmar, pois como não se controlou as variáveis do processo de laminação, as intensidades e taxas de deformação aplicadas nas diferentes barras foram distintas, e isto deve ter afetado o posterior crescimento do grão austenítico.

A terceira série de ensaios foi realizada nos mesmos aços da primeira série, só que após o forjamento os aços foram submetidos a um aquecimento a 1250°C por 30 minutos e resfriados com ar comprimido. Pela figura 9.86 observa-se que a estrutura destes aços é semelhante aos da segunda série, com a diferença que nos aços com 0,4%C se observa uma menor fração volumétrica na ferrita devido ao aumento da taxa de resfriamento, conforme já explicado na figura 9.41. Estes resultados estão de acordo com os de Steinen³¹, que observou uma redução na fração volumétrica da ferrita em aços 0,5%C quando o resfriamento ao ar era substituído pelo com ar comprimido (vide fig. 7.19, cap. 7). Steinen³¹ também verificou que o nióbio substituiu a ferrita-perlita pela bainita-martensita, o que provocava um aumento no limite de escoamento do aço. Observando-se agora a fig. 9.87 verifica-se que o nióbio provocou um aumento de até 100 MPa no limite de escoamento e de até 60 MPa no limite de resistência, com uma pequena redução de ductilidade. Nota-se também nesta figura um aumento significativo na dureza dos aços pela adição de nióbio, e que, ambos os aços (com e sem nióbio) apresentavam um grande tamanho de grão austenítico. Os efeitos do nióbio de aumentar a resistência mecânica são os mesmos discutidos para a segunda série, só que mais pronunciados devido à maior taxa de resfriamento empregada.

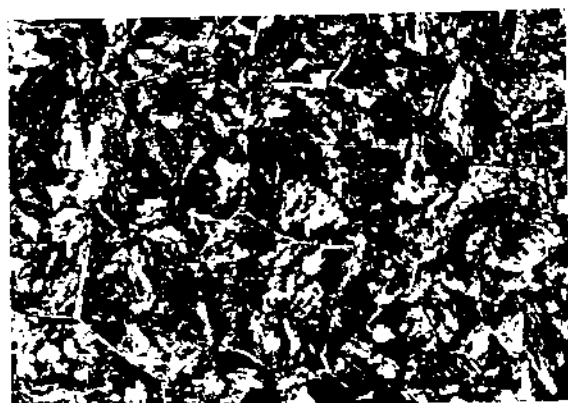
A partir dos resultados das figuras 9.81, 9.85 e 9.87 construiu-se os gráficos das figuras 9.88 a 9.90, visando a identificação dos efeitos que os diversos tratamentos térmicos teriam nas propriedades mecânicas dos aços. Nos aços com 0,20%C (fig. 9.88), o aumento da temperatura final de tratamento térmico (TFTT) ou da taxa de resfriamento levou a um aumento drástico no tamanho do grão austenítico nos aços com e sem nióbio, e também a uma perda de ductilidade, provavelmente devido ao aumento da fração volumétrica de perlita e mudanças na morfologia ferrítica, (figs. 9.80, 9.82 e 9.86). No aço sem nióbio o aumento da TFTT ou da taxa de resfriamento levou a uma diminuição da resistência mecânica dos mesmos devido ao aumento do tamanho de grão austenítico. No aço com nióbio o aumento da TFTT ou da taxa de resfriamento não alterou a



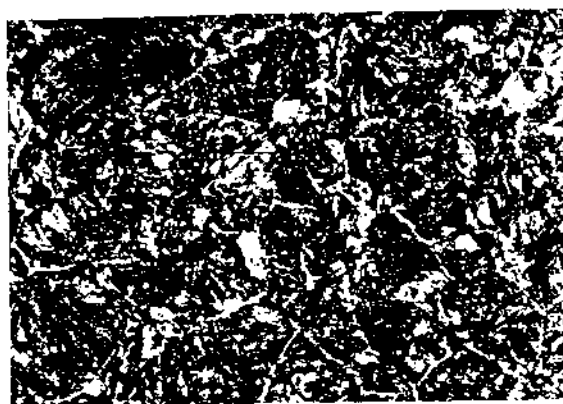
C20



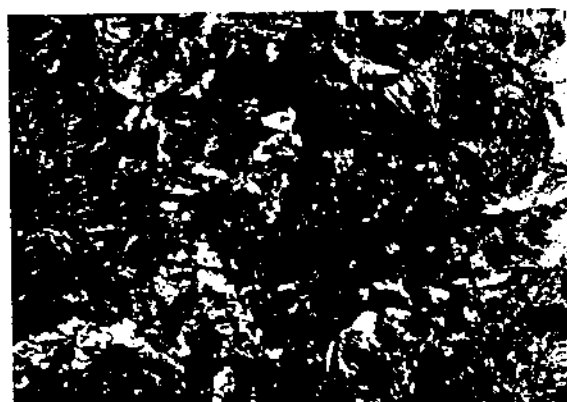
C20Nb3



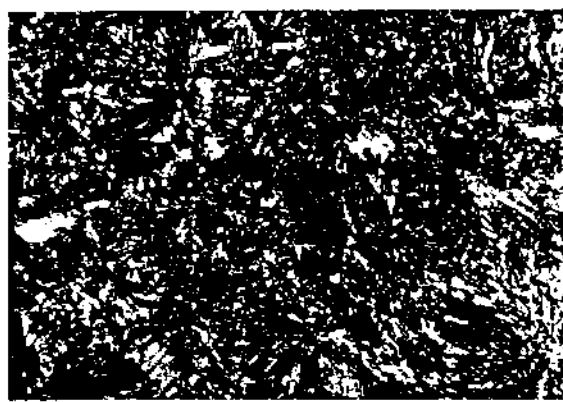
C40



C40Nb3



C80



C80Nb3

Fig. 9.86 - Microestrutura dos aços após aquecimento a 1250°C por 30 minutos, seguido de resfriamento com ar comprimido. Todas as fotos com 80X e atacadas com nital 2%.

TRATAMENTO : 1250°C POR 30 min. RESFRIADO COM AR COMPRIMIDO

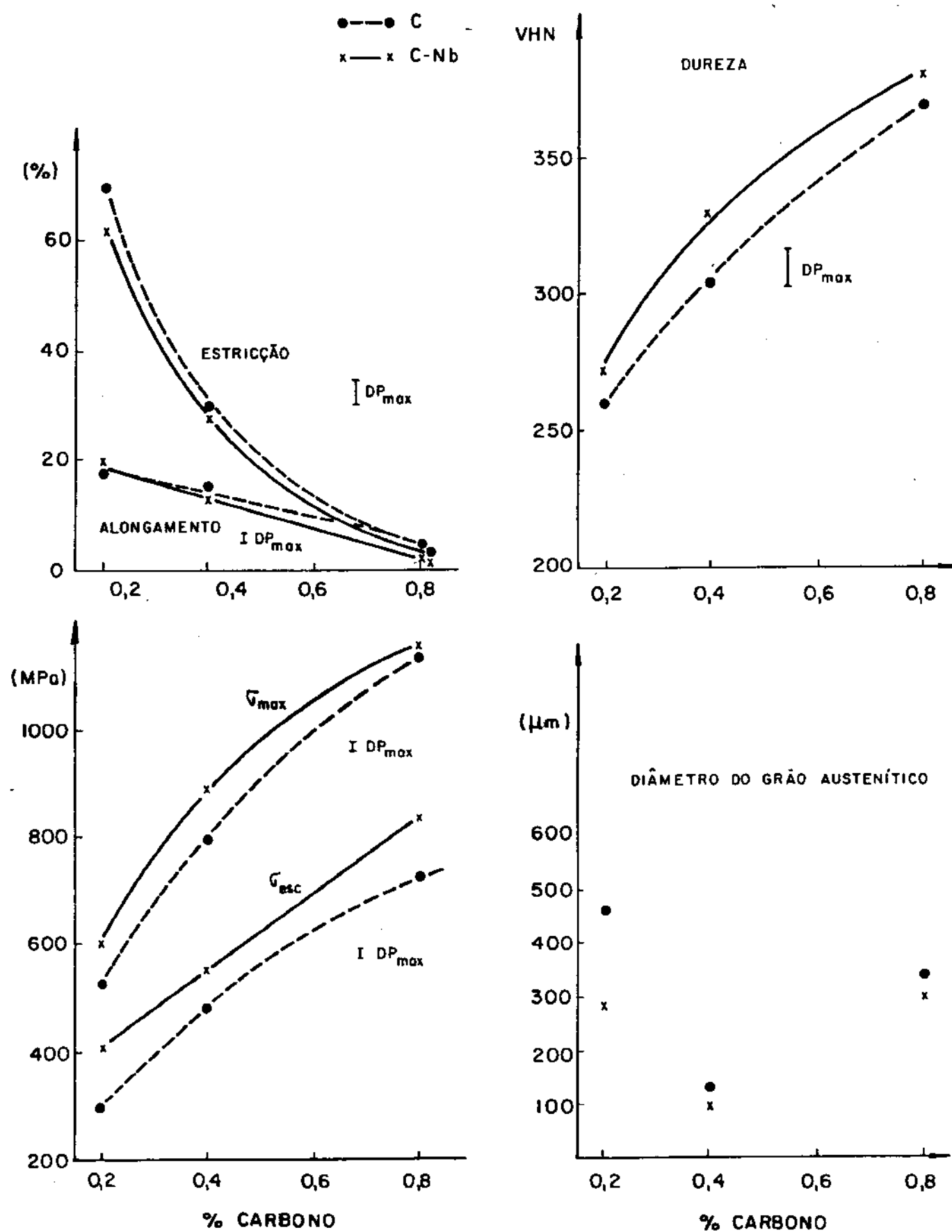


Fig. 9.87 - Efeito do nióbio nas propriedades mecânicas dos aços após um aquecimento a 1250°C por 30 minutos, seguido de resfriamento com ar comprimido.

D.F._{max} = maior desvio padrão observado

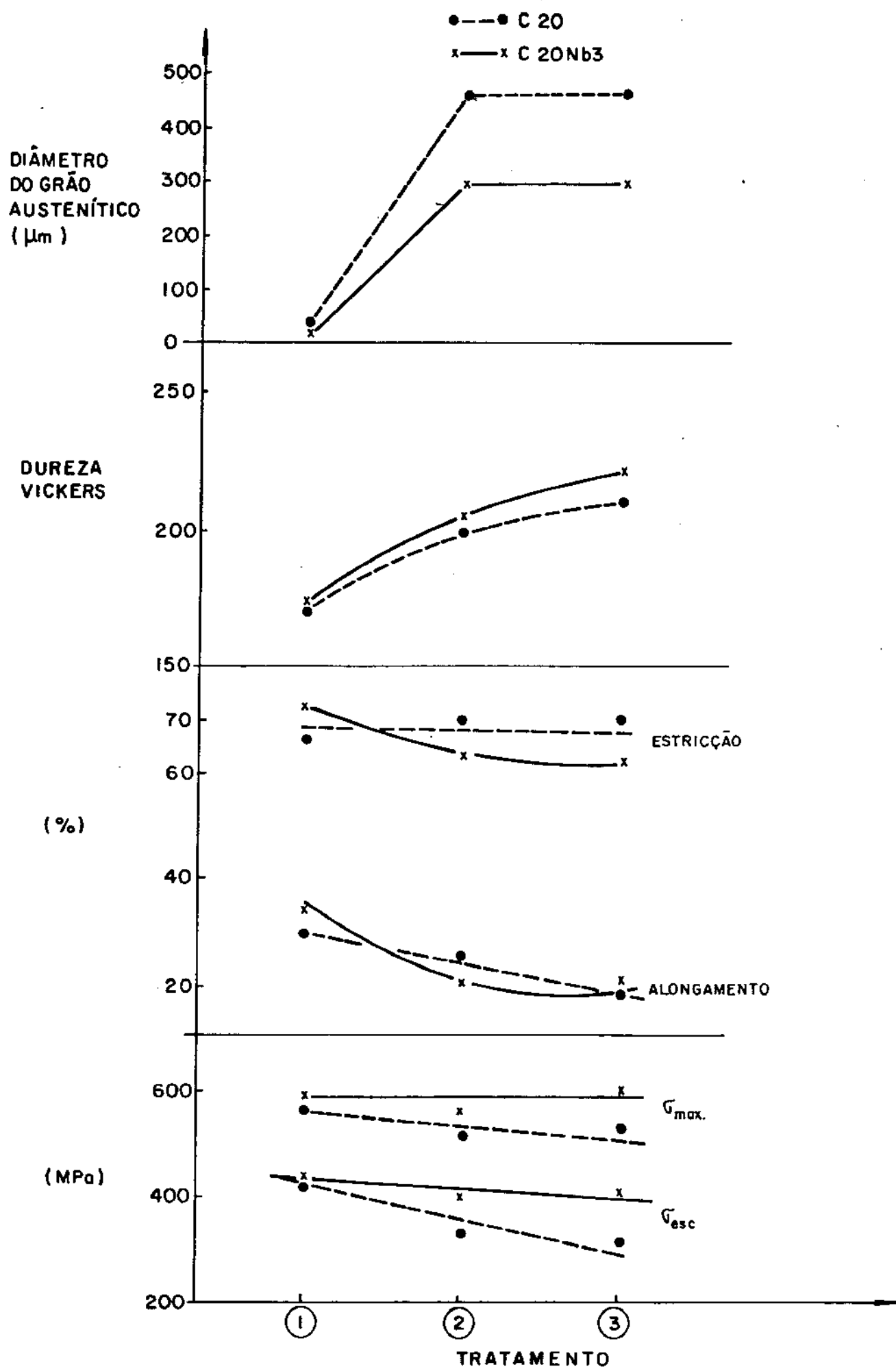


Fig. 9.88 - Efeito do tratamento térmico nas propriedades dos aços C20 e C20Nb3.

- Tratamento ① - Forjado a 900°C . Resfriado ao ar.
 ② - Idem tratamento ①. Reaquecido a 1250°C por 30 min.. Resfriado ao ar.
 ③ - Idem tratamento ①. Reaquecido a 1250°C por 30 min.. Resfriado com ar comprimido.

resistência dos mesmos, parecendo indicar que o aumento do tamanho de grão austenítico foi compensado pelo endurecimento por precipitação do Nb(C,N) na ferrita e pelas modificações estruturais (substituição da ferrita poligonal pela ferrita acicular).

Nos aços com 0,4%C (fig. 9.89) o aumento da TFFT ou da taxa de resfriamento provocou um aumento no tamanho de grão austenítico e na dureza devido a alterações estruturais (substituição observada da ferrita poligonal pela ferrita de placas laterais, pela ferrita de Widmanstätten intragranular e pela perlita; e provável redução no espaçamento interlamelar da perlita). Estas alterações provocaram um discreto aumento de resistência mecânica no aço sem nióbio, e um aumento considerável (até 150 MPa) no aço com nióbio. Deve-se observar que neste último houve também o endurecimento da ferrita por precipitação do Nb(C,N). Este ganho de resistência mecânica foi conseguido, entretanto, com uma grande redução da ductilidade (os valores de estrição e alongamento reduziram-se à metade quando a TFFT foi aumentada de 900 para 1250°C) o que deve ser devido ao aumento da fração volumétrica de perlita do aço⁵⁷. Verificou-se também que o aço ao nióbio após forjamento a 900°C e resfriamento ao ar satisfazia a qualidade R da norma inglesa BS-970 (vide tab. VII.3, cap. 7) para aços microligados.

O comportamento dos aços com 0,8%C (fig. 9.90) com os tratamentos térmicos empregados foi análogo ao dos aços com 0,4%C, acima discutidos. Houve uma elevação de até 300 MPa na resistência mecânica com a elevação da TFFT e da taxa de resfriamento, porém com uma perda quase total de ductilidade. Deve-se observar que o aço com nióbio após forjamento a 900°C e resfriamento ao ar apresentava propriedades mecânicas melhores que a do Niobrás-200 (vide tab. VII.6, cap. 7).

Resumindo-se pode-se dizer que o nióbio aumenta a resistência mecânica dos aços com médio e alto teor de carbono por:

- a) precipitação do Nb(C,N) na ferrita proeutetóide e na ferrita da perlita.

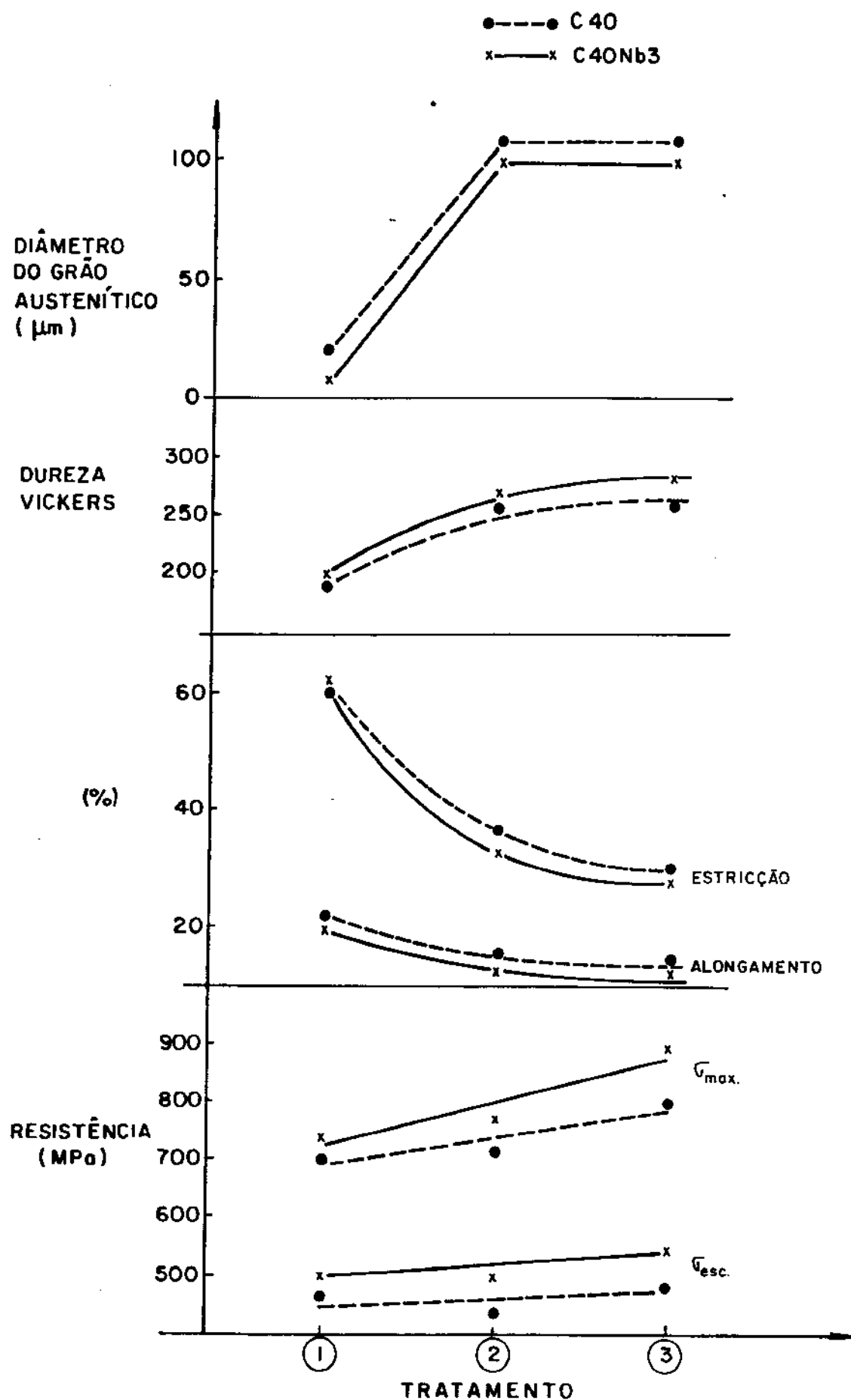


Fig. 9.89 - Efeito do tratamento térmico nas propriedades dos aços C40 e C40Nb3.

Tratamento: ① - Forjado a 900°C . Resfriado ao ar.

② - Idem tratamento ①. Reaquecido a 1250°C por 30 minutos. Resfriado ao ar.

③ - Idem tratamento ①. Reaquecido a 1250°C por 30 minutos. Resfriado com ar comprimido.

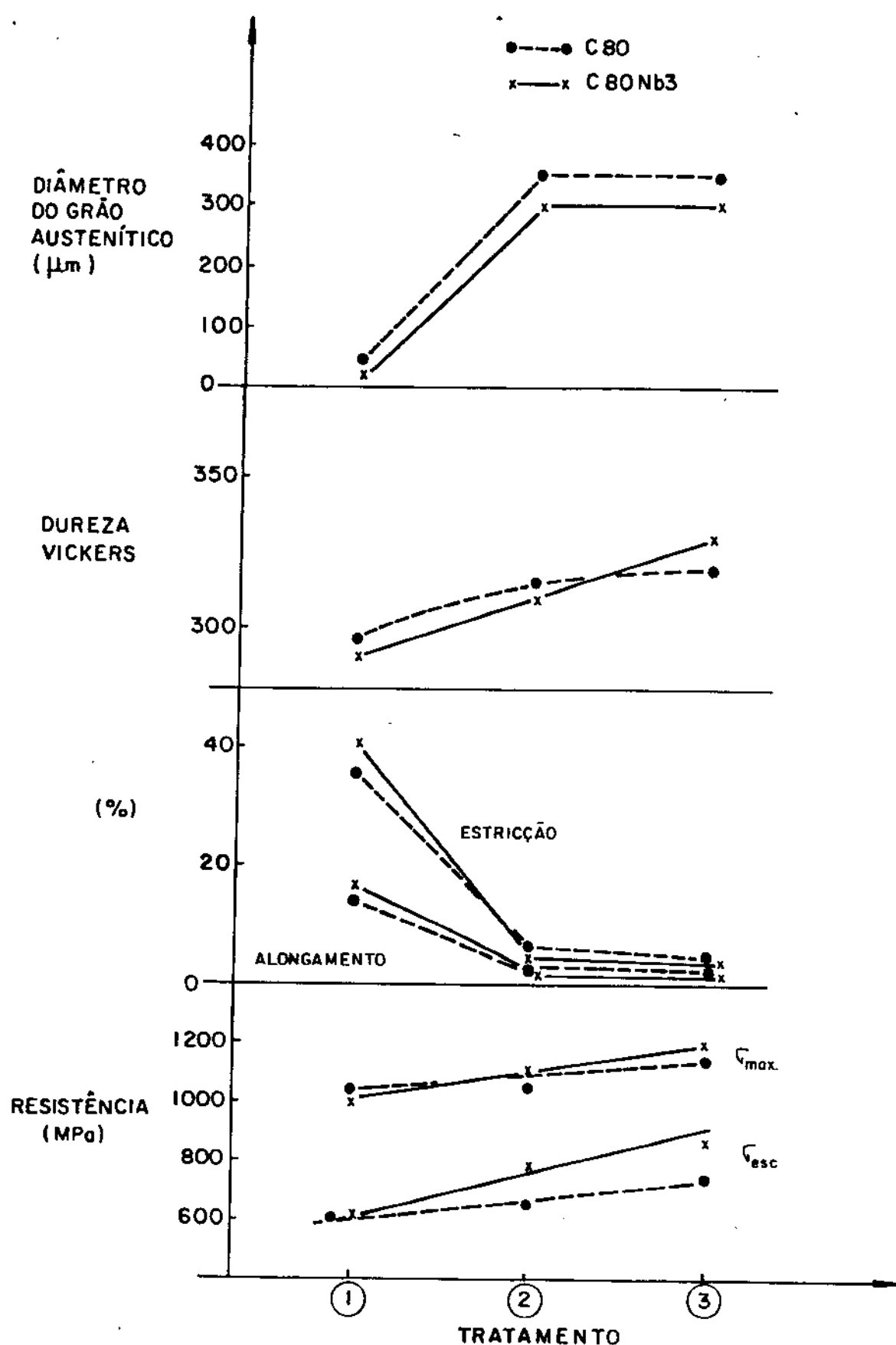


Fig. 9.90 - Efeito do tratamento térmico nas propriedades dos aços C80 e C80Nb3.

Tratamento: ① Forjado a 900°C. Resfriado ao ar.
 ② Idem tratamento ①. Reaquecido a 1250°C por 30 min. Resfriado ao ar.
 ③ Idem tratamento ①. Reaquecido a 1250°C por 30 min. Resfriado com ar comprimido.

- b) refino do grão austenítico.
- c) atraso na decomposição da austenita, com consequentes alterações de estrutura (substituição da ferrita poligonal pela ferrita acicular, da perlita pela bainita, por ex.).

Todos estes efeitos estão associados com a dissolução do nióbio na austenita e, nos casos a) e b) com sua posterior precipitação como Nb(C,N) durante o resfriamento dos aços. Entretanto como nos aços com médio e alto teor de carbono a temperatura de solubilização do nióbio é alta (1220°C para o aço com 0,4%C e 1330°C para o aço com 0,8%C, ambos com 0,03%Nb), durante a solubilização dos mesmos ocorre um drástico crescimento do grão austenítico (alcançando diâmetros da ordem de 100 a 500 μm), o que compromete a sua tenacidade (vide equação 7.4, cap. 7). Seria então recomendado que após a solubilização do nióbio, fosse imediatamente realizado o tratamento termomecânico, que objetivaria a redução do tamanho do grão austenítico e das partículas de Nb(C,N) precipitados, tomando-se o cuidado de se utilizar taxas de formação suficientemente altas para não provocar o coalescimento precoce das partículas de Nb(C,N) (vide item 6.4, cap. 6). Com isso o aço aliaria à sua alta resistência mecânica, uma boa tenacidade.

9.7. Relações Composição-Tratamento Termomecânico-Estrutura-Propriedades dos aços com médio e alto carbono microligados com Nb

As recentes aplicações de vanádio^{124,125} e do nióbio^{79,126-127} em aços com médio e alto carbono utilizados em barras para concreto de alta resistência, componentes forjados para indústria automotiva e trilhos para ferrovias, têm sido praticamente baseadas no empirismo, pois os efeitos que estes elementos teriam nas estruturas e propriedades destes aços não são ainda bem determinados.

Partindo-se então de dados disponíveis na literatura^{35,58,63,64,122,128,129} e dos resultados obtidos neste trabalho, construiu-se uma tabela simplificada, relacionando a composição química, o tratamento termomecânico, a estrutura e as propriedades dos aços com médio e alto teor de carbono microligados com nióbio (tab. IX.4). Embora o diâmetro do grão austenítico não seja

Chave para a utilização +										Relações Composição-Processo-Estrutura (1a. parte)										Relações Estrutura - Propriedades (2a. parte)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
adici Mn		f _α		φ _γ		+		+		adici Nb		f _α		b, c		b		d		d _α		h		a		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+		+	

a = pela redução do ϕ_{γ}
b = pela precipitação do Nb(C,N)
c = pelo atraso na decomposição da austenita
d = por solução sólida
e = devido ao nitrogênio e silício em solução sólida
adici = adicionando-se
 f_{α} = fração volumétrica da ferrita
 d_{α} = dureza da ferrita
 ϕ_{α} = diâmetro do grão ferrítico
 ϕ_p = diâmetro da colônia perlítica
 S_o = espaçamento interlamelar da perlita
 S_c = espessura da lamela de cementita da perlita
 ϕ_{γ} = diâmetro do grão austenítico
T.R. = taxa de resfriamento do aço
 σ_{esc} = limite de escoamento
 σ_{max} = limite de resistência

Tabela IX.4 - Relações entre Composição Química - Tratamento Termomecânico - Estrutura - Propriedades Mecânicas dos aços ferrítico - perlítico com médio e alto teor de carbono, microligados com nióbio.

uma variável do processo, ele é diretamente relacionado com as variáveis do tratamento termomecânico (temperatura, tempo, deformação, taxa de deformação, etc) e por isso foi utilizado para expressar esse conjunto de variáveis. A utilização desta tabela é, por ex., a seguinte: adicionando-se manganês no aço, aumenta-se seu espaçamento interlamelar; diminuindo-se a taxa de resfriamento diminui-se a dureza da ferrita, ou seja, para cada parâmetro de estrutura (f_α , d_α , ϕ_α , etc) estão associados 2 parâmetros de processo (ϕ_γ e T.R.) e dois de composição química (adição de manganês e de nióbio). Para se saber qual o efeito que um parâmetro de estrutura teria nas propriedades utiliza-se a 2ª parte da tabela; por ex: uma diminuição da fração volumétrica da ferrita (f_α) acarretaria um aumento na dureza do aço, no limite de escoamento e no limite de resistência, diminuindo entretanto a tenacidade.

Deve-se observar que, na realidade, as relações Composição-Processo-Estrutura-Propriedades são mais complexas, pois em aços microligados existem efeitos de interação entre elementos (Mn e Nb, por ex.), que provocam alterações nas estruturas dos aços e conseqüentemente em suas propriedades mecânicas. Em aços industriais haveria ainda o efeito do silício e o do nitrogênio dissolvido na austenita, que aumentam a resistência mecânica, porém com redução da tenacidade. Quanto ao efeito do nióbio é importante saber em que forma o mesmo se encontra (como Nb(C,N) ou dissolvido na austenita), pois dependendo dela os efeitos do nióbio sobre um parâmetro de estrutura poderiam ser antagônicos.

De qualquer forma esta é uma primeira tentativa de estudar, ainda que de maneira qualitativa, as relações entre Composição-Processo-Estrutura e Propriedades dos aços com médio e alto teor de carbono microligados com nióbio. Partindo-se dessa primeira análise poder-se-á pensar no "Desenvolvimento de Aços" microligados com nióbio de uma maneira mais racional, aproveitando-se todos os benefícios que este elemento de liga poderia dar no sentido de otimizar as propriedades mecânicas dos aços, com a redução do seu custo de obtenção.

Referências bibliográficas

- 1) GLADMAN, T. & PICKERING, F.B. - JISI, Jun. 1967, p. 653.
- 2) COLADAS, R. et alii - Metal Science, Nov. 1977, p. 509.
- 3) COLADAS, R. et alii - The influence of niobium on the austenite processing of medium and high carbon steels. In: The hot deformation of austenite, Symposium. BALLANCE, J.B., Ed., New York, 1976, p. 341.
- 4) WEBSTER, D. & WOODHEAD, J.H. - JISI, Dec. 1964, p. 987.
- 5) SERIN, B. et alii - Mem. Sci. Revue Met., France, Jui 1978, p. 355.
- 6) FISHER, G.L. & GEILS, R.H. - Trans. Met. Soc. AIME, vol. 245, Nov. 1969, p. 2405.
- 7) MORRINSON, W.B. - JISI, Apr. 1963, p. 317.
- 8) BROWNRIGG, A. & BOELEN, R. - The effect of Nb on hardenability of C-Mn-Si-Al steels. Intern. Inst. of Welding (I.I.W. Publ. Sess. Met. Technol. Conference); Sidney, Australia, 1976, Serie A, Sess. 8-6.
- 9) KANAZAWA, S. et alii - Trans. Japan Inst. Metals., vol. 8, 1967, p. 113.
- 10) THOMAS, M.H. & MICHAEL, G.M. - The influence of Nb and Nb(C,N) precipitation on the formation of proeutetoid ferrite in low alloy steel. Intern. Conf. on Solid-Solid Phase Transformation, Proc., Carnegie Mellon Univ., Pittsburgh, Pennsylvania, Sep. 1982.
- 11) GRAY, J.M. & YEO, R.B.G. - Trans. ASM, vol. 61, 1968, p. 255.
- 12) TANINO, M. & AOKI, K. Trans. I.S.I. Japan, vol. 8, 1968, p. 331.

- 13) BRITO, R.M. & KESTENBACH, H.J. - J. Mat. Sci., vol. 16, 1981, p. 1257.
- 14) LEBON, A. et alii - Metal Science, vol. 9, 1975, p. 36.
- 15) JONAS, J.J. et WEISS, I. - Metal Science, Mar. Apr. 1979, p. 238.
- 16) WEISS, I. et JONAS, J.J. - Met. Trans., vol. 10A, Jul. 1979, p. 831.
- 17) WEISS, I. et JONAS, J.J. - Met. Trans., vol. 11A, Mar. 1980, p. 403.
- 18) HANSEN, S.S. et alii - Met. Trans., vol. 11A, 1980, p. 387.
- 19) LUTON, M.J. et alii - Met. Trans., vol. 11A, Mar. 1980, p. 411.
- 20) KAZINCZI, F.D. et alii - Jerkontorets Annaler, Stockholm, vol. 147, n° 4, 1963, p. 408.
- 21) MORI, T. et alii - Tetsu to Hagane, vol. 51, 1965, p. 2031.
- 22) SMITH, R.P. - Trans. Met. Soc. AIME, vol. 236, Feb. 1966, p. 220.
- 23) NARITA, K. - Trans. ISI Japan, vol. 15, 1975, p. 145.
- 24) MEYER, L. - Z. Metallkde, Bd. 58, H.5., 1967, p. 334.
- 25) JOHANSEN, T.H. et alii - Trans. Met. Soc. AIME, vol. 239, Oct. 1967, p. 1651.
- 26) NORDBERG, H. & ARONSSON, B. - J.I.S.I., Dec. 1968, p. 1263.
- 27) MORI, T. et alii - Tetsu to Hagane, vol. 54, 1968, p. 763.
- 28) IRVINE, K.J. et alii - J.I.S.I., Feb. 1967, p. 161.

- 29) MANDRY, P. & DORNELLAS, W. - Compt. Rendus, Série C, vol. 263, Nov. 1966, p. 1118.
- 30) WADWORTH, J. et alii - Metal Science, Oct. 1976, p. 342.
- 31) STEINEN, A. von der - Stahl und Eisen, vol. 95, n° 6, Mar. 1975, p. 209.
- 32) SIMONEAU, R. et alii - Metal Science, vol. 12, 1978, p. 381.
- 33) KOYAMA, S. et alii - Japan Inst. Metals, vol. 35, 1971, p.1089.
- 34) MEYER, L. et alii - Nb, Ti and V in normalized, thermo-mechanically treated and cold-rolled steels. In: Microalloying 75, Proc. Conf., Union Carbide Corp., New York, 1977, p. 25.
- 35) BAIN, E.C. & PAXTON, H.W. - Alloying elements in steel. ASM, 1966, p. 59.
- 36) METALS Handbook, vol. 8, ASM, USA, 1973, p. 282.
- 37) HANDBOOK of Chemistry and Physics - WEAST, R.C., Ed., 58^a ed., CRC Press, USA, 1977, p. F-215.
- 38) HUME-ROTHERY, W. - The structure of alloys of iron. Pergamon Press, Oxford, 1966, p. 58.
- 39) HUME-ROTHERY, W. - idem ref. 38, p. 55.
- 40) HANSEN, M. - Constitution of binary alloys, 2^a ed., McGraw-Hill, USA, 1958, p. 665.
- 41) MORI, F.Y. et alii - Metalurgia - ABM, vol. 33, n° 241, Dez. 1977, p. 743.
- 42) AKBEN, M.G. et alii - Acta Met., vol. 29, 1981, p. 111.
- 43) GLADMAN, T. - Proc. Roy. Soc., n° 294 A, 1966, p. 298.
- 44) METALS Reference Book. SMITHELLS, C.J., Ed., 5^a ed., Butterworths, London, 1976, p. 960.

- 45) METALS Reference Book, idem ref. 44, p. 1262.
- 46) MULLINS, W.W. - Acta Met., vol. 6, Jun. 1968, p. 414.
- 47) SELECTED powder diffraction data for metals and alloys, Data book, vol. 1, Intern. Centre for Diffraction Data, JCPPS, USA, 1978, p. 300.
- 48) STORMS, E.K. & KRIKORIAN, N.H. - J. Phys. Chem., vol. 64, Oct. 1960, p. 1471.
- 49) ATLAS of continous cooling transformation diagrams for engineering steels. ATKINS, M., Ed., British Steel Corp., p. 31.
- 50) GRAY, J.M. - Met. Trans., vol. 3, Jun. 1972, p. 1495.
- 51) ATLAS of isothermal transformation and cooling transformation diagrams, ASM, 1977, p. 7.
- 52) ATLAS of isothermal transformation and cooling transformation diagrams, idem ref. 51, p. 28.
- 53) BAIN, E.C. & PAXTON, H.W., idem ref. 35, p. 112.
- 54) BAIN, E.C. & PAXTON, H.W., idem ref. 35, p. 151.
- 55) ZENER, C. - Trans. Met. Soc. AIME, vol. 167, 1946, p. 150.
- 56) HUME-ROTHERY, W. - idem ref. 38, p. 158.
- 57) PICKERING, F.B. - Physical metallurgy and the design of steels. Applied Science Publishers, London, 1978, p. 112.
- 58) PELLISSIER, G.E. et alii - Trans. ASM, Dec. 1941, p. 1048.
- 59) CHATTOPADHYAY, S. & SELLARS, C.M. - Acta Met., vol. 30, 1982, p. 157.
- 60) BOLLING, G.F. & RICHMAN, R.H. - Met. Trans., vol. 1, Aug. 1970, p. 2095.

CAPÍTULO X

CONCLUSÕES

As conclusões obtidas neste trabalho foram assim agrupadas:

10.1. Solubilidade do nióbio na austenita

- Os resultados de solubilidade do nióbio na austenita na presença do $Nb(C,N)^{(1)}$, obtidos a partir de modelos teóricos desenvolvidos, apresentaram uma boa concordância com os dados experimentais obtidos na literatura.

- O manganês apresentou uma afinidade de combinação química com o nióbio, substituindo-o parcialmente nos precipitados Fe-Nb de ligas Fe-Nb-(Mn). Assim o aumento da solubilidade do nióbio na austenita decorrente da adição de manganês no aço, seria devido ao efeito, já conhecido, do manganês diminuir a atividade do carbono, e também, provavelmente, devido à substituição do nióbio pelo manganês no $Nb(C,N)$.

10.2. Efeito do nióbio no tamanho do grão austenítico

- A adição de $0,03\%^{(2)}Nb$ em aços com $0,2 - 0,4$ e $0,8\%C^{(3)}$, forjados a $900^{\circ}C$, levou a uma redução de 20 a 50% no $DG_{\gamma}^{(4)}$.

- Durante o reaquecimento entre 900 e $1300^{\circ}C$, o crescimento do grão austenítico nos aços com e sem nióbio foi bastante acelerado nos primeiros 10 minutos, crescendo muito lentamente após esse período, ou seja, para tempos de aquecimento maiores que 10 minutos o DG_{γ} era praticamente só função da temperatura.

(1) $Nb(C,N)$ - família dos nitretos, carbonetos e carbonitretos de nióbio.

(2) As porcentagens referidas são sempre em peso.

(3) Todos os aços continham também 1% Mn.

(4) DG_{γ} - diâmetro do grão austenítico.

- 61) BAIN, E.C. & PAXTON, H.W. - idem ref. 35, p. 6.
- 62) De Ardo, A.J. et alii - Fundamental Metallurgy of Niobium in Steel. Intern. Symp. NIOBIUM-81, San Francisco, USA, Nov. 8-11, 1981.
- 63) RIDLEY, N. et alii - Effect of some alloy additions on the kinetics of pearlite growth. In: Chemical metallurgy of iron and steel, ISI, London, 1973, p. 268.
- 64) AL-SALMAN, S.A. et alii - Acta Met., vol. 27, 1979, p. 1391.
- 65) RUSSEL, R.C. - Acta Met., vol. 17, Aug. 1969, p. 1123.
- 66) DIPPERNAAR, R.J. & HONEYCOMBE, R.W.K. - Proc. Royal Soc., London, vol. 333 A, 1973, p. 455.
- 67) BROWN, D. & RIDLEY, N. - JISI, Sep. 1969, p. 1232.
- 68) DUNLOP, G.L. et alii - Met. Trans., vol. 9A, Feb. 1978, p. 260.
- 69) ATLAS of continous cooling transformation diagrams for engineering steels - idem ref. 49, p. 40.
- 70) STUCKENS, W. & MICHEL, A. - Bull. Soc. Chim., France, 1962, p. 1541.
- 71) STUCKENS, W. - Ann. Chim., France, vol. 8, 1963, p. 279.
- 72) METALS Handbook - idem ref. 36, p. 275.
- 73) PICKERING, F.B. - idem ref. 57, p. 97.
- 74) FRODL, D. et alii - Härterei Tech. Mitterlungen, vol. 29, 1974, p. 169.
- 75) BROWNRIGG, A. & BOELEN, R. - Phase Transformations, vol. II, 1979, p. V-15.
- 76) BAIN, E.C. & PAXTON, H.W. - idem ref. 35, p. 37.

- 77) ATLAS of continous cooling transformation diagrams for engineering steels - idem ref. 49, p. 27, 31, 39.
- 78) ATLAS of isothermal transformation and cooling transformation diagrams, idem ref. 51, p. 7, 12, 18, 28.
- 79) NOLASCO, C.A. et alii - Metalurgia - ABM, vol. 34, nº 245, Abr. 1978, p. 241.
- 80) VIEIRA, R.R. et alii - Efeito do nióbio no crescimento do grão austenítico e na temperabilidade dos aços para construção mecânica. Anais do 38º Congresso Anual da ABM, vol. 2, Julho de 1983, São Paulo, SP, p. 251.
- 81) ESHELBY, J.D. - Proc. Royal Society, London, nº 214, Série A, 1957, p. 376.
- 82) BURKE, J. - The kinetics of phase transformation in metals. Pergamon Press, 1965, p. 138.
- 83) SHARMA, R.G. & PURDY, C.R. - Met. Trans., vol. 5, Apr. 1974, p. 939.
- 84) McMAHON, Jr., C.J. - Met. Trans., vol. 11A, Mar. 1980, p. 531.
- 85) GREENBANK, J.C. - J.I.S.I., Dec. 1971, p. 986.
- 86) UHRENIUS, B. - A compedium of ternary iron base phase diagrams. In: Hardenability concepts with application to steels. DOANA, D.V. & KIRKALDY, J.S., Eds., AIME, 1978, p. 28.
- 87) BAIN, E.C. & PAXTON, H.W. - idem ref. 35, p. 108.
- 88) McLELLAN, R.B. & CHRASKA, P. - Materials Science and Engineering, vol. 7, 1971, p. 305.
- 89) ALEX, K. & McLELLAN, R.B. - J. Phys. Chem. Solids, vol. 32, 1971, p. 449.
- 90) McLELLAN, R.B. - Interstitial solid solutions of iron. Idem ref. 63, p. 337.

- 91) McLELLAN, R.B. & FARRARO, R. - Acta Met., vol. 25, 1977, p.1217.
- 92) McLELLAN, R.B. & DUNN, W.W. - J. Phys. Chem. Solids, vol. 30, 1969, p. 2631.
- 93) KOHN, A. - Revue de Metallurgie, France, n° 2, 1954, p. 129.
- 94) BÉCHET, S. & BEAUJARD, L. - Revue de Metallurgie, France, n° 10, 1955, p. 830.
- 95) PINATTI, D.G. et alii - Metalurgia - ABM, vol. 38, n° 299, Out. 1982, p. 591.
- 96) SELECTED values of thermodynamic properties of the elements.
A.S.M., USA, 1973, p. 306.
- 97) HULTGREN, A. - Trans. ASM, vol. 39, p. 915.
- 98) BRADLEY, J.R. & AARONSON, H.I. - Met. Trans., vol. 12A, Oct. 1981, p. 1729.
- 99) AARONSON, H.I. - Trans. Met. Soc. AIME, vol. 224, Aug. 1962, p. 870.
- 100) AARONSON, H.I. - Trans. Met. Soc. AIME, vol. 236, May 1966, p. 781.
- 101) AARONSON, H.I. - Trans. Met. Soc. AIME, vol. 236, May 1966, p. 768.
- 102) COATES, D.E. - Met. Trans., vol. 4, Oct. 1973, p. 2313.
- 103) KUROKAWA, S. et alii - Difusion de Nb en Fe y algunas aleaciones de base Fe. In: 36° Congresso Anual da ABM, 5 a 10 de Julho de 1981, Recife, PE.
- 104) McLELLAN, R.B. - Interstitial solid solutions of iron. In: Idem ref. 63, p. 337.
- 105) GUY, A.G. - Physical metallurgy for engineers. Fondo Educativo Interamericano S.A., USA, 1970, p. 251.

- 106) AARONSON, H.I. & LEE, J.K. - Difusional nucleation and growth.
In: Precipitation process in solids. RUSSEL, R.C. & AARONSON, H.I., Eds., The Institute of Metals, AIME, New York, 1978 , p. 31.
- 107) AARONSON, H.I. - On the problem of the definitions and the mechanisms of the bainite reaction. In: The mechanisms of phase transformations in crystalline solids. The Institute of Metals, London, 1969, p. 270.
- 108) HILLERT, M. - The role of interfaces in phase transformations.
Idem ref. 106, p. 231.
- 109) HONEYCOMBE, R.W.K. - Metal Science, Jun. 1980, p. 201.
- 110) LÜCKE, K. & DETERT, K. - Acta Met., vol. 5, Nov. 1957, p. 628.
- 111) PURDY, G.R. - Acta Met., vol. 26, 1978, p. 487.
- 112) GRAY, J.M. et alii - J.I.S.I., Aug. 1965, p. 812.
- 113) DAVENPORT, A.T. et alii - Metal Science J., vol. 2, 1968, p.104.
- 114) DAVENPORT, A.T. et alii - J. of Metals, Jun. 1975, p. 21.
- 115) SHIFLET, C.J. et alii - Met. Trans., vol. 12A, 1981, p. 1743.
- 116) HANSEN, M. - Idem ref. 40, p. 91, 527, 669 e 713.
- 117) HANSEN, M. - Idem. ref. 40, p. 665, 678 e 669.
- 118) PICKLESIMER, M.L. et alii - Trans. Met. Soc. AIME, vol. 218, Jun. 1960, p. 473.
- 119) AL SALMAN, S.A. et alii - Met. Trans., vol. 10A, Nov. 1979, p. 1703.
- 120) OGURA, T. et alii - Acta Met., vol. 26, 1978, p. 1317.
- 121) BANERJI, S.R. et alii - Met. Trans., vol. 9A, 1978, p. 237.

- 122) GLADMAN, T. et alii - J.I.S.I., Dec. 1972, p. 916.
- 123) NOLASCO, C.A. et alii - Metalurgia - ABM, vol. 33, n° 294, Mai. 1977, p. 257.
- 124) WHITTAKER, D. - Metallurgia, Apr. 1979, p. 275.
- 125) RAZIM, C. - Metal Progress, May 1981, p. 50.
- 126) GRAY, M. - "Hot-rolling of HSLA concrete reinforcing bar and other niobium containing steel". ILAFA Conference, Lima, Peru, 21-25 Sep. 1975.
- 127) ALBIERO, W. - Metalurgia - ABM, vol. 37, n° 281, Abr. 1981, p. 192.
- 128) FLÜGGE, J. et alii - Stah und Eisen, vol. 99, n° 16, 13 Aug. 1979, p. 841.
- 129) PICKERING, F.B. - idem ref. 57, p. 95.

- Após 1 hora de reaquecimento entre temperaturas de 900 e 1300°C os aços com nióbio apresentaram metade do $DG\gamma$ dos aços sem nióbio.

- Nos aços com nióbio não se observou uma $T_{cg}^{(5)}$ na faixa de 900 a 1300°C, indicando que a mesma seria menor que 900°C. Este baixo valor para a T_{cg} foi relacionado com a baixa temperatura final de laminação desses aços (900°C).

10.3. Efeito do nióbio na formação e propriedades da ferrita

- A adição de 0,03%Nb em um aço com 0,2%C, austenitizado a 1200°C (todo o nióbio em solução na austenita), aumentou o tempo para o início da formação da ferrita em 20 vezes, durante a sua transformação isotérmica na faixa de 700 a 800°C.

- A adição de 0,03%Nb em um aço com 0,4%C, austenitizado a 1250°C (todo o nióbio em solução na austenita), aumentou em até 50 VHN⁽⁶⁾ a dureza da ferrita obtida por resfriamento contínuo com taxas de 10 a 100°C/min. Este aumento de dureza foi tanto mais pronunciado quanto maior a taxa de resfriamento, sendo associado à precipitação verificada do Nb(C,N) na ferrita. No aço sem nióbio não houve alteração na dureza da ferrita com o aumento da taxa de resfriamento.

- Com o aumento da taxa de resfriamento de 10 para 100°C/min. a fração volumétrica da ferrita proeutetóide em aço com 0,4%C reduziu-se de 15 para 5%, aproximadamente, independentemente do aço conter ou não nióbio.

- A adição de 0,03%Nb em um aço com 0,20%C, austenitizado a 1250°C, elevou em até 50 VHN a dureza da ferrita obtida isotermicamente a 600 e 700°C. Esse aumento foi mais pronunciado pa-

(5) T_{cg} - temperatura crítica de crescimento de grão, ou seja, uma temperatura a partir da qual o $DG\gamma$ aumentaria drasticamente devido à dissolução ou coalescimento das partículas de Nb(C,N).

(6) VHN - pontos de dureza na escala Vickers.

ra menores tempos e temperaturas do tratamento isotérmico. Para o aço sem nióbio a dureza permaneceu em 150 VHN, independentemente do tratamento isotérmico empregado.

10.4. Efeito do nióbio na formação e propriedades da perlita

- A adição de 0,03%Nb em um aço com 0,8%C, austenitizado a 900°C (praticamente todo o nióbio como Nb(C,N)), não alterou a sua curva TTT, embora tenha elevado ligeiramente a temperatura A_{c1} .

- A adição de 0,03%Nb em um aço com 0,8%C austenitizado a 1350°C (todo nióbio em solução na austenita) retardou consideravelmente (tempos 10 vezes maiores) o início da formação da perlita. Com este resultado e o anterior concluiu-se que o nióbio só atrasaria a formação da perlita se estivesse em solução na austenita.

- A adição de 0,03%Nb em um aço 0,8%C, austenitizado a 1350°C, não alterou a dureza da perlita ou da bainita obtidas isotermicamente entre 400 e 650°C. A não alteração da dureza da perlita resultou do cancelamento de dois efeitos antagônicos provocados pelo nióbio: aumento do espaçamento interlamelar da perlita (reduzindo a dureza) e precipitação do NbC na ferrita da perlita (aumentando a dureza).

- O aumento do espaçamento interlamelar da perlita foi associado ao aumento da energia interfacial austenita/perlita provocado pelo nióbio em solução na austenita.

- A adição de 0,03%Nb em um aço com 0,8%C austenitizado a 1250°C (65% do nióbio total em solução na austenita) e resfriado continuamente entre 10 e 100°C/min não alterou a dureza da perlita. Entretanto houve um igual aumento na dureza perlítica de aços com sem nióbio com a elevação da taxa de resfriamento.

- A adição de 0,03%Nb em um aço com 0,8%C austenitizado a 1350°C, aumentou sua temperabilidade, devido ao atraso provocado na decomposição difusional da austenita.

- A adição de 0,03%Nb em aços com o teor de carbono variando de 0,2 a 0,8%C não alterou as suas durezas martensíticas.

10.5. Mecanismos de atuação do nióbio na formação da ferrita e da perlita

- O nióbio, em altas concentrações nos aços ou em ligas Fe-Nb (além de seu limite de solubilidade), precipitou-se na forma de compostos (Fe-Nb, Nb(C,N)) no contorno de grão austenítico devido às condições mais favoráveis de nucleação neste local.

- Entretanto o nióbio em solução na austenita, distribuiu-se homogeneamente pela matriz, sem apresentar segregação no contorno de grão austenítico, como se pensava anteriormente. Também o carbono em solução na austenita não segregou no contorno de grão austenítico.

- O atraso na nucleação da ferrita ou perlita, provocado pelo nióbio em solução na austenita, estaria associado ao aumento provocado pelo mesmo na energia interfacial austenita/ferrita ou austenita/perlita ou devido à redução da difusividade do carbono.

- Observações com microsonda iônica, em amostras parcialmente transformadas, indicaram que o nióbio concentrava-se na ferrita durante o crescimento da mesma; esta partição do nióbio entre a ferrita e a austenita seria a responsável pelo atraso no crescimento da ferrita em aços com nióbio.

- No crescimento da perlita observou-se uma ligeira concentração de nióbio na mesma, principalmente nas regiões próximas à interface austenita/perlita, sugerindo que o atraso observado no crescimento da perlita estaria associado à partição do nióbio entre a perlita e a austenita, ou à segregação do mesmo na interface austenita/perlita, ou ainda, à ocorrência simultânea destes dois mecanismos.

10.6. Efeito do nióbio nas propriedades mecânicas dos aços com médio e alto teor de carbono

- O nióbio, solubilizado na austenita, acrescentou em até 150 MPa a resistência mecânica dos aços, resfriadas ao ar, com carbono variando de 0,2% a 0,8%C, o que seria devido a:

- . Refino do grão austenítico.
- . Endurecimento da ferrita proeutetóide e da ferrita da perlita pela precipitação do Nb(C,N).
- . Atraso na decomposição difusional da austenita, com formação de produtos mais "duros" (substituição da ferrita pela perlita ou da perlita pela bainita, por ex.).

- Esse aumento de dureza foi conseguido com uma ligeira redução da ductilidade dos aços, medida através da estricção e do alongamento.

- O desenvolvimento de aços com médio e alto teor de carbono microligados com nióbio no que diz respeito à composição química, tratamento termomecânico e aplicações, deve ser feito de uma maneira bastante criteriosa, pois o nióbio afeta a estrutura (diâmetro do grão austenítico, morfologia da ferrita e da perlita, etc) e propriedades (dureza, resistência mecânica, temperabilidade, etc) destes aços de uma maneira bastante complexa. Isto porque a ação do nióbio está relacionada com sua distribuição (dissolvido na austenita ou na forma de Nb(C,N)), e dependendo da mesma os efeitos por ele provocados podem ser até antagônicos. Ainda o nióbio interage com os outros elementos de liga (Mn, Si, etc) de uma maneira ainda não bem determinada, provocando também alterações nas propriedades dos aços. Essa falta de entendimento dos mecanismos de ação do nióbio, leva certas vezes, à obtenção de produtos com qualidade inferior aos aços convencionais sem nióbio.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES

Solubilidade do nióbio na austenita

- Desenvolvimento de uma equação ou algoritmo, de fácil aplicação, que calcule a solubilidade do nióbio na austenita na presença do Nb(C,N), levando em conta o efeito de todos elementos de liga (C, N, Si, Mn, Cr, etc).
- Estudo da afinidade de combinação química entre o nióbio e o níquel, o silício e o cromo, da maneira análoga ao que foi feito para o manganês neste trabalho, a fim de se entender melhor o efeito desses elementos de liga na solubilidade do nióbio na austenita.

Efeito do nióbio no tamanho do grão austenítico

- Estudo dos efeitos do nióbio no tamanho de grão austenítico de aços com médio e alto teor de carbono, laminados em diferentes temperaturas e com vários teores de nióbio, procurando-se encontrar uma equação que possa prever com uma certa precisão a T_{cg} (temperatura crítica de crescimento de grão austenítico).
- Estudo da cinética de precipitação, coalescimento e dissolução do Nb(C,N) em aços com médio e alto teor de carbono, e sua influência na T_{cg} .

Efeito do nióbio na estrutura e propriedades dos aços com médio e alto teor de carbono

- Determinação das curvas CCT (resfriamento contínuo) e ITT (transformação isotérmica) de aços com diferentes teores de nióbio e manganês, austenitizados em diferentes temperaturas.
- Estudo dos efeitos das partículas de Nb(C,N) na nucleação da ferrita proeutetóide e da perlita.

- Estudo dos efeitos do nióbio na estrutura e propriedades da bainita.
- Continuação dos estudos sobre a partição e segregação do nióbio em interfaces austenita/ferrita e austenita/cementita.
- Estudo dos efeitos da concentração do nióbio na estrutura e nas propriedades mecânicas de aços laminados ou forjados em diferentes temperaturas.

Aplicações tecnológicas

- Fazer um levantamento, a nível nacional, de todos os fabricantes de aços com médio e alto teor de carbono, e de todos os potenciais utilizadores destes aços, com vistas ao desenvolvimento de aços microligados com nióbio, específicos para cada tipo de aplicação, com alta resistência mecânica, boa tenacidade e obtidos a custo mínimo.

BIBLIOGRAFIA GERAL

- AARONSON, H.I. - "On the partition of chromium between austenite and proeutectoid ferrite". Trans. Met. Soc. of AIME, vol. 224, Aug. 1962, p. 870.
- AARONSON, H.I. - "The proeutectoid ferrite and the proeutectoid cementite reactions". in: Decomposition of austenite by diffusional processes. ZACKAY, V.F. & AARONSON, H.I., Eds, Interscience Publisher, USA, 1962, p. 387.
- AARONSON, H.I. - "On the problem of definition and the mechanisms of the bainite reaction". in: The mechanism of phase transformation in crystalline solids - The Institute of Metals, London, 1969, p. 270.
- AARONSON, H.I. & DOMIAN, H.A. - "Partition of alloying elements between austenite and proeutectoid ferrite or bainite". Trans. Met. Soc. of AIME, vol. 236, May 1966, p. 781.
- AARONSON, H.I. et alii - "Thermodynamics of the austenite - proeutectoid ferrite transformation. II - Fe-C-X- alloy". Trans. Met. Soc. of AIME, vol. 236, May 1966, p. 768.
- AARONSON, H.I. et alii - "Diffusional nucleation and growth". in: The mechanism of phase transformation in crystalline solids. The Institute of Metals, London, 1969, p. 31.
- AARONSON, H.I. et alii - in: Phase transformations, ASM, 1970, p. 313.
- AKBEN, M.G. et alii - "Dynamic precipitation and solute hardening in a V microalloyed steel and two Nb steels, containing high levels of Mn". Acta Met., vol. 29, 1981, p. 111.
- ALBIERO, W. - "Forjamento de árvores de manivela com adição de níobio". Metalurgia - ABM, vol. 37, nº 281, Abr. 1981, p. 192.

- ALEX, K. & McLELLAN, R.B. - "A quasi-chemical approach to the thermodynamics of ternary solid solutions containing both substitutional and interstitial solute atoms", J. Phys. Chem. Solids, vol. 32, 1971, p. 449.
- AL-SALMAN, S.A. et alii - "Partitioning of silicon during pearlite growth in a eutectoid steel". Acta Met., vol. 72, 1979, p. 1391.
- AL-SALMAN, S.A. et alii - "Pearlite growth kinetics and partitioning in a Cr-Mn eutectoid steel". Met. Trans., vol. 10A, Nov. 1979, p. 1703.
- ASWEGEN, J.S.T. et alii - "Precipitation on stacking faults in Cr-Ni austenitic steels". Acta Met., vol. 12, Jan. 1964, p. 1.
- ATLAS of continuous cooling transformation diagrams for engineering steels. ATKINS, M., Ed., British Steel Corp., s.d./
- ATLAS of isothermal transformation and cooling transformation diagrams, ASM, 1977.
- AVILLEZ, R.R. - Potencial de uso do nióbio como elemento de liga em aços para beneficiamento. Relatório Técnico. (Projeto CBMM) Fundação de Tecnologia Industrial. Rio de Janeiro, Ago. 1981.
- BAGARYATSKI, Y.A. - Dokl. Akad. Nauk., S.S.S.R., vol. 73, 1950, p. 1101. Citado em: DIPPENAAR, R.J. & HONEYCOMBE, R.W.K. - Proc. Royal Soc., London, vol. 333A, 1973, p. 455.
- BAIN, E.C. & PAXTON, H.W. - Alloying elements in steel, ASM, 1966.
- BAKER, R.G. & NUTTING, J. - "The tempering of a Cr-Mo-V-W and a Mo-V steel". ISI, Special Report, nº 64, 1959, p. 1.
- BAKER, T.N. - "Microalloyed steels". Sci. Prog., Oxford, vol. 65, 1978, p. 493.
- BANERJI, S.K. et alii - "Intergranular fracture in 4340 type steels: effects of impurities and hydrogen". Met. Trans., vol. 9A, 1978, p. 237.

- BÉCHET, S. & BEAUJARD, L. - "Nouveau réactif pour la mise en évidence micrographique du grain austénitique des aciers trempés ou trémpes - revenus". Revue de Metallurgie, France, n° 10, 1955, p. 830.
- BOLLING, G.F. & RICHMAN, R.H. - "Forced velocity of pearlite". Met. Trans., vol. 1, Aug. 1970, p. 2095.
- BRADLEY, J.R. & AARONSON, H.I. - "Growth kinetics of grain boundary ferrite allotriomorphs in Fe-C-X alloys". Met. Trans., vol. 12A, Oct. 1981, p. 1729.
- BRAMFITT, B.L. & MARDER, A.R. - "Effect of cooling rate and alloying on the transformation of austenite". Met. Trans., vol. 4, Oct. 1973, p. 2291.
- BRANDT, W.H. - "Solution of the diffusion equation applicable to the edgewise growth of pearlite". J. App. Phys., vol. 16, Mar. 1945, p. 139.
- BRAUER, Von G. et alii - "Die carbide des niobs", Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, Band 277, 1954, p. 249.
- BRITO, R.M. & KESTENBACH, H.J. - "On the dispersion hardening potential of interphase precipitation in micro-alloyed niobium steel". J. Mat. Science, vol. 16, 1981, p. 1257.
- BRITO, R.M. & KESTENBACH, H.J. - "Efeito dos tratamentos isotérmicos sobre a precipitação de carbonitretos de nióbio em um aço ARBL patinável". Metalurgia - ABM, vol. 36, n° 271, Jun. 1980, p. 381.
- BROWN, D. & RIDLEY, N. - "Kinetics of the pearlite reaction in high-purity nuckel eutectoid steels". JISI, Sep. 1969, p. 1232.
- BROWNRIGG, A. & BOELEN, R. - "The effect of Nb on hardenability of C-Mn-Si-Al steels". IIW Public. Sess. Met. Technol. Conf., Inst. Welds, Sidney, Austrália, Seria A, Sess. 8-6, 1976.
- BROWNRIGG, A. & BOELEN, R. - "The effect of Nb on transformation and strength of hot rolled medium carbon steels". Phase Transformation, vol. 2, 1979, p. V-15.

- BRUNO, J.C. & KESTENBACH, H.J. - "Análise das microestruturas desenvolvidas em aços ao nióbio com extra-baixos teores de carbono, por microscopia eletrônica de transmissão". Relatório do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da Univ. Fed. de São Carlos, São Carlos, 1982, 23 p.
- BURKE, J. - The kinetics of phase transformation in metals. Pergamon Press, 1965.
- CHATTOPADHYAY, S. & SELLARS, C.M. - "Kinetics of pearlite spheroidisation during static annealing and during hot deformation". Acta Met., vol. 30, 1982, p. 157.
- COATES, D.E. - "Diffusional growth limitation and hardenability". Met. Trans., vol. 4, Oct. 1973, p. 2313.
- COHEN, M. & HANSEN, S.S. - "Microstructural control in microalloyed steels". in: MiCon 78, Proc. Conf., ABRAMS, H. et alii, Eds., ASTM, 1979, p. 34.
- COLADAS, R. et alii - "The influence of niobium on the austenite processing of medium and high carbon steels". The hot deformation of austenite, Symposium. BALLANCE, J.B., Ed., N. York, 1976, p. 341.
- COLADAS, R. et alii - "Austenite grain growth in medium and high carbon steels microalloyed with niobium". Metal Science, Nov. 1977, p. 509.
- COLPAERT, H. - Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns, 3^a ed., Edgard Blücher, São Paulo, 1974.
- DARKEN, L.S. & FISHER, R.M. - "Some observations on the growth of pearlite". in: Decomposition of austenite by diffusional processes. ZACKAY, V.F. & AARONSON, H.I., Eds., Interscience Publishers, USA, 1962, p. 249.
- DAVENPORT, A.T. et alii - "Precipitation in microalloyed high-strength low-alloy steels". J. of Metals, Jun. 1975, p. 21.

- DAVENPORT, A.T. et alii - "Interphase precipitation in iron alloys". Metal Science J., 1968, vol. 2, p. 104.
- DEARDO, A.J. et alii - "Fundamental metallurgy of niobium in steel". in: Intern. Symp. NIOBIUM-81, San Francisco, USA, Nov. 8-11, 1981.
- DIPPENAAR, R.J. & HONEYCOMBE, R.W.K. - "The crystallography and nucleation of pearlite". Proc. Royal Society, London, vol. 333A, 1973, p. 455.
- DUNLOP, G.L. et alii - "Precipitation of VC in ferrite and pearlite during direct transformation of a medium carbon microalloyed steel". Met. Trans., vol. 9A, Feb. 1978, p. 261.
- ELDIS, G.T. & HAGEL, W.C. - "Effects of microalloying on the hardenability of steel". in: Hardenability concepts with applications to steels. DOANE, D.V. & KIRKALDY, J.S., Eds., AIME, Warrendale, PA, 1978, p. 397.
- ENGINEER, S. - "Influence of carbon and chromium on the strength of pearlitic steels microalloyed with vanadium". TEW - Technische Bericht, vol. 2, n° 2, 1976, p. 105.
- ESHELBY, J.D. - "The determination of elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problem". Proc. Roy. Soc. London, n° 241A, 1957, p. 376.
- FEDER, J. et alii - "Homogeneous nucleation and growth of droplets in vapours". Adv. Phys., vol. 15, 1966, p. 111.
- FISHER, G.L. & GEILS, R.H. - "The effect of columbium on the α - γ transformation in a low alloy Ni-Cu steel". Trans. AIME, vol. 245, Nov. 1969, p. 2405.
- FLÜGGE, J. et alii - "Structure and mechanical properties of rail steels". Stahl und Eisen, vol. 99, 13 Aug. 1979, p. 841.
- FRODL, D. et alii - "Eigenschaften unlegierter und mikrolegierter Edelbaustähle mittleren C-gehaltes nach kontrollierter verformung und Abkühlung". Härterei Tech. Mitterlungern, Band 29, Heft 3, 1974, p. 169.

- FROES, F.H. et alii - "Conditions controlling matrix and stacking fault precipitation". Acta Met., vol. 15, 1967, p. 157.
- GLADMAN, T. - "On the theory of the effect of precipitate particles on grain growth of metals". Proc. Royal Society A, n° 294, 1966, p. 298.
- GLADMAN, T. & PICKERING, F.B. - "Grain - coarsening of austenite". JISI, Jun. 1967, p. 653.
- GLADMAN, T. et alii - "Some aspects of the structure-property relationships in high-carbon ferrite - pearlite steels". JISI, Dec. 1972, p. 916.
- GLADMAN, T. et alii - "Structure-property relationships in high-strength microalloyed steels". in: Microalloying 75, Proc. Conf., Union Carbide Corp., New York, 1977, p. 32.
- GRANGE, R.A. - "Estimating the hardenability of carbon steels". Met. Trans., vol. 4, 1973, p. 2231.
- GRAY, J.M. - "Strength-toughness relations for precipitation - strengthened low-alloy steels containing columbium". Met. Trans., vol. 3, Jun. 1972, p. 1495.
- GRAY, J.M. - "Hot-rolling of HSLA concrete reinforcing bar and other niobium containing steels". ILAFA Conference, Lima, Peru, 21-25 Sep., 1975.
- GRAY, J.M. et alii - "Precipitation in mild steels containing small additions of niobium". JISI, Aug. 1965, p. 812.
- GRAY, J.M. & YEO, R.B.G. - "Columbium carbonitride precipitation in low-alloy steels with particular emphasis on "precipitate-row" formation". Trans. ASM, vol. 61, 1968, p. 255.
- GREENBANK, J.C. - "Carbon solute interactions in Fe-Cr-C, Fe-Mo-C and Fe-W-C alloys", JISI, Dec. 1971, p. 986.

- GUHA, J.P. & KOLAR, E. - "Systems of niobium monocarbide with transition metals". J. Less Common Metals, vol. 29, 1972, p. 33.
- GUTTMANN, M. - "Equilibrium segregation in a ternary solution: a model for temper embrittlement". Surface Science, vol. 53, 1975, p. 213.
- GUTTMANN, M. - "The link between equilibrium segregation and precipitation in ternary solutions exhibiting temper embrittlement". Metal Science, Oct. 1976, p. 337.
- GUTTMANN, M. - "Grain boundary segregation, two dimensional compound formation, and precipitation". Met. Trans., vol. 8A, Sep. 1977, p. 1383.
- GUY, A.G. - Physical metallurgy for engineers. Fondo Educativo Interamericano S.A., USA, 1970, p. 251.
- HADDRILL, D.M. et alii - "Precipitation of niobium carbide on dislocations in austenite". Acta Met., vol. 9, 1961, p. 982.
- HAM, F.S. - "Theory of diffusion - limited precipitation". J. Phys. Chem. Solids, vol. 6, 1958, p. 335.
- HANDBOOK of chemistry and physics. WEAST, R.C., Ed., 58 ed. C R C Press, USA, 1977.
- HANNERZ, N.E. et alii - "Brittleness in cast steel caused by NbC precipitation". JISI, vol. 206, 1968, p. 68.
- HANSEN, M. - Constitution of binary alloys. 2^a ed., McGraw-Hill, USA, 1958.
- HANSEN, S.S. et alii - "Niobium carbonitride precipitation and austenite recrystallization in hot-rolled microalloyed steels". Met. Trans., vol. 11A, Mar. 1980, p. 387.
- HILLERT, M. - "The formation of pearlite". in: Decomposition of austenite by diffusional processes. ZACKAY, V.F. & AARONSON, H.I., Ed., Interscience Publishers, USA, 1962, p. 197.

- HILLERT, M. - "On the theory of normal and abnormal grain growth". Acta Met., vol. 13, 1965, p. 227.
- HILLERT, M. - "The role of interfaces in phase transformations". in: The mechanism of phase transformation in crystalline solids. The Institute of Metals, London, 1969, p. 231.
- HILLERT, M. - "Eutectoid transformation of austenite". in: Chemical metallurgy of iron and steel. ISI, London, 1973, p. 241.
- HONEYCOMBE, R.W.K. - "Transformation from austenite in alloy steels". Met. Trans., vol. 7A, Jul. 1976, p. 915.
- HONEYCOMBE, R.W.K. - "The precipitation of alloy carbides in austenite and ferrite". Scand. J. Met., vol. 8, 1979, p. 21.
- HONEYCOMBE, R.W.K. - "Ferrite". Metal Science, Jun. 1980, p. 201.
- HOOGENDOORN, R.N. & SPANRAFT, M.J. - "Quantifying the effect of microalloying elements on structures during processing". in: Microalloying 75, Proc. Conf., Union Carbide Corp., New York, 1977, p. 32.
- HOUGHTON, D.C. et alii - "Characterization of carbonitrides in Ti bearing HSLA". Int. Symp. Niobium-81, San Francisco, USA, Nov. 8-11, 1981.
- HOWELL, P.R. et alii - "The crystallography of the austenite - ferrite/carbide transformation in Fe-Cr-C alloys". Met. Trans., vol. 10A, Sep. 1979, p. 1213.
- HUBER, E. et alii - "The heats of combustion of niobium carbides". J. Phys. Chem., vol. 65, 1961, p. 1846.
- HUDD, R.C. - "A method for calculating the solubility and composition of carbonitride precipitates in steel with particular reference to niobium carbonitride", JISI, Feb. 1971, p. 121.
- HULTGREN, A. - "Isothermal transformation of austenite". Trans. ASM, vol. 39, 1947, p. 915.

- HUME-ROTHERY, W. - The structure of alloys of iron. Pergamon Press, Oxford, 1966.
- IRVINE, K.J. & BAKER, T.N. - "Effect of rolling deformation on niobium carbide particle size distribution in low-carbon steels". Metal Science, Mar.-Apr. 1979, p. 228.
- IRVINE, K.J. et alii - "Grain refined C-Mn steels". JISI, Feb. 1967, p. 161.
- JACK, D.H. & JACK, K.H. - "Carbides and nitrides in steel". Materials Science and Eng., vol. 11, 1973, p. 1.
- JOHANSEN, T.H. et alii - "Solubility of niobium carbide in gamma iron". Trans. Met. Soc. AIME, vol. 239, Oct. 1967, p. 1651.
- JONAS, J.J. & WEISS, I. - "Effect of precipitation on recrystallization in microalloyed steels". Metal Science, Mar.-Apr. 1979, p. 238.
- JOSHI, A. - "Experimental techniques to study segregation". in: Interfacial segregation - JOHNSON, W.C. e BLAKELY, J.M., Eds., ASM, 1979, p. 39.
- KANAZAWA, S. et alii - "On the behaviour of precipitates in the Nb-Mo heat treated high strength steel having 80 kg/mm² tensile strength". Trans. Japan Inst. Metals, vol. 8, 1967, p. 113.
- KANEKO, H. et alii - "Solubility of phosphorus in α and γ -iron". J. Japan Inst. Met., vol. 29, 1965, p. 166.
- KAPADIA, B.M. et alii - "The influence of N, Ti and Zr on boron hardenability effect in constructional alloy steels". Trans. Met. Soc. of AIME, vol. 242, 1968, p. 1689.
- KAZINCZY, F. DE et alii - "Some properties of niobium treated mild steel". Jernkontorets Annaler, Stockholm, vol. 147, n° 4, 1963, p. 408.

- KEOWN, S.R. & WILSON, W.G. - "Prediction of precipitate phases in microalloy steels containing Nb, C, N and Al". in: Thermomechanical processing of microalloyed austenite, DEARDO, A.J., Ed. , AIME, Warrendale, PA, USA, 1982.
- KINSMAN, K.R. & AARONSON, H.I. - "The influence of Al, Co and Si upon the kinetics of the proeutectoid ferrite reaction". Met. Trans., vol. 4, Apr. 1973, p. 959.
- KIRKALDY, J.S. - "Prediction of alloy hardenability from thermodynamic and kinetic data". Met. Trans., vol. 4, Oct. 1973, p. 2327.
- KIRKALDY, J.S. et alii - "Prediction of multicomponent equilibrium and transformation diagrams for low alloy steels". in: Hardenability concepts with applications to steels. DOANE, D.V. & KIRKALDY, J.S., Eds., AIME, Warrendale, PA, 1978, p. 82.
- KOHN, A. - "Perfectionnement de la méthode par oxydation permettant la mise en évidence du grain réel d'austenite des aciers". Revue de Metallurgie, France, n° 2, 1954, p. 129.
- KOYAMA, S. et alii - "Effects of Mn, Si, Cr and Ni on the solution and precipitation of niobium carbide in iron austenite". J. Japan Inst. Metals, vol. 35, 1971, p. 1089.
- KURDJUMOW, Von G. & SACHS, G. - "Walz und rekristallisationstextur von eisenblech". Zeit für Physik, vol. 62, 1930, p. 592.
- KUROKAWA, S. et alii - "Difusion de Nb en Fe y algunas aleaciones de base Fe". 36° Congresso Anual da ABM, 5 a 10 Jul. 1981, Recife - PE.
- LEBON, A. et alii - "Recrystallization and precipitation during hot working of a Nb - bearing HSLA steel". Metal Science, vol. 9, 1975, p. 36.
- LIFSHITZ, I.M. & SLEZOV, V.V. - "Kinetics of diffusive decomposition of supersaturated solid solutions". Soviet Physics JETP, vol. 35(8), n° 2, Feb. 1959, p. 331.

- LUCKE, K. DETERT, K. - "A quantitative theory of grain - boundary motions and recrystallization in metals in the presence of impurities". Acta Met., vol. 5, 1957, p. 628.
- LUTON, M.J. et alii - "Interaction between deformation, recrystallization and precipitation in niobium steels". Met. Trans., vol. 11A, Mar. 1980, p. 111.
- MAHAN, B.C. - Química. Edgard Blücher, São Paulo, 1970.
- MAITREPIERRE, Ph. et alii - "Microstructure and hardenability of low alloy boron containing steels". in: Hardenability concepts with applications to steels. DOANE, D.V. & KIRKALDY, J.S., Eds., AIME, Warrendale, PA, 1978, p. 421.
- MANDRY, P. & DORNELAS, W. - "Solubilité des précipités de niobium dans l'austenite dans le cas d'aciers de construction à bas carbone et contenant très faibles quantités de niobium". Comp. Rendus, Série C, France, vol. 263, 7 Nov. 1966, p. 1118.
- MANDRY, P. et alii - "Precipitation de carbonitrures de niobium dans les aciers de construction soudables". Rev. Met., France, Jui.-Aou. 1969, p. 563.
- MASCANZONI, A. & BUZZICHELLI, G. - "Homogeneous precipitation of niobium nitride in alpha-iron during isothermal treatment". G. Phil. Mag., vol. 30, 1974, p. 207.
- MCLELLAN, R.B. - "Interstitial solid solutions of iron". in: Chemical metallurgy of iron and steel. ISI, London, 1973, p. 337.
- MCLELLAN, R.B. & DUNN, W.W. - "A quasi-chemical treatment of interstitial solid solutions: its application to carbon austenite". J. Phys. Chem. Solids, vol. 30, 1969, p. 2631.
- MCLELLAN, R.B. & CHRASKA, P. - "Thermodynamics of iron-carbon solid solutions". Materials Science and Engineering, vol. 7, 1971, p. 305.

- McLELLAN, R.B. FARRARO, R. - "Thermodynamic and kinetic properties of iron-based ternary solutions containing interstitial and substitutional solute atoms". *Acta Met.*, vol. 25, 1977, p. 1217.
- McMAHON, Jr., C.J. - "The role of solute segregation in promoting the hardenability of steels". *Met. Trans.*, vol. 11A, Mar. 1980, p. 531.
- MEHL, R.F. & SMITH, D.W. - "Orientation of ferrite in pearlite". *Trans. AIME*, vol. 116, 1935, p. 330.
- MEHL, R.F. - "The structure and rate of formation of pearlite". *Trans. ASM*, vol. 29, Dec. 1941, p. 813.
- MEHL, R.F. & HAGEL, W.C. - "The austenite - pearlite reaction". *Prog. in Metal Phys.*, vol. 6, 1956, p. 74.
- METALS Handbook, vol. 8, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, USA, 1973.
- METALS Reference Book. SMITHELLS, C.J., Ed., Butterworths, London, 1976.
- MEYER, L. - "On the dissolution, precipitation and age hardening effect of niobium in plain carbon steel". *Z. Metallkunde*, Bd. 58, H.5, 1967, p. 334.
- MEYER, L. et alii - "Nb, Ti and V in normalized, thermomechanically treated and cold-rolled steels". Microalloying 75, Proc. Conf. Union Carbide Corp., New York, 1977, p. 153.
- MILLER, O.O. - "Influence of austenitizing time and temperature on austenite grain size of steel". *Trans. ASM*, vol. 43, 1951, p. 260.
- MORI, F.Y. et alii - "Controle do tamanho de grão austenítico de um aço para trabalho à quente através de adição de nióbio". *Metalurgia - ABM*, vol. 33, nº 241, Dez. 1977, p. 743.

- MORI, T. et alii - "Thermodynamic behaviors of niobium-carbide-nitride and sulfide in steel". Tetsu to Hagane, vol. 51, 1965, p. 2031.
- MORI, T. et alii - "Behaviour of niobium carbides and nitrides in steel. I - Fundamental study of steel with niobium additions". (trad. de Tetsu to Hagane, vol. 50, Jun. 1964, p. 911). B.I.S.I., London, Translation n° 4469, Jun. 1966.
- MORI, T. et alii - "Thermodynamic properties of niobium carbides and nitrides in steels". Tetsu do Hagane, vol. 54, 1968, p.763.
- MORRISON, W.B. - "The influence of small niobium additions on the properties of carbon - manganese steels". JISI, Apr. 1963, p. 317.
- MORRISON, W.B. & WOODHEAD, J.H. - "The influence of small niobium additions on the mechanical properties of commercial mild steels". JISI, Jan. 1963, p. 43.
- MULLINS, W.W. - "The effect of thermal growing on grain boundary motion". Acta Met., vol. 6, Jun. 1958, p. 414.
- NABARRO, F.R.N. - "The strains produced by precipitation in alloys". Proc. Royal Soc., London, vol. 175A, 1940 , p. 519.
- NARITA, K. - "Physical chemistry of the group IVa (Ti,Zr), Va (V, Nb,Ta) and the rare earth elements in steel". Trans. Iron Steel Institute of Japan, vol. 15, 1975, p. 145.
- NICHOLSON, M.E. - "On the nucleation of pearlite". J. Metals Trans. AIME, Sep. 1954, p. 1071.
- NOLASCO, C.A. et alii - "Trilhos de elevadas resistências mecânica e ao desgaste para ferrovias". Metalurgia - ABM, vol. 33, n° 234, Mai. 1977, p. 257.
- NOLASCO, C.A. et alii - "Soldabilidade dos trilhos Niobrãs 200". Metalurgia - ABM, vol. 34, n° 245, Abr. 1978, p. 241.

- NORDEBERG, H. & AARONSON, B. - "Solubility of niobium carbide in austenite", JISI, Dec. 1968, p. 1263.
- OGURA, T. et alii - "Structure-dependent intergranular segregation of P in austenite in a Ni-Cr steel". Acta. Met., vol. 26, 1978, p. 1317.
- OHMORI, Y. - "The isothermal decomposition of an Fe-C-B austenite". Trans. ISI Japan, vol. 11, 1971, p. 339.
- OHMORI, Y. & YAMANAKA, K. - "Hardenability of boron-treated low carbon steels". Int. Symposium on Boron Steels. AIME, Milwaukee, WI, Sep. 1979, AIME.
- OUCHI, C. et alii - "Microstructural changes of austenite during hot rolling and their effects on transformation kinetics". in: The hot deformation of austenite, BALLANCE, J.B., Ed., AIME, New York, 1976, p. 316.
- PELLISSIER, G.E. et alii - "The interlamellar spacing of pearlite". Trans. of ASM, Dec. 1941, p. 1048.
- PETCH, N.J. - "The orientation relationships between cementite and α -iron". Acta Cryst., vol. 6, 1953, p. 96.
- PETROVA, E.F. et alii - "Solubility of carbon in α -iron". Soviet Phys. Doklady, 1958, 3, p. 876.
- PIAGGIO, A. - "Influenza del niobio negli acciai a medio ed alto tenore di carbonio". La Metallurgia Italiana, n° 4, 1971, p. 159.
- PICKERING, F.B. - Physical metallurgy and the design of steels. Applied Science Publishers, London, 1978.
- PICKESIMER, M.L. et alii - "Effect of manganese on the austenite - pearlite transformation". Trans. Met. Soc. of AIME, vol. 218, Jun. 1960, p. 473.
- PINATTI, D.G. et alii - "Processos modificado de refino de nióbio por feixe eletrônico". Metalurgia - ABM, vol. 38, n° 299, Out. 1982, p. 591.

- PITSCH, V.W. - "Der orientierungszusammenhang zwischen zementit und ferrit in perlit". Acta Met., vol. 10, Jan. 1962, p. 79 (errata p. 906).
- PITSCH, V.W. - "Die kristallographischen eigenschaften der zementitausscheidung in austenit". Arch. Eisenhüttwes, vol. 34, 1963, p. 381.
- PRINCE, A. - Multicomponent alloy constitution bibliography - 1955/1973. The Metals Society, London, 1975.
- PULLS, M.P. & KIRKALDY, J.S. - "The pearlite reaction". Met. Trans., vol. 3, Nov. 1972, p. 2777.
- PURDY, G.R. - "The dynamics of transformation interfaces in steel. II. Transformations in Fe-C-Mo alloys at intermediate temperatures". Acta Met., vol. 26, 1978, p. 487.
- RAZIM, C. - "Use of medium carbon microalloy steel in fatigue strengthened structural parts". Metal Progress, May 1981, p. 50.
- RAYNOR, D. et alii - "Precipitation of molybdenum and vanadium carbides in high-purity iron alloys". JISI, Apr. 1966, p. 349.
- REED-HILL, R.E. - Physical metallurgy principles. 2^a Ed., D. Van Nostrand, USA, 1973.
- RIDLEY, N. et alii - "Effect of some alloy addition on the kinetics of pearlite growth". in: Chemical metallurgy of iron and steel. ISI, London, 1973, p. 268.
- RUSSELL, K.C. - "Linked flux analysis of nucleation in condensed phases". Acta Met., vol. 16, 1968, p. 761.
- SANDENAW, T.A. and STORMS, C.R. - "Heat capacities of $\text{NbC}_{0,702}$; $\text{NbC}_{0,825}$; $\text{NbC}_{0,980}$ and Nb_2C below 320 K". J. Phys. Chem. Solids, vol. 27, 1966, p. 217.
- SCHENCK, Von H. et alii - "Bertrag zur kenntnis der löslichkeit des stickstoffs in eisenlegierungen im temperaturbereich von 700 bis 1200°C". Stahl. und Eisen, Band 83, n° 2, 17 Jan. 1963, p. 93.

SCHWAAB, P. & LANGERSCHEID, G. - Prakt. Metallogr., n° 2, 1972, p. 67. Citado em: DEARDO, A.J. et alii - "Fundamental metallurgy of niobium in steel". Inter. Symposium Niobium 81, San Francisco, USA, Nob. 8-11, 1981.

SELECTED powder diffraction data for metals and alloys, Data book, vol. 1, Intern. Centre for Diffraction Data, JCPDS, USA, 1978.

SELECTED values of the thermodynamic properties of binary alloys. ASM, USA, 1973.

SELECTED values of thermodynamic properties of the elements. ASM, USA, 1973.

SERIN, B. et alii - "Caractéristiques de transformation et propriétés d'aciers à bas carbone au Nb-B". Mem. Sci. Rev. Met., France, Jui. 1978, p. 355.

SHAPIRO, J.M. & KIRKALDY, J.S. - "Theory of decomposition of eutectoids assuming local equilibrium and phase boundary diffusion". Acta Met., vol. 16, Apr. 1968, p. 579.

SHARMA, R.C. & PURDY, G.R. - "Nucleation limitation and hardenability". Met. Trans., vol. 5, Apr. 1974, p. 939.

SHEWMON, P.G. - Transformations in metals. McGraw-Hill, USA, 1969.

SHIFLET, G.J. et alii - "On the influence of carbide formation upon the growth kinetics of proeutectoid ferrite in Fe-C-X alloys". Met. Trans., vol. 12A, Oct. 1981, p. 1743.

SILCOCK, J.M. - "Precipitation of NbC in niobium stabilized austenitic steels observed by thin foil electron microscopy", JISI, May 1963, p. 409.

SIMONEAU, R. et alii - "Progress of NbCN precipitation in HSLA steels as determined by electrical resistivity measurements". Metal Science, Aug. 1978, p. 381.

- SMITH, G.V. & MEHL, R.F. - "Lattice relationships in the composition of austenite to pearlite, bainite and martensite". Trans. AIME; vol. 150, 1942, p. 211.
- SMITH, R.P. - "The solubility of niobium nitride in gamma iron". Trans. Met. Soc. of AIME, vol. 224, Feb. 1962, p. 190.
- SMITH, R.P. - "Solubility of niobium carbide in gamma iron". Trans. Met. Soc. of AIME, vol. 236, Feb. 1966, p. 220.
- STARRATT, F.W. - "Columbium - treated steels: low-cost, high-strength". J. of Metals, Dec. 1958, p. 799.
- STEINEN, A. Von der et alii - "Investigations of steels with about 0,5%C and small addition of vanadium or niobium". Stahl und Eisen, vol. 95, 1975, p. 209.
- STORMS, E.K. & KRIKORIAN, N.H. - "The variation of lattice parameter with carbon content of niobium carbide". J. Phys. Chem., vol. 63, Oct. 1959, p. 1747.
- STORMS, E.K. & KRIKORIAN, N.H. - "The niobium-niobium carbide system". J. Phys. Chem., vol. 64, Oct. 1960, p. 1471.
- STUCKENS, W. & MICHEL, A. - "Étude de l'action du W, Nb, Ta et V sur la cémentite". Bull. Soc. Chim. France, 1962, p. 1541.
- STUCKENS, W. - "Contribution a la connaissance de la cémentite pure et de quelques cémentites substituées". Ann. Chim., vol. 8, 1963, p. 229.
- SUNDQUIST, B.E. - "The edgewise growth of pearlite". Acta Met., vol. 16, Dec. 1968, p. 1413.
- SUNDQUIST, B.E. - "The effect of alloying elements and pressure on the growth of pearlite". Acta Met., vol. 17, Aug. 1969, p. 967.
- TANINO, M. & AOKI, K. - "The precipitation behaviour and the strengthening effect of NbC during tempering and during continuous cooling". Trans. Iron Steel Inst., Japan, vol. 8, 1968, p. 337.

- THIVELLIER, D. et alii - "Trempeabilité et microstructure d'aciers au bore faiblement alliés". Mem. Sci. Revue Met., France, Oct. 1978, p. 559.
- THOMAS, M.H. & MICHAL, G.M. - "The influence of niobium and Nb(C,N) precipitation on the formation of proeutectoid ferrite in low alloy steels". Int. conf. on solid-solid phase transformations. Carnegie Mellow Univ., Pittsburgh, Pennsylvania, Sep. 1981.
- TURNBULL, D. - "Theory of cellular precipitation". Acta. Met., vol. 3, Jan. 1955, p. 55.
- TURNBULL, D. - "Phase changes". in: Solid State Physics. SEITZ, F. & TURNBULL, D., Eds., vol. 3, Academic Press, New York, 1956, p. 225.
- TURNBULL, D. & FISHER, J.C. - "Rate of nucleation in condensed systems". J. Chem. Physics, vol. 17, nº 1, Jan. 1949, p. 71.
- UHRENIUS, B. - "A compendium of ternary iron-base phase diagrams". in: Hardenability concepts with applications to steels. DOANE, D.V. & KIRKALDY, J.S., Eds., AIME, Warrendale, PA, 1978, p. 28.
- UZLOV, I.G. et alii - "Microalloying of medium carbon steels with vanadium and titanium". Metals Science and Heat Treatment, vol. 20, Sep.-Oct. 1978, p. 789.
- VIEIRA, R.R. et alii - "Efeito do nióbio no crescimento do grão austenítico e na temperabilidade dos aços para construção mecânica". in: Anais do 38º Congresso Anual da ABM, vol. 2, Julho de 1983, São Paulo, SP, p. 251.
- WADSWORTH, J. et alii - "The influence of stoichiometry upon carbide precipitation". Metal Science, Oct. 1976, p. 342.
- WALTER, G.H. - "Spectrum of applications for microalloyed steels". in: Microalloying 75, Proc. Conf., Union Carbide Corp., New York, 1977, p. 622.

- WATANABE, H. et alii - "Precipitation kinetics of niobium carbonitride in austenite of high-strength low-alloy steels". in: The hot deformation of austenite, BALLANCE, J.B., Ed., AIME, New York, 1976, p. 140.
- WEBSTER, D. & WOODHEAD, J.H. - "Effect of 0,03% niobium on the ferrite grain size of mild steel". JISI, Dec. 1964, p. 987.
- WEISS, I. & JONAS, J.J. - "Interaction between recrystallization and precipitation during the high temperature deformation of HSLA steels". Met. Trans., vol. 10A, Jul. 1979, p. 831.
- WEISS, I. & JONAS, J.J. - "Dynamic precipitation and coarsening of niobium carbonitrides during the hot compression of HSLA steels". Met. Trans., vol. 11A, Mar. 1980, p. 403.
- WERT, C. - "Precipitation from solid solutions of C and N in α -iron". J. Appl. Phys., vol. 20, Oct. 1949, p. 943.
- WERT, C. & ZENER, C. - "Interference of growing spherical precipitate particles". J. Appl. Phys., vol. 21, Jan. 1950, p. 5.
- WHITTAKER, D. - "Microalloyed medium carbon steels for forging". Metallurgia, Apr. 1979, p. 275.
- ZELDOVICH, J.B. - Acta Physicochim., URSS, vol. 18, 1943, p. 1.
Citado em: RUSSEL, K.C. - "Linked flux analysis of nucleation in condensed phases". Acta Met., vol. 16, 1968, p. 761.
- ZENER, C. "Kinetics of decomposition of austenite". Trans. Met. Soc. of AIME, vol. 167, 1946, p. 150
- ZENER, C. - Citado em: SMITH, C.S. - "Grains, phases and interfaces: An interpretation of microstructure". Trans. AIME, vol. 175, 1948, p. 15.
- ZENER, C. - "Theory of growth of spherical precipitates from solid solution". J. Appl. Phys., vol. 20, Oct. 1949, p. 950.

ANEXO I

Programa para o cálculo da solubilidade do nióbio na austenita ou na ferrita na presença de NbC ou NbN.

ANEXO I - PROGRAMA PARA CÁLCULO DA SOLUBILIDADE DO NÍOBIO NA
AUSTENITA OU NA FERRITA NA PRESENÇA DE NbN OU NbC

C--- INÍCIO DO PROGRAMA

```
DOUBLE PRECISION BT(20),BE(20),BAU(20),PAS,BTL,EE(20),TETA,
* ALF,BAS,C1,T,C2,C3,ET,C5,C4
IR=23
IW=24
```

C--- LEITURA DAS CONSTANTES

```
1 READ(IR,1)N,TOL,BAS,C1,C2,C3,C4,C5,T1,T2,T3
  FORMAT(11G)
```

C--- LEITURA DOS BTS

```
2 READ(IR,2)(BT(I),I=1,N)
  FORMAT(9G/10G)
```

C--- INÍCIO DO PROGRAMA

```
21 WRITE(IW,21)
  FORMAT(/40X'NBE NA AUSTENITA'/40X,16('-'),/)
  TYPE 10
10 FORMAT(1X,'TECLE N SE NITRETO, OU C SE CARBONETO')
  ACCEPT 11,E
11 FORMAT(A1)
  WRITE(IW,19)E
19 FORMAT(/45X'E=',A1)
22 READ(IR,23,END=100)ET
23 FORMAT(G)
  WRITE(IW,24)ET
24 FORMAT(///,42X,'ET= ',F6.4,/,42X,10('-'))
  DO 50 T=T1,T2,T3
```

C--- CÁLCULO DE ALFA E BTL

```
ALF=BAS**((C1/T+C2)+C3)
BTL=ALF/ET**C5
WRITE(IW,25)T,ALF,BTL
25 FORMAT(///27X,'T= ',F5.0,3X,'ALF= ',E11.4,4X,'BTL= ',E11.4,///)
```

C--- CÁLCULO DE BAU A PARTIR DE BT

```
DO 40 I=1,N
PAS1=ET*TOL
BAU(I)=BT(I)
IF(BT(I).LE.BTL)GO TO 40
EE(I)=0
```

C--- PROCURA DO EE NO INTERVALO ENTRE 0 E ET

```
PAS=PAS1
DO 27 4=1,14
26 EE(I)=EE(I)+PAS
  TETA=C4*EE(I)+ALF/(ET-EE(I))**C5
  IF(TETA.LT.BT(I))GO TO 26
  EE(I)=EE(I)-PAS
  PAS=PAS*0.1
27 CONTINUE
```

```

      IF(EE(I).LE.ET)GO TO 39
C---  PROCURA DO EE QUE É MUITO PRÓXIMO DE ET

      PAS=PAS1*0.1
      EE(I)=ET-PAS1
      DO 35 K=1,14
29     IF(EE(I).GE.(ET-PAS))GO TO 30
      EE(I)=EE(I)+PAS
      TETA=C4*EE(I)+ALF/(ET-EE(I))**C5
      IF(TETA.LT.BT(I))GO TO 29
30     EE(I)=EE(I)-PAS
      PAS=PAS*0.1
35     CONTINUE

39     BE(I)=C4*EE(I)
      BAU(I)=BT(I)-BE(I)
40     CONTINUE

C---  IMPRESSÃO DAS COORDENADAS DA TABELA DO GRÁFICO

      WRITE(IW,41) (BT(I),I=1,N/2)
      WRITE(IW,42) (BAU(I),I=1,N/2)
      WRITE(IW,41) (BT(I),I=(N/2+1),N)
      WRITE(IW,42) (BAU(I),I=(N/2+1),N)
41     FORMAT(2X,'BT : ',15(E11.5,2X))
42     FORMAT(2X,'BAU: ',15(E11.5,2X),/)
50     CONTINUE
      GO TO 22
100    STOP
      END

```

EXEMPLO DE APLICAÇÃO DO PROGRAMA

Calcular a solubilidade do nióbio na austenita, na presença do $\text{NbC}_{0,87}$. As temperaturas desejadas são 800, 900, 100 e 1100°C .

Segundo item 1.7, (Cap. I) as equações seriam:

$$8,9 C_c + \frac{\alpha}{(C_t - C_c)^{0,87}} = B_t$$

$$\begin{aligned} B_c &= 8,9 C_c & \alpha &= 10 \left(-\frac{7520}{T+273} + 3,11 \right) \\ C_t &= C_\gamma + C_c & T &= ^{\circ}\text{C} \\ B_t &= B_\gamma + B_c \end{aligned}$$

onde

C_t , C_γ e C_c seriam as % do carbono; total, na austenita e no carboneto

B_t , B_γ e B_c seriam as % do nióbio; total, na austenita e no carboneto

Passando para o programa de computador teremos:

Como o programa serve para carboneto e nitreto, o carbono ou o nitrogênio foram substituídos, genericamente, pela letra E

$$\begin{array}{lll} 8,9 = C4 & 0,87 = C5 & - 7520 = C1 \\ C_c = EE & B_t = BT & T = T \\ C_t = ET & B_c = BE & 273 = C2 \\ \alpha = ALF & B_\gamma = BAU & 3,11 = C3 \\ & & 10 = BAS \end{array}$$

(neste caso E, significa carbono. Logo ET é igual ao carbono total)

$$T_1, T_2, T_3 = 800, 1100, 100 \text{ (800 a 1100, de 100 em 100)}$$

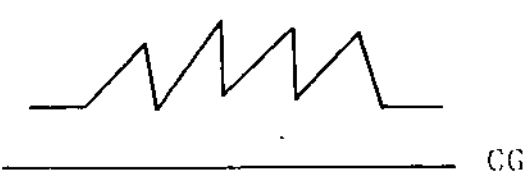
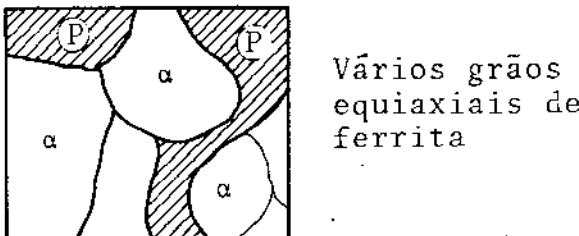
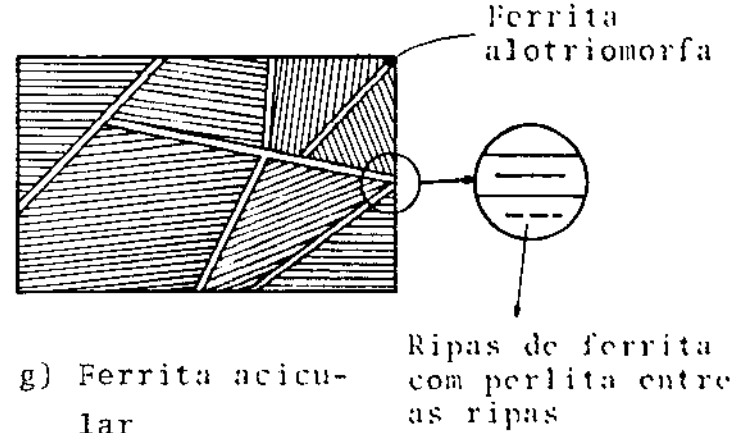
TOL = precisão do programa. Este programa procura o EE entre 0 (zero) e ET. Logo $0 < \text{TOL} < 1$. Para TOL = 0,1, por exemplo, o intervalo entre 0 e ET fica dividido em 10 partes.

ANEXO II

Diferentes morfologias da ferrita

ANEXO II

Diferentes morfologias da ferrita

- a) Alotriomorfos de contorno de grão
- 
- b) Ferrita de crescimento lateral
- 
- c) Ferrita de Widmanstätten
- 
- d) Ferrita idiomorfa (equiaxial, formado no interior do grão austenítico)
- 
- e) Ferrita de Widmanstätten intragranular (formada no interior do grão austenítico)
- 
- f) Ferrita massiva (ou ferrita poligonal)
- 
- g) Ferrita acicular
- 

Obs.: A nomenclatura utilizada foi retirada dos trabalhos de Aaronson, Honeycombe e Colpaert.

ANEXO III

Dados experimentais das curvas TTT obtidas

