

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGEM

DESENVOLVIMENTO DE UM AÇO SAE 5115 MICROLIGADO AO NIÓBIO
PARA CEMENTAÇÃO A ALTA TEMPERATURA

João Francisco Canto Loguercio

Dissertação para obtenção do Título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre
2003

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGEM

DESENVOLVIMENTO DE UM AÇO SAE 5115 MICROLIGADO AO NIÓBIO
PARA CEMENTAÇÃO A ALTA TEMPERATURA

JOÃO FRANCISCO CANTO LOGUERCIO
Engenheiro Metalúrgico

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre
2003

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Ciência dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Afonso Reguly

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Cristiane de Souza Javorsky, Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. Luiz Carlos Pereira, Universidade Federal do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Nestor Heck, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira
Coordenador do PPGEM

Dedico esta dissertação à minha esposa e companheira, Rochele de Quadros Loguercio, e à minha mãe, Solange Canto Loguercio, pessoas essenciais na minha vida e em mais esta conquista.

AGRADECIMENTOS

À minha família, pelo apoio e confiança sempre, em todas as minhas decisões, fazendo com que fosse possível crescer. Todos ali reunidos no bom e velho sofá da sala.

Ao povo brasileiro, que me possibilitou o acesso a um ensino público, gratuito e de qualidade, sem o que eu não poderia ter chegado até aqui.

Ao meu orientador, Prof. Afonso Reguly, pela atenção dispensada e pelas observações sempre precisas e objetivas, indispensáveis para a conclusão deste trabalho.

Ao Prof. Telmo Strohaecker, pelo incentivo acadêmico desde os tempos da graduação e pela oportunidade de desenvolver este projeto junto ao LAMEF.

Ao amigo Joaquin Bas Guirao, pelo exemplo profissional e pessoal, inspiração na busca de “continente”.

Ao pessoal do Laboratório da Gerdau Aços Finos Piratini, na pessoa do amigo Jair Leopoldo Janoski, e ao pessoal do LAMEF, na pessoa da estagiária Valdira Fernandes dos Santos, pela importante e competente ajuda prestada na confecção deste.

Aos colegas de projeto, Luiz Carlos Nascimento Lopo e Rosmary Fátima de Moraes, pelo conhecimento técnico adquirido e disponibilizado através de suas dissertações de mestrado, enriquecendo este estudo.

À Gerdau Aços Finos Piratini, na pessoa do Eng. Carlos Zambrano, pela oportunidade de realização deste projeto.

Por fim, a todos os amigos que, conscientes ou não, foram fundamentais na conclusão deste empreendimento.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	XII
ÍNDICE DE TABELAS.....	XIX
RESUMO.....	XXIII
ABSTRACT.....	XXIV
I INTRODUÇÃO.....	1
II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
1. CEMENTAÇÃO.....	4
1.1 Definição.....	4
1.2 Objetivo e Aplicação.....	4
1.3 Aços para Cementação.....	5
1.4 Mecanismo de Cementação.....	5
1.5 Processos de Cementação.....	6
1.5.1 Cementação Sólida ou em Caixa.....	6
1.5.2 Cementação Líquida.....	6
1.5.3 Cementação Gasosa.....	7
1.5.4 Cementação a Vácuo.....	7
1.5.5 Cementação a Plasma.....	8
1.6 Difusão do Carbono.....	8
1.7 Cementação a Alta Temperatura.....	10
2. SOLUBILIDADE.....	15
2.1 Solubilidade de Compostos Individuais.....	15
2.1.1 O Produto de Solubilidade.....	15
2.1.2 Usando a Informação do Produto de Solubilidade.....	16
2.1.3 Dados de Solubilidade.....	18
2.1.3.1 Nitreto de Alumínio.....	18
2.1.3.2 Nitreto de Nióbio.....	18

2.1.3.3 Carboneto de Nióbio.....	19
2.1.4 Comparação das Solubilidades de Carbonetos e Nitretos.....	
Microligados.....	21
2.2 Compostos Mutuamente Exclusivos.....	22
2.2.1 O Produto de Solubilidade.....	22
2.3 Carbonitretos com Extensiva Solubilidade Mútua.....	23
3. PRECIPITAÇÃO.....	26
3.1 Tipos de Precipitação.....	26
3.1.1 Precipitação na Austenita.....	27
3.1.2 Precipitação Durante a Decomposição da Austenita.....	29
3.1.3 Precipitação na Ferrita.....	31
3.2 Coalescimento dos Precipitados – <i>Ostwald Ripening</i>	31
3.3 Precipitados.....	34
3.3.1 Tipos de Precipitado.....	34
3.3.2 Características dos Precipitados.....	35
4. GRÃO.....	38
4.1 Definição.....	38
4.2 Contornos de Grão.....	38
4.3 Crescimento de Grão Austenítico.....	39
4.3.1 Crescimento Normal.....	39
5. INIBIÇÃO DO CRESCIMENTO DE GRÃO.....	42
5.1 Refinamento do Grão Ferrítico.....	43
5.1.1 Fatores Influentes no Tamanho de Grão Ferrítico.....	43
5.2 Inibição do Crescimento de Grão Austenítico por Ancoramento de.....	
Partículas.....	46
5.2.1 Partículas de Segunda Fase Distribuídas Aleatoriamente.....	47
5.2.2 Precipitados no Contorno de Grão.....	48
5.2.3 Comentários.....	49
5.3 O Nióbio como Inibidor do Crescimento de Grão Austenítico.....	50
5.3.1 Distribuição e Tamanho das Partículas Precipitadas.....	51
5.3.2 Raio Crítico das Partículas de Segunda Fase.....	53
5.3.3 Número de Partículas de Segunda Fase.....	54
5.3.4 Heterogeneidade dos Grãos da Matriz.....	55
5.3.5 Efeito da Temperatura.....	56

5.3.6	Efeito do Tempo.....	57
5.3.7	Efeito do Processo de Deformação a Quente.....	58
5.3.8	Desempenho do Nióbio e Quantidades Usuais.....	59
6.	DEFORMAÇÃO OU TRABALHO A FRIO.....	62
6.1	Evolução Microestrutural Durante a Deformação.....	62
6.2	Energia Armazenada.....	64
6.3	Encruamento.....	64
6.4	Heterogeneidade de Deformação.....	64
7.	RECOZIMENTO.....	66
7.1	Recuperação e Recristalização.....	66
7.1.1	Aniquilação de discordâncias por contornos em movimento.....	67
7.1.2	Recristalização por migração de contornos induzida por..... deformação.....	67
7.1.3	Evolução da estrutura de subcontornos.....	67
7.1.4	Locais de nucleação.....	68
7.1.5	Crescimento das regiões recristalizadas.....	70
8.	CRESCIMENTO ANORMAL DE GRÃO.....	73
8.1	Características do Crescimento Normal e Anormal de Grão.....	73
8.2	Fatores Responsáveis pela Ocorrência do Crescimento Anormal de Grão..	74
8.3	Fatores que Influenciam o Crescimento Anormal de Grão.....	75
8.3.1	Tempo e Temperatura.....	75
8.3.2	Precipitação e Tipo de Partículas de Segunda Fase.....	75
8.3.3	Fator de Heterogeneidade de Tamanho de Grão (Z).....	76
8.3.4	Deformação ou Trabalho a Quente.....	77
8.3.5	Deformação ou Trabalho a Frio.....	78
8.3.6	Normalização.....	79
8.3.7	Velocidade de Aquecimento para Cementação.....	80
8.4	Efeitos Indesejados Decorrentes do Crescimento Anormal de Grão.....	80
8.5	Influência da Temperatura, do Tempo e da Deformação a Frio sobre..... Crescimento de Grão Austenítico em um Aço p/Cementação DIN 17Cr3..	81
8.5.1	Produto e Processo de Produção.....	81
8.5.2	Produção.....	81
8.5.3	Caracterização do Aço DIN 17Cr3.....	81
8.5.3.1	Composição Química.....	82

	8.5.3.2 Ensaio Metalúrgicos.....	82
	8.5.3.3 Ensaio Mecânicos.....	82
	8.5.3.4 “TG” Austenítico – Ensaio de Liberação do Cliente.....	82
	8.5.3.5 “TG” Austenítico das Amostras do Aço DIN 17Cr3.....	
	Submetidas a Diferentes Temperaturas, Tempos e Deformações–Em Laboratório.....	83
III	MATERIAIS E MÉTODOS.....	84
	1. DEFINIÇÃO DO MATERIAL.....	84
	1.1 Aço.....	84
	1.2 Produto e Processo de Produção.....	84
	2. PRODUÇÃO.....	85
	3. PLANEJAMENTO DOS EXPERIMENTOS EM LABORATÓRIO.....	86
	3.1 Condições Experimentais.....	86
	3.1.1 Definição das Temperaturas.....	86
	3.1.2 Definição das Deformações.....	87
	3.1.3 Definição dos Tempos.....	87
	3.2 Caracterização do Material.....	87
	3.3 Deformações.....	89
	3.4 Tratamentos Térmicos.....	89
	3.5 Caracterização do Tamanho de Grão Austenítico.....	89
	4. TESTES INDUSTRIAIS.....	90
	4.1 Processo de Produção de Pinos de Pistão.....	90
	4.2 Caracterização do tamanho de Grão Austenítico.....	91
IV	RESULTADOS.....	92
	1. CARACTERIZAÇÃO DO AÇO SAE 5115 MICROLIGADO AO Nb”.....	92
	1.1 Composição Química.....	92
	1.2 Ensaio Metalúrgicos.....	92
	1.3 Ensaio Mecânicos.....	93
	1.4 Tamanho de Grão Austenítico – Ensaio de Liberação do Cliente.....	93
	2. TAMANHO DE GRÃO AUSTENÍTICO DAS AMOSTRAS DO AÇO.....	
	SAE 5115 MICROLIGADO AO “Nb”, SUBMETIDAS A.....	

	DIFERENTES TEMPERATURAS, TEMPOS E DEFORMAÇÕES –.....	
	EM LABORATÓRIO.....	95
	2.1 Amostras Sem Deformação.....	95
	2.2 Amostras Com 25% de Deformação.....	98
	2.3 Amostras Com 50% de Deformação.....	101
3.	TESTES INDUSTRIAIS - PINOS DE PISTÃO FORJADOS A FRIO E.....	
	CEMENTADOS.....	104
	3.1 Composição Química da Corrida 82426 – SAE 5115 Convencional.....	104
	3.2 Tamanho de Grão Austenítico dos Pinos de Pistão das Corridas ao “Nb”.....	
	(82265) e Convencional (82426).....	104
V	ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	106
1.	AÇO SAE 5115 AO “Nb” – ENSAIOS EM LABORATÓRIO.....	106
	1.1 Composição Química.....	106
	1.1.1 Produtos de Solubilidade.....	106
	1.1.2 Análise Quantitativa Teórica dos Compostos.....	107
	1.2 Ensaio Metalúrgicos e Mecânicos.....	116
	1.3 Tamanho de Grão Austenítico.....	116
	1.3.1 Ensaio de Liberação do Cliente.....	116
	1.3.2 Ensaio em Laboratório para Diferentes Condições.....	
	Experimentais.....	117
	1.3.2.1 Amostras Sem Deformação.....	117
	1.3.2.2 Amostras Com 25 e 50% de Deformação.....	119
	1.3.3 Comentários Adicionais.....	125
2.	AÇO SAE 5115 AO “Nb” E CONVENCIONAL – ENSAIOS NA.....	
	INDÚSTRIA.....	127
	2.1 Composição Química.....	127
	2.1.1 Produtos de Solubilidade.....	127
	2.1.2 Análise Quantitativa Teórica dos Compostos.....	129
	2.2 Tamanho de Grão Austenítico.....	130
VI	CONCLUSÕES.....	132

VII	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	135
VIII	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	136
IX	ANEXOS.....	149
	1. DEDUÇÃO DA EQUAÇÃO DE CRESCIMENTO DE GRÃO ATRAVÉS DO MODELO ENERGÉTICO DESENVOLVIDO POR GLADMAN.....	149
	2. PARTÍCULAS DE SEGUNDA FASE DISTRIBUÍDAS ALEATORIAMENTE – A EQUAÇÃO DE ZENER.....	152
	3. PARTÍCULAS PRECIPITADAS NO CONTORNO DO GRÃO.....	154
	4. REPRESENTAÇÃO DAS DEFORMAÇÕES EM LABORATÓRIO.....	157
	5. RAIOS MÉDIOS E CRÍTICOS DAS PARTÍCULAS DE SEGUNDA FASE..... DAS AMOSTRAS DEFORMADAS NOS ENSAIOS DE..... LABORATÓRIO.....	160

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1** – Tamanho de grão austenítico (ASTM) em amostras de aço SAE 1018 e 8620 trabalhadas a frio (TF) ou laminadas a quente (LQ), mantidas a 1010C por diferentes períodos de tempo (h).⁽¹⁴⁾13
- Figura 2** – Limites de solubilidade mútua do nitrogênio e do nióbio.⁽²¹⁾19
- Figura 3** - Limites de solubilidade mútua do carbono (percentual em peso nas ordenadas) e do nióbio (percentual em peso nas abscissas).⁽²¹⁾20
- Figura 4** – Produto de solubilidade de carbonetos e nitretos na austenita em função da temperatura.⁽²²⁾22
- Figura 5** – Curvas típicas de precipitação do carbonitreto de nióbio na austenita imediatamente após uma redução de 50% na espessura através da laminação a quente.⁽²¹⁾29
- Figura 6** - Solubilidade dos carbonitretos de nióbio na austenita *versus* temperatura (1h de manutenção) para vários conteúdos de nióbio.⁽⁴⁵⁾36
- Figura 7** – Precipitação isotérmica do Nb(C,N) na austenita não-deformada para um aço C(0,18%), Mn(0,65%) e Nb(0,065%).⁽²²⁾37
- Figura 8** – Cinética de precipitação do Nb(C,N) na austenita durante o resfriamento contínuo de um aço C(0,20%), Mn(0,65%), Cu(0,27%) e Nb(0,06%).⁽²²⁾37
- Figura 9** – Tempo necessário para ocorrer 50% de precipitação estática a 900C em um aço com baixo teor de carbono (C<0,20%) microligado ao nióbio.⁽²²⁾37

Figura 10 – O tetracaidecaedro. O raio “R” é definido como a metade da distância entre as faces hexagonais opostas e pode ser igualado ao raio de uma esfera inscrita. ⁽²¹⁾	41
Figura 11 – Interações entre processo e variáveis de composição durante laminação de aços microligados. ⁽⁵⁴⁾	44
Figura 12 – Cinética de recristalização da austenita a 950C para diferentes teores de nióbio em solução sólida anteriores à laminação a quente a 950C. ⁽⁵⁴⁾	45
Figura 13 – Contorno de grão ancorado por partículas de segunda fase. A eliminação da área de contorno de grão ocorre quando este intercepta a partícula. O desancoramento requer que uma energia adicional seja fornecida pela força motriz para o movimento do contorno de grão. ⁽²¹⁾	47
Figura 14 – Efeito das partículas distribuídas aleatoriamente e precipitadas nos contornos de grão na inibição do crescimento de grão. ⁽²¹⁾	50
Figura 15 – Efeito da temperatura de austenitização, para uma hora de tratamento, no tamanho de grão austenítico de aços-carbono comuns (área hachurada) e de aços com refinadores de grão. ⁽²¹⁾	51
Figura 16 – Influência da temperatura de austenitização (30 min de manutenção) sobre o tamanho de grão austenítico. ⁽¹⁸⁾	59
Figura 17 – Dissolução do Nb na austenita determinado por extração eletrolítica. ⁽¹⁸⁾	61
Figura 18 – Roteiro de produção (AFP) do material utilizado no presente trabalho.....	85
Figura 19 - TG _{MÉDIO} 11,8 (ASTM), amostra 1 – (aquecimento 930C – 12h).....	94
Figura 20 - TG _{MÉDIO} 11,5 (ASTM), amostra 4 – (aquecimento 930C – 12h).....	94
Figura 21 - TG _{MÉDIO} 11,7 (ASTM), amostra 5 – (aquecimento 930C – 12h).....	94

Figura 22 - TG _{MÉDIO} 11,4 (ASTM), amostra 8 – (aquecimento 930C – 12h).....	95
Figura 23 - TG _{MÉDIO} 11 (ASTM) – amostra 4 (aquecimento 950C – 6h).....	96
Figura 24 - TG _{MÉDIO} 10 (ASTM) – amostra 2 (aquecimento 1000C – 2h).....	96
Figura 25 - TG _{MÉDIO} 10 (ASTM) – amostra 10 (aquecimento 1050C – 1h).....	96
Figura 26 - TG _{MÉDIO} 10 (ASTM) com GA >1,5 (ASTM) – amostra 2 (aquecimento 1050C – 1h).....	97
Figura 27 - TG _{MÉDIO} 10 (ASTM) – amostra 5 (aquecimento 1050C – 2h).....	97
Figura 28 - TG _{MÉDIO} 10 (ASTM) com GA>0 (ASTM) – amostra 10 (aquecimento 1050C – 2h).....	97
Figura 29 - TG _{MÉDIO} 12,3 (ASTM) c/grãos heterogêneos, amostra 7 (superfície) – (aquecimento 950C – 4h).....	98
Figura 30 - TG _{MÉDIO} 12,8 (ASTM) c/maior GA 3,5 (ASTM), amostra 7 (núcleo) – (aquecimento 950C –4h).....	99
Figura 31 - TG _{MÉDIO} 12,5 (ASTM), amostra 7 (superfície) – (aquecimento 950C – 4h).....	99
Figura 32 - TG _{MÉDIO} 12,2 (ASTM), amostra 10 (superfície) – (aquecimento 950C – 5h).....	99
Figura 33 - TG _{MÉDIO} 12,7 (ASTM) c/maior GA 6,4 (ASTM), amostra 10 (núcleo) – (aquecimento 950C – 5h).....	100
Figura 34 - TG _{MÉDIO} 12 (ASTM), amostra 5 (superfície) – (aquecimento 1000C – 1h)..	100

Figura 35 - TG _{MÉDIO} 10,5 (ASTM) c/GA 2,5 (ASTM), amostra 5 (núcleo) – (aquecimento 1000C – 1h).....	100
Figura 36 - TG _{MÉDIO} 12,4 (ASTM) c/maior GA 3,0 (ASTM), amostra 5 (núcleo) – (aquecimento 1000C – 2h).....	101
Figura 37 - TG _{MÉDIO} 12,2 (ASTM), amostra 7 (superfície) – (aquecim. 950C – 4h).....	102
Figura 38 - TG _{MÉDIO} 12,6 (ASTM) c/maior GA 6,5 (ASTM), amostra 7 (núcleo) – (aquecimento 950C – 4h).....	102
Figura 39 - TG _{MÉDIO} 12,8 (ASTM) c/maior GA 3,7 (ASTM), amostra 10 (núcleo) – (aquecimento 950 – 5h).....	102
Figura 40 - TG _{MÉDIO} 11,7 (ASTM) c/GA 4,5 (ASTM), amostra 5 (núcleo) – (aquecimento 1000C – 1h).....	103
Figura 41 - TG _{MÉDIO} 12,2 (ASTM) c/grãos heterogêneos, amostra 5 (superfície) – (aquecimento 1000C – 2h).....	103
Figura 42 - TG _{MÉDIO} 12,4 (ASTM) c/maior GA 4,5 (ASTM), amostra 5 (núcleo) – (aquecimento 1000C – 2h).....	103
Figura 43 - TG _{MÉDIO} 11 (ASTM) c/GA 3,0 (ASTM), corrida 82426 (aço SAE 5115 sem Nb), camada cementada no diâmetro externo do pino (aquecimento 950C – 2,5h).....	104
Figura 44 - TG _{MÉDIO} 11,3 (ASTM), corrida 82265 (aço SAE 5115 com Nb), camada cementada no diâmetro externo do pino (aquecimento 950C – 2,5h).....	105
Figura 45 - Corrida 82265 frente aos produtos de solubilidade do “AlN” para diferentes temperaturas.....	106
Figura 46 - Corrida 82265 frente aos produtos de solubilidade do “NbN _{1-x} ” para diferentes temperaturas.....	106

Figura 47 - Corrida 82265 frente aos produtos de solubilidade do “NbC _x ” para diferentes temperaturas.....	107
Figura 48 – Comportamento do “Nb” quanto à precipitação em diferentes temperaturas.....	111
Figura 49 – Comportamento do “Al” quanto à precipitação em diferentes temperaturas.....	112
Figura 50 – Comparação entre o comportamento do “Nb(C,N)” e “AlN” quanto à precipitação em diferentes temperaturas.....	112
Figura 51 – Comparação entre as frações volumétricas médias dos diferentes compostos não-dissolvidos nas temperaturas de interesse.....	113
Figura 52 – Comparação entre os raios das partículas não-dissolvidas para diferentes condições de teste em amostras sem deformação.....	114
Figura 53 - Comparação entre os raios das partículas não-dissolvidas para diferentes condições de teste em amostras com 25% de deformação.....	114
Figura 54 - Comparação entre os raios das partículas não-dissolvidas para diferentes condições de teste em amostras com 50% de deformação.....	115
Figura 55 – Comparação entre os TG _{Médios} da matriz dos Aços SAE 5115 ao “Nb” e DIN 17Cr3 ao “Al” em amostras sem deformação.....	117
Figura 56 – Comparação entre raio médio e crítico das partículas de “NbC _x ” nas amostras do aço SAE 5115 ao “Nb” para as diferentes condições de teste.....	118
Figura 57 - Comparação entre raio médio e crítico das partículas de “NbN _{1.x} ” nas amostras do aço SAE 5115 ao “Nb” para as diferentes condições de teste.....	118

Figura 58 - Comparação entre raio médio e crítico das partículas de “AlN” nas amostras do aço SAE 5115 ao “Nb” para as diferentes condições de teste.....	119
Figura 59 - Comparação entre os $TG_{Médios}$ da matriz dos Aços SAE 5115 ao “Nb” e DIN 17Cr3 ao “Al” em amostras com 25% de deformação na região da superfície.....	120
Figura 60 - Comparação entre os $TG_{Médios}$ da matriz dos Aços SAE 5115 ao “Nb” e DIN 17Cr3 ao “Al” em amostras com 50% de deformação na região da superfície.....	120
Figura 61 - Comparação entre os $TG_{Médios}$ da matriz dos Aços SAE 5115 ao “Nb” e DIN 17Cr3 ao “Al” em amostras com 25% de deformação na região do núcleo.....	121
Figura 62 - Comparação entre os $TG_{Médios}$ da matriz dos Aços SAE 5115 ao “Nb” e DIN 17Cr3 ao “Al” em amostras com 50% de deformação na região do núcleo.....	122
Figura 63 - Comparação entre os $TGMédios$ da matriz de amostras do aço SAE 5115 ao “Nb” (região da superfície das amostras deformadas) em diferentes condições experimentais.....	126
Figura 64 – Comparação entre os $TGMédios$ da matriz de amostras do aço SAE 5115 ao “Nb” (região do núcleo das amostras deformadas) em diferentes condições experimentais.....	126
Figura 65 – Comparação entre os tamanhos de grão anormais observados no aço SAE 5115 ao “Nb” nas diferentes condições experimentais empregadas.....	127
Figura 66 - Corrida 82426 frente ao produto de solubilidade do “AlN” para a temperatura de 950C.....	128
Figura 67 - Corrida 82426 frente ao produto de solubilidade do “NbN _{1-x} ” para a temperatura de 950C.....	128
Figura 68 - Corrida 82426 frente ao produto de solubilidade do “NbC _x ” para a temperatura de 950C.....	128

Figura A1 - Desenho esquemático dos graus de deformação impostos às amostras de aço SAE 5115 microligado ao “Nb” em laboratório.....	157
Figura A2 - Representação esquemática das regiões das amostras deformadas de aço SAE 5115 ao “Nb” que sofreram análise do tamanho de grão austenítico após os ensaios de deformação e tratamento térmico em laboratório.....	157
Figura A3 - Modelo geométrico correspondente ao “cp” e a sua malha correspondente..	158
Figura A4 – Modelo finito correspondente ao corpo-de-prova deformado.....	159
Figura A5 - Comparação entre raio médio e crítico das partículas de “NbC _x ” nas amostras do aço SAE 5115 ao “Nb” com 25% de deformação na região da superfície para as diferentes condições de teste.....	160
Figura A6 - Comparação entre raio médio e crítico das partículas de “NbN _{1-x} ” nas amostras do aço SAE 5115 ao “Nb” com 25% de deformação na região da superfície para as diferentes condições de teste.....	160
Figura A7 - Comparação entre raio médio e crítico das partículas de “AlN” nas amostras do aço SAE 5115 ao “Nb” com 25% de deformação na região da superfície para as diferentes condições de teste.....	161
Figura A8 - Comparação entre raio médio e crítico das partículas de “NbC _x ” nas amostras do aço SAE 5115 ao “Nb” com 25% de deformação na região do núcleo para as diferentes condições de teste.....	161
Figura A9 - Comparação entre raio médio e crítico das partículas de “NbN _{1-x} ” nas amostras do aço SAE 5115 ao “Nb” com 25% de deformação na região do núcleo para as diferentes condições de teste.....	161
Figura A10 - Comparação entre raio médio e crítico das partículas de “AlN” nas amostras do aço SAE 5115 ao “Nb” com 25% de deformação na região do núcleo para as diferentes condições de teste.....	162

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1** – Tamanho de grão austenítico (ASTM) em amostras de aço SAE 1018 e 8620 trabalhadas a frio (TF) ou laminadas a quente (LQ), mantidas a 1010C por diferentes períodos de tempo (h).⁽¹⁴⁾13
- Figura 2** – Limites de solubilidade mútua do nitrogênio e do nióbio.⁽²¹⁾19
- Figura 3** - Limites de solubilidade mútua do carbono (percentual em peso nas ordenadas) e do nióbio (percentual em peso nas abscissas).⁽²¹⁾20
- Figura 4** – Produto de solubilidade de carbonetos e nitretos na austenita em função da temperatura.⁽²²⁾22
- Figura 5** – Curvas típicas de precipitação do carbonitreto de nióbio na austenita imediatamente após uma redução de 50% na espessura através da laminação a quente.⁽²¹⁾29
- Figura 6** - Solubilidade dos carbonitretos de nióbio na austenita *versus* temperatura (1h de manutenção) para vários conteúdos de nióbio.⁽⁴⁵⁾36
- Figura 7** – Precipitação isotérmica do Nb(C,N) na austenita não-deformada para um aço C(0,18%), Mn(0,65%) e Nb(0,065%).⁽²²⁾37
- Figura 8** – Cinética de precipitação do Nb(C,N) na austenita durante o resfriamento contínuo de um aço C(0,20%), Mn(0,65%), Cu(0,27%) e Nb(0,06%).⁽²²⁾37
- Figura 9** – Tempo necessário para ocorrer 50% de precipitação estática a 900C em um aço com baixo teor de carbono (C<0,20%) microligado ao nióbio.⁽²²⁾37

Figura 10 – O tetracaidecaedro. O raio “R” é definido como a metade da distância entre as faces hexagonais opostas e pode ser igualado ao raio de uma esfera inscrita. ⁽²¹⁾	41
Figura 11 – Interações entre processo e variáveis de composição durante laminação de aços microligados. ⁽⁵⁴⁾	44
Figura 12 – Cinética de recristalização da austenita a 950C para diferentes teores de nióbio em solução sólida anteriores à laminação a quente a 950C. ⁽⁵⁴⁾	45
Figura 13 – Contorno de grão ancorado por partículas de segunda fase. A eliminação da área de contorno de grão ocorre quando este intercepta a partícula. O desancoramento requer que uma energia adicional seja fornecida pela força motriz para o movimento do contorno de grão. ⁽²¹⁾	47
Figura 14 – Efeito das partículas distribuídas aleatoriamente e precipitadas nos contornos de grão na inibição do crescimento de grão. ⁽²¹⁾	50
Figura 15 – Efeito da temperatura de austenitização, para uma hora de tratamento, no tamanho de grão austenítico de aços-carbono comuns (área hachurada) e de aços com refinadores de grão. ⁽²¹⁾	51
Figura 16 – Influência da temperatura de austenitização (30 min de manutenção) sobre o tamanho de grão austenítico. ⁽¹⁸⁾	59
Figura 17 – Dissolução do Nb na austenita determinado por extração eletrolítica. ⁽¹⁸⁾	61
Figura 18 – Roteiro de produção (AFP) do material utilizado no presente trabalho.....	85
Figura 19 - TG _{MÉDIO} 11,8 (ASTM), amostra 1 – (aquecimento 930C – 12h).....	94
Figura 20 - TG _{MÉDIO} 11,5 (ASTM), amostra 4 – (aquecimento 930C – 12h).....	94
Figura 21 - TG _{MÉDIO} 11,7 (ASTM), amostra 5 – (aquecimento 930C – 12h).....	94

Figura 22 - TG _{MÉDIO} 11,4 (ASTM), amostra 8 – (aquecimento 930C – 12h).....	95
Figura 23 - TG _{MÉDIO} 11 (ASTM) – amostra 4 (aquecimento 950C – 6h).....	96
Figura 24 - TG _{MÉDIO} 10 (ASTM) – amostra 2 (aquecimento 1000C – 2h).....	96
Figura 25 - TG _{MÉDIO} 10 (ASTM) – amostra 10 (aquecimento 1050C – 1h).....	96
Figura 26 - TG _{MÉDIO} 10 (ASTM) com GA >1,5 (ASTM) – amostra 2 (aquecimento 1050C – 1h).....	97
Figura 27 - TG _{MÉDIO} 10 (ASTM) – amostra 5 (aquecimento 1050C – 2h).....	97
Figura 28 - TG _{MÉDIO} 10 (ASTM) com GA>0 (ASTM) – amostra 10 (aquecimento 1050C – 2h).....	97
Figura 29 - TG _{MÉDIO} 12,3 (ASTM) c/grãos heterogêneos, amostra 7 (superfície) – (aquecimento 950C – 4h).....	98
Figura 30 - TG _{MÉDIO} 12,8 (ASTM) c/maior GA 3,5 (ASTM), amostra 7 (núcleo) – (aquecimento 950C –4h).....	99
Figura 31 - TG _{MÉDIO} 12,5 (ASTM), amostra 7 (superfície) – (aquecimento 950C – 4h).....	99
Figura 32 - TG _{MÉDIO} 12,2 (ASTM), amostra 10 (superfície) – (aquecimento 950C – 5h).....	99
Figura 33 - TG _{MÉDIO} 12,7 (ASTM) c/maior GA 6,4 (ASTM), amostra 10 (núcleo) – (aquecimento 950C – 5h).....	100
Figura 34 - TG _{MÉDIO} 12 (ASTM), amostra 5 (superfície) – (aquecimento 1000C – 1h)..	100

Figura 35 - TG _{MÉDIO} 10,5 (ASTM) c/GA 2,5 (ASTM), amostra 5 (núcleo) – (aquecimento 1000C – 1h).....	100
Figura 36 - TG _{MÉDIO} 12,4 (ASTM) c/maior GA 3,0 (ASTM), amostra 5 (núcleo) – (aquecimento 1000C – 2h).....	101
Figura 37 - TG _{MÉDIO} 12,2 (ASTM), amostra 7 (superfície) – (aquecim. 950C – 4h).....	102
Figura 38 - TG _{MÉDIO} 12,6 (ASTM) c/maior GA 6,5 (ASTM), amostra 7 (núcleo) – (aquecimento 950C – 4h).....	102
Figura 39 - TG _{MÉDIO} 12,8 (ASTM) c/maior GA 3,7 (ASTM), amostra 10 (núcleo) – (aquecimento 950 – 5h).....	102
Figura 40 - TG _{MÉDIO} 11,7 (ASTM) c/GA 4,5 (ASTM), amostra 5 (núcleo) – (aquecimento 1000C – 1h).....	103
Figura 41 - TG _{MÉDIO} 12,2 (ASTM) c/grãos heterogêneos, amostra 5 (superfície) – (aquecimento 1000C – 2h).....	103
Figura 42 - TG _{MÉDIO} 12,4 (ASTM) c/maior GA 4,5 (ASTM), amostra 5 (núcleo) – (aquecimento 1000C – 2h).....	103
Figura 43 - TG _{MÉDIO} 11 (ASTM) c/GA 3,0 (ASTM), corrida 82426 (aço SAE 5115 sem Nb), camada cementada no diâmetro externo do pino (aquecimento 950C – 2,5h).....	104
Figura 44 - TG _{MÉDIO} 11,3 (ASTM), corrida 82265 (aço SAE 5115 com Nb), camada cementada no diâmetro externo do pino (aquecimento 950C – 2,5h).....	105
Figura 45 - Corrida 82265 frente aos produtos de solubilidade do “AlN” para diferentes temperaturas.....	106
Figura 46 - Corrida 82265 frente aos produtos de solubilidade do “NbN _{1-x} ” para diferentes temperaturas.....	106

Figura 47 - Corrida 82265 frente aos produtos de solubilidade do “NbC _x ” para diferentes temperaturas.....	107
Figura 48 – Comportamento do “Nb” quanto à precipitação em diferentes temperaturas.....	111
Figura 49 – Comportamento do “Al” quanto à precipitação em diferentes temperaturas.....	112
Figura 50 – Comparação entre o comportamento do “Nb(C,N)” e “AlN” quanto à precipitação em diferentes temperaturas.....	112
Figura 51 – Comparação entre as frações volumétricas médias dos diferentes compostos não-dissolvidos nas temperaturas de interesse.....	113
Figura 52 – Comparação entre os raios das partículas não-dissolvidas para diferentes condições de teste em amostras sem deformação.....	114
Figura 53 - Comparação entre os raios das partículas não-dissolvidas para diferentes condições de teste em amostras com 25% de deformação.....	114
Figura 54 - Comparação entre os raios das partículas não-dissolvidas para diferentes condições de teste em amostras com 50% de deformação.....	115
Figura 55 – Comparação entre os TG _{Médios} da matriz dos Aços SAE 5115 ao “Nb” e DIN 17Cr3 ao “Al” em amostras sem deformação.....	117
Figura 56 – Comparação entre raio médio e crítico das partículas de “NbC _x ” nas amostras do aço SAE 5115 ao “Nb” para as diferentes condições de teste.....	118
Figura 57 - Comparação entre raio médio e crítico das partículas de “NbN _{1.x} ” nas amostras do aço SAE 5115 ao “Nb” para as diferentes condições de teste.....	118

Figura 58 - Comparação entre raio médio e crítico das partículas de “AlN” nas amostras do aço SAE 5115 ao “Nb” para as diferentes condições de teste.....	119
Figura 59 - Comparação entre os $TG_{Médios}$ da matriz dos Aços SAE 5115 ao “Nb” e DIN 17Cr3 ao “Al” em amostras com 25% de deformação na região da superfície.....	120
Figura 60 - Comparação entre os $TG_{Médios}$ da matriz dos Aços SAE 5115 ao “Nb” e DIN 17Cr3 ao “Al” em amostras com 50% de deformação na região da superfície.....	120
Figura 61 - Comparação entre os $TG_{Médios}$ da matriz dos Aços SAE 5115 ao “Nb” e DIN 17Cr3 ao “Al” em amostras com 25% de deformação na região do núcleo.....	121
Figura 62 - Comparação entre os $TG_{Médios}$ da matriz dos Aços SAE 5115 ao “Nb” e DIN 17Cr3 ao “Al” em amostras com 50% de deformação na região do núcleo.....	122
Figura 63 - Comparação entre os $TGMédios$ da matriz de amostras do aço SAE 5115 ao “Nb” (região da superfície das amostras deformadas) em diferentes condições experimentais.....	126
Figura 64 – Comparação entre os $TGMédios$ da matriz de amostras do aço SAE 5115 ao “Nb” (região do núcleo das amostras deformadas) em diferentes condições experimentais.....	126
Figura 65 – Comparação entre os tamanhos de grão anormais observados no aço SAE 5115 ao “Nb” nas diferentes condições experimentais empregadas.....	127
Figura 66 - Corrida 82426 frente ao produto de solubilidade do “AlN” para a temperatura de 950C.....	128
Figura 67 - Corrida 82426 frente ao produto de solubilidade do “NbN _{1-x} ” para a temperatura de 950C.....	128
Figura 68 - Corrida 82426 frente ao produto de solubilidade do “NbC _x ” para a temperatura de 950C.....	128

Figura A1 - Desenho esquemático dos graus de deformação impostos às amostras de aço SAE 5115 microligado ao “Nb” em laboratório.....	157
Figura A2 - Representação esquemática das regiões das amostras deformadas de aço SAE 5115 ao “Nb” que sofreram análise do tamanho de grão austenítico após os ensaios de deformação e tratamento térmico em laboratório.....	157
Figura A3 - Modelo geométrico correspondente ao “cp” e a sua malha correspondente..	158
Figura A4 – Modelo finito correspondente ao corpo-de-prova deformado.....	159
Figura A5 - Comparação entre raio médio e crítico das partículas de “NbC _x ” nas amostras do aço SAE 5115 ao “Nb” com 25% de deformação na região da superfície para as diferentes condições de teste.....	160
Figura A6 - Comparação entre raio médio e crítico das partículas de “NbN _{1-x} ” nas amostras do aço SAE 5115 ao “Nb” com 25% de deformação na região da superfície para as diferentes condições de teste.....	160
Figura A7 - Comparação entre raio médio e crítico das partículas de “AlN” nas amostras do aço SAE 5115 ao “Nb” com 25% de deformação na região da superfície para as diferentes condições de teste.....	161
Figura A8 - Comparação entre raio médio e crítico das partículas de “NbC _x ” nas amostras do aço SAE 5115 ao “Nb” com 25% de deformação na região do núcleo para as diferentes condições de teste.....	161
Figura A9 - Comparação entre raio médio e crítico das partículas de “NbN _{1-x} ” nas amostras do aço SAE 5115 ao “Nb” com 25% de deformação na região do núcleo para as diferentes condições de teste.....	161
Figura A10 - Comparação entre raio médio e crítico das partículas de “AlN” nas amostras do aço SAE 5115 ao “Nb” com 25% de deformação na região do núcleo para as diferentes condições de teste.....	162

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Valores típicos de “k” para cementação a vácuo de materiais trabalhados de baixo teor em liga e baixo carbono para obter uma profundidade efetiva de camada (50HRc), estando “C _d ” em milímetros e “t” em horas. ⁽⁸⁾	10
Tabela 2 - Relações de solubilidade para o nitreto de alumínio na austenita. ⁽²¹⁾	18
Tabela 3 - Produtos de solubilidade para o nitreto de alumínio a várias temperaturas no intervalo austenítico. ⁽²¹⁾	18
Tabela 4 - Relações de solubilidade para o nitreto de nióbio no intervalo austenítico. ⁽²¹⁾	18
Tabela 5 - Produtos de solubilidade para o nitreto de nióbio a várias temperaturas no intervalo austenítico. ⁽³¹⁾	19
Tabela 6 - Relações de solubilidade para o carboneto de nióbio no intervalo austenítico. ⁽²¹⁾	20
Tabela 7 - Efeitos da composição do aço e da temperatura na dissolução do carboneto de nióbio e na fração de carboneto no carbonitreto. ⁽²¹⁾	25
Tabela 8 - Composição química indicativa, em percentual, para a corrida de aço microligado. ⁽⁴³⁾	34
Tabela 9 - Tamanho de grão austenítico da camada cementada dos aços “1” a “3” para diferentes períodos de cementação. ⁽²⁰⁾	53
Tabela 10 - Propriedades de elementos e compostos. ⁽²¹⁾	55

Tabela 11 - Temperaturas de crescimento de Grão (Tcg) dos Aços ao “Nb”. ⁽⁴⁷⁾	59
Tabela 12 - Influência da temperatura de acabamento de laminação no crescimento anormal de grão em um aço JIS SCr420. ⁽¹⁷⁾	77
Tabela 13 - Influência do trabalho a frio na ocorrência do crescimento anormal de grão durante cementação subsequente. ⁽¹⁷⁾	79
Tabela 14 - Efeito da normalização no crescimento anormal de grão de um aço JIS SCr420 submetido a uma baixa temperatura de laminação. ⁽¹⁷⁾	79
Tabela 15 - Lotes produzidos junto à Laminação 2 (Gerdau-AFP), provenientes das corridas 76733 e 75854.....	81
Tabela 16 - Composição química, em percentual em peso, das corridas 76733 (amostra 1) e 75854 (amostra 2), estudadas por Lopo ⁽¹¹⁸⁾	82
Tabela 17 - Ensaios metalúrgicos realizados nas amostras “1” e “2” provenientes dos lotes de laminação.....	82
Tabela 18 - Ensaios mecânicos realizados nas amostras “1” e “2” provenientes dos lotes de laminação.....	82
Tabela 19 - Tamanho de grão austenítico, conforme norma ASTM E112 ⁽¹²⁵⁾ , realizado nas amostras “1” e “2” provenientes dos lotes de laminação, seguindo método de preparação de acordo com a especificação do cliente produtor de pinos de pistão (condição 1, Capítulo III, Item 3.1).....	82
Tabela 20 - Tamanhos de grão austenítico, conforme norma ASTM E 112 ⁽¹²⁵⁾ , das amostras do aço DIN 17Cr3 ao “Al” submetidas às diferentes condições de ensaio (temperaturas, tempos e deformações).....	83

Tabela 21 - Especificação do aço SAE 5115 modificado ao “Nb” em percentual em peso a menos dos elementos indicados.....	84
Tabela 22 - Lotes produzidos junto à Laminação 2 (Gerdau-AFP), provenientes da corrida 82265.....	85
Tabela 23 - Apresentação das diferentes condições experimentais realizadas no aço SAE 5115 modificado ao Nb, com vistas a avaliar seu desempenho frente ao controle do grão austenítico.....	86
Tabela 24 - Apresentação das supostas profundidades de camada cementada “C _d ” obtidas, para diferentes tempos, temperaturas e constantes de cementação “k”.....	87
Tabela 25 - Informações relativas às análises de caracterização do tamanho de grão austenítico das diferentes amostras.....	89
Tabela 26 - Composição química em percentual em peso da corrida 82265.....	92
Tabela 27 - Composição química em percentual em peso das amostras provenientes dos lotes de laminação.....	92
Tabela 28 - Ensaios metalúrgicos realizados nas amostras provenientes dos lotes de laminação.....	92
Tabela 29 - Ensaios mecânicos realizados nas amostras provenientes dos lotes de laminação.....	93
Tabela 30 - Tamanho de grão austenítico, conforme norma ASTM E112 ⁽¹²⁵⁾ , realizado nas amostras provenientes dos lotes de laminação, seguindo método de preparação de acordo com a especificação do cliente produtor de pinos de pistão (condição 1, Capítulo III, Item 3.1).....	93
Tabela 31 - Tamanhos de grão austenítico, conforme norma ASTM E 112 ⁽¹²⁵⁾ , das amostras sem deformação.....	95

Tabela 32 - Tamanhos de grão austenítico, conforme norma ASTM E 112 ⁽¹²⁵⁾ , das amostras com 25% de deformação.....	98
Tabela 33 - Tamanhos de grão austenítico, conforme norma ASTM E 112 ⁽¹²⁵⁾ , das amostras com 50% de deformação.....	101
Tabela 34 - Composição química dos pinos de pistão forjados a frio e cementados oriundos da corrida 82426 (SAE 5115 convencional).....	104
Tabela 35 - Tamanhos de grão austenítico da região da camada cementada no diâmetro externo dos pinos de pistão forjados a frio oriundos das corridas 82265(ao Nb) e 82426(sem Nb).....	104
Tabela 36 - Análise quantitativa (percentual em peso) de compostos presentes, nas diferentes temperaturas, para diferentes amostras analisadas.....	106
Tabela 37 - Análise das frações volumétricas das partículas não-dissolvidas, em diferentes condições de temperatura e tempo, para as diferentes amostras analisadas.....	107
Tabela 38 - Raios teóricos das partículas não-dissolvidas (médio e crítico) para diferentes condições experimentais em que foram submetidas as amostras.....	108
Tabela 39 - Análise quantitativa teórica dos compostos precipitados a 950C (2,5h em temperatura) nos pinos de pistão das corridas 82265 (microligada ao Nb) e 82246 (convencional).....	127

RESUMO

Este trabalho busca desenvolver um aço para cementação a alta temperatura através da adição de nióbio como microligante, a fim de que os compostos formados forneçam partículas de segunda fase que atuem como ancoradoras do grão austenítico, já que o processo de crescimento de grão, especialmente anormal, é consequência natural das temperaturas envolvidas. A elevação da temperatura tem como objetivo proporcionar um ganho em produtividade pela redução dos tempos de cementação. Procura-se também estabelecer uma comparação do aço proposto a aços de cementação convencionais (DIN 17Cr3 e SAE 5115).

Utilizou-se um aço SAE 5115 com 0,034% de nióbio, que foi submetido a diferentes condições de ensaio em laboratório: deformação a frio por compressão livre em três graus de deformação (isento, 25 e 50%); com posterior aquecimento em patamares de temperatura que simulam diferentes níveis de cementação (930 , 950 , 1000 e 1050 C), bem como diferentes tempos de manutenção em temperatura, de tal forma a atingir camadas cementadas hipotéticas em torno de 1,0 mm de profundidade. Encerram-se os testes submetendo o aço estudado a um processo de produção industrial de pinos de pistão, que sofrem deformação a temperatura ambiente e cementação a 950 C por 2,5 h.

O aço SAE 5115 ao “Nb” mostrou um melhor desempenho no controle dos grãos austeníticos, tanto para os ensaios de simulação realizados em laboratório e comparados ao aço DIN 17Cr3, como frente ao processo de produção de pinos de pistão tendo como comparativo o aço SAE 5115. O modelo teórico de Hudd e outros (que trata os carbonitretos de nióbio como de extensiva solubilidade mútua) e o de Gladman (que define os nitretos de alumínio e de nióbio como mutuamente exclusivos), associados às equações de Wagner (para coalescimento das partículas de segunda fase), bem como à equação de Gladman e Pickering (que determina o raio crítico de partícula para uma distribuição aleatória de partículas), mostraram-se bastante adequados em prever a resposta das partículas precipitadas, partindo-se da composição química do aço, principalmente para as partículas de carbonitreto de nióbio em condições que não envolvessem níveis elevados de deformação.

ABSTRACT

This research aims at developing a high temperature carburizing steel through the addition of niobium as a microalloying element. The objective is that the compounds formed provide second phase particles that act as a pin for the austenitic grain, since grain growth process, especially abnormal, is a natural consequence of the temperatures involved in the process. The increase of temperature aims to offer a gain in productivity by the reduction of the carburizing time. It also aims to establish a comparison between the proposed steel and conventional carburizing steels (DIN 17Cr3 and SAE 5115).

It was used an SAE 5115 steel with 0.034% of niobium. The steel underwent different trial conditions in laboratory: cold forming through free compression in 3 degrees (free, 25 and 50% of deformation), with later heating in levels of temperature that simulate different levels of carburizing (930C, 950C, 1000C and 1050C) as well as different maintenance time in temperature in order to reach hypothetical carburized layers around 1.0mm depth. The tests are concluded by undergoing the analyzed steel to a industrial production process of piston pins. The piston pins are cold formed and carburized at 950C for 2.5 hours.

The niobium SAE 5115 steel showed a better performance than DIN 17Cr3 in the control of the austenitic grains in the simulation tests in laboratory, as well as a better performance than SAE 5115 steel in the process of piston pins production. Hud et all's theoretical model refers to the niobium carbonitride as a substance of extensive and mutual solubility, and Gladman's model defines aluminum and niobium nitrides as mutually exclusive. These models associated to the Wagner's growth equations of the second phase particles and to Gladman and Pickering's equation, which defines the critical radius of the particle for a random distribution of particles, were quite appropriate to predict the response of the precipitated particles, starting from the steel chemical composition, especially for the niobium carbonitride particles in conditions without high levels of deformation.

I - INTRODUÇÃO

Este trabalho fez parte de um projeto de desenvolvimento mais amplo, parceria entre indústria e universidade, tendo como principais objetivos (1) a busca da tecnologia de inibição do crescimento de grão austenítico em aços, por partículas de segunda fase, tecnologia esta que passa pelos seguintes conhecimentos: identificação dos elementos microligantes reconhecidamente formadores de precipitados; entendimento dos fatores que controlam os processos de precipitação/solubilização desses compostos; distribuição, morfologia e tamanho das partículas precipitadas; influência dos processos termomecânicos no desempenho das partículas não-dissolvidas no ancoramento dos grãos austeníticos. De posse dessa tecnologia, (2) desenvolver aços para cementação a altas temperaturas, buscando um ganho em produtividade com redução dos tempos de processamento, sabendo-se, no entanto, que o crescimento normal e/ou anormal do grão austenítico é consequência natural desses processos.

Nesse sentido, foram realizados três trabalhos: o primeiro, desenvolvido por Lopo⁽¹¹⁸⁾, que estudou o desempenho de um aço convencional, ou seja, tendo somente partículas de segunda fase de nitreto de alumínio como responsáveis pela estabilidade do grão, quando submetido a diferentes condições de processamento; o segundo, por Morais⁽¹²⁸⁾, que teve como objetivo fundamental caracterizar as partículas precipitadas (tamanho, morfologia e distribuição) e avaliar a contribuição das mesmas no ancoramento dos grãos austeníticos; o terceiro, ou presente trabalho, que se iniciou paralelamente ao segundo, entrou justamente nesse contexto, isto é, tendo como metas principais (1) o desenvolvimento de um aço para cementação a alta temperatura que apresentasse um desempenho superior aos aços de cementação convencionais (DIN 17Cr3 e SAE 5115) na manutenção de uma estrutura estável de grão austenítico e (2) explicar como o processamento termomecânico afetaria as propriedades de ancoramento das partículas de segunda fase presentes. Para tanto, optou-se por utilizar o nióbio como elemento microligante, entendendo ser essa uma primeira opção dentro de um projeto que se propunha a avançar no estudo de outros elementos, ou combinações de elementos, que proporcionassem resultados ainda melhores.

No presente estudo, a escolha do aço (SAE 5115) e o planejamento de experimentos tiveram origem no fato de pré-definirmos um produto final que tivesse a ele atrelado um processo de produção industrial composto por, pelo menos, uma etapa de transformação mecânica e uma de cementação, atendendo, dessa forma, os requisitos mínimos para o desenvolvimento e, também, que ao final permitisse uma análise do desempenho do aço perante uma aplicação prática.

O produto definido foi o pino de pistão de aço SAE 5115, com níveis de adição de nióbio de 0,030 a 0,050% em peso, e que sofre uma deformação a frio anteriormente ao processo de cementação convencional (900-950 C). A partir dessas informações, foram projetados os ensaios em laboratório, visando a simular o processo de produção industrial:

- deformação a frio, optou-se pelo ensaio de compressão livre estabelecendo-se três graus de deformação, (1) amostras sem deformação, como referência, (2) amostras com 25% de deformação, nível intermediário e (3) amostras com 50% de deformação, nível elevado;
- cementação, partiu-se de quatro temperaturas, (1) 930 C pré-definida pelo produtor de pinos de pistão para o ensaio de liberação do produto, (2) 950 C como temperatura convencional, (3) 1000 C como condição de alta temperatura e (4) 1050 C como condição extrema de alta temperatura. Os tempos em temperatura, com exceção do definido pelo produtor de pinos no ensaio de liberação do produto (12 h), foram estabelecidos de tal forma que a amostra atingisse uma camada hipotética em torno de 1,00 mm de profundidade.

Na caracterização do desempenho do material quanto à estabilidade da estrutura granular austenítica frente às diferentes condições experimentais, utilizou-se como parâmetro de definição o tamanho de grão austenítico resultante, sendo usada a norma ASTM E 112 (Métodos de Teste Padrão para a Determinação do Tamanho Médio de Grão) como base para a preparação e análise das amostras.

Na busca de um desenho adequado para a composição química do aço empregado (SAE 5115 ao “Nb”), principalmente com relação aos elementos formadores de precipitados (Al, Nb, N e C), procurou-se um modelo teórico que fosse capaz de prever de maneira consistente o comportamento dos compostos presentes nas diferentes condições experimentais propostas (temperatura, tempo e deformação), uma vez que seriam estes os responsáveis pelo desempenho do aço no controle do grão austenítico. Encontrou-se, então, o modelo de Hudd e outros ⁽³⁶⁾, que trata os carbonitretos de nióbio como de extensiva

solubilidade mútua e o de Gladman ⁽²¹⁾, que define os nitretos de alumínio e de nióbio como mutuamente exclusivos, mostrando-se bastante apropriados, desde que associados às equações de coalescimento das partículas de segunda fase de Wagner ⁽⁴¹⁾, para o carbonitreto de nióbio, e de Gladman e Pickering ⁽⁴⁷⁾, para o nitreto de alumínio, bem como à equação de Gladman ⁽²¹⁾, que determina, para uma distribuição aleatória de partículas, o raio crítico de partícula acima do qual há o desancoramento do grão austenítico.

Os resultados obtidos mostraram que o aço SAE 5115 com 0,034% em peso de nióbio apresentou um melhor desempenho no controle do grão austenítico em relação aos aços de cementação convencionais DIN 17Cr3 e SAE 5115, tanto para as condições de ensaio em laboratório quanto para os testes realizados junto ao processo de produção industrial de pinos de pistão, e os modelos teóricos propostos para a previsão de desempenho das partículas precipitadas, a partir da composição química do aço, mostraram-se úteis, principalmente para as partículas de carbonitreto de nióbio em condições que não envolvessem níveis elevados de deformação.

A partir deste trabalho, bem como, dos trabalhos desenvolvidos por Lopo ⁽¹¹⁸⁾ e Morais ⁽¹²⁸⁾, é possível avançar no conhecimento da tecnologia das partículas de segunda fase como controladoras do grão austenítico em temperaturas elevadas, tanto para os aços de cementação microligados ao nióbio como para aços de cementação que tenham como microligante um elemento, ou uma combinação de elementos, que apresentem partículas de segunda fase estáveis nas condições de aplicação dos materiais a serem desenvolvidos, podendo ser citados como exemplo o titânio e o zircônio.

II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1 CEMENTAÇÃO

1.1 Definição

Cementação é um processo termoquímico em que um metal ferroso aquecido até o campo austenítico é colocado em contato com um meio que possua um potencial de carbono suficiente para causar absorção do carbono na superfície do metal e, através da difusão deste carbono, criar um gradiente de concentração entre a superfície e o interior do metal. Esta definição claramente indica que três fatores irão controlar a taxa de cementação: a reação de absorção de carbono na superfície, a difusão do carbono no metal e o meio cementante. ⁽¹⁾

Como a difusão do carbono nos aços somente é significativa em temperaturas elevadas, justifica-se a denominação do processo de termoquímico.

1.2 Objetivo e Aplicação

A cementação tem como objetivo proporcionar dureza e resistência superficiais aliadas a uma tenacidade no núcleo, e como consequência, pela geração de tensões compressivas na superfície, elevar a vida em fadiga ⁽²⁾. Cabe aqui salientar que estas propriedades só são obtidas quando a camada superficial de alto carbono é temperada para formar uma camada martensítica de alto carbono ⁽³⁾. Esta é a técnica mais comumente usada no endurecimento superficial, introduzida através da produção de aços acalmados ao alumínio, que se deu por volta de 1930 e que proporcionou o uso de temperaturas razoavelmente elevadas sem perigo de crescimento excessivo de grão ⁽²⁾.

As principais aplicações deste processo são em peças que em serviço sofram esforços de tração, flexão, torção; que estejam sujeitas a impacto, desgaste abrasivo ou por fricção; e principalmente fadiga ⁽³⁾. Como exemplo, podemos citar as pistas de rolamento, engrenagens, sem-fins, mancais, pinos de pistões, brocas, eixos de comando de válvulas, entre outros, enfim onde se queira uma dureza de alto carbono na superfície e uma tenacidade de baixo carbono no núcleo ⁽²⁾.

1.3 Aços para Cementação

O interesse primário no desenvolvimento de ligas e na seleção de aços para cementação é a temperabilidade. Em aços para cementação, uma dada composição deve proporcionar temperabilidade adequada em um intervalo de diferentes conteúdos de carbono, porque esta característica é importante tanto para regiões superficiais da camada cementada quanto do núcleo. O objetivo é produzir uma camada superficial martensítica de alto carbono (para resistência ao desgaste e fadiga) e um núcleo martensítico de baixo carbono (para maior resistência mecânica à fratura e maior tenacidade).⁽³⁾

A temperabilidade visa a permitir a formação de martensita ao invés de microestruturas de mais baixa dureza. Os elementos de liga tradicionalmente usados para melhorar a temperabilidade em aços para a cementação são o manganês, o cromo, o molibdênio e o níquel. Combinações de quantidades moderadas de vários elementos têm sido mais efetivas do que grandes quantidades de elementos únicos.⁽³⁾

Os aços de cementação possuem normalmente baixo teor de carbono, estando entre 0,08 e 0,40%, e podem ser classificados em dois grandes grupos: aços-carbono, aqueles que não possuem adição de elementos de liga, sendo representado pelo SAE 1020, ou pela variação com manganês mais alto; e os aços de baixos teores de elementos de liga – séries 31XX, 41XX, 46XX, 51XX, 61XX, 86XX, 87XX e 94XX – com temperabilidade suficiente para têmpera em óleo, adquirindo, no núcleo, resistências mais elevadas que os aços-carbono, e mantendo valores adequados de ductilidade.⁽⁴⁾

1.4 Mecanismo de Cementação

No processo de cementação, carbono livre é absorvido na superfície do aço a ser cementado, o qual deve possuir um relativamente baixo conteúdo de carbono. O carbono livre deriva de reações químicas de uma substância gasosa ou líquida em contato íntimo com a superfície do metal, reações estas que não envolvem o metal diretamente, mas que podem ser catalisadas pela sua presença. A absorção do carbono na camada superficial estabelece um gradiente de concentração, e átomos de carbono se movem por difusão através da superfície para o núcleo da peça. O principal benefício do uso de temperaturas altas de cementação é elevar as taxas de absorção e difusão do carbono, reduzindo os tempos de processamento.⁽¹⁾

Exceto para ciclos de longa duração, as reações de absorção de carbono freqüentemente não acompanham as taxas de difusão do carbono no aço. Logo, a taxa de

absorção do carbono é o principal fator controlador da maioria dos processos de cementação. ⁽¹⁾

1.5 Processos de Cementação

1.5.1 Cementação Sólida ou em Caixa

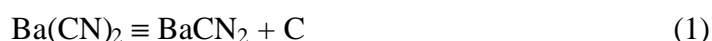
A origem do carbono é o monóxido de carbono ($\text{CO}_{(g)}$) ⁽¹⁾ proveniente de misturas carburizantes (por exemplo, carvão vegetal) geralmente com adições de ativadores (tais como, carbonatos de potássio, de sódio, cálcio e bário). ⁽³⁾

1.5.2 Cementação Líquida

Neste caso, a origem do carbono é usualmente um banho de sal contendo cianetos fundidos, embora já existam banhos de sais desenvolvidos sem a utilização de cianeto como origem do carbono. As camadas cementadas produzidas por meio sólido e gasoso contêm somente carbono, enquanto que as camadas cementadas produzidas por meio líquido, além do carbono, contêm nitrogênio. ⁽¹⁾

Nos processos de cementação em banhos de baixa temperatura (845 a 900 C), para camadas de menor profundidade (0,13 a 0,25 mm), contendo cianetos fundidos, a reação principal é a transformação do cianeto em cianato, que é a fonte do carbono. ⁽³⁾

Nos banhos de alta temperatura (900 a 955 C), para camadas de maior profundidade (0,5 a 3,0 mm), contendo cianetos fundidos, a principal reação é a seguinte ⁽³⁾:



Na cementação líquida em banhos de sal que não contêm cianetos, o carbono é obtido pela reação com um particulado especial de carbono disperso no banho e que contém um elevado percentual de carbonetos. A principal vantagem deste processo sem cianeto compensa as principais desvantagens dos banhos com cianeto, ou seja, a camada resultante não contém nitrogênio e não há a presença dos cianetos, que são poluentes e tóxicos. ⁽¹⁾

1.5.3 Cementação Gasosa

Neste processo, a atmosfera do forno é uma mistura de agentes cementantes e descarbonetantes, sendo que os gases presentes mais frequentes são o monóxido de carbono (CO), o hidrogênio (H₂), o dióxido de carbono (CO₂), o vapor d'água (H₂O), o metano (CH₄) e o nitrogênio (N₂). As principais reações envolvidas na transferência do carbono para o metal (aço neste caso) são as seguintes ⁽¹⁾:



onde Fe₃C representa o carbono em solução no ferro γ (austenita).

A reação (2) produz CO₂ e a reação (4) produz H₂O, que são potenciais agentes descarbonetantes; a cementação não ocorrerá, a menos que estes gases sejam removidos rapidamente. Para neutralizar os efeitos do CO₂ e do H₂O_(v), um gás hidrocarboneto como o CH₄ deve ser adicionado. Ele reage, principalmente na superfície do aço, com CO₂ e H₂O_(v). O CO, então formado, participa na reação de cementação. Desta forma, CH₄ é a origem final do C para a cementação, CO é o agente para sua transferência ao aço, e as relações de CO para CO₂ e de H₂ para H₂O_(v) controlam o potencial de cementação. ⁽¹⁾

Na cementação a gás, é, principalmente, o balanço químico entre as reações competitivas envolvidas que determinam o potencial de carbono da atmosfera, e é o potencial de carbono que determina a concentração deste na superfície da peça, não esquecendo que esta concentração não pode exceder o limite de solubilidade da austenita na temperatura de cementação. ⁽¹⁾

O sucesso da operação de cementação a gás depende do controle de três principais variáveis: temperatura, tempo e composição da atmosfera. ⁽³⁾

1.5.4 Cementação a Vácuo

É um processo de cementação de enriquecimento/difusão em uma condição de não-equilíbrio, onde o aço é austenitizado sob vácuo, cementado em uma pressão parcial de gás hidrocarboneto, difundido sob vácuo e então temperado em óleo ou gás. Quando comparado à cementação em atmosfera convencional (cementação a gás e em caixa), a cementação a vácuo oferece excelente uniformidade e repetibilidade devido ao alto grau de controle, possível com os fornos a vácuo, proporcionando melhoria nas propriedades

mecânicas devido à ausência de oxidação intergranular e reduzindo potencialmente os ciclos de tempo, particularmente quando são usados processos a mais altas temperaturas. ⁽³⁾

A cementação a vácuo em um aço é um processo típico de 4 etapas: **aquecimento e encharque** à temperatura de cementação, para que haja uniformidade de temperatura através do aço; **enriquecimento**, para elevar o conteúdo de carbono da austenita; **difusão**, para proporcionar uma transição gradual de carbono superfície/núcleo; e **têmpera**. Uma etapa de reaquecimento anterior à têmpera pode ser necessária para refinamento de grão. ⁽³⁾

1.5.5 Cementação a Plasma

É um método que se caracteriza pela elevação das taxas de cementação, sendo basicamente um processo a vácuo que utiliza a tecnologia de descarga incandescente para introduzir íons carbono à superfície do aço e subsequente difusão abaixo da superfície. A cementação a plasma é efetiva na elevação das taxas de cementação, porque elimina muitas etapas no processo de dissociação que produz carbono ativo solúvel. Com gás metano, por exemplo, o carbono ativo para adsorção pode ser formado diretamente do metano devido ao efeito ionizante do plasma. Desta forma, o processo de cementação a plasma permite mais altas taxas de processamento do que as de cementação a gás convencional, que envolve muitas etapas de reação na dissociação do metano em carbono ativo. Outra vantagem possível é que temperaturas mais altas são permitidas, uma vez que o processo é realizado sob vácuo livre de oxigênio (tal como no processo de cementação a vácuo). ⁽³⁾

1.6 Difusão do Carbono

Os efeitos combinados de tempo, temperatura, e concentração de carbono na difusão deste na austenita podem ser expressos pelas leis de difusão de Fick. ⁽³⁾

A primeira lei de Fick diz que a quantidade de material transportado, ou seja, o fluxo de átomos de carbono por unidade de área na unidade de tempo “J”, é proporcional ao gradiente de concentração de carbono “dC / dx” :

$$J = - D dC / dx \quad (5)$$

A constante de proporcionalidade “D” recebe o nome de coeficiente de difusão e é expressa em cm²/s. O sinal negativo da equação indica que o fluxo de átomos de carbono ocorre de forma a diminuir os gradientes de concentração ⁽⁶⁾. Essa equação aplica-se a um fluxo estacionário, no qual a concentração é constante numa dada região ⁽⁷⁾.

Para o caso mais geral em que a concentração “C” varia com o tempo “t”, tem-se a segunda lei de Fick:

$$dC/dt = d/dx (D dC/dx) \quad (6)$$

que, quando “D” é constante, fica:

$$dC/dt = D (d^2C/dx^2) \quad (7)$$

Porém o estudo continuado de fenômenos de difusão mostrou que a condição de coeficiente de difusão “D” constante é raramente encontrada ⁽⁷⁾. O coeficiente de difusão varia com o tipo de estrutura em que o elemento endurecedor (carbono) difunde e com a temperatura. O coeficiente de difusão é mais elevado em temperaturas mais altas, porque os átomos do soluto (carbono) têm maior energia térmica e portanto maiores probabilidades de serem ativados de forma a superar a barreira de energia entre os átomos do solvente (ferro) ⁽⁶⁾. Se a faixa de temperatura for tal que em toda ela o mecanismo de difusão predominante é o mesmo, o coeficiente de difusão medido pode ser expresso em função da temperatura do seguinte modo ⁽⁷⁾:

$$D = D_0 \exp (-Q/RT) \quad (8)$$

onde “D₀” é chamado de fator de frequência e está relacionado com a frequência dos saltos atômicos de uma posição para outra ⁽⁷⁾ e da distância a ser percorrida; “Q” é a energia de ativação da difusão; “R” é a constante dos gases que vale 1,987 cal/mol K; e “T” é a temperatura expressa em K ⁽⁶⁾. Os valores de “D₀” e “Q”, para o carbono como soluto e austenita como solvente, na faixa de temperatura de 900 a 1050 C é ⁽⁷⁾:

- D₀ = 0,15 cm²/s;
- Q = 32,4 Kcal/mol.

Dentre os principais mecanismos que influenciam o processo de cementação será dado destaque para aqueles de relevância neste trabalho:

Efeitos da temperatura. A taxa com que o carbono é absorvido pela superfície do material é somente limitada pela velocidade com que ele pode difundir na austenita. O aumento na temperatura resulta em uma elevação no fator de absorção do carbono. O limite das temperaturas de cementação em fornos de atmosfera (em torno de 900 a 955 C) está diretamente ligado à vida útil dos materiais de construção destes fornos. A tolerância dos fornos a vácuo a temperaturas mais altas, comparados aos fornos de atmosfera, permite

o uso de temperaturas de cementação mais elevadas, tipicamente de 980 a 1040 C, com conseqüente redução nos tempos de ciclo. ⁽⁸⁾

Efeitos do tempo. Variações no tempo têm influência na profundidade de camada cementada resultante. Um método de previsão simples e precisa da profundidade de camada, tanto em fornos a vácuo como em fornos de atmosfera, é pelo uso da seguinte equação determinada empiricamente:

$$C_d = k \sqrt{t} \quad (9)$$

onde “ C_d ” é a profundidade de camada desejada, “ k ” é a constante de cementação dependente da temperatura e “ t ” é o tempo total (cementação mais difusão). Dados para temperaturas usuais de cementação a vácuo em aços-carbono baixa liga são mostrados na Tabela 1. ⁽⁸⁾

Tabela 1 – Valores típicos de “ k ” para cementação a vácuo de materiais trabalhados de baixo teor em liga e baixo carbono para obter uma profundidade efetiva de camada (50 HRc), estando “ C_d ” em milímetros e “ t ” em horas ⁽⁸⁾

Temperatura (C)	Constante de Cementação (k)
840	0,25
870	0,33
900	0,41
925	0,51
950	0,64
980	0,76
1010	0,89
1040	1,02

1.7 Cementação a Alta Temperatura

A cementação a alta temperatura refere-se ao uso de temperaturas acima de 955C^(1,9), ou acima das temperaturas tradicionais de cementação a gás 870 a 925 C. ⁽¹⁰⁾

Nos anos 50, já havia interesse em cementar a altas temperaturas, com o objetivo de obter economias importantes em tempo e em energia. Os fatores considerados para trabalhar nessas temperaturas eram os fornos e os aços. Com relação aos fornos, segundo os construtores, a substituição dos materiais dos elementos constituintes por ligas especiais e materiais cerâmicos resolvia a questão de durabilidade. Porém os fabricantes de aço não podiam garantir grãos finos acima dos 925 C e os tratadores se viam forçados a um resfriamento e um reaquecimento até a temperatura de austenitização, para refinar o grão, antes da têmpera. Era conhecido o alumínio como um elemento refinador de grão em temperaturas de até 1030 C e mesmo superiores, porém esta propriedade apresentava-se

inconstante em temperaturas superiores à 950 C. Já se sabia que a utilização de “Al” combinada com outros elementos, como o titânio, reforçava o efeito inibidor. O vanádio e o zircônio não eram considerados efetivos e o nióbio havia sido patenteado como possível inibidor do crescimento de grão. Contudo, não havia o domínio da utilização dos inibidores de crescimento de grão, devido ao desconhecimento do assunto de forma mais aprofundada, mas já se vislumbrava cementar o aço em temperaturas superiores a 1000 C. (11).

Em 1964, conforme Walter E. Jominy ⁽⁹⁾, a cementação a alta temperatura estava ainda em desenvolvimento, e duas características eram consideradas essenciais para que este processo se difundisse: ser mais rápido e possuir um gradiente de carbono entre camada e núcleo mais gradual. No entanto, muitos tratadores tinham dúvidas quanto ao verdadeiro ganho em peças de camadas finas, quanto à vida dos componentes do forno e à manutenção de uma granulação fina. Essas dúvidas foram dirimidas com a apresentação de dados de empresas que trabalhavam com o processo de cementação a altas temperaturas, e, mais especificamente, como resposta ao problema de crescimento de grão, investigadores reportaram que o efeito do alumínio podia ser aumentado por adições de titânio, vanádio ou nióbio, para manter o grão fino até 1065 C, porém com alguma variação no tamanho de grão e ainda casos com a ocorrência de granulação mista ou *duplex*. ⁽⁹⁾

Ainda em 1964, Elton E. Staples ⁽¹²⁾ reportou que os fornos usados para cementação a alta temperatura tinham as mesmas características do que aqueles empregados nas temperaturas convencionais, todavia os componentes deveriam ser cuidadosamente selecionados para assegurar durabilidade às temperaturas de operação requeridas.

Staples ⁽¹²⁾ citou ainda a importância da qualidade da atmosfera, ou seja, de sua circulação rápida para a adequada transferência de carbono e calor para a carga. Comentou também da criticidade no controle da composição da atmosfera, devido à cementação ocorrer muito rapidamente a elevadas temperaturas, e que leves variações no conteúdo de carbono do gás teriam efeitos profundos na quantidade de carbono absorvido pelas peças.

Ao final, apesar da expectativa de custos de manutenção mais elevados do que os fornos convencionais, o ganho em produção compensaria em muito esses custos, e que um forno trabalhando a 1010 C teria um desempenho duas vezes melhor do que um forno trabalhando a 925 C. ⁽¹²⁾

Em 1970, conforme Norman O. Kates ⁽¹³⁾, ainda havia relutância de muitos tratadores em utilizar temperaturas de cementação mais altas, alegando crescimento excessivo do grão, dificuldade de controle da concentração de carbono e distorção resultante de aquecimento não-uniforme da carga. Para motivar o uso de temperaturas mais elevadas nos processos de cementação, foram então citados os desenvolvimentos obtidos até então, que eram: as superligas de alta resistência; o controle automático do potencial de carbono da atmosfera; desenho dos fornos, em relação a fatores tais como temperatura de cementação, profundidade de camada, tempo de aquecimento e resfriamento, entre outros. Eram ainda citados estudos, um que dizia ser a temperatura de 980 C a mais indicada para cementação a alta temperatura e que uma camada mínima de 1,9 mm era requerida para uma vantagem econômica, e outro que investigava o efeito da cementação à 1010 C nas camadas e núcleos de engrenagens de SAE 1022, e que notava um tamanho de grão misto com alguma presença de duplex, porém com resultados finais satisfatórios. ⁽¹³⁾

Em 1975, Glenn O. Ratliff e Wayne H. Samuelson ⁽¹⁴⁾, após sete anos utilizando temperaturas de cementação de 1010 C em fornos a gás, apresentaram os resultados coletados durante este período. Sendo então tratados, do ponto de vista prático, as questões sempre em discussão entre metalurgistas e tratadores térmicos. Aqui, será citado somente o item relevante neste estudo, ou seja, o crescimento de grão:

“ É um comum mal-entendido que o crescimento de grão é extensivo para todos os aços a temperaturas de cementação elevadas. Isto se deve provavelmente ao fato de que muitos dos estudos publicados são relativos a aços baixo-carbono trabalhados a frio, e para que tivéssemos a real dimensão sobre a severidade do problema, conduzimos um trabalho experimental. Amostras de 1018 e 8620, tanto laminadas a quente como acabadas a frio, tiveram seu tamanho de grão inicial medido; sendo então duas amostras de cada aço, em cada condição, aquecidas a 1010 C e mantidas em temperaturas por diferentes períodos de tempo (2, 4 e 6 h) ; a Figura 1 mostra o resultado dos tamanhos de grão medidos para cada situação. O crescimento de grão observado nessas amostras é o crescimento de grão primário. Houve um aumento gradual na média do tamanho de grão ao longo do aquecimento continuado, quando a distribuição dos tamanhos de grão se manteve constante. Um crescimento de grão secundário também ocorreu, caracterizado por um crescimento anormal de uns poucos grãos em particular às custas de seus vizinhos. Diferenças na quantidade de crescimento observado entre o material trabalhado a frio e o laminado a quente é atribuído a dois fatores – ao trabalho de deformação liberado na recristalização e à presença de muitos contornos de alto ângulo. A pequena quantidade de

crescimento de grão no 8620 foi, aparentemente, devido ao endurecimento por solução sólida e pelos precipitados. Já que os contornos de grão movem-se por mecanismos de deslocamento sob a força motriz da energia superficial dos cristais, seu movimento é impedido pela deformação da matriz, pelas inclusões e pelos precipitados.”⁽¹⁴⁾

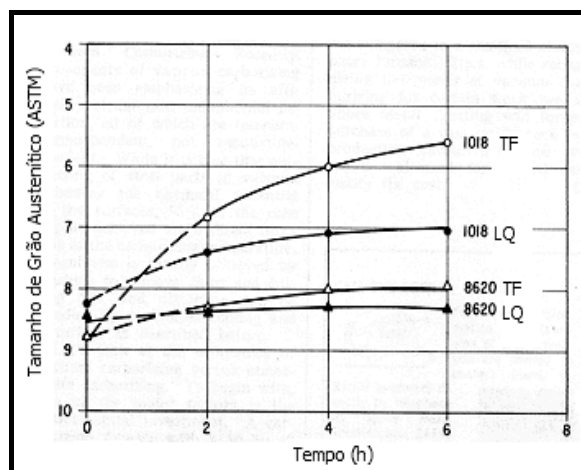


Figura 1 – Tamanho de grão austenítico (ASTM) em amostras de aço SAE 1018 e 8620 trabalhadas a frio (TF) ou laminadas a quente (LQ), mantidas a 1010C por diferentes períodos de tempo (h).⁽¹⁴⁾

Em 1978, Andrada, Bas e Areste publicaram o artigo “*La cementación a alta temperatura em la fabricación de engranajes, utilizando hornos convencionales*”⁽¹⁵⁾, que objetivava cementar engrenagens em fornos convencionais de atmosfera controlada para a indústria automotiva, utilizando temperaturas de 1000 C, com aços de cementação convencionais com adições de inibidores de crescimento de grão, visto que tinham em conta os problemas de crescimento de grão a essas temperaturas. Para tal, realizaram experimentos com três corridas de aço laminadas a quente, de onde foram produzidas peças, com diferentes camadas cementadas, sendo avaliadas, entre outras propriedades, o tamanho de grão, a profundidade de camada, o potencial de carbono e a microestrutura. As peças foram então montadas em veículos (a partir de 1975) sob controle direto de seu desempenho em serviço. Os resultados foram satisfatórios com economias no processo de cementação a 1000 C, variando de 23 a 54%, quando comparados a temperaturas de 940 C, ditas convencionais.

Nos anos 80, a Daido Steel Co. publicou dois artigos. O primeiro, em outubro 1981, com o título *An Austenite Grain Controlled Carburizing Steel*⁽¹⁶⁾, onde tratava dos problemas de crescimento anormal de grão em aços cementados a temperaturas acima de 950 C. Com vistas a evitar esse problema, foram realizados experimentos com o aço SAE 8620H, alterando os conteúdos de Al, Nb e N, e como resultado apresentava as melhores

combinações destes três elementos para evitar o crescimento de grão anormal. O segundo artigo, datado de julho de 1985, intitulado *Abnormal Grain Growth of Austenite During Carburizing* ⁽¹⁷⁾, tratou de avaliar mais a fundo o fenômeno de crescimento anormal de grão, os fatores que afetavam estas ocorrências, os problemas gerados pela presença de grãos anormais e, ao final, apresentava aços já desenvolvidos que suportariam temperaturas mais elevadas de cementação.

Nos anos 90, o artigo *Controlle du grain des aciers CEMEX destiné a la cementación à haute temperature* ⁽¹⁸⁾ mostrava a preocupação em avaliar a formação, evolução e atuação dos elementos formadores de precipitados, bem como a história térmica das peças avaliadas experimentalmente, tudo isso buscando uma redução de custo através da cementação a temperaturas da ordem de 1000 C com garantia de aplicação do aço na prática.

Ainda nos anos 90, também ocorreram publicações como a de Júlio C. Dutra e Ferdinando L. Cavallante ⁽¹⁹⁾, que analisavam os fatores do material e do processo de cementação que afetavam o crescimento anormal dos grãos austeníticos em aços DIN 20MnCr5 e 25CrMo4 com e sem adição de “Nb”, tais como tipo de partícula de segunda fase, temperatura, condições de precipitação, distribuição inicial de tamanhos de grão, velocidade de aquecimento e relação Al/N; ou como a de Islam e Bepari ⁽²⁰⁾, que avaliavam a influência das adições de “Nb”, em aços com e sem adições de “Al”, na estrutura, profundidade e tamanho do grão austenítico da camada cementada de um aço com 0,07% de carbono, submetido à cementação a 950 C.

Como se pôde ver, a cementação a mais altas temperaturas é objeto de estudo a algumas décadas e este breve histórico objetivou mostrar: a evolução das pesquisas nesta área, os problemas encontrados, as soluções propostas, os resultados obtidos e as tendências na busca de cada vez mais altas temperaturas de cementação. Cabe salientar que o desenvolvimento dos processos de cementação a vácuo e a plasma estão inseridos neste contexto.

É importante observar que, nas décadas de 80 e 90, a preocupação foi a busca do desenvolvimento de aços que suportassem estas altas temperaturas sem a ocorrência do crescimento anormal de grão (característico nestas condições), focando principalmente nos aços microligados ao “Al”, “V”, “Ti”, “Nb”, “Zr”, entre outros, enfim, no estudo dos

mecanismos de formação, precipitação e atuação destes microprecipitados no ancoramento do grão austenítico.

2 SOLUBILIDADE

Com o objetivo de entender o efeito da inibição do crescimento de grão por partículas de segunda fase, é necessário entender os fatores que controlam a dissolução dos vários elementos microligantes, tais como carbonetos e nitretos. No sentido de manter um tamanho de grão austenítico fino, são necessárias ou partículas que se mantenham não-dissolvidas na austenita, ou partículas que precipitem a temperaturas *sub-solvus*. Como se vê, um conhecimento detalhado da solubilidade dos carbonetos e nitretos microligados, bem como de seu comportamento de precipitação se faz necessário. ⁽²¹⁾

2.1 Solubilidade de Compostos Individuais

As partes componentes das fases constituintes da microliga podem estar presentes ou em solução em um constituinte único e simples, ou em um ou mais constituintes simples ou complexos. Por exemplo, “Al” reagirá com “N” (“Al” e “N”, sendo os componentes) para formar “AlN” (a fase constituinte). Se um formador de nitreto mais estável for adicionado, isso pode limitar o “N” disponível para o “Al” e pode restringir, ou inibir, a formação de “AlN”. Sob essas condições, pode haver duas fases de nitreto separadas. Ao considerarmos outros elementos microligantes formadores de nitreto, tais como “Ti”, “V” e “Nb” existe uma considerável solubilidade mútua e carbonitretos complexos desses elementos podem existir como uma única fase constituinte. De qualquer forma, em todos esses casos, as estabilidades termodinâmicas de componentes simples como, por exemplo, “AlN”, “NbC”, etc., são usadas para obter aquelas dos compostos complexos e é necessária uma consideração de suas solubilidades individuais. ⁽²¹⁾

2.1.1 O Produto de Solubilidade

Considere uma reação entre um elemento microligante “M” com um intersticial “X”, ambos estando dissolvidos na austenita resultando em um composto “MX” a uma temperatura “T” ⁽²¹⁾:



onde “[M]” representa a concentração de “M” dissolvido na austenita, “[X]” a concentração de “X” dissolvido na austenita e “(MX)” o constituinte.

De uma maneira empírica, assumindo-se que os coeficientes de atividade sejam iguais a “1”, e a atividade do produto puro “MX” sendo, obviamente, “1”, então o produto de solubilidade “ k_s ” pode ser escrito como ⁽²¹⁾:

$$k_s = [M][X] \quad (11)$$

Para compostos com diferentes razões atômicas, como por exemplo “ M_4X_3 ”, o produto de solubilidade deve ser definido como ⁽²¹⁾:



$$k_s = [M]^4 [X]^3 / a_{(M_4X_3)} \quad (13)$$

sendo essa última equação baseada na produção de um mol de M_4X_3 .

A dependência do produto de solubilidade da temperatura é expressa pela relação de Arrhenius, porém historicamente na forma condensada ⁽²¹⁾:

$$\log k_s = A - B/T \quad (14)$$

onde “A” e “B” são constantes para um dado sistema, “ $\log k_s$ ” é o logaritmo na base “10”, sendo “ k_s ” definido pelas equações (11) ou (13), os termos “[M]” e “[X]” sendo expressos em percentual em peso e “T” a temperatura termodinâmica (K).

Ou em outras palavras, ao se adicionar metais formadores de carbonetos nos aços, haverá uma partição dos mesmos entre a austenita e o carboneto, segundo a equação (10). À medida que se eleva a temperatura da austenita, o carboneto metálico vai se dissolvendo, fornecendo carbono e metal para a austenita. Isso continua até uma temperatura onde todo o carboneto metálico é dissolvido, ou seja, todo o metal permanece em solução sólida na austenita. Essa temperatura limite de solubilidade pode ser determinada termodinamicamente, e varia em função dos teores de carbono e do metal presentes no aço, segundo a equação (14). ⁽²²⁾

2.1.2 Usando a Informação do Produto de Solubilidade

Dadas as constantes “A” e “B” para expressar a solubilidade de um composto particular na austenita, por exemplo, é possível construir o contorno entre a região de fase austenítica única e a região de duas fases austenita e “MX” no sistema ternário Fe-M-X sobre um intervalo de temperaturas, conforme Figuras 2 e 3. Para cada isoterma, o produto $[M].[X]$ é igual ao produto de solubilidade “ k_s ” para a temperatura especificada, e a mudança do contorno com a temperatura reflete a relação do tipo de Arrhenius retratada

pela equação (14). Qualquer composição de liga situada abaixo ou à esquerda da curva, para uma dada temperatura, existirá, no equilíbrio, como uma simples fase austenítica. Já uma liga situada acima ou à direita da curva, a uma dada temperatura, existirá como uma liga de duas fases austenita e “MX”.⁽²¹⁾

• **Relações para o “MX”**

$$[M] + M_{MX} = M_T \quad (15)$$

$$[X] + X_{MX} = X_T \quad (16)$$

$$[M] \cdot [X] = k_s \quad (17)$$

$$M_{MX} \cdot A_X / A_M = X_{MX} \quad (18)$$

$$(MX) = M_{MX} \cdot (A_M + A_X) / A_M \quad (19)$$

$$(MX) = X_{MX} \cdot (A_M + A_X) / A_X \quad (20)$$

Daí , $k_s = (M_T - M_{MX}) \cdot (X_T - M_{MX} \cdot A_X/A_M) \quad (21)$

Ou, $M_{MX} = A_M[(X_T + M_T \cdot A_X/A_M) - ((X_T + M_T \cdot A_X/A_M)^2 - 4A_X(M_T \cdot X_T - k_s)/A_M)^{1/2}]/2A_X \quad (22)$

onde,

- “X” pode ser “C” ou “N”;
- “M” pode ser “Nb”, “V”, “Ti” ou “Zr”, por exemplo;
- “[M]” é o percentual em peso do metal dissolvido na matriz;
- “M_{MX}” o percentual em peso de metal presente como carboneto ou nitreto;
- “M_T” o percentual de metal na liga;
- “A_M” a massa atômica relativa do metal (93 uma para o “Nb”);
- “(MX)” o percentual em peso de carboneto ou nitreto separado da matriz;
- “[X]” o percentual em peso de carbono ou nitrogênio dissolvido na matriz;
- “X_{MX}” o percentual em peso de carbono ou nitrogênio presente como carboneto ou nitreto;
- “X_T” o percentual de carbono ou nitrogênio da liga;
- e “A_X” a massa atômica relativa do carbono (12 uma) ou nitrogênio (14 uma).

A quantidade de “M_{MX}” pode ser obtida da equação (22) utilizando valores da composição do aço e de “k_s”, e o percentual em peso de “MX” pode ser obtido pela simples substituição de “M_{MX}” na equação (19).

2.1.3 Dados de Solubilidade

2.1.3.1 Nitreto de Alumínio

Os dados de solubilidade do “AlN” na austenita são apresentados na Tabela 2. ⁽²¹⁾

Tabela 2 – Relações de solubilidade para o nitreto de alumínio na austenita ⁽²¹⁾

$\log k_s$	Método	Intervalo de Temperatura (C)	Referência
$-7400/T + 1,95$	Seiverts	1050-1350	23
$-7184/T + 1,79$	Beeghley	800-1300	24
$-6770/T + 1,03$	Beeghley	810-1260	25 e 26
$-7750/T + 1,80$	Beeghley	900-1350	27
$-6180/T + 0,73$	Beeghley	900-1200	28
$-7500/T + 1,48$	Beeghley	950-1300	29
$9200/T + 2,92$	Beeghley	850-1300	30

Deve-se considerar que a dispersão dos resultados individuais obtidos dentro de um dado estado pode abranger a totalidade das relações dadas pelas referências (23) a (30), e um valor de meio do intervalo para esses resultados é obtido da equação dada por Leslie e outros ⁽²⁵⁾ e suportada por Irvine e outros ⁽²⁶⁾, ou seja ⁽²¹⁾:

$$\log k_s = - 6770/T + 1,03 \quad (23)$$

Usando essa equação, os produtos de solubilidade podem ser avaliados para um intervalo de temperaturas na Tabela 3. ⁽²¹⁾

Tabela 3 – Produtos de solubilidade para o nitreto de alumínio a várias temperaturas no intervalo austenítico ⁽²¹⁾

Temperatura (C)	$\log k_s$	k_s
900	-4,74	$1,82 \times 10^{-5}$
1000	-4,29	$5,15 \times 10^{-5}$
1100	-3,90	$1,26 \times 10^{-4}$
1150	-3,73	$1,87 \times 10^{-4}$
1200	-3,57	$2,72 \times 10^{-4}$
1250	-3,42	$3,84 \times 10^{-4}$
1300	-3,27	$5,32 \times 10^{-4}$
1350	-3,14	$7,22 \times 10^{-4}$

2.1.3.2 Nitreto de Nióbio

Os dados de solubilidade para o nitreto de nióbio são dados na Tabela 4. ⁽²¹⁾

Tabela 4 – Relações de solubilidade para o nitreto de nióbio no intervalo austenítico ⁽²¹⁾

$\log k_s$	Método	Referência
Austenita	-	-
$-8500/T + 2,80$	Equilíbrio Gasoso	31
$-10230/T + 4,04$	Equilíbrio Gasoso	32
$-7000/T + 1,71$	Extração por Solvente	33

Os dados de Narita ⁽³¹⁾ são recomendados para o intervalo austenítico e os produtos de solubilidade são mostrados na Tabela 5. ⁽²¹⁾

Tabela 5 – Produtos de solubilidade para o nitreto de nióbio a várias temperaturas no intervalo austenítico ⁽³¹⁾

Temperatura (C)	log k_s	k_s
900	-4,45	$3,6 \times 10^{-5}$
1000	-3,88	$1,3 \times 10^{-4}$
1100	-3,39	$4,1 \times 10^{-4}$
1200	-2,97	$1,1 \times 10^{-3}$
1250	-2,78	$1,7 \times 10^{-3}$
1300	-2,60	$2,5 \times 10^{-3}$
1350	-2,44	$3,7 \times 10^{-3}$

Os produtos de solubilidade do “Nb” e “N” na austenita estão representados na Figura 2. As curvas representam os limites de solubilidade do “NbN” na austenita nas temperaturas indicadas, ou seja, acima e a direita das curvas temos o campo bifásico austenita mais nitreto de nióbio (na forma de partículas precipitadas) e abaixo e a esquerda temos somente austenita (estando o nitrogênio e o nióbio dissolvidos).

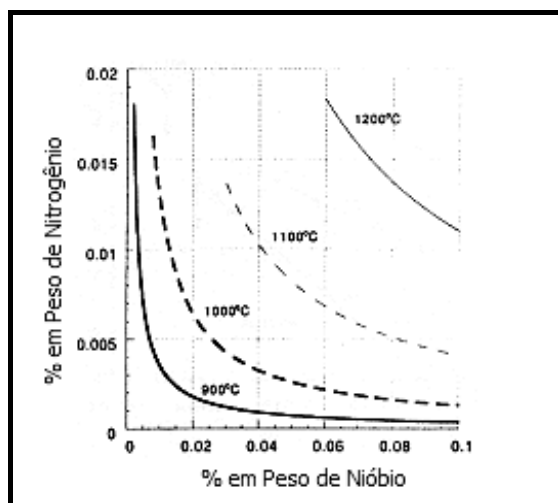


Figura 2 – Limites de solubilidade mútua do nitrogênio e do nióbio. ⁽²¹⁾

2.1.3.3 Carboneto de Nióbio

As equações do produto de solubilidade para o carboneto de nióbio (NbC), tanto na austenita como na ferrita, são apresentadas na tabela 6. ⁽²¹⁾

Tabela 6 – Relações de solubilidade para o carboneto de nióbio no intervalo austenítico ⁽²¹⁾

log k_s	Método	Referência
Austenita	-	-
$-6770/T + 2,26$	Extração de Precipitados	26
$-7900/T + 3,42$	Equilíbrio Gasoso	31
$-7510/T + 2,96$	Cálculo Termodinâmico	34

A comparação direta dos produtos de solubilidade para carbonetos de nióbio na austenita, poderia ser enganosa. Está bem determinado que o “NbC” mostra expressiva solubilidade mútua com o “NbN”. A solubilidade do “NbN” é consideravelmente menor do que a do “NbC” e o carbonitreto complexo [Nb(C,N)] exhibe solubilidade intermediária. Os resultados de Nordberg e Aronsson ⁽³⁴⁾, estão relacionados especificamente ao carboneto, assim como os de Narita ⁽³¹⁾ e Johansen e outros ⁽³⁵⁾, enquanto que os de Irvine e outros ⁽²⁶⁾ refletem um carbonitreto complexo. Existem diferenças adicionais, uma vez que Nordberg e Aronsson ⁽³⁴⁾ consideram um “NbC” dado pela fórmula “NbC_{0,8}”, quando os demais assumem “NbC” ou “Nb(C,N)”. A literatura muitas vezes apresenta um produto de solubilidade relacionado ao “NbC”, naqueles estudos em que o carbono solúvel e insolúvel tem sido avaliado adicionalmente ao “Nb” solúvel e insolúvel, os resultados experimentais indicam uma fórmula “NbC_x” e o produto de solubilidade é então definido como ⁽²¹⁾:

$$k_s = [\text{Nb}][\text{C}]^x \quad (24)$$

onde “x” é aproximadamente “0,87”. É interessante notar que a razão atômica do “Nb”, para intersticiais em carbonitretos complexos, aproxima-se da unidade. Os limites de solubilidade mútua do “Nb” e “C” na austenita são mostrados na Figura 3.

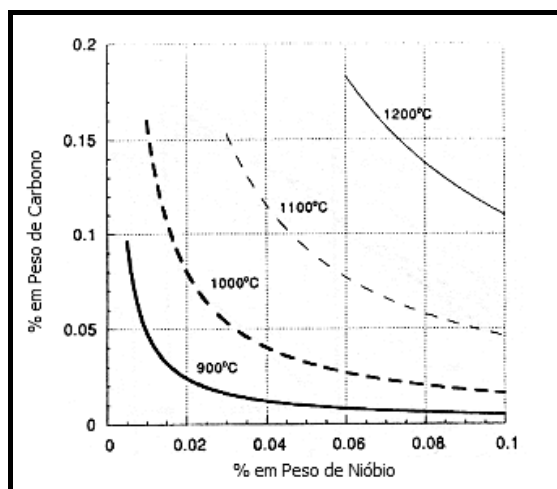


Figura 3 - Limites de solubilidade mútua do carbono (percentual em peso nas ordenadas) e do nióbio (percentual em peso nas abscissas). ⁽²¹⁾

2.1.4 Comparação das Solubilidades de Carbonetos e Nitretos Microligados

Os produtos de solubilidade dos carbonetos e nitretos microligados são comparados na Figura 4. Apesar das variações nas citadas equações dos produtos de solubilidade apresentadas anteriormente, existem conclusões muito importantes que podem ser obtidas da reunião dos dados ⁽²¹⁾: para qualquer um dos microligantes o nitreto é mais estável do que o carboneto na austenita; as diferenças absolutas na solubilidade entre os carbonetos e nitretos microligados são significativas, dependendo do elemento microligante; são observadas grandes disparidades entre o carboneto e o nitreto de vanádio, entre o carboneto e o nitreto de titânio, enquanto que para o nitreto e o carboneto de nióbio é muito menor, embora ainda significativo o nitreto apresentar a menor solubilidade; ainda que o “AlN” mostre uma solubilidade similar à do “NbN”, o “AlC” nunca teve registro de ocorrência em aços, mesmo em aços com substancial conteúdo de “Al” e “C”, indicando que o “AlC” é muito mais solúvel em aços do que o mais solúvel dos carbonetos microligados (carboneto de vanádio).

As solubilidades individuais dos carbonetos e nitretos microligados oferece claramente direções para a relação de adições de microligantes específicos visando a objetivos particulares. Porém, por mais que um elemento possa ser requerido para preencher diferentes requisitos do aço e porque todos os aços contêm os intersticiais “C” e “N”, é preciso considerar os efeitos da presença mútua dos intersticiais e as reações que ocorrem quando mais de um elemento microligante é adicionado. ⁽²¹⁾

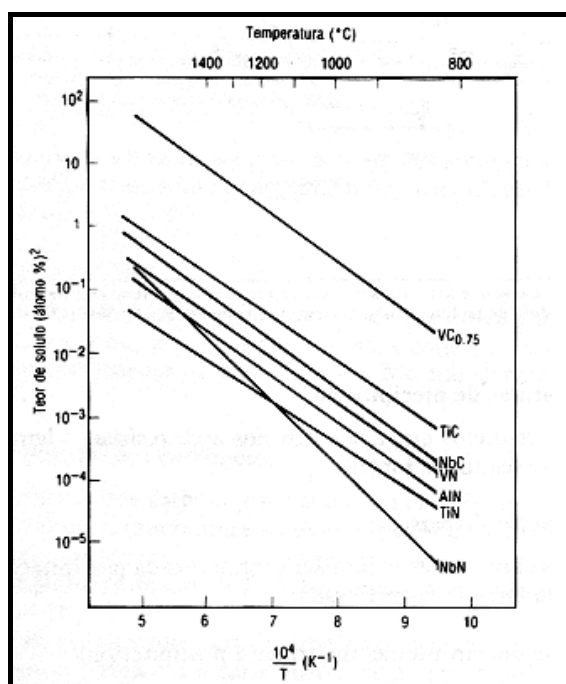


Figura 4 – Produto de solubilidade de carbonetos e nitretos na austenita em função da temperatura. ⁽²²⁾

2.2 Compostos Mutuamente Exclusivos

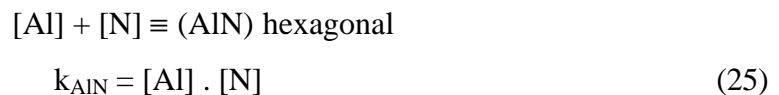
Adições de alumínio são comumente usadas para produzir aços “limpos”. “Al” é um muito forte formador de óxidos, resultando na formação de cristais de alumina, que, quando saem do aço por flotação ou por reação com a escória ou refratário, resulta em aços extremamente “limpos”.⁽²¹⁾

A adição de nióbio a aços baixo carbono contendo alumínio, que pela presença de nitrogênio irá produzir tanto nitretos de alumínio como de nióbio, e é de interesse considerar a extensão da formação de nitretos, bem como também da sua natureza.

O nitreto de alumínio possui uma estrutura hexagonal, e todas as observações experimentais mostram que, em aços contendo alumínio e microligantes, existem dois tipos distintos de precipitado, ou seja, o “AlN” hexagonal e o carboneto ou nitreto cúbico de face centrada. Estes são os compostos mutuamente exclusivos. Os aspectos quantitativos de tais sistemas serão descritos usando aços alumínio-nióbio como forma de exemplificar.

2.2.1 O Produto de Solubilidade⁽²¹⁾

Os produtos de solubilidade para o nitreto de alumínio e o nitreto de nióbio são definidos como:



O nitreto de alumínio será formado quando o produto dos conteúdos de alumínio e nitrogênio dissolvidos exceder “ k_{AlN} ”, a qualquer temperatura dada, e o nitreto de nióbio, da mesma forma, será formado quando o produto dos conteúdos de nióbio e nitrogênio dissolvidos exceder “ k_{NbN} ”, a qualquer temperatura dada. Está claro que o produto de solubilidade do nitreto de nióbio “ k_{NbN} ” é muito menor do que o do nitreto de alumínio “ k_{AlN} ”, e que para qualquer aço tendo suficiente alumínio e nitrogênio em solução, teria nitrogênio suficiente para formar nitreto de nióbio, desde que o nióbio dissolvido no aço desse um produto em excesso de “ k_{NbN} ”. O argumento oposto também se aplicaria. A formação de uma segunda fase de nitreto, contudo, pode alterar o nitrogênio dissolvido para evitar a formação de qualquer outro nitreto. Por exemplo, dado que o produto dos conteúdos totais de nitrogênio e alumínio somente excedessem “ k_{AlN} ”, a adição de nióbio

suficiente para causar precipitação substancial de nitreto de nióbio poderia então reduzir o nível de nitrogênio dissolvido de tal forma que seu produto com o alumínio total poderia não exceder suficientemente “ k_{AIN} ”, e o nitreto de alumínio poderia não ser estável. A coexistência dos dois nitretos deve necessariamente atender ambas as equações (25) e (26).

Sabendo-se que:

$$N_T = [N] + N_{AIN} + N_{NbN} \quad (27)$$

$$N_{AIN} = 14 \cdot Al_{AIN} / 27 \quad (28)$$

$$N_{NbN} = 14 \cdot Nb_{NbN} / 93 \quad (29)$$

Substituindo-se (28) e (29) em (27) e fazendo-se outras simplificações chega-se a seguinte equação quadrática:

$$[N]^2 + (14Al_T/27 + 14Nb_T/93 - N_T)[N] - (14k_{AIN}/27 + 14k_{NbN}/93) = 0 \quad (30)$$

Utilizando-se o mesmo raciocínio, se considerarmos a formação simultânea de carboneto de nióbio e de nitreto de nióbio, ao invés de nitreto de nióbio e de nitreto de alumínio, tem-se então:

$$[Nb]^2 + (93C_T/12 + 93N_T/14 - Nb_T)[Nb] - (93k_{NbC}/12 + 93k_{NbN}/14) = 0 \quad (31)$$

sendo “ $k_{NbC} = [Nb].[C]$ ” e “ $k_{NbN} = [Nb].[N]$ ”.

2.3 Carbonitretos com Extensiva Solubilidade Mútua

Os elementos microligantes “Ti”, “V” e “Nb” reagem com “C” e “N” formando carbonetos e nitretos. De qualquer forma, os carbonetos e nitretos mostram extensiva solubilidade mútua e a solução sólida resultante é descrita como um carbonitreto. A extensiva solubilidade mútua, sem dúvida, advém do fato de os carbonetos e os nitretos terem a mesma estrutura cristalina cúbica e terem os parâmetros de reticulado muito similares. Para o carbonitreto de nióbio existem amplas evidências experimentais que sua estrutura cristalina é cúbica, com parâmetros de reticulado dentro do intervalo dos parâmetros do carboneto ao nitreto, dependendo da razão C/N. ⁽²¹⁾

Hudd e outros ⁽³⁶⁾ em um exame mais detalhado, consideram os produtos de solubilidade separados, e se a solução sólida do “NbN” no “NbC” é considerada ideal, então as atividades do carboneto e nitreto podem ser representadas por suas respectivas frações no carbonitreto, ou seja, “x” e “(1-x)”. Assumindo que são “1” os coeficientes de

atividade do “Nb”, “C” e “N”, dissolvidos na austenita, os produtos de solubilidade para o “NbC” e o “NbN” podem ser escritos como ⁽²¹⁾:

$$k_1 = [\text{Nb}][\text{C}]/x \quad (32)$$

$$k_2 = [\text{Nb}][\text{N}]/(1-x) \quad (33)$$

Usando as equações de balanço de massa e razões estequiométricas, substituindo nas equações anteriores (32) e (33), expandindo essas equações e colocando-as em termos de “x”, permite-se que possam ser divididas para eliminar x. Colocando os termos na potência [Nb], obtém-se ⁽²¹⁾:

$$\begin{aligned} & - (12 \cdot 14) [\text{Nb}]^4 \\ & + (2 \cdot \text{Nb}_T \cdot 12 \cdot 14 - \text{C}_T \cdot 14 \cdot 93 - \text{N}_T \cdot 12 \cdot 93) [\text{Nb}]^3 \\ & + (12 \cdot 93 \cdot k_2 + \text{N}_T \cdot \text{Nb}_T \cdot 12 \cdot 93 - \text{Nb}_T^2 \cdot 12 \cdot 14 + 93 \cdot 14 \cdot k_2 + \text{C}_T \cdot \text{Nb}_T \cdot 14 \cdot 93) [\text{Nb}]^2 \\ & + (\text{N}_T \cdot k_1 \cdot 93 \cdot 93 - \text{Nb}_T \cdot k_2 \cdot 93 \cdot 12 - \text{Nb}_T \cdot k_1 \cdot 93 \cdot 14 + \text{C}_T \cdot k_2 \cdot 93 \cdot 93) [\text{Nb}] \\ & - (k_1 \cdot k_2 \cdot 93 \cdot 93) = 0 \end{aligned} \quad (34)$$

Essa é uma equação de quarta potência em [Nb] que pode ser resolvida numericamente pela inserção de valores significativos possíveis para [Nb] entre “0” e “Nb_T” e selecionando o nível apropriado [Nb] que mostre conformidade com essa equação. ⁽²¹⁾

Hudd e outros ⁽³⁶⁾, compararam os resultados calculados através da equação (34) com valores experimentalmente publicados e mostraram, entre outras coisas, que a dependência da composição do carbonitreto com a temperatura, prevista pela equação (34), foi menos consistente em algumas ligas do que em outras, enquanto que o trabalho experimental sugeria um sistemático decréscimo na fração de “C” (x) com a elevação da temperatura no intervalo austenítico. ⁽²¹⁾

Hudd e outros ⁽³⁶⁾, então, sugeriram que as discrepâncias na dependência da fração de carboneto do carbonitreto “x” com a temperatura poderiam derivar de erros nos produtos de solubilidade, tendo em mente as variações na estimativa dos produtos de solubilidade encontradas por diferentes pesquisadores, que também exibem significativamente diferentes dependências do produto de solubilidade com a temperatura. A comparação dos resultados calculados e experimentais para “x” têm sido repetidas usando as equações de solubilidade de Narita ⁽³¹⁾, tanto para o “NbC” como para o “NbN”, que são ⁽²¹⁾:

$$\log k_1 (p/\text{NbC}) = - 7900/T + 3,42 \quad (35)$$

$$\log k_2 (p/NbN) = - 8500/T + 2,80 \quad (36)$$

Os valores de “Nb” calculados, em solução e como carbonitreto, são mostrados na Tabela 7, bem como os valores de “x”, junto com aços de composição química selecionada. A fração de carboneto no carbonitreto, ”x”, pode ser derivada do balanço de massa para o carbono, ou seja ⁽²¹⁾:

$$x = C_T/(k_1/[Nb] + 12Nb_{NbCN}/93) \quad (37)$$

Tabela 7 – Efeitos da composição do aço e da temperatura na dissolução do carboneto de nióbio e na fração de carboneto no carbonitreto ⁽²¹⁾

Composição do Aço (%peso)			Temperatura (C)	[Nb] (%peso)	Nb _{NbCN} (%peso)	x
C	N	Nb				
0,10	0,005	0,03	950	0,0062	0,0238	0,665
0,10	0,010	0,03	950	0,0046	0,0154	0,496
0,10	0,005	0,08	950	0,0074	0,726	0,753
0,10	0,010	0,08	950	0,0056	0,0744	0,579
0,80	0,005	0,03	950	0,0011	0,0289	0,960
0,80	0,010	0,03	950	0,0010	0,0290	0,916
0,10	0,005	0,03	1100	0,030	0	-
0,10	0,010	0,03	1100	0,0225	0,0075	0,483
0,10	0,005	0,08	1100	0,080	0	-
0,10	0,010	0,08	1100	0,0272	0,0528	0,564
0,80	0,005	0,03	1100	0,0055	0,0245	0,945
0,80	0,010	0,03	1100	0,0052	0,0248	0,893
0,80	0,005	0,03	1200	0,0134	0,0166	0,938
0,80	0,010	0,03	1200	0,0126	0,0174	0,882

Deve ser salientado que, tanto nas previsões de Hudd ⁽³⁶⁾ como nos resultados experimentais, o efeito da temperatura de austenitização variou em magnitude em função da variação da composição química do aço. Está claro que um aumento na relação carbono para nitrogênio no aço aumentará a fração de carboneto do carbonitreto, mas as mudanças com a temperatura de austenitização são menos certas tanto em magnitude como em direção. Contudo, as equações (34) e (37) podem ser consideradas substantivamente corretas para a previsão do “Nb” dissolvido (e conseqüentemente o “Nb” presente como NbCN) e a fração de carboneto do carbonitreto (e conseqüentemente os conteúdos de “C” e “N” dissolvidos). ⁽²¹⁾

As principais medidas de interesse nos aços microligados são a fração volumétrica do carbonitreto não-dissolvido, pertinente para o controle do tamanho de grão austenítico, e a quantidade de “Nb” que está em solução, pertinente para o desenvolvimento ou de fina precipitação interfásica ou de outro processo de precipitação no resfriamento para temperaturas mais baixas, que estão apresentadas na Tabela 7. ⁽²¹⁾

Uma equação teórica capaz de dar tal precisão na previsão da extensão da precipitação do carbonitreto de “Nb” é de inestimável valor. Dada a maior estabilidade termodinâmica dos nitretos, o aumento dos conteúdos de “N” do carbonitreto relativos à matriz são inteiramente razoáveis. A previsão do conteúdo de “Nb” dissolvido na matriz será naturalmente prevista da diferença entre o conteúdo de “Nb” total e o de “Nb” presente como carbonitreto. A importância do “N” partilhado, além de controlar a estabilidade do carbonitreto, controla o nível do conteúdo de “N” dissolvido sob condições de equilíbrio ou quase-equilíbrio onde os carbonitretos são formados. Mudanças na estabilidade e na composição do carbonitreto naturalmente influenciam o “N” em solução na austenita e na ausência de tratamentos de precipitação subseqüentes, resultando em efeitos no “N” em solução na ferrita e em efeitos que acompanham as propriedades mecânicas. ⁽²¹⁾

3 PRECIPITAÇÃO

A solubilidade dos carbonetos, nitretos e carbonitretos microligados, são úteis em definir os conteúdos de microligantes dissolvidos e intersticiais que estão em equilíbrio com os carbonetos, nitretos e carbonitretos microligados.

O carbonitreto não-dissolvido estará presente na forma de particulado e, desta forma, terá relevância direta na evolução da estrutura do grão a temperaturas elevadas. Caso as partículas de carbonitreto estejam presentes em número suficiente de adequadas pequenas partículas, a inibição do crescimento de grão ocorrerá pelo ancoramento de seus contornos (ou ancoramento de Zener). Por outro lado, a dissolução dos carbonitretos a altas temperaturas seguida por subseqüente resfriamento e exposição a mais baixas temperaturas causarão a precipitação desses carbonitretos, sendo que a extensão da precipitação e o tamanho de suas partículas dependerão do tempo de exposição do aço a essas mais baixas temperaturas. ⁽²¹⁾

3.1 Tipos de Precipitação

A dissolução dos carbonetos/nitretos microligados a altas temperaturas, no intervalo austenítico, oferece um número de opções para o subseqüente processo de reprecipitação a mais baixas temperaturas, que são ⁽²¹⁾:

- precipitação na austenita após uma redução na temperatura, ou durante resfriamento lento, ou isotermicamente através da manutenção da temperatura no intervalo austenítico de temperaturas;
- precipitação durante o processo de decomposição austenita-ferrita onde a solubilidade decresce descontinuadamente na fronteira austenita-ferrita;
- precipitação após transformação para ferrita, usualmente como resultado de um resfriamento rápido através da austenita e do intervalo de temperaturas de transformação.

O processo de reprecipitação é extremamente importante, dado que é responsável pelo tamanho das partículas mais finas dos carbonetos/nitretos microligados. O tamanho e a fração volumétrica das partículas respondem pela sua eficácia no controle do tamanho de grão. ⁽²¹⁾

3.1.1 Precipitação na Austenita

É prática o aquecimento dos aços na faixa de 1250 a 1320 C para posterior deformação a quente, limitando assim as cargas impostas nessa deformação. As altas temperaturas iniciais são utilizadas para garantir que as deformações finais não exijam cargas excessivas, uma vez que estes processos são em sua maioria realizados em vários estágios. O processo de deformação a quente é útil também no controle da evolução da microestrutura, em particular a estrutura final do produto em transformação. ⁽²¹⁾

Com a introdução dos elementos microligantes formadores de carbonetos/nitretos e com sua solubilidade restrita, é pertinente relacionar a dissolução desses carbonetos/nitretos ao encharque ou à temperatura de trabalho a quente com a subsequente evolução da microestrutura do aço. ⁽²¹⁾

A temperatura de encharque juntamente com a composição química do aço são fatores que afetam a extensão da dissolução dos carbonetos/nitretos microligados. O comportamento da precipitação subsequente é dependente dessa extensão da dissolução e acontece de duas formas ⁽²¹⁾:

- aumentando o conteúdo de soluto pelo aquecimento a mais altas temperaturas, dessa forma dissolvendo mais carbonetos/nitretos, a supersaturação será elevada no resfriamento e conseqüentemente aumentar-se-á a taxa de precipitação em temperaturas mais baixas;

- dissolvendo parcialmente carbonetos/nitretos microligados, esses deixarão partículas disponíveis como núcleos para processos de reprecipitação subseqüentes durante o resfriamento, dessa forma a taxa de precipitação também será elevada em temperaturas mais baixas.

Todavia, dentro do intervalo de tempo e temperatura de interesse nos processos de trabalho a quente e na ausência de qualquer deformação a quente, a precipitação dos carbonetos e nitretos microligados na austenita parecem ser extremamente lentos. ⁽²¹⁾

A situação muda drasticamente quando é aplicada deformação a quente. A introdução de discordâncias, células de discordância e contornos de subgrão de baixo ângulo durante o processo de trabalho a quente proporciona numerosos sítios para a precipitação de carbonetos e nitretos, desde que a deformação se dê a temperaturas abaixo da *solvus*. Sob essas condições, a precipitação na austenita é acelerada consideravelmente. A Figura 5 mostra uma curva típica de precipitação para o carbonitreto de nióbio, onde o processo de precipitação é rápido e pode ser completado em aproximadamente 1min a temperaturas de 900-1000 C. O nariz da curva dependerá, obviamente, do nível de supersaturação, ou seja, pequena precipitação seria esperada com baixos níveis de supersaturação e nenhuma precipitação ocorreria acima da *solvus*. A temperaturas abaixo do nariz da curva “C”, o retardo esperado dos processos de precipitação controlados por difusão pode ser quebrado pela transformação da austenita para ferrita, ou seja, para temperaturas de 900C e abaixo, e o ponto exato de quebra dependerá dos conteúdos de carbono e de liga da austenita e de seus efeitos em “Ar₃”. ⁽²¹⁾

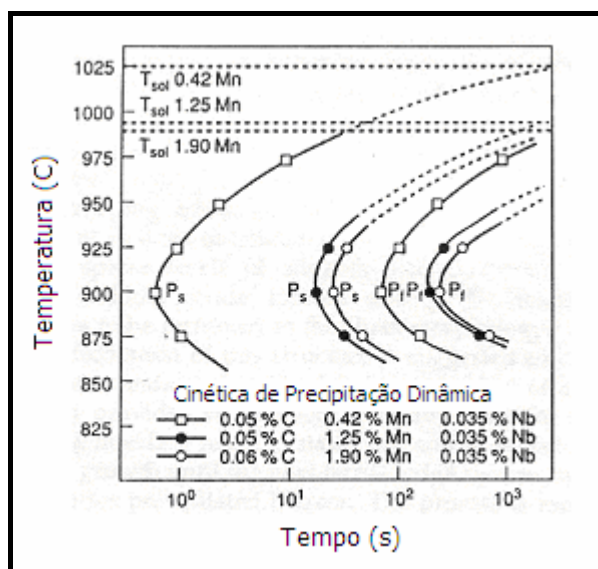


Figura 5 – Curvas típicas de precipitação do carbonitreto de nióbio na austenita imediatamente após uma redução de 50% na espessura através da laminação a quente. ⁽²¹⁾

Detalhados estudos microscópicos dos processos de precipitação para carbonitretos de “Nb” e “Ti” na austenita ⁽³⁷⁾ têm sido limitados a aços com estruturas austeníticas estáveis a temperatura ambiente. Os parâmetros de reticulado dos precipitados são 20-25 % maior do que o da matriz, e um fluxo de vacâncias para as partículas é requerido com vistas a acomodar as tensões internas oriundas do crescimento dessas partículas. Tais fluxos de vacâncias são gerados pelos processos de deformação a quente, e a densidade de discordâncias é também aumentada dessa forma, promovendo um aumento no número de sítios de nucleação. Honeycombe ⁽³⁷⁾ mostrou ainda que contornos de grão e discordâncias são sítios altamente preferenciais de nucleação. Precipitações aleatórias na matriz na ausência de discordâncias raramente ocorrem. ⁽²¹⁾

3.1.2 Precipitação Durante a Decomposição da Austenita

Os aços microligados ao passarem pelo processo de decomposição da austenita durante resfriamento e após trabalho a quente têm uma importante mudança no comportamento tanto da solubilidade dos seus carbonetos e nitretos como da precipitação. ⁽²¹⁾

A investigação do mecanismo de formação do arranjo de partículas alinhadas, típico de aços microligados, foi levada adiante por Honeycombe e seus co-autores ⁽³⁷⁾. A distribuição espacial dos carbonetos finos apresenta-se como fileiras ou lâminas distintas com espaçamentos bem característicos. Essas lâminas ou linhas foram se formando paralelamente à interface entre o crescimento ferrítico e a matriz austenítica. O mecanismo,

amplamente aceito para essa formação, é aquele em que as partículas são nucleadas periodicamente na interface austenita/ferrita durante a transformação. Honeycombe⁽³⁸⁾ mostrou que diferentes morfologias de carbonetos/ nitretos podem ocorrer, porém em aços microligados, com seus níveis escassos de liga (0,03 a 0,15%), a morfologia dos precipitados de carbonetos/nitretos formados durante a transformação austenita/ferrita aparece restrita a lâminas ou linhas.⁽²¹⁾

O mecanismo de formação dessa estrutura é sugerido derivar do crescimento de borda da ferrita. A provisão de uma ferrita superficial durante a transformação proporciona um excelente sítio de nucleação para os carbonetos e nitretos microligados. Essa interface se mantém estacionária e está disponível para a nucleação e o crescimento dos carbonetos/nitretos até que a próxima borda se mova sobre a superfície e oculte as partículas ali precipitadas. A estimativa é de que as partículas se formassem como discos planos ou quadrados com faces ligadas coerentemente e lados ligados incoerentemente. Tais morfologias de partículas são claramente observadas para carbonitretos de “V” e de “Ti”, enquanto que a forma dos carbonitretos de “Nb” é geralmente menos bem-definida.⁽²¹⁾

O reduzido tempo disponível a mais baixas temperaturas somado ao aumento da supersaturação dos precipitados pode explicar a elevação do número e a diminuição do tamanho das partículas precipitadas na interface.⁽²¹⁾

Honeycombe⁽³⁷⁾ descreveu o efeito de adições de elementos de liga, tais como “Mn”, “Ni” e “Cr” nos processos de precipitação na interface austenita/ferrita. Pelo retardamento da transformação e pela redução nas taxas de crescimento, Honeycombe⁽³⁷⁾ sugeriu que a elevação do tempo produziria carbonitretos mais grosseiros a uma dada temperatura de transformação. Honeycombe⁽³⁷⁾ adicionalmente sugeriu que elementos de liga tais como “Si” e “Al”, que aceleram a reação ferrítica, poderiam reduzir o tamanho das partículas e elevar seu número.⁽²¹⁾

Os efeitos de liga na precipitação em materiais transformados isotermicamente são, de qualquer forma, muito diferentes dos efeitos em condições de transformação sob resfriamento contínuo que geralmente prevalecem nas práticas comerciais. Elementos de liga, tais como “Mn” e “Ni”, que retardam a transformação para uma dada taxa de resfriamento, causarão uma depressão na transformação a temperaturas mais baixas. A temperatura de transformação não é imposta como no caso da transformação isotérmica, mas é resultado de efeitos combinados da taxa de resfriamento e dos elementos de liga na

cinética de transformação de fase. Aços mais altamente-ligados terão a transformação de fase a mais baixas temperaturas, tanto que a precipitação controlada por difusão para os carbonitreto microligados produz precipitados menores e menos espaçados. Os mecanismos essenciais de crescimento da ferrita e precipitação interfásica não são alterados, porém a característica da dispersão do precipitado deriva da temperatura de transformação resultante. ⁽²¹⁾

Aumentos nos conteúdos de “Mn” dos aços microligados geralmente produzem partículas de carbonitreto mais finas devido à depressão na temperatura de transformação. Efeito similar pode ser produzido com outros elementos de liga, com o carbono e com outros carbonitreto microligados. ⁽²¹⁾

À medida que a temperatura de transformação é progressivamente abaixada pela elevação do conteúdo de liga, a uma dada taxa de resfriamento, uma temperatura limite é atingida, abaixo da qual a difusividade do elemento microligante é insuficiente para proporcionar a precipitação do carbonitreto. Sob essas circunstâncias, a microliga é retida em uma solução sólida supersaturada, não existindo contribuições de partículas de segunda fase dispersas para o limite de escoamento. Um efeito similar pode ser conseguido através do aumento da taxa de resfriamento para um dado conteúdo de liga. Aços baixo-carbono submetidos a aumentos em sua taxa de resfriamento podem ter definida a temperatura de transformação em que a precipitação dos carbonitreto microligados é inibida. ⁽²¹⁾

3.1.3 Precipitação na Ferrita

Taxas de resfriamento mais altas aplicadas a aços baixo-carbono podem efetivamente suprimir a reação de precipitação interfásica ou, de fato, qualquer precipitação de carbonitreto microligados, desde que ainda mantendo uma microestrutura substancialmente ferrítica. No reaquecimento desses aços dentro do intervalo de temperaturas da ferrita, os mesmos mostrarão geralmente uma reação de endurecimento por precipitação, com partículas de carbonitreto formadas ou nas discordâncias ou na matriz. ⁽²¹⁾

3.2 Coalescimento dos Precipitados – Ostwald Ripening

Processo extremamente importante para os aços microligados, porque tem significado direto para qualquer tratamento que ocorra a altas temperaturas e em que exista alguma segunda fase dissolvida. Aços microligados quando aquecidos dentro do intervalo austenítico de temperatura, porém abaixo da temperatura *solvus*, contêm partículas que

estarão sujeitas ao processo de *Ostwald Ripening*, ou seja, crescimento “canibalístico” de partículas, algumas vezes com conseqüências desastrosas para o controle de tamanho de grão. ⁽²¹⁾

Uma definição do processo de *Ostwald Ripening* pode ser dada através do crescimento seletivo de algumas partículas de segunda fase, usualmente as partículas maiores, às custas de outras da mesma fase, usualmente as menores, tendo, na seqüência, as partículas menores um decréscimo contínuo no seu tamanho até o total desaparecimento. A definição deve também incluir a condição de que não há mudança significativa no conteúdo de soluto da matriz durante o processo, o que o distingue dos processos de precipitação, de dissolução e de transformação. ⁽²¹⁾

O processo de *Ostwald Ripening*, tal qual o de crescimento de grão, resulta em uma significativa redução na energia de contorno, sendo que, no crescimento de grão, a energia reduzida é a do contorno de grão, enquanto que, para o de *Ostwald Ripening*, é a energia interfacial entre a matriz e o precipitado que é reduzida pelo crescimento das partículas a uma fração volumétrica constante. A diferença dos processos reside no fato de o crescimento de grão ser um processo “tátil”, ou seja, em que os grãos estão em contato uns com os outros, ao contrário do processo de *Ostwald Ripening* em que as partículas de segunda fase estão separadas por uma espessura de matriz, não raramente, considerável. Para que as partículas isoladas grandes cresçam e as pequenas diminuam até desaparecer, reduzindo, dessa forma, a energia interfacial, deve existir uma comunicação “não-tátil”. A resposta se encontra na equação de Gibbs-Thomson ou de Thomson-Freundlich ⁽³⁹⁾, que relaciona a solubilidade local da interface partícula-matriz com o tamanho da partícula:

$$\ln(S_r/S) = 2\Omega\sigma/RTr \quad (38)$$

onde “ S_r ” é o conteúdo de soluto em equilíbrio com uma partícula de raio “ r ”, “ S ” é a solubilidade real de equilíbrio (com uma partícula infinitamente grande), “ Ω ” é o volume molar dos precipitados, “ σ ” é a energia interfacial entre partícula e matriz, “ R ” é a constante dos gases e “ T ” é a temperatura absoluta. ⁽²¹⁾

Pode ser visto prontamente da equação (38) que uma partícula pequena terá um alto teor de soluto na matriz próximo à superfície dessa partícula e que uma partícula maior terá um teor mais baixo de soluto na matriz próximo a ela. Na ausência de qualquer partícula infinitamente grande, o teor geral de soluto da matriz será intermediário entre os teores de equilíbrio das partículas maiores e menores, tal que a difusão do soluto ocorrerá das

regiões de alta concentração, próximas às partículas pequenas, em direção às regiões de mais baixas concentrações, próximas das partículas grandes. ⁽²¹⁾

O conceito permanece simples, mas o tratamento matemático que descreve a cinética de alteração do tamanho da partícula é altamente complexo. Fischmeister e Grimvall ⁽⁴⁰⁾ têm indicado que o processo é controlado por difusão (difusão crescente) e que o espaçamento entre partículas é grande quando comparado ao tamanho das partículas, o que é razoável em se tratando de aços microligados devido às suas pequenas frações volumétricas de partículas de segunda fase “f” ($f < 0,001$). ⁽²¹⁾

Sob essas condições, Wagner ⁽⁴¹⁾ apresentou um tratamento matemático para a taxa de alteração do tamanho médio das partículas, considerando a concentração de soluto da matriz em equilíbrio com essa partícula de raio médio e um espaçamento infinito entre partículas, evitando assim a influência de partículas da vizinhança ⁽²¹⁾:

$$r^3 - r_0^3 = 8D\sigma\Omega St/9RT \quad (39)$$

onde “r” é o raio da partícula de tamanho médio em um tempo “t”, “r₀” é o raio inicial da partícula de tamanho médio, “D” é o coeficiente de difusão para a espécie limitante da taxa, “σ” é a energia interfacial entre matriz e precipitado, “Ω” é o volume molar dos precipitados, “S” é a concentração de soluto da matriz, “R” a constante dos gases e “T” a temperatura absoluta.

O conceito de *Ostwald Ripening* foi originalmente desenvolvido para o crescimento de partículas sólidas em matriz líquida, mas as soluções matemáticas têm sido aplicadas com sucesso para partículas de segunda fase em matriz sólida, usualmente para casos onde um soluto elementar é precipitado como uma segunda fase elementar, ou em sistemas onde o soluto elementar forma um composto com a fase da matriz. Nesses casos, a cinética é limitada por difusão, tendo a dependência cúbica indicada pela equação (39). Nos aços microligados, todavia, existem dois ou mais solutos na matriz que se combinam para formar um composto intersticial como o da forma $MC_xN_{(1-x)}$, originando o problema de definição da espécie limitante da taxa em uma situação de crescimento controlado por difusão. Tal problema foi discutido por Fischmeister e Grimvall ⁽⁴⁰⁾, e a solução proposta foi modificar a equação de Gibbs-Thomson (38) através da inserção do produto de solubilidade ao invés da solubilidade elementar, ou seja ⁽²¹⁾:

$$\ln(k_f/k_s) = 2\Omega\sigma/RTr \quad (40)$$

onde “ k_s ” é o produto de solubilidade e “ k_r ” é o produto de solubilidade que está em equilíbrio com uma partícula de raio “ r ”.

3.3 Precipitados

3.3.1 Tipos de Precipitado

Os tipos mais comuns de precipitados que podem ser encontrados nos aços microligados, em ordem decrescente de temperatura de precipitação, são ⁽⁴²⁾:

1. precipitados de tamanho médio a alto, tendo em torno de 10^2 nm. A precipitação se produz principalmente nos contornos de grão austenítico. Exemplos: Nb(C,N) que terá maior proporção de “N” quanto maior for a temperatura de precipitação, TiC, BN e AlN;
2. precipitados de tamanho médio, entre $10^1 - 10^2$ nm. Como regra geral, são precipitados induzidos por deformação. Exemplos: TiC e Nb(C,N);
3. colunas de precipitados finos, tendo ao redor de 10^1 nm. A precipitação se dá na temperatura em que ocorre a transformação de fase austenita/ferrita, por isso chamada de precipitação interfásica. Exemplos: V(C,N), TiC e Nb(C,N) com elevada proporção de C;
4. precipitados extremamente finos, semi-coerentes ou em *clusters* (agrupamentos), com um tamanho médio menor do que 10^1 nm. Esta é a precipitação que se produz a mais baixa temperatura, na fase ferrítica, o que não se deve a pouca quantidade dos elementos formadores mas, a relativamente alta solubilidade dos mesmos nessas temperaturas, ou seja, abaixo de Ac_3 . Exemplo: V(C,N) e Nb(C,N).

Philippe Charlier ⁽⁴³⁾, com o objetivo de analisar os diferentes tipos de precipitados, utilizou para tal uma corrida de aço microligado com a composição química indicativa (em %) mostrada na Tabela 8. ⁽⁴³⁾

Tabela 8 – Composição química indicativa, em percentual, para a corrida de aço microligado ⁽⁴³⁾

C	Mn	Nb	Al	V	B	Zr	N
0,47	1,6	0,07	0,06	0,12	0,0009	0,03	0,034

Os precipitados foram divididos em 3 classes por tamanho conforme classificação de Blind ⁽⁴⁴⁾:

- macroprecipitados do tipo inclusionário, do tamanho da ordem de $1\mu\text{m}$, possíveis de ser observados em microscópio óptico;
- precipitados de tamanho médio (100 nm), em contornos por vezes retilíneos;
- precipitados finos, de tamanho inferior a 50 nm.

3.3.2 Características dos Precipitados

As diferenças de tamanho e forma representam diferentes funções dos precipitados nos aços microligados. Os precipitados finos, por exemplo, possuem o principal papel no endurecimento da matriz, já os precipitados médios interferem principalmente na resistência ao crescimento de grão, enquanto que os grosseiros favorecem a obtenção de uma fina estrutura de solidificação. ⁽⁴³⁾

a) Precipitados grosseiros: são relativamente numerosos na corrida de aço (da ordem de 2 por mm^2) e apresentam-se de dois aspectos bem distintos ⁽⁴³⁾:

- precipitados isolados divididos de maneira relativamente homogênea na matriz, de seção cubóide e identificados como nitretos de zircônio;
- precipitados alinhados, principalmente concentrados dentro das bandas de segregação, de formas variáveis, nos contornos em parte retilíneos e identificados como carbonitretos de nióbio.

b) Precipitados de tamanho médio: apresentam-se distribuídos fundamentalmente sob dois aspectos, aparentemente de maneira aleatória dentro da matriz ⁽⁴³⁾:

- bastonetes de seção retangular, praticamente constituídos ou unicamente de “Al”, ou de “Al” e “Nb”, como “AlN” e “Nb₂C”, difíceis de distinguir por se formarem dentro de um mesmo retículo cristalino do tipo hexagonal compacto;
- precipitados de forma aproximadamente esférica, constituídos principalmente de “Nb”, podendo, porém, ser constatada a presença de “V” e “Ti” em igual escala atômica, como apareceram através do espectro de dispersão de energia pelo analisador do microscópio eletrônico de transmissão e de varredura.

c) Precipitados finos: principalmente de carbonitretos de vanádio (cúbicos de face centrada), sendo também observados precipitados finos de nitreto de boro e de carbonitretos de nióbio. ⁽⁴³⁾

d) Carbonitretos de Nb - Precipitados dispersos de carbonitreto de nióbio são observados tanto nas condições de laminado a quente como normalizado. As partículas de precipitado estão uniformemente distribuídas, tendo um parâmetro de rede de aproximadamente $A = 0,445 \text{ nm}$, correspondendo ao reticulado dos carbonetos ou carbonitretos de nióbio, podendo variar em função da temperatura de formação e da razão N/C. Em aços normalizados a 900 C, o tamanho dos precipitados varia de 2 –10 nm, porém, para aços normalizados a temperaturas mais altas, essas partículas coalescem, finalmente se

dissolvendo a temperaturas acima de 1200 C. O efeito da temperatura na solubilidade dos carbonitretos de nióbio na austenita é mostrado na Figura 6. ⁽⁴⁵⁾

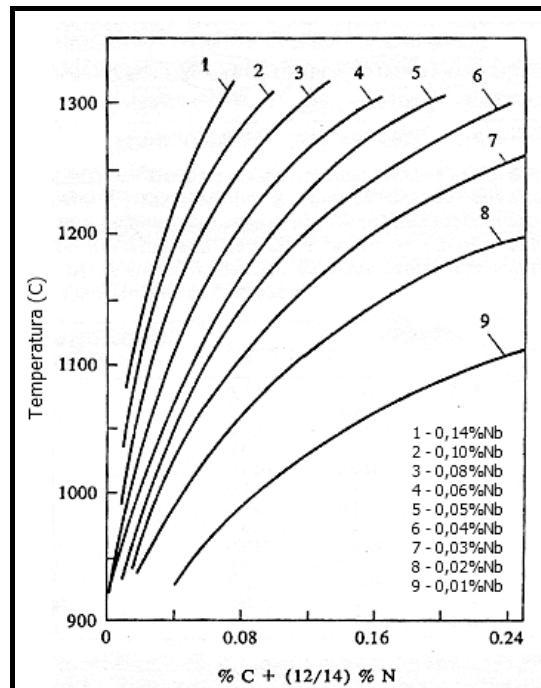


Figura 6 - Solubilidade dos carbonitretos de nióbio na austenita versus temperatura (1h de manutenção) para vários conteúdos de nióbio. ⁽⁴⁵⁾

A precipitação do carbonitreto de nióbio na austenita não-deformada é bastante lenta, tanto no tratamento isotérmico, como pode ser visto na Figura 7, como no resfriamento contínuo, vide Figura 8. No entanto, na austenita deformada, a precipitação é bem mais rápida, conforme Figura 9. ⁽²²⁾

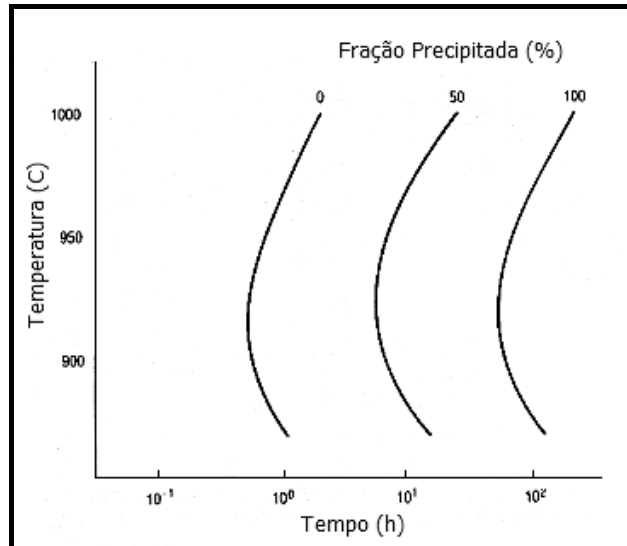


Figura 7 – Precipitação isotérmica do Nb(C,N) na austenita não-deformada para um aço C(0,18%), Mn(0,65%) e Nb(0,065%).⁽²²⁾

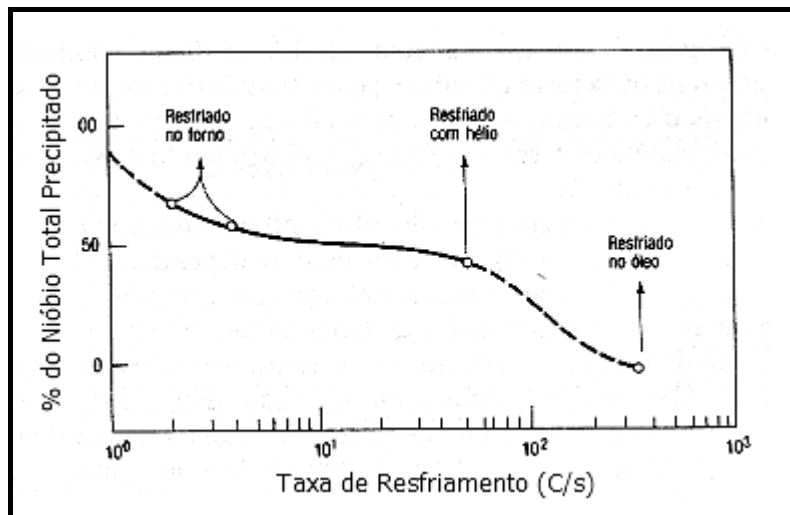


Figura 8 – Cinética de precipitação do Nb(C,N) na austenita durante o resfriamento contínuo de um aço C(0,20%), Mn(0,65%), Cu(0,27%) e Nb(0,06%).⁽²²⁾

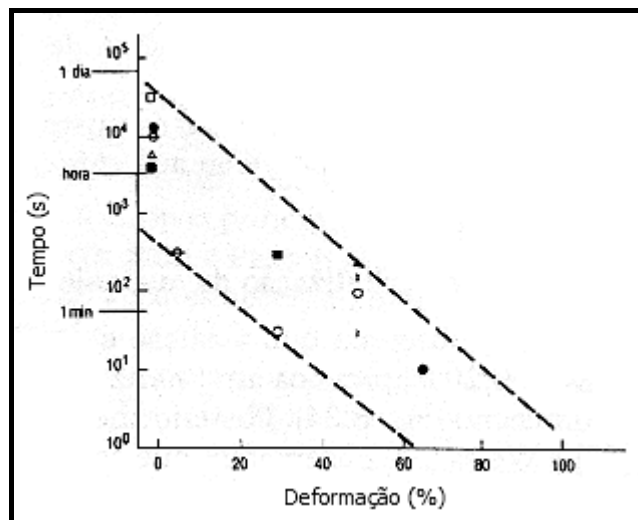


Figura 9 – Tempo necessário para ocorrer 50% de precipitação estática a 900C em um aço com baixo teor de carbono ($C < 0,20\%$) microligado ao nióbio.⁽²²⁾

4 GRÃO

4.1 Definição

O material de interesse neste trabalho é o aço, que possui arranjos atômicos em uma unidade ou célula básica, sendo que estes arranjos se repetem nas três dimensões e estas estruturas são denominadas cristais ⁽⁶⁾. Estes cristais individuais, onde, em seu interior, os átomos estão arranjados segundo um único modelo e uma única orientação, caracterizada pela célula unitária ou básica, são denominados grãos ⁽⁶⁾.

4.2 Contornos de Grão

Os contornos de grão são classificados como imperfeições estruturais ou defeitos de superfícies por serem regiões ou zonas de transição entre grãos adjacentes. Estas regiões não estão alinhadas com nenhum dos grãos circunvizinhos ⁽⁶⁾ e a energia associada a elas é resultado das ligações atômicas alteradas dos átomos adjacentes e depende do ângulo de desalinhamento entre os cristais ou grãos ⁽⁴⁶⁾.

Os contornos de grão podem ser de:

- baixo ângulo (menor que 45°) ⁽⁴⁶⁾ – formados por arranjos (ou redes) de discordâncias, sendo sua energia dada pela soma das energias das discordâncias e é crescente com o ângulo de desalinhamento ⁽⁴⁶⁾. Apesar da energia associada a este tipo de contorno ser relativamente pequena, ele tem sua importância porque tende a ancorar os movimentos das discordâncias que normalmente contribuem para a deformação plástica ⁽⁶⁾;
- alto ângulo (maior que 45°) – sua energia é pouco influenciada pelo ângulo de desalinhamento e a mobilidade deste tipo é maior que as demais ⁽⁴⁶⁾;
- alto ângulo com orientação especial – sendo exemplificado pela macla e que possuem uma baixa energia associada devido à menor alteração das ligações atômicas ⁽⁴⁶⁾.

Em determinadas condições pode ser verificada a presença de subgrãos constituindo os grãos. Estes subgrãos individuais diferem uns dos outros por uma ligeira alteração na orientação, estando este desalinhamento na faixa de 1 a 5° , com uma média de cerca de 2° . ⁽⁷⁾

4.3 Crescimento de Grão Austenítico

O crescimento de grão é um processo termicamente ativado, e o tamanho de grão que é desenvolvido depende tanto do tempo como da temperatura ⁽⁴⁷⁾. A força motriz para o crescimento do grão é a redução na área de contorno de grão e, conseqüentemente, a redução na energia total dos contornos de grão em um dado volume. A eliminação dos contornos de grão pode resultar do crescimento dos grãos maiores deste arranjo, do encolhimento dos grãos menores, ou ainda da mistura de ambos mecanismos ⁽⁴⁸⁾.

Existem dois tipos principais de curvas de crescimento de grão, como salientado por Bain e Paxton ⁽⁴⁹⁾. Aços carbono comuns sem adições de Al, por exemplo, mostram crescimento gradual de todos os grãos à medida que a temperatura é elevada. O outro tipo de crescimento de grão é aquele observado em aços contendo adições de elementos refinadores de grão. Neste caso, o tamanho de grão permanece pequeno a temperaturas inferiores às de crescimento de grão e, quando aquecidos acima desta temperatura, somente uns poucos grãos crescem (este tipo de crescimento de grão pode ser, algumas vezes, referido como recristalização secundária), resultando em uma mistura de grãos grosseiros e finos. Sendo a temperatura suficientemente elevada, todos os grãos tornam-se grosseiros ⁽⁴⁷⁾.

4.3.1 Crescimento Normal

Existem muitos modelos ou aproximações para explicar a força motriz para o crescimento de um grão específico em um arranjo policristalino, entre eles ⁽²¹⁾:

- topologicamente dirigido - comumente aplicado para modelos em duas dimensões;
- dirigido por curvatura - aplicado tanto para duas como para três dimensões;
- energético - que considera a relação entre a taxa de crescimento dos grãos metálicos com a alteração de energia envolvida;
- estocástico - que considera o grau de aleatoriedade na taxa de crescimento do grão em função da anisotropia no tamanho dos grãos de sua vizinhança.

Neste trabalho, utilizar-se-á o modelo energético ou de alteração de energia para definir a força motriz para o crescimento normal de grão.

Miller ⁽⁵⁰⁾ estudou a cinética do crescimento de grão no intervalo austenítico e encontrou que, a qualquer temperatura dada, o diâmetro médio do grão (d) depende do tempo (t), de acordo com a seguinte equação ⁽⁴⁷⁾:

$$d = k t^n \quad (41)$$

onde “k” e “n” são constantes dependentes do material e temperatura, independentes do tamanho de grão ⁽²⁾.

O valor de “n” usualmente aumenta com o aumento da temperatura, aproximando-se de um máximo (0,5) à medida que a temperatura se aproxima da temperatura de fusão. ⁽²⁾

A equação (41) pode ser usada quando o tamanho de grão inicial é pequeno se comparado ao tamanho de grão após crescimento; uma forma mais precisa é ⁽²⁾:

$$d^{1/n} - d_0^{1/n} = k t \quad (42)$$

onde “d₀” é o diâmetro médio do grão no início do aquecimento ⁽²⁾.

Segundo Gladman ⁽²¹⁾, após a completa reaustenitização, o crescimento de grão ocorrerá, a menos que sejam empregados inibidores de crescimento de grão. O crescimento de grão em aços carbono foi inicialmente descrito por uma equação da forma:

$$d^2 - d_0^2 = k t \quad (43)$$

onde “d” é o diâmetro médio do grão em um tempo “t”, “d₀” é o diâmetro médio inicial, e “k” é uma constante dependente da temperatura e segue a relação usual de Arrhenius:

$$k = k_0 \exp(-Q_G/RT) \quad (44)$$

onde “k₀” é uma constante, “Q_G” é a energia de ativação para o crescimento do grão, e “T” é a temperatura absoluta.

Hillert ⁽⁵¹⁾ desenvolveu um modelo para crescimento de grão em que a força motriz para o crescimento ou diminuição do grão era dependente da curvatura do contorno de grão e, neste caso, equiparado ao raio do grão. Era reconhecido que nem todos os grãos poderiam crescer e o conceito de raio crítico foi introduzido:

$$dE/dR = k (1/R - 1/R_c) \quad (45)$$

onde “R” é o raio de curvatura do grão que cresce, “R_c” é o raio crítico de curvatura, e “k” é uma constante ⁽²¹⁾.

Se o raio de curvatura “R” de um grão particular exceder um raio crítico “R_c”, então a mudança de energia que acompanha o crescimento de grão é convenientemente negativa. Se o raio de curvatura for menor do que “R_c”, então a mudança de energia

poderia ser positiva, e o grão não poderia crescer. Igualando o raio de curvatura com o raio do grão, claramente mostra-se que somente grãos com raios maiores do que o valor crítico crescerão. ⁽²¹⁾

Gladman ⁽²¹⁾ considerou a mudança de energia que acompanha o crescimento de um grande grão tetracaidecaédrico (poliedro que possui 8 faces hexagonais e 6 faces quadradas) de “raio” “R”, em uma matriz de grãos tetracaidecaédricos menores de “raios” “R₀” (vide Figura 10). Os “raios”, neste exemplo, foram definidos como a metade da distância entre faces hexagonais opostas e podem ser equiparados ao raio de uma esfera inscrita. ¹

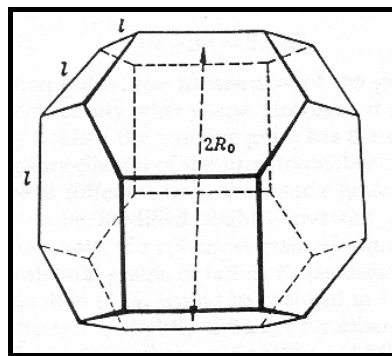


Figura 10 – O tetracaidecaedro. O raio “R” é definido como a metade da distância entre as faces hexagonais opostas e pode ser igualado ao raio de uma esfera inscrita. ⁽²¹⁾

Existem duas principais contribuições para a alteração de energia quando grãos maiores crescem ⁽²¹⁾:

- A área de contorno do grão que cresce aumenta e, assumindo um modelo de contorno uniforme, a energia deste grão também aumenta.
- Como os grãos crescem em uma matriz policristalina, contornos de grão da matriz desaparecem. O processo de eliminação dos contornos de grão depende do produto do aumento de volume do grão que está crescendo pela densidade dos contornos de grão da matriz que existiam neste volume adicionado.

A partir daí Gladman ⁽²¹⁾ chegou a seguinte equação de crescimento de grão:

$$dE_n/dR = (2/R - 3/2R_0)\gamma \quad (46)$$

¹ O *tetracaidecaedron* é o sólido de 14 faces planas de Kelvin, também conhecido como *cubo-octaedron*.

onde “ dE_n/dR ” é a variação de energia que acompanha o crescimento de um grande grão tetracaidecaédrico, “ R ” é o raio do grão tetracaidecaédrico que está crescendo e “ R_0 ” o raio dos grãos tetracaidecaédricos menores da matriz.²

Esta equação tem implicações interessantes. Se $R = R_0$, então a alteração de energia será positiva, e o crescimento de um grão de mesmo tamanho que seus vizinhos não ocorrerá. Na verdade, somente quando $R > 4/3.R_0$ a alteração de energia será negativa, e o crescimento deste grão maior poderá acontecer. A equação está de acordo com o conceito geral de crescimento de grão, onde grãos maiores crescem e menores são consumidos, e dá um significado físico ao raio crítico usado por Hillert⁽⁵¹⁾.⁽²¹⁾

5 INIBIÇÃO DO CRESCIMENTO DE GRÃO

São várias as formas de se evitar o crescimento de grão, seja ele austenítico ou ferrítico. Tal empreitada é ditada pelo objetivo que se quer atingir e pelas condições de contorno envolvidas. Leslie⁽²⁾ diz que o controle do tamanho de grão ferrítico nos aços ferrítico-perlíticos é obtido pelo controle do tamanho de grão austenítico e que isso pode ser feito de quatro maneiras, pelo menos:

- Normalização;
- Austenitização rápida e repetitiva;
- Laminação controlada;
- Adições de alumínio, nióbio ou titânio ao aço.

Nesta seção, avaliaremos os itens relativos a adições de elementos que atuem como controladores do grão austenítico de forma direta ou indireta, já que nosso foco é a cementação a mais altas temperaturas, e, umas das conseqüências advindas dessa prática que é o crescimento (normal e/ou anormal) do grão austenítico.

Partindo do que diz Gladman⁽²¹⁾ - “Os mecanismos de nucleação e crescimento para os processos de reaustenitização durante o aquecimento, junto com os sítios preferenciais de nucleação nas partículas de carboneto e contornos de grão ferrita-ferrita, geram um nível de sensibilidade à estrutura prévia, ou seja, uma estrutura prévia grosseira tenderá a formar uma estrutura austenítica mais grosseira durante a normalização”; e “Ao se completar a reaustenitização, o crescimento de grão ocorrerá a menos que sejam empregados inibidores” – podemos dividir os mecanismos responsáveis pela inibição do

² A dedução completa da equação (46) está apresentada no anexo 1.

crescimento de grão austenítico em dois grandes grupos: os responsáveis pelo refino da estrutura prévia à reaustenitização (indiretos); e os responsáveis pela inibição, propriamente dita, dos grãos austeníticos durante a reaustenitização (aquecimento e manutenção em temperatura).

5.1 Refinamento do Grão Ferrítico (Método Indireto de Inibição do Crescimento de Grão Austenítico)

Segundo Leslie ⁽²⁾, o refinamento do grão ferrítico nos aços ferrítico-perlíticos é obtido pela restrição do crescimento dos grãos austeníticos durante a laminação a quente e/ou pela inibição da recristalização da austenita durante a laminação, de tal forma que a transformação austenita-ferrita ocorra em uma austenita não-recristalizada.

O objetivo é se obter uma estrutura austenítica fortemente deformada com grãos “achatados”, com maclas e bandas de deformação em seu interior, de modo que proporcione um elevado número de sítios para a nucleação de grãos ferríticos durante a transformação de fase do material. Para que se tenha essa estrutura austenítica deformada é necessário que se acumule deformação no material, ou seja, que se impeça a ocorrência da recristalização. O acúmulo de deformação ocorre quando a austenita é deformada a temperaturas suficientemente baixas para que se dê a precipitação de carbonitretos induzida por deformação, partículas estas responsáveis por retardar e inclusive inibir a recristalização. ^(52,53)

5.1.1 Fatores Influentes no Tamanho de Grão Ferrítico

A influência de vários aspectos do processo de laminação a quente nas variáveis microestruturais significativas são ilustradas na Figura 11. A microestrutura laminada e as propriedades resultantes da mesma são uma consequência direta da morfologia da austenita anterior à transformação e das características da transformação austenita-ferrita. ⁽⁵⁴⁾

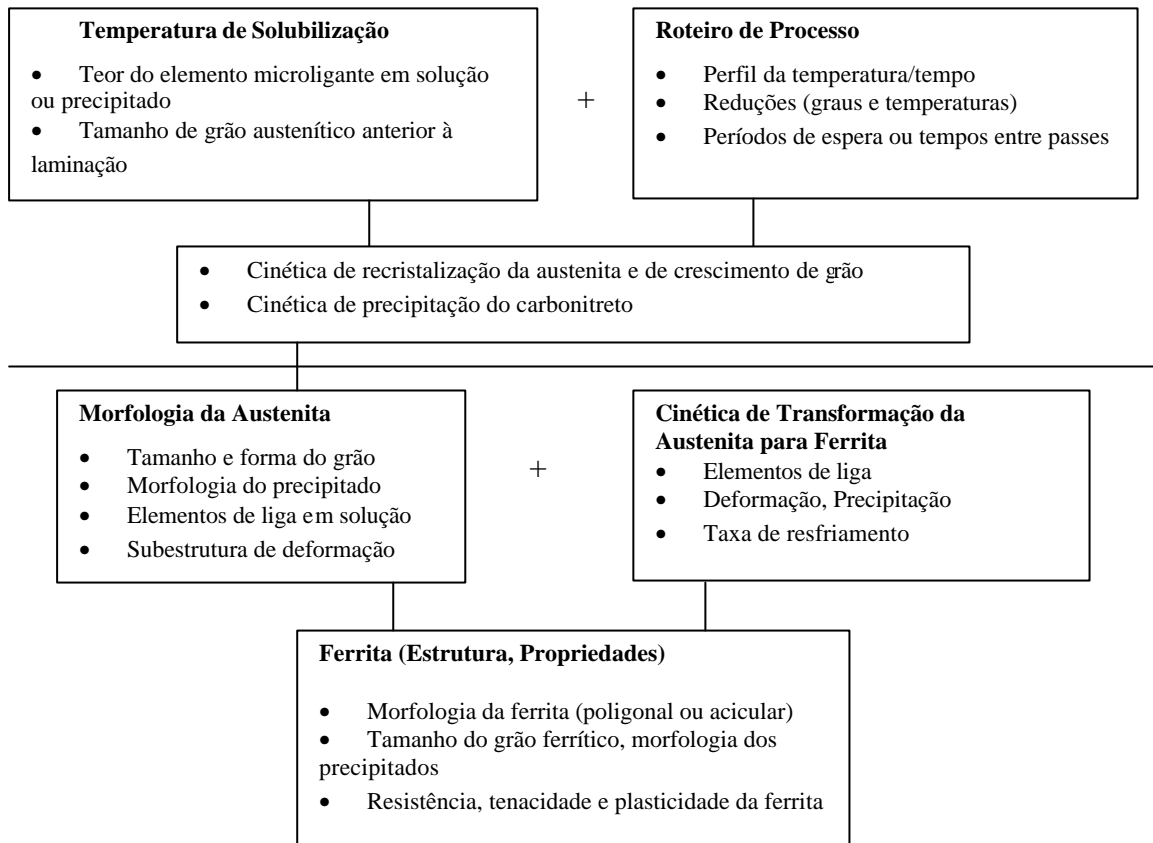


Figura 11 – Interações entre processo e variáveis de composição durante laminação de aços microligados. ⁽⁵⁴⁾

A morfologia da austenita anterior à transformação é determinada pelas taxas de recristalização da austenita e de crescimento de grão, que são afetadas por (a) temperatura, (b) quantidade de deformação e (c) elementos microligantes em solução sólida ou precipitados como carbonitreto (termo aqui utilizado para carbonetos, nitretos e carbonitreto). O tamanho de grão ferrítico, por sua vez, é governado pela morfologia austenítica prévia e pelas taxas de nucleação e crescimento da ferrita. Essas taxas são influenciadas pela morfologia da austenita prévia e dos precipitados, bem como pelos elementos de liga e variáveis de processo que determinem o intervalo de temperatura sobre o qual a transformação ocorre. ⁽⁵⁴⁾

• Controle microestrutural da austenita durante a laminação

A austenita, em aços microligados, é “condicionada” pelo apropriado processamento termomecânico que, tipicamente, envolve a dissolução e precipitação dos carbonitreto durante tal processamento. Esse tipo de controle microestrutural pode também proporcionar refinamento do tamanho de grão austenítico anterior à laminação ou retardo da recristalização da austenita e do crescimento de grão durante e/ou após a deformação a quente. Do ponto de vista da recristalização e crescimento de grão da

austenita, a laminação a quente pode conduzir para uma ampla variedade de morfologias. O entendimento de tal evolução estrutural torna-se importante por possuir um efeito significativo na transformação subsequente. ⁽⁵⁴⁾

Ensaio realizado por Cohen e Hansen ⁽⁵⁴⁾ mostraram que, para se obter tamanhos de grão austeníticos mais finos, a recristalização deve ser evitada, revelando o porquê da necessidade da presença de elementos de liga que inibam a recristalização da austenita (durante e após a laminação a quente).

- **Retardo da Recristalização da Austenita**

A Figura 12 apresenta uma curva típica de recristalização para um aço com diferentes níveis de nióbio, em solução sólida, anteriores à laminação a quente, mostrando que o processo de recristalização é retardado com o aumento da quantidade de nióbio no aço. ⁽⁵⁴⁾

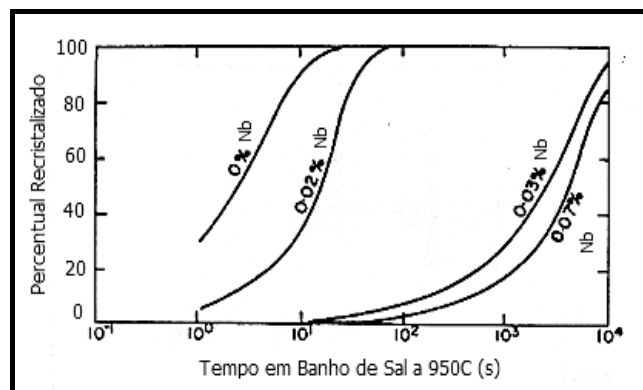


Figura 12 – Cinética de recristalização da austenita a 950C para diferentes teores de nióbio em solução sólida anteriores à laminação a quente a 950C. ⁽⁵⁴⁾

A reação simultânea de precipitação de Nb(C,N) na austenita não-recristalizada ocorre em dois estágios ⁽⁵⁴⁾:

- Precipitação inicial ao longo dos contornos de grão austeníticos e das bandas de deformação. Essa precipitação ocorre muito rapidamente após a laminação e as partículas crescem de maneira bastante rápida se laminadas posteriormente.
- Precipitação mais geral de Nb(C,N), instalando-se, principalmente, nos subcontornos austeníticos prévios.

Cálculos da ordem de magnitude mostram que a precipitação na subestrutura austenítica é suficiente para promover uma força de ancoramento comparável à força

motriz para recristalização. Além disso, foi observada a redução do incremento das taxas de recristalização com o aumento da fração volumétrica das partículas de Nb(C,N) e com a diminuição de seus tamanhos. Todavia, a recristalização da austenita não é apreciavelmente afetada pela existência de precipitados de Nb(C,N) anteriores à laminação, o que mostra a necessidade dos carbonitretos de nióbio estarem em solução anteriormente à laminação. Contudo, ainda existe um pequeno retardo da recristalização, mesmo quando esta precede a precipitação, presumivelmente atribuído ao arraste de soluto (*solute drag*).⁽⁵⁴⁾

A precipitação subsequente à laminação a quente não somente impede a recristalização como é acelerada pela deformação (sendo muito rápida em austenita não-recristalizada deformada e muito lenta em austenita ou não-deformada ou recristalizada).⁽⁵⁴⁾

5.2 Inibição do Crescimento de Grão Austenítico por Ancoramento de Partículas (Método Direto)

Segundo Gladman⁽²¹⁾, a introdução de partículas de segunda fase para proporcionar o efeito de arraste de Zener⁽⁵⁵⁾ é o único método conhecido de inibição completa do crescimento de grão em materiais de grande volume (em oposição aos filmes finos e filamentos). Isso resulta do fato de que uma pequena área de contorno de grão desaparece quando intercepta uma partícula, como pode ser visto na Figura 13. No caso de a partícula ser esférica, a situação de menor energia ocorre quando o contorno do grão intercepta a partícula completamente. Zener⁽⁵⁶⁾ chamou de “p” a força de ancoramento requerida para separar o contorno do grão da partícula, como segue:

$$p = \pi r \gamma \quad (47)$$

onde “r” é o raio da partícula e “ γ ” é a energia superficial do contorno do grão.

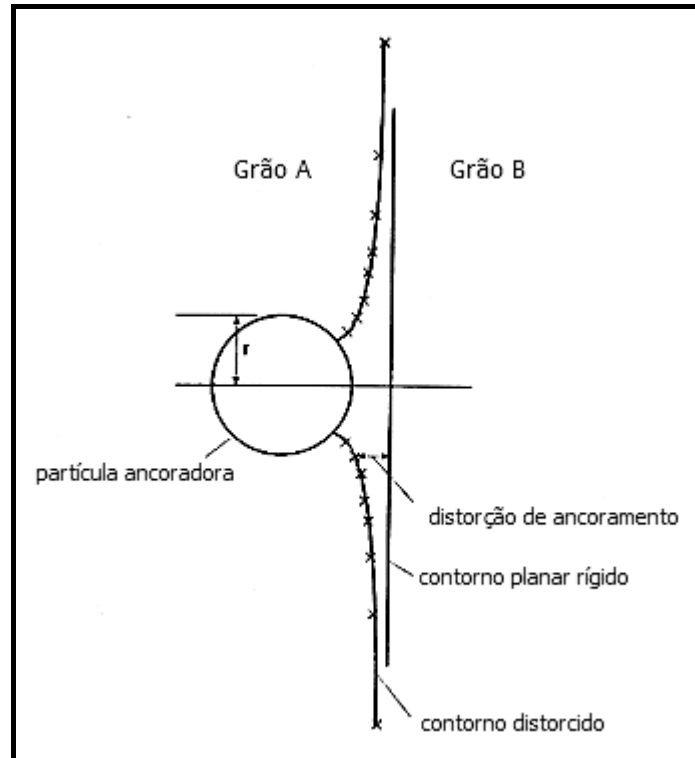


Figura 13 – Contorno de grão ancorado por partículas de segunda fase. A eliminação da área de contorno de grão ocorre quando este intercepta a partícula. O desancoramento requer que uma energia adicional seja fornecida pela força motriz para o movimento do contorno de grão. ⁽²¹⁾

À medida que o contorno, reagindo à força motriz de crescimento do grão, procura mover-se para longe da partícula, a necessidade de criar uma nova área de contorno causa uma distorção como é mostrado na Figura 13. A distorção do contorno de sua posição planar diminui inversamente com a distância da partícula. Eventualmente, o contorno distorcido atinge um aumento de área (e energia) que pode permitir-lhe tornar-se desancorado. A nova área de contorno, criada pela separação da partícula, é suprida pela redução na distorção. É assumido que o contorno mantém contato com a partícula a um ângulo normal à superfície. ⁽²¹⁾

5.2.1 Partículas de Segunda Fase Distribuídas Aleatoriamente

Zener ⁽⁵⁶⁾ postulou que o movimento do contorno de grão cessaria quando a força motriz para crescimento de grão fosse igual à força de ancoramento aplicada por um arranjo de partículas dispersas aleatoriamente. Tal postulado é expresso pela seguinte equação, chamada de equação de Zener ⁽²¹⁾:

$$R = 4r/3f \quad (48)$$

Onde “R” é o raio de um grão esférico isolado, “r” é o raio das partículas e “f” é a fração volumétrica dessas partículas.³

Para o caso de um grão tetracaidecaédrico crescente (vide equação 46) e pondo $Z=R/R_0$ (sendo “Z” o fator de heterogeneidade de tamanho de grão, ou a variável física real que representa o tamanho de vantagem do grão que está crescendo em relação aos seus vizinhos), temos⁽²¹⁾:

$$(2/Z - 3/2)\gamma/R_0 + 3f\gamma/2r = 0$$

ou

$$R_0 = (1-4/3Z)r/f \quad (49)$$

A constante de proporcionalidade entre “R₀” e “f” muito claramente é dependente do fator de heterogeneidade “Z”, estando em um intervalo de 0 (para $Z=4/3$) a 1 (para $Z=\infty$), sendo que todos são menores do que o fator de “4/3” da equação de Zener (equação 48). Um valor mais apropriado de “Z”, selecionado ou de trabalho experimental^(57, 58) ou de funções de distribuição de tamanho de grão limitante^(51, 59, 60) seria de “2”. Com “Z=2”, a constante de proporcionalidade na equação (49) será “1/3”, ou seja, “1/4” da constante de Zener.⁽²¹⁾

Um problema com o fator “Z” é a alta sensibilidade do tamanho de grão crítico (ou seja, o tamanho de grão em que a força motriz e a força de ancoramento são iguais) a mudanças em “Z”. Isso é particularmente verdadeiro quando se considera o raio de partícula crítica, para um dado tamanho de grão e fração volumétrica de partículas, sobre o qual o crescimento de grão pode ocorrer. Mudanças no tamanho de vantagem “Z” de “ $\sqrt{2}$ ” para “2” geram mudanças no raio crítico de partículas de “17,5R₀f” para “3R₀f”. Embora isso seja visto como um problema, deve ser lembrado que “Z” é uma característica física do crescimento de grão e não pode ser evitada em qualquer teoria realística.⁽²¹⁾

5.2.2 Precipitados no Contorno de Grão

Como explicado por Doherty e outros⁽⁶¹⁾, as partículas observadas em sua simulação em “2-D” estavam quase que exclusivamente associadas a contornos de grão após crescimento de grão relativamente pequeno, o que alteraria as relações.

No tratamento de Zener⁽⁵⁶⁾ e nas derivações apresentadas na Seção 5.2.1 deste capítulo, uma distribuição aleatória de partículas foi assumida. Essa distribuição pode ser muito relevante para um aço microligado em que uma pequena fração volumétrica de

³ A dedução completa da equação (48) está apresentada no anexo 2.

muito pequenas (e por isso numerosas) partículas são precipitadas anteriormente ao desenvolvimento de uma nova estrutura de grãos pela transformação. A distribuição das partículas obtida por um processo de precipitação em uma estrutura de grãos existentes deve, de qualquer forma, resultar em precipitações em contorno de grão devido à nucleação facilitada nesses sítios. ⁽²¹⁾

No caso de precipitação em contorno de grão, o número de partículas por unidade de área excederá grandemente o valor definido para uma distribuição aleatória, logo a equação (49) torna-se aqui inadequada, sendo substituída pela expressão ⁽²¹⁾:⁴

$$(2/Z - 3/2)\gamma/R_0 + R_0 f \gamma / 2r^2 = 0$$

ou

$$R_0 = (3 - 4/Z)^{1/2} r / f^{1/2} \quad (50)$$

5.2.3 Comentários

- 1) As equações (49) e (50) definem qual a fração volumétrica mínima de partículas “f” para um tamanho de partículas “r” distribuídas aleatoriamente e confinadas ao contorno de grão, respectivamente, que estabilizaria um grão de raio “R₀”. ⁽⁴⁸⁾
- 2) A equiparação entre forças de ancoramento e forças motrizes constituintes de um contorno de grão mostram que: o grão cresce (ou diminui) quando a força motriz excede a força de ancoramento, o grão permanece estável quando a força de ancoramento excede a força motriz. ⁽²¹⁾
- 3) “Z” não pode ser medido diretamente para materiais volumosos, porém estimativas cautelosas podem ser feitas, dependendo se o objetivo é inibir ou garantir o crescimento de grão. Para a inibição do crescimento de grão, um valor alto de “Z”, como por exemplo “2”, seria apropriado ⁽²¹⁾. “Z” pode ser assumido como uma constante e experimentalmente ⁽⁶²⁾ tem sido encontrado entre “1,5” e “2” ⁽⁴⁸⁾.
- 4) Os contornos obtidos para crescimento, diminuição e estabilidade, bem como para distribuições de partículas aleatórias e confinadas aos contornos de grão, estão representados na Figura 14. Pode ser visto que grãos diminuindo geralmente requerem uma inibição mais efetiva do que crescimento de grãos maiores e também que estruturas contendo somente partículas nos contornos de grão são muito mais resistentes ao crescimento do que estruturas com partículas distribuídas aleatoriamente. ⁽²¹⁾

⁴ A dedução completa da equação (50) está apresentada no anexo 3.

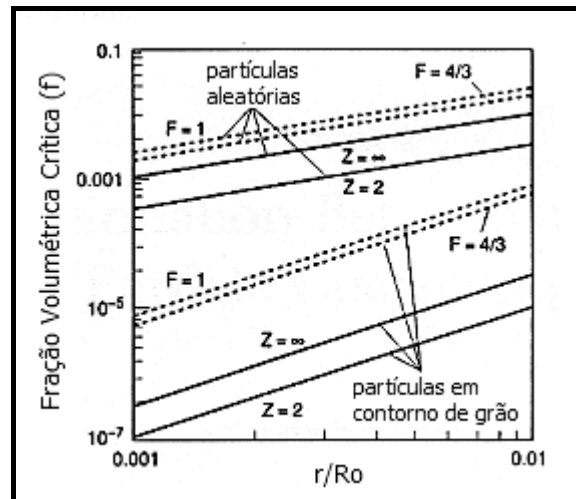


Figura 14 – Efeito das partículas distribuídas aleatoriamente e precipitadas nos contornos de grão na inibição do crescimento de grão. ⁽²¹⁾

5.3 O Nióbio Como Inibidor do Crescimento de Grão Austenítico

Avaliaremos aqui, principalmente, o papel do nióbio como ancorador do grão austenítico através de artigos publicados que estudaram este fenômeno, como, também, outros fatores relacionados ao tema, desde que sejam de relevância no presente trabalho.

Conforme já visto, existem dois tipos de curvas de crescimento de grão ⁽⁴⁹⁾, uma para aços comuns sem adição de elementos refinadores de grão e que apresentam um crescimento gradual do grão e outra para aços com adição de refinadores (Al, Nb, V, Ti...) e que apresentam um comportamento típico com o aumento da temperatura, ou seja: grãos finos até atingir um determinado valor de temperatura (Figura 15), chamada de temperatura de crescimento de grão (Tcg) ⁽⁶³⁾; com o aumento da temperatura uma estrutura de grãos mistos (grossos e finos); aumentando-se ainda mais a temperatura uma estrutura de grãos grosseiros e uniformes ⁽⁴⁷⁾. Cabe ressaltar aqui mais uma vez esse comportamento, pois seu entendimento será importante na análise dos artigos em questão.

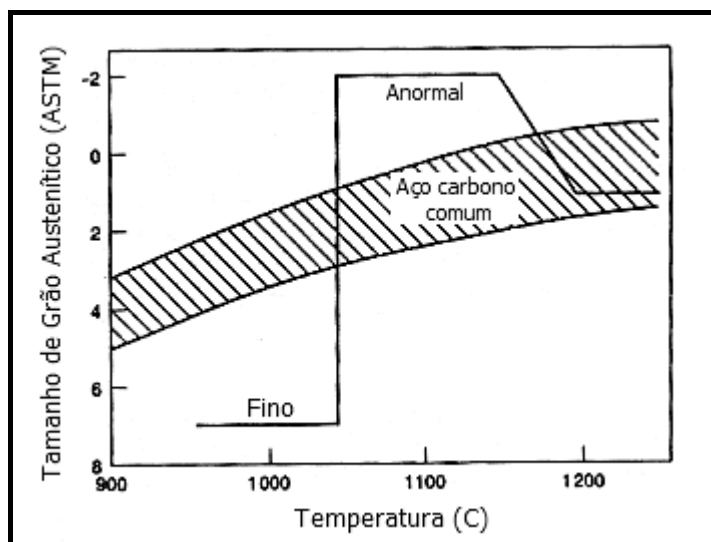


Figura 15 – Efeito da temperatura de austenitização, para uma hora de tratamento, no tamanho de grão austenítico de aços carbono comuns (área hachurada) e de aços com refinadores de grão. ⁽²¹⁾

Um outro fator importante a ser tratado nessa discussão é a quantidade usual de adição de nióbio ao aço, de tal forma a produzir um particulado fino, disperso e em extensão adequada para o efetivo refino de grão austenítico. O que a literatura ⁽⁶⁴⁾ apresenta é um intervalo de “0,02” a “0,05” em percentual em peso, levando em conta, é claro, um desenho apropriado da composição química como um todo. Na análise dos artigos, confirmaremos esses valores pelas adições de “Nb” empregadas nos aços estudados.

5.3.1 Distribuição e Tamanho das Partículas Precipitadas

Gladman e Pickering ⁽⁴⁷⁾, utilizando uma série de aços com adições variadas de C (0,05 a 0,20%), Nb (0,025 a 0,28%) e N (0,004 a 0,022), forjados, laminados a quente e submetidos a diferentes temperaturas de reaquecimento, observaram a presença de três grupos principais de tamanhos de partícula de carbonitreto de nióbio, ou seja, uma distribuição trimodal, com partículas de carboneto eutético com 3.000 Å de diâmetro (características de aços com elevado conteúdo de nióbio), partículas de carbonitreto de nióbio não-dissolvidas na temperatura de encharque (≈ 1150 C) para laminação e, finalmente, pequenas partículas resultantes da precipitação do carbonitreto de nióbio durante reaquecimento, a pontos abaixo da temperatura de laminação, concluindo que o tamanho das partículas é afetado pela história térmica prévia do aço e por sua composição ou, em outras palavras, que sua origem determina seu tamanho.

O tamanho das partículas, por sua vez, possui papel fundamental na eficácia do ancoramento do grão austenítico, fato comprovado por Gladman e Pickering ⁽⁴⁷⁾ quando da

realização de experimentos para obter a temperatura de crescimento de grão (T_{cg}), onde verificaram que, em geral, a “ T_{cg} ” aumenta com o aumento do conteúdo de “Nb”, porém alguns aços com alto “C” e alto “Nb” mostraram “ T_{cgs} ” relativamente mais baixas do que esperadas, fato relacionado a que esses teores (de C e de Nb) apresentaram um grande afastamento da razão estequiométrica se comparados aos teores de aços baixo-carbono e com níveis de nióbio similares, o que reduziu o “Nb” dissolvido na temperatura de laminação e, conseqüentemente, reduziu a fração volumétrica de precipitados finos, que, através do mesmo experimento, mostraram-se mais efetivos no controle do tamanho de grão austenítico fino durante reaquecimento subsequente.

Um outro fato que Gladman e Pickering ⁽⁴⁷⁾ observaram no cálculo da T_{cg} em comparação com os resultados experimentais foi que existiu boa concordância entre os resultados quando não existiam precipitados pré-existentes, porém, invariavelmente, os valores observados eram mais baixos do que os calculados e isso se deveu ao fato de que quando há precipitados não-dissolvidos, anteriores ao crescimento de grão, uma distribuição bimodal ou trimodal pode ocorrer, o que invalida o cálculo mais simples. Contudo, uma estimativa razoável da “ T_{cg} ” pôde ser obtida pelo uso de um tamanho de partícula médio.

Coladas, Masounave, Guérin e Baïlon ⁽⁶⁵⁾, estudando aços médio- e alto-carbono, chegaram às mesmas conclusões que Gladman e Pickering ⁽⁴⁷⁾, ou seja, antes do tratamento de austenitização final estão presentes nos aços dois tipos de partículas de carbonitreto, (1) partículas não-dissolvidas que coalesceram nas temperaturas de forjamento, em pequena quantidade e com diâmetros estimados aproximadamente $\geq 4800 \text{ \AA}$ e (2) partículas de nióbio precipitadas em solução sólida, durante forjamento e resfriamento ao ar subsequente, que são partículas menores, numerosas e são as que coalescem ou dissolvem durante a austenitização final. A temperatura para o início do estágio de “crescimento rápido” (T_{cg}) foi controlada principalmente pela fração volumétrica dos carbonitretos de nióbio descritas em (2), sendo essa temperatura independente da quantidade total de nióbio do aço, isto é, não é necessário adicionar mais “Nb” do que aquele que se irá dissolver durante o tratamento térmico que preceder o tratamento de austenitização final.

Aldaiturriaga, Bas e Ortolland ⁽¹⁸⁾, da mesma forma, observaram a importância da história térmica como um parâmetro influente no comportamento do aço quanto ao crescimento do grão, uma vez que determina o tamanho, a forma, a distribuição e inclusive

a presença dos microprecipitados. Foi definido como muito fino um tamanho de partícula geralmente não superior a 100 Å.

Islam e Bepari ⁽²⁰⁾ estudaram o comportamento do crescimento de grão austenítico em três aços de baixo teor de C(0,07 %), aço 2 contendo somente Nb(0,04 %), aço 3 com Nb(0,04 %) e N(0,020 %) e aço 1 de composição similar, porém sem adição de Nb, todos submetidos a uma cementação gasosa (950 C), por diferentes períodos de tempo, seguida por resfriamento lento no forno. Os resultados de tamanho de grão na camada cementada estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Tamanho de grão austenítico da camada cementada dos aços “1” a “3” para diferentes períodos de cementação ⁽²⁰⁾

Aço Nº	TG austen. (mm)				
	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h
1	101	112	135	158	180
2	19	27	42	56	71
3	18	24	34	43	53

De onde verifica-se que o aço “3” produziu um tamanho de grão mais fino do que o aço “2”, sugerindo que o “Nb(C,N)” seja mais efetivo do que o “NbC” no controle do crescimento do grão austenítico. Sabendo-se que as temperaturas para a dissolução completa dos precipitados dos aços 2 e 3 são 1135 e 1162 C, respectivamente ⁽⁶⁶⁾, espera-se que a restrição ao crescimento de grão no aço “3” persista a uma temperatura mais alta do que no aço “2”. Todavia, a uma temperatura mais baixa (950 C), onde os precipitados nesses dois aços mantiveram-se efetivos como inibidores do crescimento de grão, Bepari e Whiteman ⁽⁶⁷⁾ relataram que as partículas não-dissolvidas de Nb(C,N) do aço “3” são mais finas do que as partículas não-dissolvidas de “NbC” do aço “2”, concluindo que o maior efeito das partículas de “Nb(C,N)” comparadas às partículas de “NbC” na restrição do crescimento de grão é, portanto, claramente consequência do seu tamanho mais fino.

5.3.2 Raio Crítico das Partículas de Segunda Fase

Gladman e Pickering ⁽⁴⁷⁾, ao desenvolverem uma equação de desancoramento, definiram uma equação para raio crítico de partícula “ r_{crit} ”, onde verificaram que o raio crítico, acima do qual o crescimento de grão espontâneo pode ocorrer, aumenta com o aumento do tamanho de grão da matriz “ R_0 ” e da fração volumétrica dos precipitados “ f ”, e diminui com o aumento da heterogeneidade do tamanho de grão da matriz “ Z ”:

$$r_{crit} = 6R_0f/\pi \cdot (3/2-2/Z)^{-1} \quad (51)$$

5.3.3 Número de Partículas de Segunda Fase

Gladman e Pickering ⁽⁴⁷⁾ converteram o critério de crescimento de grão em uma forma de número crítico de partículas “ $n_{\text{crít}}$ ” de tamanho “ r ”, sendo utilizado um valor típico de $R_0 = 0,0014$ cm (8 ASTM) para os grãos finos e “ Z ” variando entre “ $\sqrt{2}$ ” e “ 2 ”, o que mostrou excelente concordância entre teoria e experimento:

$$n_{\text{crít}} = (3/2 - 2/Z) \cdot 1/8R_0 \cdot (4\pi/3v_{\text{méd}})^{2/3} \quad (52)$$

sendo “ $v_{\text{méd}}$ ” o volume médio da partícula.

Aldaiturriaga, Bas e Ortolland ⁽¹⁸⁾ também definiram como requisito básico para um controle efetivo do grão austenítico o número de partículas de segunda fase não-dissolvidas nas temperaturas de trabalho.

Da mesma forma, Coladas, Masounave, Guérin e Baïlon ⁽⁶⁵⁾, ao estudarem a influência do nióbio (entre 0,03 e 0,10 % em peso) no crescimento de grão austenítico em aços carbono (entre 0,4 e 0,8 % em peso), concluíram que a “ T_{cg} ” estava correlacionada também com o número dos carbonitretos de nióbio precipitados e dispersos na matriz.

Uma forma de se avaliar a fração volumétrica dos precipitados, em uma matriz austenítica por exemplo, é através das seguintes relações ⁽²¹⁾:

$$f_{\text{ppt}} = V_{\text{ppt}} / V_{\text{aço}} \quad (53)$$

$$V_{\text{ppt}} = Vm_{\text{ppt}} \cdot (\%M_{\text{ppt}}/A_{M_{\text{ppt}}}) \quad (54)$$

$$V_{\text{aço}} = Vm_{\text{aço}} \cdot (100/A_{\text{Fe-}\gamma}) \quad (55)$$

Onde,

f_{ppt} = fração volumétrica do precipitado

V_{ppt} = volume do precipitado

Vm_{ppt} = volume molar do precipitado

$\%M_{\text{ppt}}$ = percentual em peso metal no precipitado

$A_{M_{\text{ppt}}}$ = massa atômica do metal no precipitado

$V_{\text{aço}}$ = volume do aço

$Vm_{\text{aço}}$ = volume molar do aço (usa-se o valor do Fe- γ para a austenita)

$A_{\text{Fe-}\gamma}$ = massa atômica do ferro- γ

As propriedades dos compostos e elementos, relevantes para o cálculo da fração volumétrica dos carbonetos e nitretos, estão apresentados na Tabela 10. ⁽²¹⁾

Tabela 10 – Propriedades de elementos e compostos ⁽²¹⁾

Elem./Composto	Massa Atômica (g)	Volume Molar (cm³)
Nb	93	-
Al	27	-
C	12	-
N	14	-
NbC	-	13,39
NbN	-	12,72
AlN	-	12,54
Fe- γ	56	6,85

5.3.4 Heterogeneidade dos Grãos da Matriz

Conforme se pôde observar da equação (51), o aumento da heterogeneidade dos grãos da matriz “Z” provoca uma diminuição do raio crítico, acima do qual o crescimento de grão espontâneo pode ocorrer.

Martins et. al. ⁽⁶⁸⁾, ao desenvolverem tiras de aço baixo-carbono ligado ao “Nb”, C(0,06 e 0,10 %) e Nb(0,015 e 0,045 %), e submetidas a um tratamento termomecânico, observaram um refinamento de grão acompanhado de uma forte heterogeneidade microestrutural, inclusive com a presença de microestrutura acicular. Na discussão desses resultados, seus comentários foram os seguintes:

- O processo de solidificação dendrítica dos aços propicia a concentração interdendrítica de soluto, o que induz à formação de precipitados grandes e localizados ^(69,70).
- Esses precipitados maiores não dissolvem completamente durante reaquecimento, mesmo que a temperatura esteja acima da temperatura teórica de solubilização do composto. Logo, o tempo de encharque pode não ser suficiente, visto que precipitados muito grandes necessitam de mais tempo para uma total solubilização ^(69,71).
- A presença localizada desses precipitados remanescentes da solidificação provoca uma granulação austenítica heterogênea ao final do reaquecimento ^(69,70).
- Outro fator que pode ter contribuído para a granulação heterogênea é a baixa difusividade característica do átomo de nióbio ^(72,73), propiciando um controle heterogêneo da microestrutura austenítica ao longo do processamento termomecânico.
- Um outro possível fator poderia ser a aleatoriedade, ao longo da matriz, na formação de núcleos de alta energia, criados durante a deformação da austenita não-recristalizada, contribuindo para uma granulação ferrítica heterogênea do aço.

5.3.5 Efeito da Temperatura

Gladman e Pickering ⁽⁴⁷⁾ verificaram a existência de um tamanho de partícula crítico, porém foi mostrado ^(74,75) que o crescimento de grão ocorria em temperaturas inferiores àquelas requeridas para a dissolução das partículas precipitadas, levando-os a concluir que o valor de “ r_{crit} ” dependia da fração volumétrica dos precipitados, que, por sua vez, dependia da temperatura, como definido pelas relações de solubilidade. A relação deduzida para os precipitados “AlN” e “Nb(CN)”, para “ r ” (em μm e após 1 h em temperatura) e “ T ” (em K), devendo ser salientado que o coalescimento das partículas descrito abaixo é aplicável somente para partículas precipitadas recentemente e que a taxa de crescimento ou coalescimento dos precipitados não depende do grau de supersaturação, foi:

$$\log r = -5167/T + 2,593 \quad (56)$$

Coladas, Masounave, Guérin e Baïlon ⁽⁶⁵⁾ obtiveram a seguinte lei de coalescimento dos carbonitretos de nióbio em austenita (para aços médio- e alto-carbono) :

$$\log r = -8333/T + 4,48 \quad (57)$$

Observa-se que há uma discrepância da lei de coalescimento apresentada por Gladman e Pickering ⁽⁴⁷⁾, que se deveu, principalmente, às diferenças nos teores de carbono dos aços estudados e a causas menores, tais como os métodos experimentais empregados na medida da distribuição dos carbonitretos de nióbio e de seus raios médios a uma dada temperatura.

Gladman e Pickering ⁽⁴⁷⁾, ao construírem as curvas de crescimento de grão dos aços que estudavam (com adição de ‘Al’ e ‘Nb’ como refinadores de grão), fizeram as seguintes observações:

- Abaixo da “ T_{cg} ” o tamanho de grão (TG) austenítico é geralmente fino e não tem um aumento significativo com o aumento da temperatura até a “ T_{cg} ” ⁽⁷⁶⁾. Também, o “TG” fino da austenita não é afetado drasticamente pelas variações na quantidade ou no tipo de refinador de grão adicionado. Na verdade, esse “TG” é mais grosseiro do que seria esperado pelo tamanho de partícula e fração volumétrica presentes nestas temperaturas. A razão para isso é que uma transformação alotrópica ocorreu justamente antes do estabelecimento do “TG” fino, e a energia livre é suficiente para superar o efeito de ancoramento das partículas precipitadas. Logo, o que controla o “TG” austenítico fino é a taxa de nucleação e crescimento dos novos

grãos austeníticos na matriz ferrítica. Este é o porquê do “TG” fino ser grandemente independente da quantidade e natureza das adições dos refinadores de grão. Também, por ser o “TG” maior do que o “TG” de equilíbrio que seria estabelecido devido aos efeitos de ancoramento exercidos pelas partículas precipitadas, os grãos não crescem apreciavelmente com o aumento da temperatura de reaquecimento até a “Tcg”.

- Dentro do intervalo da “Tcg”, o crescimento de grão ocorre por um processo de recristalização secundária, ou seja, é acompanhado por um “TG” anormalmente grosseiro, muito maior do que em aços sem adições de refinadores. A explicação desse efeito é que o crescimento de um grão não somente deve diminuir a energia do sistema por um processo de crescimento de grão, como deve também liberar energia suficiente para causar o desancoramento. Como todos os grãos estão ancorados inicialmente e como a aglomeração das partículas é um processo contínuo, o grão maior no sólido cristalino será, então, desancorado primeiro. A taxa de crescimento será acelerada à medida que o fator de heterogeneidade “Z” aumentar, para um “TG” da matriz “R₀” inalterado, como é o caso. O crescimento do primeiro grão grosseiro será seguido pela liberação do segundo maior grão somente quando o coalescimento das partículas tiver progredido para um estágio mais avançado, ou seja, pela equação (51), à medida que “Z” for reduzido e o tamanho de partícula crítico “r_{crít}” aumentar.
- Logo acima do intervalo da “Tcg”, o “TG” austenítico é controlado pelo número e tamanho das partículas não-dissolvidas que estão presentes.
- Aumentando-se ainda mais a temperatura, há um aumento da solubilidade, ocorrendo o coalescimento das partículas e, conseqüentemente, a diminuição da fração volumétrica, estabelecendo-se, então, um “TG” de equilíbrio maior.

5.3.6 Efeito do Tempo

Gladman e Pickering⁽⁴⁷⁾ no cálculo da “Tcg”, utilizando as leis clássicas do coalescimento ($r = kt^{1/3}$ e $k = k_0 \cdot \exp(-Q/RT)$) e de posse da equação de coalescimento (56), chegaram a seguinte equação:

$$\log r = -5167/T + 2,593 + \log_{10} t/3 \quad (58)$$

Onde se pode ver que, aumentando o tempo a qualquer temperatura de reaquecimento dada, tem-se como resultado um crescimento das partículas precipitadas. Logo, não existe

uma única “Tcg”, ou seja, ela também é função do tempo de manutenção em temperatura (tal fenômeno foi demonstrado experimentalmente por Miller ⁽⁷⁷⁾).

Islam e Bepari ⁽²⁰⁾, através de seus experimentos (ver Tabela 9), concluíram que, para períodos de cementação mais baixos, o tamanho de grão austenítico dos aços “2” e “3” são muito próximos, porém, com o aumento dos tempos de cementação, as diferenças entre os tamanhos de grão dos dois aços aumentam, e isso se deve ao fato de que as partículas de “Nb(C,N)”, devido ao seu mais baixo produto de solubilidade, coalescem menos rapidamente do que as partículas de “NbC”, com o aumento dos tempos de cementação.

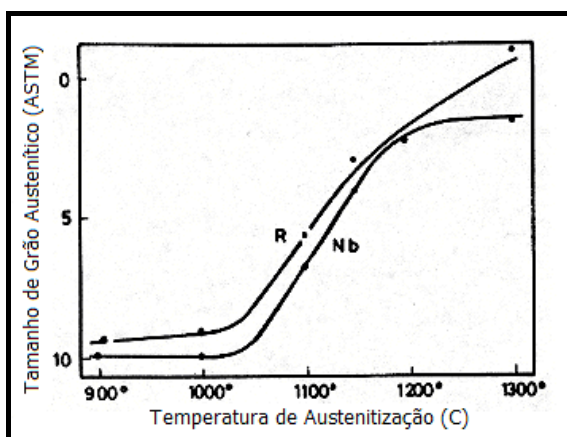
5.3.7 Efeito do Processo de Deformação a Quente

Confirmando o descrito no item 5.1, Aldaiturriaga e outros ⁽¹⁸⁾ verificaram que:

- a temperatura de aquecimento influi sobre o tamanho de grão primário, sobre a dissolução dos precipitados e sobre a difusão dos elementos de liga;
- a temperatura de deformação e a taxa de redução modificam a distribuição das irregularidades internas e a energia armazenada pelo material deformado, essa energia, por sua vez, influencia no grau de recuperação e de recristalização do aço.
- elementos como “Ti” ou “Nb” retardam a recristalização, conseguindo que seus nitretos e carbonitretos, assim como algum “AlN”, possam precipitar antes que se inicie o crescimento de grão e, dessa forma, afinar o grão do aço.

Pela Figura 16, são comparadas as curvas de crescimento de grão de dois aços similares, sendo um com e outro sem “Nb”, pode-se observar que o aço ao “Nb” apresenta o grão de partida mais fino devido ao efeito do “Nb” no retardo da recristalização.

Martins e outros ⁽⁶⁸⁾, da mesma forma, verificaram que a adição de um elemento microligante (Nb) causou um refinamento de grão ferrítico, principalmente devido ao controle do grão austenítico ao longo do processo de laminação, através da precipitação e do efeito de arraste de soluto (*solute drag*).



Composição (%):

Aço	C	Mn	Si	P	S	N	Al	Nb
Nb	0,195	1,39	0,26	0,029	0,019	0,007	0,046	0,043
R	0,205	1,37	0,35	0,022	0,017	0,007	0,054	---

Figura 16 – Influência da temperatura de austenitização (30 min de manutenção) sobre o tamanho de grão austenítico. ⁽¹⁸⁾

5.3.8 Desempenho do Nióbio e Quantidades Usuais

A Tabela 11 mostra os resultados de “Tcg” que Gladman e Pickering ⁽⁴⁷⁾ encontraram para aços baixo-carbono ligados ao nióbio:

Tabela 11 – Temperaturas de crescimento de Grão (Tcg) dos Aços ao “Nb” ⁽⁴⁷⁾

C(%)	Nb(%)	N(%)	Tcg(C)
0,14	0,025	0,012	990
0,15	0,037	0,012	1000
0,15	0,067	0,012	1050
0,14	0,123	0,010	1070
0,13	0,032	0,005	1000
0,11	0,090	0,008	1070
0,12	0,140	0,005	1050
0,10	0,025	0,012	1000
0,12	0,085	0,014	1065
0,10	0,180	0,011	1110
0,20	0,034	0,006	1030
0,20	0,095	0,004	1065
0,20	0,160	0,005	1035
0,20	0,033	0,014	1000
0,20	0,075	0,014	1000
0,20	0,150	0,013	1025

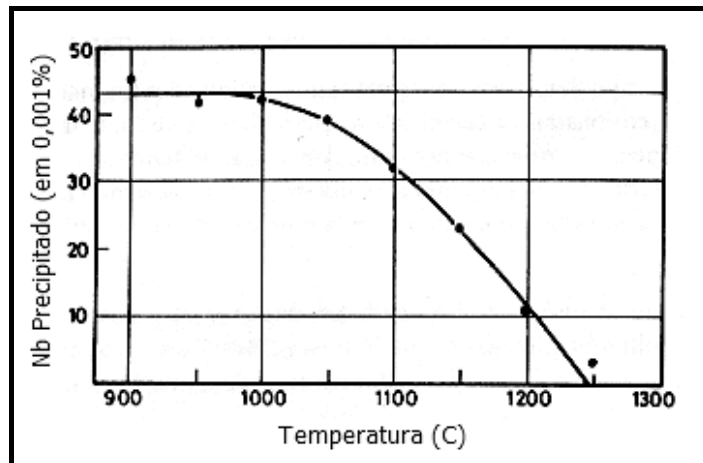
Kochin e outros ⁽⁷⁸⁾, em um estudo do efeito das adições de nióbio e vanádio no crescimento de grão austenítico em temperaturas entre 850 e 1200 C, em quatro corridas de aço baixo-carbono com variações nos teores de C(0,15-0,18 %), Al(0,020-0,039 %), Ti(0,018-0,020 %), sendo uma com Nb(0,033 %) e duas com V(0,07 e 0,085 %), chegaram às seguintes conclusões:

- a adição combinada, de vanádio ou nióbio, com nitrogênio, resultou em um tamanho de grão austenítico muito fino, através do intervalo de temperaturas investigado, sendo o nióbio mais eficiente na supressão do crescimento de grão.
- nesses aços acredita-se que a redução do tamanho de grão se deva à presença tanto de nitretos de vanádio como carbonetos de nióbio ⁽⁷⁹⁾.

Vieira e outros ⁽⁸⁰⁾ estudaram o crescimento de grão austenítico dos aços 8620 e 5120 modificados ao Nb(0,001-0,20 %) e ao Mo(0,020-0,20 %), quando submetidos a tratamentos de cementação (em caixa por 4h e em temperaturas de 905 a 950 C) e têmpera, chegando aos seguintes resultados:

- Foi observada uma maior resistência ao crescimento de grão na região do núcleo das peças cementadas, nos aços com teores de 0,05 a 0,20% de nióbio em relação ao aço contendo apenas molibdênio. Na região da superfície foram observados tamanhos de grão semelhantes para os teores de 0,20%Mo e 0,001/0,01/0,05%Nb.
- O “Nb” revelou-se um efetivo controlador do tamanho de grão e mais eficaz que o “Mo” nas temperaturas mais elevadas.
- O tamanho de grão inicial foi também menor nos aços com “Nb”.

Aldaiturriaga, Bas e Ortolland ⁽¹⁸⁾, ao avaliarem a evolução dos precipitados de nióbio (carbonetos, nitretos e carbonitretos) em função da temperatura em um aço baixo-carbono C(0,195 %), Al(0,046 %), N(0,007 %) e Nb(0,043 %), verificaram que estes iniciam sua dissolução quando o aço é aquecido a 1000 C e que a 1250 C aproximadamente eles estão praticamente dissolvidos, conforme pode ser visto na Figura 17.



Composição do Aço (%): C(0,195), Si(0,26), Mn(1,39), S(0,019), P(0,029), Al(0,046), N(0,007) e Nb(0,043)

Figura 17 – Dissolução do nióbio na austenita determinado por extração eletrolítica. ⁽¹⁸⁾

Islam e Bepari ⁽²⁰⁾, ao estudarem o comportamento de três aços baixo-carbono frente ao crescimento de grão austenítico, quando submetidos a um processo de cementação a gás, numa temperatura constante de 950 C, por diferentes tempos de manutenção (conforme item 5.3.1, deste Capítulo, e Tabela 9), chegaram às seguintes conclusões:

- O aço “1”, um aço carbono comum que não possui partículas de segunda fase para inibir o crescimento de grão, apresentou um tamanho de grão austenítico que aumentou rapidamente com o aumento do tempo de cementação.
- As partículas não-dissolvidas de “NbC” e “Nb(C,N)”, dos aços 2 e 3, respectivamente, inibem o crescimento de grão austenítico nas camadas cementadas, todavia, o “Nb(C,N)” é mais efetivo do que o “NbC”.
- À medida que os tempos de cementação são aumentados, a capacidade de restrição do grão pelo “NbC” decresce mais rapidamente do que a do “Nb(C,N)”.

6 DEFORMAÇÃO OU TRABALHO A FRIO

A deformação realizada numa região de temperaturas e sobre um intervalo de tempo, de tal forma que o encruamento não seja aliviado, é chamada de *trabalho a frio* ou *deformação a frio*.⁽⁸¹⁾

Os metais com estrutura cúbica deformam-se plasticamente por dois mecanismos clássicos: escorregamento e maclação. A escolha do mecanismo depende fundamentalmente da energia de defeito de empilhamento, da taxa e da temperatura de deformação.⁽⁸²⁾

O número de discordâncias é aumentado durante a deformação plástica e, devido às suas interações, provocam um estado de elevadas tensões internas.⁽⁸¹⁾

Nos primeiros estágios da deformação plástica, o deslizamento ocorre essencialmente nos planos primários de deslizamento, e as discordâncias formam então arranjos coplanares. Com a continuação da deformação, começa a ocorrer o deslizamento cruzado e os processos de multiplicação de discordâncias começam a ser ativados. A estrutura trabalhada a frio forma regiões de alta densidade de discordâncias ou *emaranhados*, os quais logo se desenvolvem em redes de emaranhados. Portanto, a estrutura característica do estado trabalhado a frio é uma *estrutura celular* na qual as paredes da célula são formadas por emaranhados de alta densidade de discordâncias. A estrutura celular de discordâncias é normalmente bem desenvolvida em deformações de cerca de 10%. O tamanho da célula diminui com a deformação, para pequenas deformações, mas atinge logo um tamanho fixo de célula, mostrando que, durante uma deformação contínua, as discordâncias varrem as células e se juntam ao emaranhado nas paredes da célula. A formação de uma estrutura celular será menos pronunciada para baixas temperaturas e altas taxas de deformação.⁽⁸¹⁾

6.1 Evolução Microestrutural Durante a Deformação

A microestrutura de um metal sofre sucessivas mudanças durante a deformação plástica. A primeira e mais óbvia é a mudança no formato dos grãos, que se tornam mais alongados, tendo, conseqüentemente, um considerável aumento na área total dos contornos de grão. Simultaneamente, discordâncias são geradas continuamente durante a deformação e passam a interagir entre si levando à formação de estruturas mais complexas.⁽⁸³⁾

A deformação plástica ocorre em duas escalas, de acordo com o modelo da subdivisão dos grãos ⁽⁸⁴⁾. Macroscopicamente, os grãos grosseiros subdividem-se em diferentes componentes cristalográficos, por exemplo, pela rotação do cristal e formação de bandas de deformação e cisalhamento ⁽⁸⁵⁾. Numa escala microscópica, o cristal continua a subdividir-se com a multiplicação de discordâncias e a formação de contornos geométrica-mente necessários ⁽⁸⁶⁾ para acomodar as crescentes diferenças de orientação entre os cristalitos. Esses contornos geometricamente necessários são formados por arranjos de discordâncias relativamente complexos. Células de discordâncias com morfologia equiaxial representam os menores volumes dessa subdivisão. A diferença de orientação de uma célula para a outra é baixa. Numa escala maior, grupos de células de discordâncias são separados por densas paredes de discordâncias e microbandas, após pequenas e médias deformações. Com o aumento da deformação, as células de discordâncias tornam-se mais achatadas e tanto as densas paredes de discordâncias como as microbandas são substituídas por estruturas lamelares. Essas lamelas são delineadas pelos chamados contornos lamelares. Uma fração significativa desses contornos possui caráter de alto ângulo (maior que 15°). Com o aumento da deformação, esses contornos lamelares tendem a alinhar-se com a direção de deformação. Com o aumento da deformação plástica, a diferença de orientação entre as regiões delimitadas por esses contornos tende a aumentar com a respectiva diminuição do espaçamento interlamelar ⁽⁸⁷⁾.

O modelo da subdivisão dos grãos tem sido usado para descrever satisfatoriamente a evolução microestrutural de metais com estrutura cúbica de média e alta energia de defeito de empilhamento durante a deformação plástica ^(85,87). Deve-se ressaltar que a subdivisão dos grãos parece não ocorrer com a mesma intensidade em todos os grãos, mesmo em policristais finos ⁽⁸⁷⁾. Alguns grãos subdividem-se em cristalitos, onde predominam apenas pequenas diferenças de orientação. Essas regiões foram denominadas *quiet regions*, de acordo com a nomenclatura adotada por Hughes ⁽⁸⁷⁾, e indicam uma provável dependência dos mecanismos de subdivisão dos grãos com a orientação cristalográfica. A heterogeneidade microestrutural, influi decisivamente no comportamento do material frente à recristalização uma vez que o potencial para a recristalização varia de grão para grão, ou seja, enquanto alguns grãos se recristalizam prontamente, outros sofrem intensa

recuperação durante o recozimento (fenômeno também conhecido como recristalização contínua) ⁽⁸²⁾.

6.2 Energia Armazenada

A maior parte da energia gasta na deformação de um metal por trabalho a frio é convertida em calor. Entretanto, cerca de 10% da energia gasta é armazenada na estrutura, causando uma elevação na energia interna. Para um dado metal, a quantidade de energia armazenada depende do tipo de processo de deformação, aumentando com a deformação até um limite que corresponde a um valor de saturação e com a diminuição da temperatura de deformação. ⁽⁸¹⁾

A maior parte da energia armazenada deve-se à geração e à interação das discordâncias durante o trabalho a frio. Os vazios são responsáveis por parte dessa energia em metais deformados a temperaturas muito baixas. ⁽⁸¹⁾

6.3 Encruamento

Uma alta taxa de encruamento implica em uma mútua obstrução de discordâncias deslizantes nos sistemas de deslizamento que se interceptam. Isso pode ocorrer (1) através da interação dos campos de tensão das discordâncias, (2) através de interações que produzem discordâncias bloqueadas e (3) através da interpenetração de um sistema de deslizamento em outro, resultando na formação de degraus de discordâncias. ⁽⁸¹⁾

6.4 Heterogeneidades de Deformação

Sandim ⁽⁸²⁾ diz que, em um agregado policristalino livre de textura, os grãos possuem orientações aleatórias. Durante a deformação plástica de policristais, uma combinação distinta de sistemas de deslizamento independentes pode ser ativada em cada cristal, uma vez que as restrições impostas pelos vizinhos variam de grão para grão. Logo, a natureza da estrutura de discordâncias formada durante a deformação plástica também pode variar de grão para grão. Diversos modelos baseados na plasticidade dos cristais foram propostos para explicar a textura de deformação em materiais policristalinos. O primeiro foi proposto por *Sachs* em 1928, onde afirmava que os grãos deformavam-se como monocristais isolados, sem sofrer quaisquer restrições dos grãos vizinhos. O modelo

proposto por *Taylor* em 1938 corrigiu essa distorção e levou em consideração a influência dos grãos vizinhos (restrições impostas), preconizando a necessidade de atuação de pelo menos cinco sistemas de deslizamento independentes para que os grãos se deformem com a mesma intensidade, mostrando-se muito mais efetivo para descrever a deformação plástica em policristais. Ele explicou razoavelmente o comportamento de materiais com grãos finos e equiaxiais. Para a situação de grãos grosseiros e com morfologia não-equiaxial, o modelo aperfeiçoado por *Kocks* e *Canova* mostrou que um número menor que cinco sistemas de deslizamento pode ser suficiente para manter a compatibilidade da deformação^(83,88). No caso de grãos grosseiros, é plausível admitir que as restrições impostas pelos contornos adjacentes manifestam-se mais intensamente junto aos contornos de grão, ou seja, um número maior de sistemas de deslizamento se faz necessário, enquanto que no interior do grão a deformação pode ocorrer mediante a ativação de um número menor de sistemas. Esse comportamento diferenciado explica o surgimento de estruturas de discordância onde predominam maiores diferenças de orientação junto aos contornos de grão. Assim sendo, as discordâncias distribuem-se de maneira heterogênea no material, levando à formação de um gradiente de deformação intragranular^(89,90).

Ainda conforme *Sandim*⁽⁸²⁾, a manutenção da compatibilidade da deformação entre os inúmeros grãos em um agregado policristalino requer, muitas vezes, que ocorram significativas rotações naqueles grãos que se encontram mais desfavoravelmente orientados. Essas rotações são a causa de um grande número de heterogeneidades de deformação e podem ser interpretadas como sendo componentes intergranulares, uma vez que a densidade de discordâncias armazenada varia significativamente de grão para grão. Esses gradientes de deformação levam à criação de gradientes de energia armazenada dentro do próprio grão e de um grão para outro, influenciando decisivamente na recuperação e na recristalização do material⁽⁹¹⁾. Do ponto de vista microestrutural, essas regiões possuem energia interna maior que a encontrada nas vizinhanças e, como consequência, atuam como sítios preferenciais para o início da recristalização⁽⁸²⁾. Os chamados núcleos de recristalização são regiões pré-existentes no material no estado encruado e que são delineadas por contornos de alto ângulo aptos a migrar mediante ativação térmica durante o recozimento⁽⁹²⁾. A fração de núcleos potenciais para a recristalização depende da

deformação aplicada e está relacionada com a diferença de orientação entre esses cristais e a vizinhança, e, ainda, do comportamento do material durante a deformação ⁽⁸²⁾.

De um modo geral, materiais com grãos mais finos tendem a apresentar uma estrutura de deformação mais homogênea e, conseqüentemente, uma distribuição mais homogênea do potencial termodinâmico para recristalização ⁽⁸²⁾. As heterogeneidades de deformação tendem a ocorrer com maior frequência em metais com estrutura de grãos grosseiros ^(85, 93). Exemplos típicos dessas heterogeneidades, do ponto de vista microestrutural, incluem as bandas de deformação, de transição, de cisalhamento, de dobramento e as microbandas, entre outras ⁽⁸²⁾.

O entendimento do comportamento dos metais durante a deformação plástica requer o conhecimento de como as heterogeneidades de deformação surgem, como elas se distribuem no material e qual é a sua contribuição na recristalização desses metais, e, no que tange à recristalização, pode-se determinar a influência dessas heterogeneidades na textura final e na distribuição de tamanhos de grão do material. ⁽⁸²⁾

7 RECOZIMENTO

O estado trabalhado a frio é uma condição de maior energia interna em relação ao material não-deformado. Embora a estrutura celular de discordâncias do material trabalhado a frio seja mecanicamente estável, ela não o é termodinamicamente. Com o aumento da temperatura, o estado trabalhado a frio torna-se cada vez mais instável. Eventualmente, o material restaura-se e reverte para uma condição livre de deformação. O processo pelo qual isso ocorre é conhecido como recozimento, e este pode ser dividido em três processos distintos: recuperação, recristalização e crescimento de grão. ⁽⁸¹⁾

7.1 Recuperação e Recristalização

O estado de partida para a recristalização é o estado deformado a frio ou encruado, caracterizado essencialmente por um excesso de discordâncias, concentradas em paredes de células de deformação. ⁽⁹⁴⁾

As discordâncias são defeitos de não-equilíbrio, e um aumento de sua densidade leva sempre a um aumento da energia livre, que pode ser igualada à variação de energia interna, sendo essa variação o potencial termodinâmico para recristalização. ⁽⁹⁴⁾

Pode-se definir recristalização como a eliminação de discordâncias por migração de contornos de grande ângulo, pré-existentes na estrutura encruada, ou formados durante o recozimento. ⁽⁹⁴⁾

7.1.1 Aniquilação de discordâncias por contornos em movimento

Os contornos de grão em movimento passíveis de aniquilar discordâncias são os de grande ângulo. O efeito da passagem de um contorno de grande ângulo por uma estrutura encruada cria a condição para que os átomos se reorganizem em configurações de menor energia. O átomo está no estado ativado quando no contorno em movimento, e o potencial termodinâmico para a migração é a diferença de energia livre entre o lado encruado e o lado recristalizado. ⁽⁹⁵⁾

Os contornos de pequeno ângulo não têm capacidade para levar átomos a um estado desordenado. Logo, a recristalização exige migração de contornos de grande ângulo, não excluindo processos de criação de novos contornos. ⁽⁹⁴⁾

7.1.2 Recristalização por migração de contornos induzida por deformação

Em policristais encruados, os contornos de grão da estrutura inicial persistem e, portanto, a estrutura contém diferenças de orientação que caracterizam grande ângulo, que podem mover-se e com isso aniquilar discordâncias. Esse mecanismo de recristalização é chamado de migração de contorno induzida por deformação (MCID). A migração dá-se no sentido do grão que tem o menor tamanho de célula de deformação, mais deformado, pelo menos localmente. Para grandes deformações (>40% por exemplo), foram observados mecanismos diferentes de MCID. ⁽⁹⁶⁾

7.1.3 Evolução da estrutura de subcontornos

Os mecanismos de formação de novos contornos de grão devem ser compatíveis com a evolução da estrutura encruada, levando em conta as diferenças de orientação de

grande ângulo. As primeiras idéias em torno desse assunto foram também as primeiras propostas de modelos de nucleação para recristalização, baseadas em núcleos pré-existentes ⁽⁹⁷⁻⁹⁹⁾, sendo os novos grãos uma evolução da estrutura celular de discordâncias ou da estrutura de subgrãos. As paredes de célula aperfeiçoam-se, tornando-se subcontornos, e os subgrãos crescem, crescendo assim a diferença de orientação até que se tenha um segmento de contorno de grande ângulo. Essa evolução nada mais é que o processo de recuperação, podendo, portanto, acontecer a temperaturas em que há recristalização. ⁽⁹⁴⁾

Sabendo-se da dificuldade de movimentação de contornos de pequeno ângulo, o esforço foi explicar a nucleação dentro das idéias de evolução da estrutura encruada. Os primeiros sucessos vieram com a identificação de grandes diferenças de orientação na estrutura encruada de monocristais, na forma de bandas de transição ^(100, 101). Através da banda, há uma diferença de orientação de grande ângulo, cobrindo umas poucas células. Nessas condições, a evolução local, com poucas reações entre subcontornos, poderia colocar em contato as duas regiões com diferença de orientação de grande ângulo, criando um contorno de alta mobilidade capaz de promover a recristalização. ⁽⁹⁴⁾

Atualmente, o consenso está caminhando para a classificação das paredes de discordância dentro dos grãos em duas classes, as paredes casuais e as geometricamente necessárias, sendo esta última particularmente importante para a recristalização porque contém as paredes que podem chegar a ter grande ângulo e que são divididas, conforme sua morfologia, em paredes de alta densidade de discordâncias, microbandas e bandas lamelares ⁽¹⁰²⁾. ⁽⁹⁴⁾

7.1.4 Locais de nucleação

Não cabe falar em nucleação heterogênea na recristalização, pois implica a teoria clássica de nucleação. Há claramente, porém, preferência por certos locais para a formação de regiões recristalizadas, levando a uma distribuição muito irregular das primeiras regiões transformadas. ⁽⁹⁴⁾

Nucleação em contornos de grão – Para pequenas deformações, a região do contorno de grão apresenta encruamento maior que o interior dos grãos. Essa diferença tende a diminuir

com grau crescente de deformação. Assim, pode-se esperar predominância da nucleação nos contornos quando o grau de deformação é pequeno. O MCID, característico do contorno de grão, também é típico de deformações pequenas. Para grandes deformações, contornos de grão continuam a ser locais de nucleação, tendo, porém, concorrência de regiões do interior dos grãos. ⁽⁹⁴⁾

Nucleação em bandas de transição – Foram as primeiras divisões dos cristais caracterizados por uma diferença de orientação de grande ângulo, cobrindo umas poucas células da estrutura encruada. A extensão da idéia para explicar a nucleação no interior de policristais não representa novidade. ⁽⁹⁴⁾

Nucleação em bandas de cisalhamento – Reconhecidas de longa data, pela possibilidade de observação ao microscópio óptico, as bandas de cisalhamento também foram identificadas como locais preferenciais para início da recristalização. ⁽¹⁰³⁾

Nucleação associada a partículas de segunda fase dispersas – Uma outra causa para discordâncias geometricamente necessárias é a presença de partículas de segunda fase mais rígidas que a matriz ⁽¹⁰⁴⁾. Essas estruturas de discordâncias, junto a partículas grandes e bem separadas de partículas vizinhas, também levam a núcleos de recristalização por mecanismos que envolvem migração de subcontornos ⁽¹⁰⁵⁾. Partículas acima de 1 μm tendem a acelerar a recristalização, enquanto que precipitados menores atrasam-na. O efeito de partículas pequenas ou separadas por espaçamento médio/pequeno pode ser inibidor para a recristalização e nem sempre o efeito sobre nucleação é separado do efeito sobre crescimento das regiões recristalizadas. Existe mesmo a possibilidade da retenção da estrutura encruada até temperaturas muito próximas da *solidus* em ligas contendo muitos precipitados finos e com espaçamento médio. Nessa situação, a distribuição de discordâncias no estado encruado tende a ser mais uniforme que na liga monofásica correspondente. Mais uma vez aparece a importância de uma distribuição de discordâncias não-uniforme. ⁽⁹⁴⁾

Influência da orientação cristalina – diferenças de deformação entre grãos – Grãos com orientações diferentes possuem diferentes deformações, resultando em diferentes energias armazenadas. Essa diferença de deformação entre grãos explicaria observações de nucleação em um grão e nada em outro e até a recristalização completa em um grão enquanto o vizinho permanece sem qualquer núcleo de recristalização. ⁽⁹⁴⁾

7.1.5 Crescimento das regiões recristalizadas

Migração de contornos durante a recristalização

A migração de contornos de alto ângulo é o mecanismo fundamental na recristalização e no crescimento de grão, sendo que a principal diferença é o potencial termodinâmico envolvido nos dois fenômenos. Para o crescimento de grão, o potencial termodinâmico é a energia dos contornos, enquanto que, para a recristalização, é a energia armazenada na deformação. ⁽¹⁰⁶⁾

Quando há a formação de uma região livre de defeitos, circundada por um contorno de alto ângulo, a recristalização prossegue por meio do crescimento desse “núcleo” sobre a matriz encruada, e esse crescimento continua até que os grãos recristalizados toquem-se mutuamente. A recristalização primária termina quando as frentes de reação encontram-se. Frequentemente, a distribuição das regiões recristalizadas é heterogênea e as frentes de reação começam a tocar-se mutuamente já para baixas frações recristalizadas. ⁽¹⁰⁶⁾

A migração de contornos de alto ângulo, “varrendo” a microestrutura e eliminando defeitos cristalinos, é um processo irreversível, e nesse processo há uma redução na energia livre entre os dois lados do contorno em migração. A velocidade de migração dos contornos de grão é proporcional ao potencial termodinâmico para a recristalização e depende fortemente da temperatura. A velocidade de migração, “V”, é frequentemente apresentada de uma forma simplificada como função de dois fatores: a mobilidade dos contornos, “m”, e o potencial termodinâmico para a transformação, “ΔP”, e é dada pela equação ⁽¹⁰⁶⁾:

$$V = m \cdot \Delta P \quad (59)$$

O termo “ ΔP ” é, na verdade, uma somatória de potenciais termodinâmicos e forças retardadoras que atuam sobre o contorno. ⁽¹⁰⁶⁾

A equação (59), que descreve a velocidade de migração, não deixa explícita a influência da orientação cristalográfica, a qual tem uma importância considerável. A velocidade de migração varia com o ângulo de desorientação de dois grãos. ⁽¹⁰⁶⁾

A movimentação de contornos de baixo ângulo é controlada por difusão no volume, enquanto que a de contornos de alto ângulo é controlada por difusão através do contorno ⁽¹⁰⁶⁾. Trabalhos recentes, que revisaram o tema da influência da diferença de orientação na mobilidade, confirmaram que os contornos de alto ângulo ($>15^\circ$) possuem mobilidade 100 a 1000 vezes maior que os contornos de baixo ângulo (2 a 5°). ^(83, 92)

Existem algumas orientações características de contornos, chamados de contornos especiais ou de alta coincidência, que apresentam uma mobilidade especialmente alta. Tal efeito está associado à presença de impurezas em solução sólida que desempenham um papel importante na recristalização secundária, ou seja, em situações em que o potencial termodinâmico para a migração dos contornos é muito menor. ⁽¹⁰⁶⁾

Potenciais termodinâmicos e forças retardadoras – A velocidade de migração dos contornos de grão na recristalização primária, “V”, pode ser representada também pela equação ⁽¹⁰⁶⁾:

$$V = m \cdot \Sigma F \quad (60)$$

onde “ ΣF ” é o somatório das forças atuantes na frente de reação, representadas principalmente por⁽¹⁰⁶⁾:

- Potencial termodinâmico devido ao encruamento – que é a energia armazenada no material na forma de defeitos cristalinos, onde a maior contribuição é devida às discordâncias.
- Potencial termodinâmico devido aos contornos de grão (crescimento de grão) – sendo dependente da energia associada aos contornos de grão e dos seus diâmetros médios.
- Potencial termodinâmico devido à precipitação descontínua, que ocorre quando um contorno de alto ângulo migra sobre uma matriz supersaturada e deixa atrás de si uma mistura de fases, freqüentemente com morfologia lamelar. É relativamente comum que durante o recozimento de soluções sólidas supersaturadas e encruadas ocorra a recristalização e a precipitação descontínua de maneira simultânea e cooperativa.
- Força retardadora devido a partículas de segunda fase, que considera a situação de um contorno de grão interceptando uma partícula e supondo que todas as partículas exerçam uma força máxima no contorno da linha de contato partícula/contorno de grão. Dependente da fração volumétrica e do raio atômico das partículas.
- Força retardadora devido aos átomos de soluto, atuando da mesma forma que a força retardadora devido às partículas de segunda fase, estando, neste caso, relacionada à fração e ao raio atômicos ao invés de à fração volumétrica e ao raio das partículas. Porém, como os átomos de soluto podem movimentar-se por difusão no reticulado tem-se duas conseqüências:
 - i) Existe uma energia de interação entre contorno de grão e átomo de soluto, sendo a concentração de soluto nos contornos aumentada com relação à concentração média, o que explica o grande efeito de pequenas quantidades de soluto na recristalização.
 - ii) Os átomos de soluto tendem a acompanhar por difusão os contornos de grão em movimento. No caso de contornos lentos, eles acompanham o contorno e exercem uma pequena força retardadora (explicando por que

os átomos de soluto têm pequeno efeito na recristalização secundária e grande efeito na recristalização primária). No caso de contornos muito velozes, o efeito também é pequeno, sendo máximo para uma faixa intermediária de velocidades ⁽¹⁰⁷⁾.

Duas características importantes no fenômeno da recristalização que ainda devem ser levadas em conta são:

- a distribuição de defeitos cristalinos após a deformação plástica que é muito heterogênea e, portanto, a energia armazenada na forma de defeitos cristalinos (que é o principal potencial termodinâmico para a recristalização) pode variar consideravelmente com a posição dentro do grão e de um grão para outro;
- o potencial termodinâmico diminuir com o tempo durante a recristalização devido à ocorrência simultânea de recuperação das regiões não-recristalizadas. Essa competição entre recuperação e recristalização é mais acentuada nos materiais com alta energia de defeito de empilhamento e pode causar a diminuição da velocidade de migração das frentes de reação com o tempo de recozimento e até mesmo a sua estagnação ⁽¹⁰⁸⁾. ⁽¹⁰⁶⁾

8 CRESCIMENTO ANORMAL DE GRÃO

Neste capítulo, será tratado o fenômeno do crescimento anormal de grão austenítico, gerado pela presença de elementos refinadores de grão no aço, dando-se atenção às características que diferenciam os processo normal e anormal, aos fatores responsáveis pelo crescimento anormal de grão e aos fatores que o influenciam e, por fim, aos problemas decorrentes de tal fenômeno indesejado.

8.1 Características do Crescimento Normal e Anormal de Grão

As variações no tamanho de grão com o aumento da temperatura de austenitização para aços comuns e para aços com elementos controladores de grão podem ser vistas na Figura 15. Observa-se que para os aços com refinadores de grão há uma região em que ocorre o fenômeno de crescimento anormal ou “recristalização secundária”, onde somente uns poucos grãos crescem, consumindo um arranjo estável de grãos finos (10-20 μm ⁽¹⁰⁹⁾)

da matriz, mantendo uma alta taxa de crescimento e apresentando um tamanho de grão austenítico consideravelmente maior (muitos milímetros de diâmetro⁽¹⁰⁹⁾) do que os dos aços sem adição de refinadores de grão.⁽²¹⁾

A temperaturas consideravelmente maiores, os aços microligados (ou ao “Al”) reverterão para um processo de crescimento normal de grão, e os tamanhos de grão desenvolvidos podem ser imperceptivelmente iguais àqueles de aços-carbono comuns devido à substancial dissolução das partículas inibidoras de crescimento.⁽²¹⁾

Tanto no crescimento normal como no anormal, ocorre o processo de crescimento e consumo canibalístico de grãos, sendo o principal ponto de distinção o número de grãos em crescimento.⁽¹⁰⁹⁾

No crescimento normal há um aumento contínuo no tamanho médio de grão, estando enquadrados em uma faixa relativamente estreita de tamanhos, apresentando uma estrutura uniforme⁽¹⁹⁾, podendo a distribuição de tamanhos ser representada por uma curva teórica log-normal⁽¹¹⁰⁾.

O crescimento anormal caracteriza-se pela obtenção de uma faixa de tamanhos de grão relativamente ampla, ou seja, uma estrutura mista de grãos⁽¹¹¹⁾, e as distribuições de tamanho diferem substancialmente da curva teórica log-normal, não permanecendo constantes durante a ocorrência do fenômeno⁽¹¹²⁾.

8.2 Fatores Responsáveis pela Ocorrência do Crescimento Anormal de Grão

São dois os fatores que conduzem ao crescimento anormal de grão em aços que apresentam partículas de segunda fase⁽¹¹³⁾:

- a inibição do crescimento normal de grãos pelo uso de elementos refinadores de grão na forma de partículas de segunda fase;
- a dissolução e/ou o crescimento das partículas de segunda fase, fazendo com que alguns poucos grãos possam migrar enquanto que os demais permanecem ancorados.

8.3 Fatores que Influenciam o Crescimento Anormal de Grão

8.3.1 Tempo e Temperatura

Sabe-se que um aumento no tempo de manutenção em temperatura acima de 1 h por exemplo (vide Figura 15) resulta na ocorrência de crescimento de grão a uma temperatura um tanto mais baixa do que mostrado na figura, logo o conceito de “temperatura de crescimento de grão” só é válida para um tempo fixo de reaquecimento. ⁽²¹⁾

A necessidade de uma fração volumétrica adequada de partículas de tamanho subcrítico foi definida pela equação (49). Transpondo essa última equação tem-se ⁽²¹⁾:

$$r_c = R_0 f (1-4/3Z)^{-1} \quad (61)$$

onde “ r_c ” é o tamanho de partícula crítica em que a força ancoradora é igual à força motriz para o crescimento de grão. O tamanho de partícula aumenta progressivamente na temperatura de manutenção e aumenta mais rapidamente a altas temperaturas. Esse efeito da temperatura é composto pelo aumento da dissolução das substâncias particuladas, dando uma menor fração volumétrica de partículas, o que limita a extensão admissível de partículas crescendo, de acordo com a equação (61), e também aumenta o conteúdo de soluto na matriz, dessa forma, acelerando o crescimento das partículas de segunda fase, como mostrado por Wagner ⁽⁴¹⁾ na equação (39):

$$r^3 - r_0^3 = 8D\sigma\Omega St/9RT$$

ou por Fischmeister e Grimvall ⁽⁴⁰⁾ de acordo com a equação (40):

$$\ln(k_f/k_s) = 2\Omega\sigma/RT_r$$

8.3.2 Precipitação e Tipo de Partículas de Segunda Fase

A efetiva inibição do crescimento de grão inclui uma adequada fração volumétrica de partículas de segunda fase na forma de particulado fino, logo quanto mais estável for a partícula (ou menos solúvel) maior será a temperatura que se conseguirá uma estrutura de grão estável ⁽¹¹⁴⁾.

O processo de precipitação, na austenita ou durante a decomposição da austenita ou na ferrita, possui sua parcela de contribuição numa estrutura de grão estável, pois está relacionado ao tamanho e forma dos precipitados, à fração volumétrica destes e também à maneira como estão distribuídos.

O nióbio, na forma de carbonetos, nitretos e carbonitretos, atua como refinador do grão ferrítico através do retardo da recristalização (método indireto de inibição do grão austenítico) e como inibidor do crescimento de grão austenítico através do ancoramento dos contornos (método direto de inibição do grão).

8.3.3 Fator de Heterogeneidade de Tamanho de Grão (Z)

Um outro fator que contribui para a ocorrência do crescimento anormal de grãos é a existência de alguns grãos de tamanho ligeiramente superior ao tamanho médio ⁽¹¹⁵⁾. Tal ocorrência geralmente se dá em estruturas de grão austenítico heterogêneas. Nesse sentido, a distribuição inicial de tamanhos de grão quanto mais heterogênea, mais favorecerá a ocorrência do crescimento anormal de grãos ⁽¹⁹⁾.

Martins e outros ⁽⁶⁸⁾ resumiram bem alguns possíveis fatores responsáveis pela geração de estrutura heterogênea em seus experimentos, como: o processo de solidificação dendrítica dos aços, que induz a formação de precipitados grandes e localizados ^(67,70), que não se dissolvem completamente durante o reaquecimento, uma vez que tais precipitados necessitam muito tempo para sua total solubilização ^(69,71), conseqüentemente provocando uma granulação austenítica heterogênea ao final do reaquecimento ^(69,70); a baixa difusividade característica do átomo de nióbio ^(72,73), que propicia um controle heterogêneo da microestrutura austenítica ao longo do processamento termomecânico; a aleatoriedade, ao longo da matriz, na formação de núcleos de alta energia criados durante a deformação da austenita não-recristalizada, o que contribui para uma granulação ferrítica heterogênea do aço.

Gladman e Pickering ⁽⁴⁷⁾ explicaram o efeito da ocorrência de crescimento anormal de grãos em aços com inibidores da seguinte forma:

- “Como todos os grãos estão ancorados inicialmente e como a aglomeração das partículas é um processo contínuo, o grão maior no sólido cristalino será, então, desancorado primeiro. A taxa de crescimento será acelerada à medida que o fator de heterogeneidade “Z” aumentar para um tamanho de grão da matriz “R₀” inalterado.” Sabe-se também que o tamanho de partícula crítica “r_c” é extremamente sensível ao fator de heterogeneidade de tamanho de grão “Z”.⁽²¹⁾

8.3.4 Deformação ou Trabalho a Quente

A história termomecânica, aqui representada pela laminação a quente, tem papel fundamental na estrutura austenítica desenvolvida nos processos de aquecimento posteriores e, conseqüentemente, na estrutura granular resultante.

Conforme o artigo da Daido⁽¹⁷⁾, foi avaliada a influência da temperatura de acabamento de laminação no tempo de iniciação do crescimento anormal de grão austenítico durante cementação posterior em um aço sem adição de refinadores de grão. Os resultados são mostrados na Tabela 12 para um aço JIS SCr420 (0,20% C - 0,25% Si - 0,70% Mn - 1,00% Cr).

Tabela 12 – Influência da temperatura de acabamento de laminação no crescimento anormal de grão em um aço JIS SCr420⁽¹⁷⁾

Temperat. de acabam. (C)	Tempo de manutenção a 930 C (h)			
	3	6	8	10
Abaixo de 750	PCA	MCA	MCA	MCA
750-765	PCA	MCA	MCA	MCA
845-860	N	PCA	PCA	MCA
950-960	N	PCA	PCA	MCA

N – não há ocorrência de crescimento anormal de grão

PCA – poucos grãos austeníticos anormais

MCA – muitos grãos austeníticos anormais

Os resultados da Tabela 12 indicam que à medida que se reduz a temperatura de acabamento de laminação há uma antecipação no início do processo de crescimento anormal de grão austenítico⁽¹⁷⁾.

Asahi, Yagi e Ueno⁽¹¹⁶⁾ chegaram aos seguintes resultados ao avaliar o “Efeito da formação de ferrita no crescimento anormal de grão em aços baixa-liga durante o processo

de laminação a quente”, ou seja: as condições necessárias para o crescimento de grão austenítico foram uma redução leve (5 %) na região austenítica a uma relativamente baixa temperatura (800 C), anteriormente ao processo de reaquecimento; o crescimento anormal do grão austenítico ocorrido durante reaquecimento foi devido ao crescimento de grão induzido por deformação causado por uma deformação heterogênea na região austenítica, função de uma redução leve; o crescimento de grão pode ser efetivamente inibido por uma adição de “Nb”.

Logo, poderíamos resumir dizendo que a influência dos microligantes (Nb) nos processos de recristalização e crescimento de grão (durante a laminação) advém de 2 efeitos, quais sejam, o dos solutos e o da precipitação induzida por deformação dos carbonitretos microligados. Na transformação da austenita para ferrita, pode-se produzir um efeito de refino de grão adicional, que é dependente da taxa de resfriamento para uma dada estrutura austenítica. O refinamento do grão austenítico prévio é importante por proporcionar sítios de nucleação de grãos ferríticos adicionais (cantos, lados ou faces de contornos de grão), enquanto que o aumento da deformação retida nos grãos austeníticos deformados é importante em proporcionar nucleação adicional da ferrita nas bandas de deformação, dentro do grão austenítico. Todos esses efeitos interagem de uma maneira bastante complexa para controlar o tamanho de grão ferrítico final. ⁽²¹⁾

8.3.5 Deformação ou Trabalho a Frio

Conforme artigo publicado pela Daido ⁽¹⁷⁾, o trabalho a frio influencia muito severamente o comportamento do crescimento anormal de grão durante a cementação. Tal efeito pode ser visto na Tabela 13, que mostra a relação entre a taxa de redução durante trefilação a frio e o tempo de iniciação do crescimento anormal de grão para uma temperatura de cementação de 930 C, em um aço JIS SCr420 sem adição de refinadores de grão.

Tabela 13 – Influência do trabalho a frio na ocorrência do crescimento anormal de grão durante cementação subsequente ⁽¹⁷⁾

Redução por Trefilação a frio	Tempo de Manutenção a 930 C (h)			
	3	6	8	10
0(%)	N	N	N	CA
10(%)	N	N	CA	CA
20(%)	N	N	CA	CA
30(%)	N	N	N	CA

N – não há ocorrência do crescimento anormal de grão

CA – há ocorrência do crescimento anormal de grão

Pelos resultados apresentados na Tabela 13, pode-se ver que existe um intervalo mais sensível ao crescimento anormal de grão que é de 10 a 20 %. ⁽¹⁷⁾

8.3.6 Normalização

A normalização tem o efeito de suprimir o crescimento anormal de grão austenítico realçado por outros fatores, tais como baixa temperatura de laminação, trabalho a frio, microestrutura inadequada e outros ⁽¹⁷⁾.

A Tabela 14 mostra o efeito da normalização na suscetibilidade do crescimento anormal de grão do aço JIS SCr420 (sem refinadores de grão), previamente submetido a uma baixa temperatura de laminação. ⁽¹⁷⁾

Tabela 14 – Efeito da normalização no crescimento anormal de grão de um aço JIS SCr420 submetido a uma baixa temperatura de laminação ⁽¹⁷⁾

Temperat. de reaquec. p/cementação da amostra (C, 30min)	Temperatura de normalização (C, 30min)								
	850	875	900	925	950	975	1000	1050	1100
1050	MCA	MCA	MCA	MCA	MCA	MCA	MCA	MCA	MCA
1025	MCA	MCA	MCA	MCA	MCA	MCA	MCA	MCA	MCA
1000	MCA	MCA	MCA	MCA	MCA	MCA	MCA	MCA	MCA
975	MCA	MCA	MCA	MCA	MCA	PCA	PCA	PCA	N
950	MCA	MCA	MCA	N	N	N	N	N	N
925	N	N	N	N	N	N	N	N	N
900	N	N	N	N	N	N	N	N	N
875	N	N	N	N	N	N	N	N	N
850	N	N	N	N	N	N	N	N	N

N – grão fino sem ocorrência de crescimento anormal de grão

PCA – poucos grãos austeníticos anormais observados microscopicamente

MCA – muitos grãos austeníticos anormais

Os resultados da Tabela 14 mostram que a temperatura de austenitização acima de 950 C (para temperaturas de reaquecimento até 950 C) são efetivas em eliminar a história prévia do material. ⁽¹⁷⁾ A velocidade de resfriamento após normalização, ou em outras palavras, a microestrutura final como resultado da velocidade de resfriamento influencia a ocorrência de crescimento anormal de grão austenítico após cementação. ⁽¹⁷⁾

Em testes realizados com diferentes velocidades de resfriamento, para o aço JIS SCr420, foi observado que as velocidades que proporcionaram uma estrutura final com bainita apresentaram crescimento anormal de grão austenítico após cementação, diferentemente das estruturas finais ferrítico-perlíticas. ⁽¹⁷⁾

8.3.7 Velocidade de Aquecimento para Cementação

Tem sido encontrado por alguns pesquisadores que maiores velocidades de aquecimento conduzem mais facilmente ao crescimento anormal de grão. ^(111, 117) Isso deve-se ao fato de existir um maior nível de heterogeneidade microestrutural nos materiais aquecidos rapidamente, favorecendo assim a ocorrência do fenômeno. ⁽¹⁹⁾

8.4 Efeitos Indesejados Decorrentes do Crescimento Anormal de Grão

A Daido Steel ⁽¹⁷⁾ realizou vários ensaios com o objetivo de esclarecer os danos gerados pelo crescimento anormal de grão em componentes cementados, tendo chegado às seguintes conclusões:

- A distorção em componentes pós-cementação é acentuada quando há forte ocorrência de crescimento anormal de grão.
- É fato bastante conhecido a tenacidade diminuir com o aumento do tamanho de grão, porém os resultados de ensaios Charpy não foram alterados em amostras com grãos anormais. Por outro lado, peças que romperam durante processo de endireitamento apresentaram crescimento anormal de grão, de onde conclui-se que a tenacidade em componentes cementados é influenciada pela extensão, tamanho e localização do crescimento anormal de grão.

8.5 Influência da Temperatura, do Tempo e da Deformação a Frio sobre o Crescimento do Grão Austenítico em um Aço para Cementação DIN 17Cr3 ⁽¹¹⁸⁾

Este item tem por finalidade apresentar as informações colhidas do trabalho de Lopo ⁽¹¹⁸⁾ que possibilitem um melhor entendimento das comparações entre os resultados obtidos para os aços DIN 17Cr3 e SAE 5115 microligado ao “Nb”.

Lopo ⁽¹¹⁸⁾ teve como objeto de estudo o desempenho do aço DIN 17Cr3 no controle do grão austenítico quando submetido a diferentes temperaturas, tempos e graus de deformação, sendo as partículas de segunda fase de nitreto de alumínio as únicas presentes e, portanto, responsáveis pela estabilidade da estrutura granular.

8.5.1 Produto e Processo de Produção

Foi utilizado um material de fabricação regular junto à Gerdau-Aços Finos Piratini, sendo produzidas duas corridas (76733 e 75854) que geraram barras laminadas redondas sem tratamento térmico e sem acabamento mecânico, nas bitolas de 34,93mm (lote 1) e 39,69mm (lote 2).

8.5.2 Produção

O roteiro de produção utilizado na confecção do material do aço DIN 17Cr3 é o mesmo descrito no item “2” do Capítulo III (Materiais e Métodos).

Tabela 15 - Lotes produzidos junto à Laminação 2 (Gerdau-AFP), provenientes das corridas 76733 e 75854

Corrida	Lote	Amostra	Seção Ø (mm)
76733	A	1	34,93
75854	B	2	39,69

8.5.3 Caracterização do Aço DIN 17Cr3

As Tabelas 16 - 19 apresentam os resultados de caracterização do aço DIN 17Cr3, ou seja: composição química das corridas 76733 e 75854, ensaios metalúrgicos e mecânicos, e tamanho de grão austenítico de acordo com especificação do cliente produtor de pinos de pistão.

8.5.3.1 Composição Química

Tabela 16 - Composição química, em percentual em peso, das corridas 76733 e 75854

Corrida	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Al	N
76733	0,18	0,23	0,79	0,019	0,008	0,93	0,11	0,020	0,21	0,029	0,0122
75854	0,17	0,23	0,82	0,025	0,007	0,95	0,12	0,020	0,15	0,026	0,0115

8.5.3.2 Ensaios Metalúrgicos⁵

Tabela 17 - Ensaios metalúrgicos realizados nas amostras “1” e “2” provenientes dos lotes de laminação

Amostra	Corpo de Prova	Microestrutura	Microinclusões	Macrografia	Descarbonetação (mm)	
					Máx.	Méd.
1	I	P+F	A2F;(B1F);D1F	S1R1C2	0,23	0,20
	II	P+F	A2F;D1F	S1R1C1	0,20	0,18
2	I	P+F	A2,5F;(B1F);D1F	S1;R1;C2	0,26	0,22
	II	P+F	A2F;B2,5F;D1F	S1;R1;C1	0,24	0,20

Obs.: P=Perlita e F=Ferrita

8.5.3.3 Ensaios Mecânicos

Tabela 18 - Ensaios mecânicos realizados nas amostras “1” e “2” provenientes dos lotes de laminação

Amostra	Corpos de Prova	Dureza(HB)	Tensão de Ruptura (MPa)	Tensão de Escoamento (MPa)	Estricção (%)	Alongamento (%)	Impacto Charpy V (J)
		½R					
1	I	157	564	355	73	31	151
	II	157	572	368	70	33	157
2	I	156	561	323	71	32	138
	II	160	571	270	71	33	140

Obs: ½ R=Meio-Raio

8.5.3.4 Tamanho de Grão Austenítico – Ensaio de Liberação do Cliente⁶

Tabela 19 - Tamanho de grão austenítico realizado nas amostras “1” e “2” provenientes dos lotes de laminação, seguindo método de preparação de acordo com a especificação do cliente produtor de pinos de pistão (condição 1, Capítulo III, Item 3.1)

Amostra	TG _{Médio} (ASTM)	Observações
1	7	Grãos Homogêneos
2	7	Grãos Homogêneos

⁵ Análise de microestrutura, microinclusões e macrografia conforme normas ASTM E 350, ASTM E 45 A e ASTM E 350, respectivamente.

⁶ Análise de tamanho de grão austenítico conforme norma ASTM E 112

8.5.3.5 Tamanho de Grão Austenítico das Amostras do Aço DIN 17Cr3 Submetidas a Diferentes Temperaturas, Tempos e Deformações - Em Laboratório ⁽¹¹⁸⁾

A Tabela 20 apresenta os resultados dos tamanhos de grão austeníticos⁷ das amostras de aço DIN 17Cr3 ensaiadas em laboratório para diferentes condições de temperatura, tempo e deformação.

Tabela 20 – Tamanhos de grão austenítico das amostras do aço DIN 17Cr3 submetidas às diferentes condições de ensaio (temperaturas, tempos e deformações)

Amostra	Temperatura (C)	Tempo (h)	TG _{MÉDIO} (ASTM)					
			Sem Deformação	25% Deformação		50% Deformação		
				Superfície	Núcleo	Superfície	Núcleo	
1	950	4	8,9	9,0	9,1	--	--	
		5	8,9	9,3	10,3	9,5	9,9	
2		4	9,0	9,0	9,9	--	--	
		5	9,0	9,1	GA (>2,5)	9,4	GA (>3)	
1		1000	1	9,1	9,2	9,9	--	--
			2	9,0	9,1	9,9	--	--
2	1		8,8	GG	GA (>1)	--	--	
	2		8,6	GG	GA	--	--	
1	1050		1	GG	GG	GA	--	--
			1,5	GG	GG	GA	--	--
2		1	GG	GG	GA	--	--	
		1,5	GG	GG	GG	--	--	

Onde,

GA = Grão Anormal

GG = Granulação Grosseira Generalizada

⁷ Análise de tamanho de grão austenítico conforme norma ASTM E 112

III – MATERIAIS E MÉTODOS

1 DEFINIÇÃO DO MATERIAL

1.1 Aço

Utilizou-se neste trabalho o aço base SAE 5115, material de produção regular junto à Gerdau Aços Finos Piratini (AFP), estando classificado como aço para cementação, baixo-carbono e baixa-liga, visando a atender a produção de pinos de pistão forjados a temperatura ambiente. A especificação foi modificada devido à adição de nióbio, objeto do presente estudo, mediante acordo prévio entre fornecedor e cliente, ficando a composição química definida conforme exposto na Tabela 21.

Tabela 21 – Especificação do aço SAE 5115 modificado ao “Nb” em percentual em peso a menos dos elementos indicados

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Nb	Al	N*
0,13	0,15	0,70	Máx	Máx	0,70	Máx	Máx	0,030	0,025	100
0,18	0,35	0,90	0,035	0,040	0,90	0,25	0,06	0,050	0,035	140

* ppm

A escolha do elemento “Nb” como controlador de grão, bem como seus intervalos de especificação foram baseados na literatura ^(17- 21, 43, 45, 47, 54, 63, 64, 68, 78, 80), que, como consequência, definiram as faixas de composição química para o “Al” e o “N”, levando em consideração os produtos de solubilidade dos compostos dos três elementos ^(3, 16, 21, 31).

1.2 Produto e Processo de Produção

Da mesma forma que o aço-base, o produto a ser utilizado no estudo também era de fabricação regular junto àquela empresa, já tendo, portanto, roteiro de fabricação, níveis de inspeção e de qualidade, bem como quantidade e pontos de amostragem bem definidos. Logo, tratou-se apenas de estabelecer, junto aos departamentos de produção, processo, inspeção e qualidade, as alterações que se faziam necessárias. Basicamente alterou-se a adição de ligas junto à Aciaria (devido à alteração no desenho da composição química) e a quantidade de amostras em todos os pontos de coleta. Foi realizado um acompanhamento *in loco* durante todo o fluxo de produção do material.

O produto definido para ser utilizado no presente trabalho foi: barra laminada redonda, sem tratamento térmico e sem acabamento mecânico, no intervalo de bitolas de 22,23 mm a 33,34 mm.

2 PRODUÇÃO

A produção do material utilizado no desenvolvimento deste trabalho seguiu o roteiro de fabricação apresentado na Figura 18, fabricação esta realizada junto à Gerdau Aços Finos Piratini em sua planta localizada no município de Charqueadas-RS.

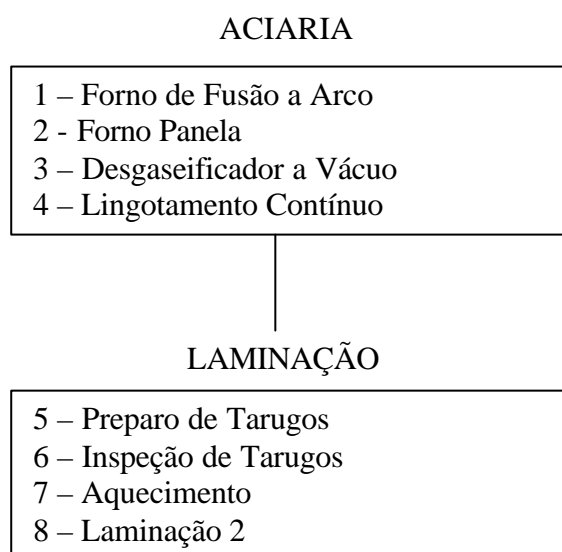


Figura 18 – Roteiro de produção (AFP) do material utilizado no presente trabalho.

Produziu-se na Aciaria a corrida 82265 que, ao final do processo de lingotamento, gerou tarugos de seção quadrada de 150 mm de lado. Esses tarugos foram submetidos à laminação, tendo, como produto final, barras laminadas de seção redonda, sem tratamento térmico e sem acabamento, dos quais foram extraídas as amostras analisadas no presente estudo. Os lotes com suas respectivas seções e amostras estão representados na Tabela 22.

Tabela 22 – Lotes produzidos junto à Laminação 2 (Gerdau-AFP), provenientes da corrida 82265

Lotes	A	B	C	D	E
Seções \bar{A} (mm)	22,23	23,81	29,50	33,34	33,34
Amostras	1 e 2	3 e 4	5 e 6	7 e 8	9 e 10

Obs.: amostras para caracterização do material.

3 PLANEJAMENTO DOS EXPERIMENTOS EM LABORATÓRIO

Os experimentos realizados objetivaram representar de maneira aproximada o processo do cliente produtor de pinos de pistão, ou seja, forjamento a temperatura ambiente e cementação com vistas a avaliar o desempenho do aço ao “Nb” no controle do grão austenítico frente às diferentes temperaturas de cementação e graus de deformação, bem como a permitir a comparação do presente aço com um aço convencional de cementação, mais especificamente, o aço DIN 17Cr3, tendo sido estudado por Lopo⁽¹¹⁸⁾.

Neste ponto, é importante esclarecer que não se buscou simular a cementação propriamente dita, mas sim as temperaturas empregadas nos processos de cementação, não sendo objeto de estudo a camada cementada, mas os efeitos da temperatura, do tempo e dos níveis de deformação no crescimento do grão austenítico.

3.1 Condições Experimentais

A Tabela 23 apresenta de maneira esquemática e resumida as diferentes condições utilizadas na realização dos experimentos para avaliação do desempenho do aço SAE 5115 modificado ao Nb. O detalhamento dos experimentos será visto posteriormente.

Tabela 23 – Apresentação das diferentes condições experimentais realizadas no aço SAE 5115 modificado ao Nb, com vistas a avaliar seu desempenho frente ao controle do grão austenítico

Condição	Temperatura (C)	Tempo em Temperatura (h)		
		Sem Deformação	25% de Deformação	50% de Deformação
1	930	12	----	----
2	950	5 e 6	4 e 5	4 e 5
3	1000	1 e 2	1 e 2	1 e 2
4	1050	1 e 2	----	----

3.1.1 Definição das Temperaturas

Condição 1 – Trata-se do ensaio de liberação de material no quesito tamanho de grão austenítico conforme especificação do cliente produtor de pinos de pistão.

Condição 2 – Representação de uma condição convencional de cementação – 950 C.

Condição 3 – Representação de uma condição de cementação a alta temperatura – 1000 C.

Condição 4 – Representação de uma condição mais extrema de cementação a alta temperatura – 1050 C.

Obs.: Optou-se por não realizar os ensaios com deformação para a temperatura de 1050 C devido aos resultados obtidos nos ensaios com deformação para a temperatura de 1000 C, ou seja, todos apresentaram crescimento anormal de grão.

3.1.2 Definição das Deformações

Utilizando o mesmo critério que foi utilizado para a definição das temperaturas dos experimentos, optou-se por três condições: sem deformação como ponto de partida e também para a caracterização do material, com 25 % como uma condição intermediária de deformação e com 50 % como uma condição elevada de deformação.

3.1.3 Definição dos Tempos

Os tempos de manutenção das amostras em temperatura foram definidos de tal forma que, se as amostras fossem submetidas à cementação, atingissem uma profundidade de camada **em torno** de 1mm. Utilizou-se para tanto a fórmula de cálculo de profundidade de camada e as constantes de cementação definidas por Herring ⁽⁸⁾, conforme a equação (9) :

$$C_d = k \sqrt{t}$$

onde “ C_d ” é a profundidade de camada cementada, “ k ” é a constante de cementação dependente da temperatura e “ t ” é o tempo total (cementação mais difusão).

A tabela 24 mostra as supostas profundidades de camada cementada obtidas para os diferentes tempos e temperaturas empregados nos experimentos.

Tabela 24 – Apresentação das supostas profundidades de camada cementada “ C_d ” obtidas, para diferentes tempos, temperaturas e constantes de cementação “ k ”

Temperatura (C)	Tempo (h)	k	C_d (mm)
930	12	0,54*	1,87
950	4	0,64	1,28
950	5	0,64	1,43
950	6	0,64	1,56
1000	1	0,85*	0,85
1000	2	0,85*	1,20
1050	1	1,02**	1,02
1050	2	1,02**	1,44

*valores obtidos por extrapolação

** valor aproximado (k=1,02 para T=1040 C)

3.2 Caracterização do Material

Os ensaios de caracterização do material foram efetuados nos laboratórios da Gerda- AFP. Foram retiradas amostras por lote, na condição bruta de laminação, conforme apresentado na Tabela 22, sendo realizados os seguintes ensaios:

- 1- análise microestrutural das seções transversal e longitudinal (em relação à direção de laminação), por microscopia óptica, conforme norma ASTM E 350 ⁽¹¹⁹⁾;
- 2- análise macrográfica das seções transversal e longitudinal (em relação à direção de laminação), conforme norma ASTM E 350 ⁽¹¹⁹⁾;

- 3- análise inclusionária, por microscopia óptica conforme norma ASTM E 45 A ⁽¹²⁰⁾;
- 4- dureza Brinell, nas regiões da superfície, meio-raio e núcleo, conforme norma ASTM E 10 ⁽¹²¹⁾, em um durômetro Rockwell com esfera de 5 mm;
- 5- análise de descarbonetação máxima e média, por microscopia óptica, conforme norma ABNT MB 3189 ⁽¹²²⁾;
- 6- tração (tensão de escoamento, tensão de ruptura, alongamento e estrição), conforme norma ASTM E 8 ⁽¹²³⁾, em uma máquina universal de ensaios Instron de 60 t;
- 7- impacto (Charpy) a temperatura ambiente, em corpos-de-prova longitudinais (orientação R-L) com entalhe em perfil “V”, conforme norma ASTM E 23 ⁽¹²⁴⁾, em um pêndulo de impacto;
- 8- tamanho de grão austenítico, conforme norma ASTM E112 ⁽¹²⁵⁾, com auxílio da técnica de análise de imagens por meio do *software* Quantimet Q600. A preparação das amostras para a revelação do grão austenítico seguiu norma geral de fornecimento de material para o cliente produtor de pinos de pistão (ver condição 1 do item 3.1.1 deste capítulo), preparação esta baseada no método de revelação MacQuaid-Ehn ⁽¹²⁵⁾. As amostras foram retiradas a meio raio das barras, nas seções transversais, e, então, colocadas em um forno Sanchis, do tipo mufla, com aquecimento elétrico por resistência, dentro de um recipiente contendo um granulado cementante (60 % carvão e 40 % carbonato de bário), buscando uma camada hipereutetóide com forte rede de cementita, em torno de 1,2 mm de espessura. Após permanecerem 12 h a 930 C, as amostras foram temperadas em óleo a temperatura ambiente, sendo os corpos-de-prova, então, cortados no sentido transversal, embutidos, lixados (lixas 360 e 800) e polidos (pasta de diamante de 7 e 1 μm). O reativo utilizado para ataque das seções analisadas era composto por 100 ml de água destilada, 5 g de ácido pícrico, 5 gotas de ácido clorídrico concentrado, 10g de tenso ativo aniônico (sódio duodecilbenzeno), com tempo de imersão de 40 min.

Obs.: Todas as microanálises foram realizadas em um microscópio Olympus modelo BX60M no laboratório de ensaios metalúrgicos.

3.3 Deformações

Os corpos-de-prova, previamente usinados para as dimensões de 20 mm de diâmetro por 20 mm de altura, sofreram ensaio de compressão com reduções de 5 e 10 mm em suas alturas, ou seja, 25 e 50 % de deformação, respectivamente. Utilizou-se grafite como lubrificante para minimizar o efeito do atrito entre os corpos-de-prova e a prensa. Utilizou-se uma prensa hidráulica da marca Farex, com capacidade de 250 t, junto ao laboratório de ensaios físicos da Gerdau-AFP.

Obs.: O desenho esquemático das deformações, das regiões deformadas (núcleo e superfície), bem como uma simulação de deformação através de modelamento por elementos finitos, encontram-se no Anexo 4.

3.4 Tratamentos Térmicos

Os corpos-de-prova foram amarrados em “pencas” (4 peças por penca), colocados no forno desde o aquecimento até o atingimento das temperaturas desejadas, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 250 C/h para todos os ensaios, sendo os corpos-de-prova mantidos nessas temperaturas pelos tempos pré-determinados. Ao final do ensaio, as amostras foram temperadas em salmoura (10 % de concentração) com agitação.

Os ensaios foram realizados em um forno Sanchis, do tipo mufla, com aquecimento elétrico por resistência e com sistema de programação Novus H2000, junto ao Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER-UFRGS).

3.5 Caracterização do Tamanho de Grão Austenítico

As análises de caracterização do tamanho de grão austenítico foram realizadas conforme a tabela 25.

Tabela 25 - Informações relativas às análises de caracterização do tamanho de grão austenítico das diferentes amostras

Aço	Condição	Local de Análise	Método	Meio	Aumento das Imagens
SAE 5115 ao Nb	Liberação do cliente	Gerdau-AFP		Analizador de Imagens (Quantimet Q600)	100 e 310 X
	Teste Amostras Sem Deformação ⁽¹²⁶⁾	LAMEF-UFRGS	Planimétrico ou de Jeffrie ⁽¹²⁵⁾	Microscópio Óptico	500 X
	Teste Amostras Com Deformação	Gerdau-AFP		Analizador de Imagens (Quantimet Q600)	100 X
DIN 17Cr3 ao Al	Liberação do cliente	Gerdau-AFP	Comparativo ⁽¹²⁵⁾	Microscópio Óptico	100 X
	Testes Com e Sem Deformação ⁽¹¹⁸⁾	LAMEF-UFRGS	Planimétrico ou de Jeffrie ⁽¹²⁵⁾	Analizador de Imagens (Image Tool)	200 X

Obs.: Utilizou-se em todas as situações a norma ASTM E112⁽¹²⁵⁾.

A preparação das superfícies seguiu o procedimento padrão, ou seja, embutimento, lixamento (lixa 280, 400, 600 e 1000) e polimento (pasta de diamante de 3 e 1 μm).

O ataque das superfícies para análise foi feito da seguinte forma:

- Reativo – 100 ml de água destilada, 5 g de ácido pícrico, 5 gotas de ácido clorídrico concentrado, 10 g de tenso ativo aniônico (sódio duodecilbenzeno).
- Procedimento – imersão dos corpos-de-prova no reativo, ultra-som (15 min), leve polimento da superfície atacada com pasta de diamante de 1 μm e observação em microscópio.

Os corpos-de-prova não-deformados foram analisados em suas seções transversais em microscópio óptico Olympus Modelo U-CMAD3, enquanto que os corpos-de-prova deformados foram analisados em sua seção longitudinal na superfície e núcleo (vide Anexo 4), em microscópio óptico Olympus BX60M.

Observações:

- 1- Nos casos em que se utilizou o analisador de imagens, além da apresentação dos valores de tamanho de grão médio “ $TG_{MÉDIO}$ ”, definido como padrão em todas as análises, foram apresentados os valores de tamanho de grão mínimo “ $TG_{MÍNIMO}$ ”, a fim de possibilitar uma análise mais detalhada dos resultados;
- 2- Considerou-se “ocorrência de crescimento anormal de grão” os casos em que o grão anormal foi excessivamente maior que a matriz fina em seu entorno e o seu valor foi apresentado no campo do “ $TG_{MÍNIMO}$ ” entre parênteses.

4 TESTES INDUSTRIAIS ⁽¹²⁷⁾

Os lotes da corrida 82265 (SAE 5115 ao Nb) foram enviados ao cliente produtor de pinos de pistão e submetidos ao seu processo de produção normal juntamente com o de um material convencional, ou seja, corrida 82426 (SAE 5115), objetivando avaliar comparativamente o desempenho do “Nb” *versus* “Al” como controladores do grão austenítico.

4.1 Processo de Produção de Pinos de Pistão

Os materiais foram recebidos em barras, cortados em *blanks* e forjados a temperatura ambiente para pinos de pistão; os pinos receberam então usinagens para ajuste dimensional pré-tratamento térmico, foram cementados a gás e, por fim, receberam usinagens para ajuste dimensional final.

Os pinos foram cementados em forno YPSEN na temperatura de 950 C por 2,5 h (tempo de manutenção) e temperados em óleo a 60 C. A cementação tanto do material ao “Nb” como do convencional foram realizadas em um mesmo ciclo e carga de forno.

4.2 Caracterização do Tamanho de Grão Austenítico

A preparação das superfícies seguiu o procedimento padrão, ou seja, embutimento, lixamento (lixas 280, 400, 600 e 1000) e polimento (pasta de diamante de 3 e 1 μm), utilizando-se um microscópio óptico Olympus BX60M para a caracterização metalográfica. Na delimitação dos contornos de grão, foi empregada uma solução saturada de ácido pícrico em água e cloreto férrico, sendo a determinação do tamanho de grão realizada por meio de um sistema de aquisição de imagens Kodak MDS 120 e com aplicativo operacional UTHSCSA Image Tool, pelo método Planimétrico ou de Jeffrie (ASTM E112 ⁽¹²⁵⁾), junto ao LAMEF-UFRGS.

IV – RESULTADOS

1 Caracterização do Aço SAE 5115 Microligado ao “Nb”

As Tabelas 26-30 apresentam os resultados de caracterização do aço SAE 5115 ao “Nb”, ou seja: composição química da corrida e das amostras de laminação, ensaios metalúrgicos e mecânicos, e tamanho de grão austenítico de acordo com especificação do cliente produtor de pinos de pistão.

1.1 Composição Química

Tabela 26 – Composição química em percentual em peso da corrida 82265

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V	Ti	Cu	Al	Nb	N
0,17	0,29	0,87	0,013	0,006	0,83	0,16	0,022	0,003	0,004	0,15	0,028	0,034	0,0135

Tabela 27 – Composição química em percentual em peso das amostras provenientes dos lotes de laminação

Amostra	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V	Ti	Cu	Al	Nb	N
1	0,17	0,28	0,86	0,012	0,009	0,85	0,16	0,02	0,004	0,005	0,15	0,031	0,032	0,0133
2	0,17	0,28	0,86	0,012	0,009	0,85	0,16	0,02	0,004	0,005	0,15	0,032	0,032	0,0124
3	0,17	0,28	0,86	0,012	0,009	0,85	0,16	0,02	0,004	0,005	0,15	0,031	0,032	0,0132
4	0,17	0,28	0,86	0,012	0,009	0,85	0,16	0,02	0,004	0,005	0,15	0,031	0,032	0,0137
5	0,17	0,27	0,87	0,012	0,009	0,85	0,16	0,02	0,004	0,005	0,15	0,031	0,032	0,0135
6	0,17	0,27	0,87	0,012	0,009	0,85	0,16	0,02	0,004	0,005	0,15	0,031	0,032	0,0140
7	0,17	0,27	0,86	0,012	0,009	0,85	0,16	0,02	0,004	0,005	0,15	0,030	0,033	0,0140
8	0,17	0,27	0,86	0,012	0,009	0,85	0,16	0,02	0,004	0,005	0,15	0,030	0,033	0,0139
9	0,17	0,28	0,86	0,012	0,010	0,84	0,16	0,02	0,004	0,005	0,15	0,032	0,033	0,0133
10	0,17	0,28	0,86	0,012	0,009	0,84	0,16	0,02	0,004	0,005	0,15	0,032	0,032	0,0142

1.2 Ensaios Metalúrgicos

Tabela 28 – Ensaios metalúrgicos realizados nas amostras provenientes dos lotes de laminação

Lote	Amostra	Microestrutura ⁽¹¹⁹⁾	Microinclusões ⁽¹²⁰⁾	Macrografia ⁽¹¹⁹⁾	Descarbonetação (mm) ⁽¹²²⁾	
					Máx.	Méd.
A	1	P+F	A1,5F;(A2F);D1F	S1;R1;C1	0,11	0,08
	2	P+F	A1,5F;(A2F);D1F	S1;R1;C1	0,13	0,09
B	3	P+F	A1,5F;(A2F);D1F	S1;R1;C1	0,12	0,10
	4	P+F	A1,5F;(A2F);D1F	S1;R1;C2	0,14	0,10
C	5	P+F+B	A1,5F;(B1G);D1F	S1;R1;C1	0,08	0,06
	6	P+F+B	A1,5F;D1F	S1;R1;C1	0,07	0,05
D	7	P+F	A1,5F;D1F	S1;R1;C2	0,09	0,07
	8	P+F	A1,5F;(B1F);D1F	S1;R1;C2	0,11	0,08
E	9	P+F	A1,5F;D1F	S1;R1;C2	0,08	0,06
	10	P+F	A1,5F;D1F	S1;R1;C2	0,11	0,08

Obs.: P=Perlita; F=Ferrita; B=Bainita

1.3 Ensaio Mecânicos

Tabela 29 – Ensaio mecânicos realizados nas amostras provenientes dos lotes de laminação

Amostra	Dureza (HB)			Tensão de Ruptura (MPa) ⁽¹²³⁾	Tensão de Escoamento (MPa) ⁽¹²³⁾	Estricção (%) ⁽¹²³⁾	Alongamento (%) ⁽¹²³⁾	Impacto (J) ⁽¹²⁴⁾		
	S	½ R	N							
1	184	187	195	630	420	64	28	120	122	133
2	180	184	191							
3	177	177	180	627	416	62	29	112	122	91
4	177	184	180							
5	187	211	202	656	439	65	27	113	111	116
6	198	202	195							
7	164	167	164	601	434	61	35	164	162	164
8	170	167	164							
9	167	170	170	602	441	64	35	177	177	176
10	164	170	167							

Obs.: S=Superfície; ½ R=Meio-Raio; N=Núcleo

1.4 Tamanho de Grão Austenítico – Ensaio de Liberação do Cliente

Tabela 30 – Tamanho de grão austenítico, conforme norma ASTM E112⁽¹²⁵⁾, realizado nas amostras provenientes dos lotes de laminação, seguindo método de preparação de acordo com a especificação do cliente produtor de pinos de pistão (condição 1, Capítulo III, Item 3.1)

Amostra	TG _{MÍNIMO} (ASTM)	TG _{MÉDIO} (ASTM)
1	6,6	11,8
2	6,9	11,6
3	7,6	12,0
4	7,6	11,5
5	7,1	11,7
6	7,8	11,9
7	6,5	11,6
8	7,4	11,4
9	7,4	11,7
10	7,4	11,6

As Figuras 19-22 apresentam o tamanho de grão austenítico médio (TG_{Médio}) de amostras do Aço SAE 5115 ao “Nb” provenientes dos lotes de laminação submetidas à especificação do cliente produtor de pinos de pistão (12 h a 930 C).

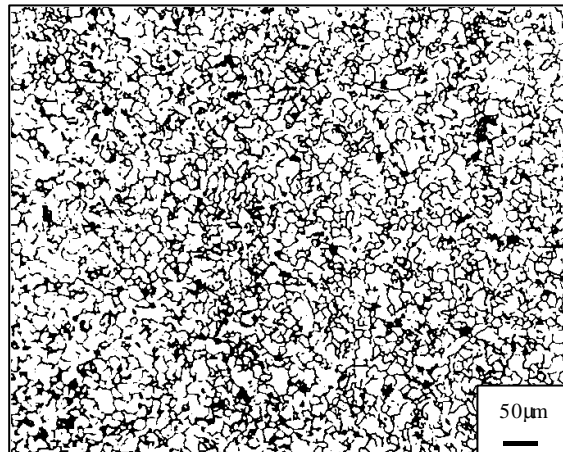


Figura 19 - $TG_{MÉDIO}$ 11,8 (ASTM), amostra 1 – (aquecimento 930 C – 12 h).

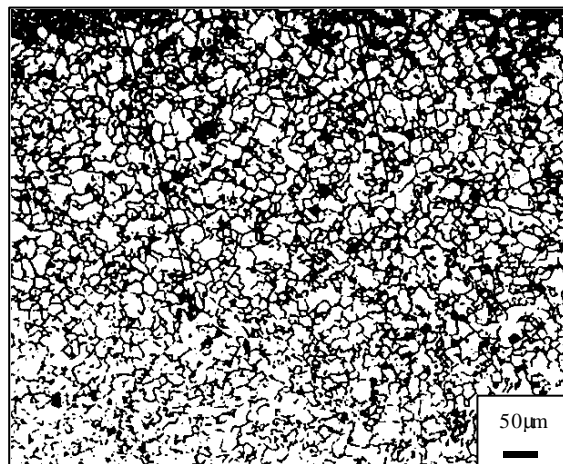


Figura 20 - $TG_{MÉDIO}$ 11,5 (ASTM), amostra 4 - (aquecimento 930 C – 12 h).

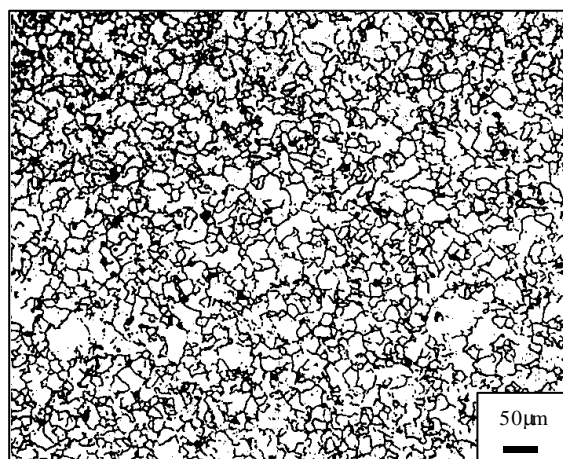


Figura 21 - $TG_{MÉDIO}$ 11,7 (ASTM), amostra 5 – (aquecimento 930 C – 12 h).

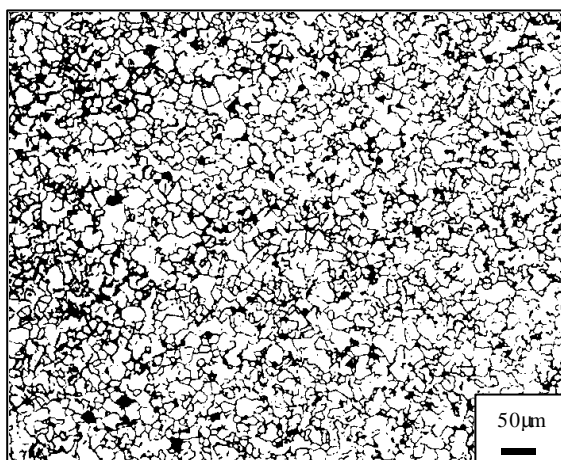


Figura 22 - $TG_{MÉDIO}$ 11,4 (ASTM), amostra 8 - (aquecimento 930 C – 12 h).

2 Tamanho de Grão Austenítico das Amostras do Aço SAE 5115 Microligado ao “Nb”, Submetidas a Diferentes Temperaturas, Tempos e Deformações - Em Laboratório

As Tabelas 31-33 apresentam os resultados dos tamanhos de grão austeníticos das amostras de aço SAE 5115 ao “Nb” ensaiadas em laboratório para diferentes condições de temperatura, tempo e deformação.

2.1 Amostras Sem Deformação ⁽¹²⁶⁾

Tabela 31 – Tamanhos de grão austenítico, conforme norma ASTM E 112 ⁽¹²⁵⁾, das amostras sem deformação

Amostra	Temperatura (C)	Tempo (h)	$TG_{MÉDIO}$ (ASTM)	Observação
4	950	5	11	----
4	950	6	11	----
5	950	5	11	----
5	950	6	11	----
2	1000	2	10	----
4	1000	2	10	----
2	1050	1	GA (> 1,5)	Matriz com $TG_{MÉDIO} = 10$ ASTM
2	1050	2	GA (> 0,0)	Matriz com $TG_{MÉDIO} = 10$ ASTM
4	1050	1	GA (> 0,0)	Matriz com $TG_{MÉDIO} = 10$ ASTM
4	1050	2	GA (> 0,0)	Matriz com $TG_{MÉDIO} = 10$ ASTM
5	1050	2	10	Aumento 500X
7	1050	2	10	Aumento 500X
10	1050	1	10	Aumento 500X
10	1050	2	GA (> 0,0)	Matriz com $TG_{MÉDIO} = 10$ ASTM

Obs.: GA = Grão Anormal

As Figuras 23-28 apresentam o tamanho de grão austenítico médio ($TG_{\text{Médio}}$) de amostras sem deformação do Aço SAE 5115 ao “Nb” submetidas, em laboratório, a diferentes condições de tempo e temperatura.

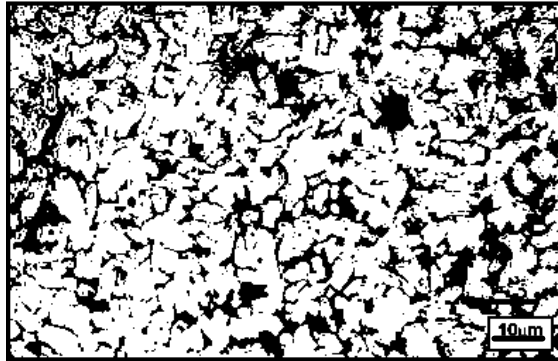


Figura 23 - $TG_{\text{MÉDIO}}$ 11 (ASTM) – amostra 4 (aquecimento 950 C – 6 h).

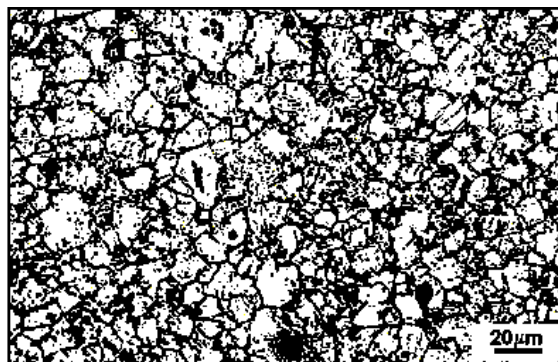


Figura 24 - $TG_{\text{MÉDIO}}$ 10 (ASTM) – amostra 2 (aquecimento 1000 C – 2 h).

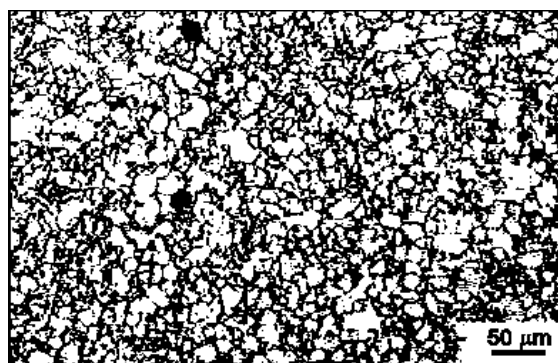


Figura 25 - $TG_{\text{MÉDIO}}$ 10 (ASTM) – amostra 10 (aquecimento 1050 C – 1 h).

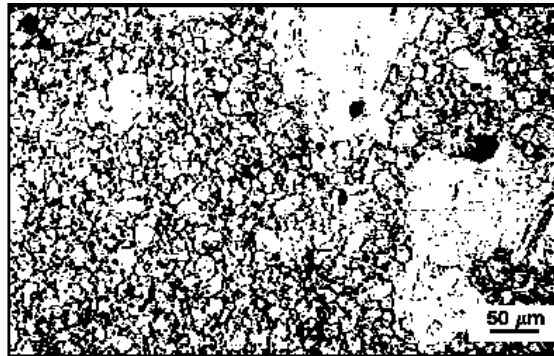


Figura 26 - TG_{MÉDIO} 10 (ASTM) com GA >1,5 (ASTM) – amostra 2 (aquecimento 1050 C – 1 h).

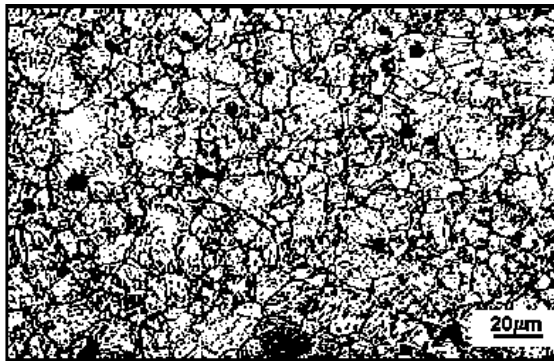


Figura 27 - TG_{MÉDIO} 10 (ASTM) – amostra 5 (aquecimento 1050 C – 2 h).

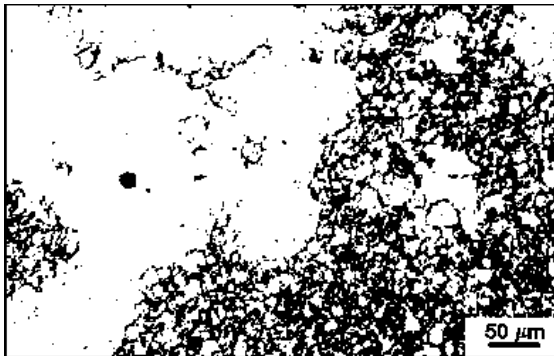


Figura 28 - TG_{MÉDIO} 10 (ASTM) com GA >0 (ASTM) – amostra 10 (aquecimento 1050 C – 2 h).

2.2 Amostras com 25 % de Deformação

Tabela 32 - Tamanhos de grão austenítico, conforme norma ASTM E 112 ⁽¹²⁵⁾, das amostras com 25 % de deformação

Amostra	Temperatura (C)	Tempo (h)	Posição	TG _{MÍNIMO} (ASTM)	TG _{MÉDIO} (ASTM)	Observações
7	950	4	Superfície	6,0	12,3	Grãos Heterogêneos
			Núcleo	GA (3,5)	12,8	Poucos GAs localizados
7	950	4	Superfície	8,3	12,5	Grãos Homogêneos
			Núcleo	GA (5,1)	12,7	GAs em início de crescimento
10	950	5	Superfície	8,2	12,9	Grãos Homogêneos
			Núcleo	8,5	12,8	Grãos Homogêneos
10	950	5	Superfície	7,7	12,2	Grãos Homogêneos
			Núcleo	GA (6,4)	12,7	GA em início de crescimento
5	1000	1	Superfície	6,3	12,0	Grãos Homogêneos
			Núcleo	GA (2,5)	10,5	GA localizado
5	1000	2	Superfície	7,5	12,3	Grãos Homogêneos
			Núcleo	GA (3,0)	12,4	Muitos GAs

Obs.: GA=Grão Anormal

As Figuras 29-36 apresentam o tamanho de grão austenítico médio (TG_{Médio}) de amostras com 25 % de deformação do Aço SAE 5115 ao “Nb” submetidas, em laboratório, a diferentes condições de tempo e temperatura.

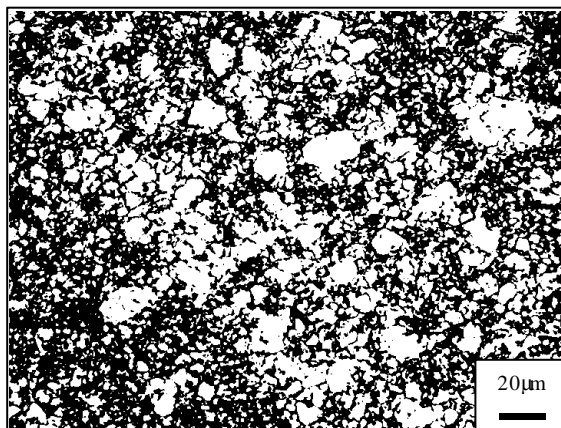


Figura 29 - TG_{MÉDIO} 12,3 (ASTM) c/grãos heterogêneos, amostra 7 (superfície) – (aquecimento 950 C – 4 h).

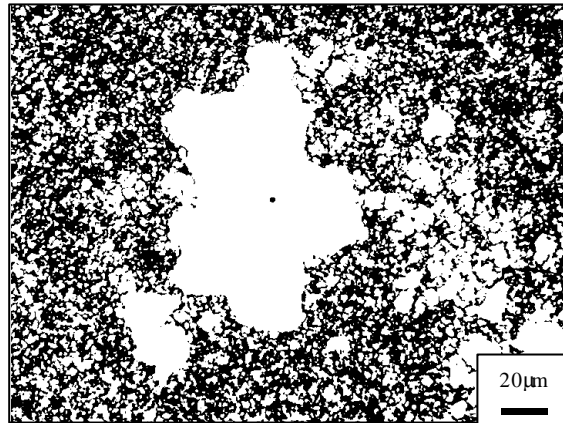


Figura 30 - $TG_{MÉDIO}$ 12,8 (ASTM) c/menor GA 3,5 (ASTM), amostra 7 (núcleo) – (aquecimento 950 C – 4 h).

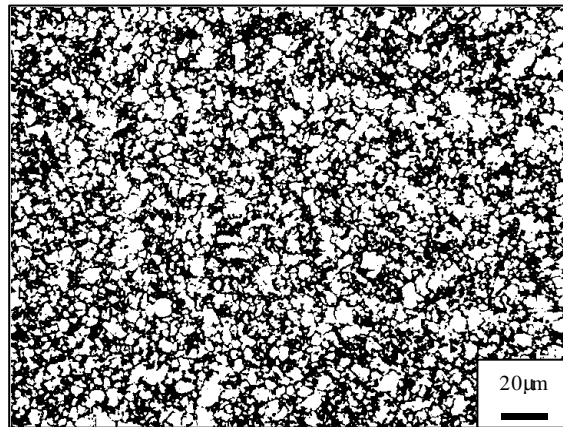


Figura 31 - $TG_{MÉDIO}$ 12,5 (ASTM), amostra 7 (superfície) – (aquecimento 950 C – 4 h).

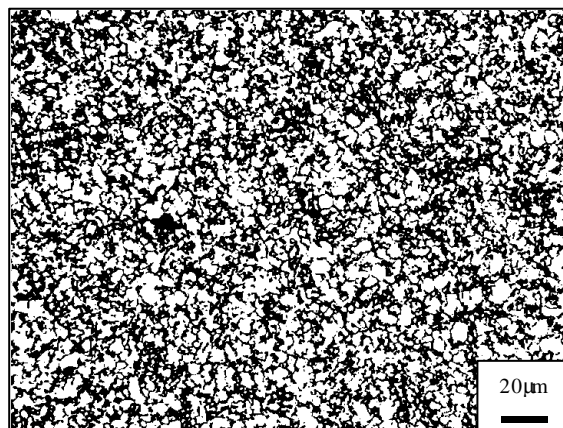


Figura 32 - $TG_{MÉDIO}$ 12,2 (ASTM), amostra 10 (superfície) – (aquecimento 950 C – 5 h).

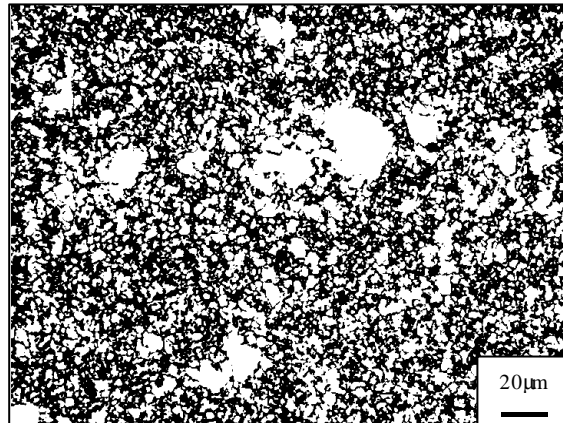


Figura 33 - $TG_{MÉDIO}$ 12,7 (ASTM) c/maior GA 6,4 (ASTM), amostra 10 (núcleo) – (aquecim. 950 C – 5 h).

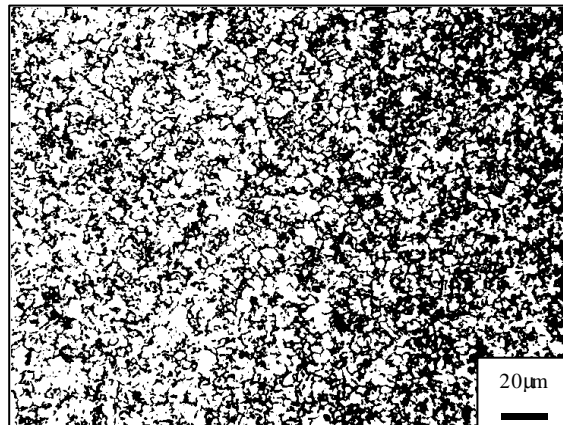


Figura 34 - $TG_{MÉDIO}$ 12 (ASTM), amostra 5 (superfície) – (aquecimento 1000 C – 1 h).

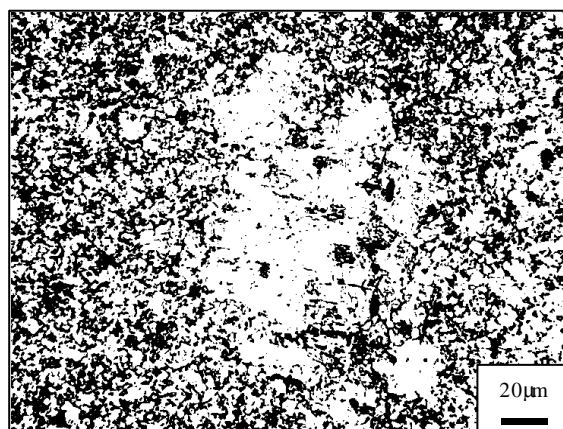


Figura 35 - $TG_{MÉDIO}$ 10,5 (ASTM) c/GA 2,5 (ASTM), amostra 5 (núcleo) – (aquecimento 1000 C – 1 h).

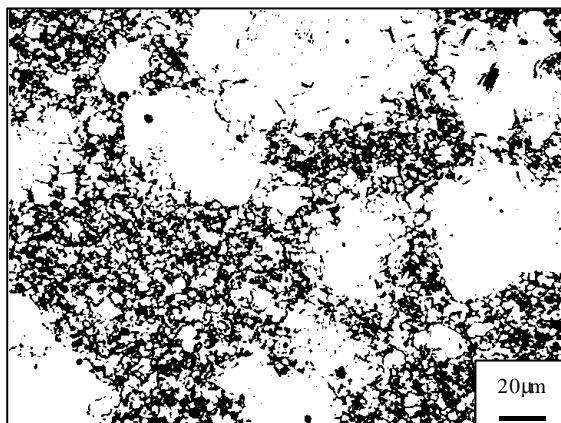


Figura 36 - $TG_{MÉDIO}$ 12,4 (ASTM) c/maior GA 3,0 (ASTM), amostra 5 (núcleo) – (aquecim. 1000 C – 2 h).

2.3 Amostras com 50 % de Deformação

Tabela 33 - Tamanhos de grão austenítico, conforme norma ASTM E 112 ⁽¹²⁵⁾, das amostras com 50 % de deformação

Amostra	Temperatura (C)	Tempo (h)	Posição	$TG_{MÍNIMO}$ (ASTM)	$TG_{MÉDIO}$ (ASTM)	Observações
7	950	4	Superfície	8,5	12,5	Grãos Homogêneos
			Núcleo	GA (4,8)	12,8	GAs em início de crescimento
7	950	4	Superfície	7,7	12,2	Grãos Homogêneos
			Núcleo	GA (6,5)	12,6	GAs em início de crescimento
10	950	5	Superfície	7,9	12,6	Grãos Homogêneos
			Núcleo	6,2	12,6	Grãos Heterogêneos
10	950	5	Superfície	6,9	12,3	Grãos Homogêneos
			Núcleo	GA (3,7)	12,8	Poucos GAs localizados
5	1000	1	Superfície	7,7	12,4	Grãos Homogêneos
			Núcleo	GA (4,5)	11,7	GA localizado
5	1000	2	Superfície	6,6	12,2	Grãos Heterogêneos
			Núcleo	GA (4,5)	12,0	Muitos GAs

Obs.: GA=Grão Anormal

As Figuras 37-42 apresentam o tamanho de grão austenítico médio ($TG_{Médio}$) de amostras com 50 % de deformação do Aço SAE 5115 ao “Nb” submetidas, em laboratório, a diferentes condições de tempo e temperatura.

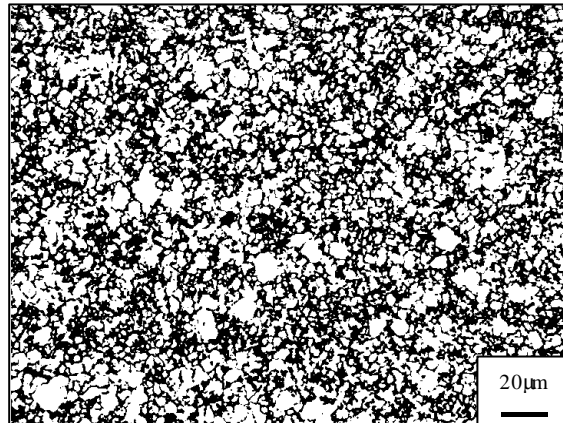


Figura 37 - $TG_{MÉDIO}$ 12,2 (ASTM), amostra 7 (superfície) – (aquecimento 950 C – 4 h).

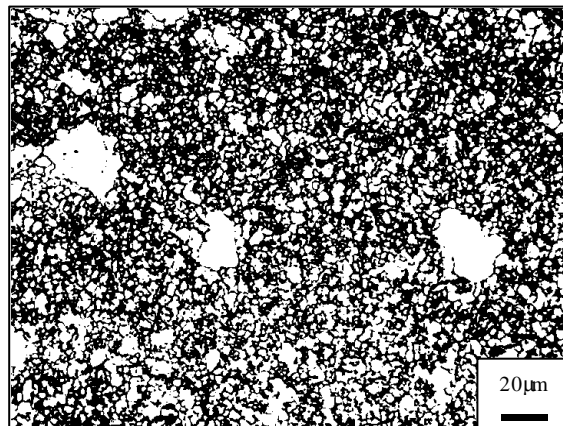


Figura 38 - $TG_{MÉDIO}$ 12,6 (ASTM) c/maior GA 6,5 (ASTM), amostra 7 (núcleo) – (aquecimento 950 C – 4 h).

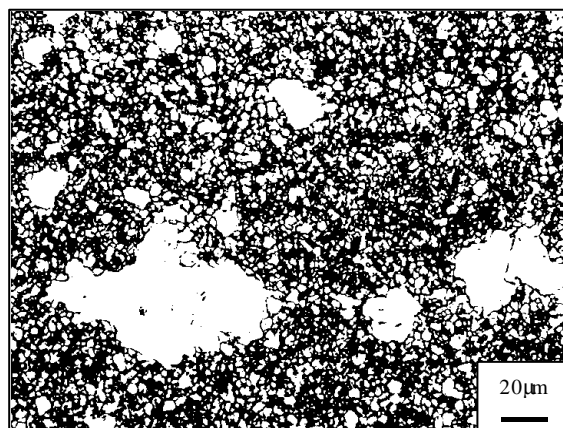


Figura 39 - $TG_{MÉDIO}$ 12,8 (ASTM) c/maior GA 3,7 (ASTM), amostra 10 (núcleo) – (aquecim. 950 C – 5 h).

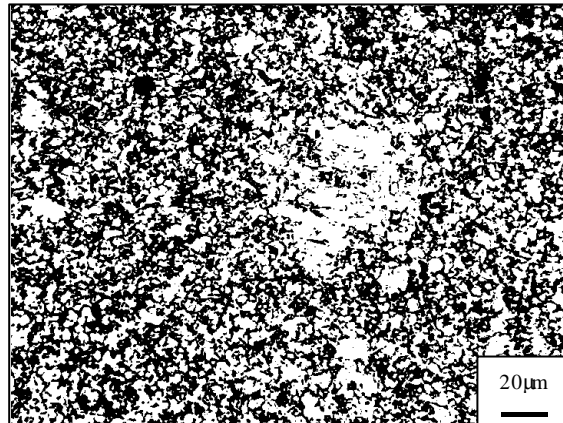


Figura 40 - $T_{G_{MÉDIO}}$ 11,7 (ASTM) c/GA 4,5 (ASTM), amostra 5 (núcleo) – (aquecimento 1000 C – 1 h).

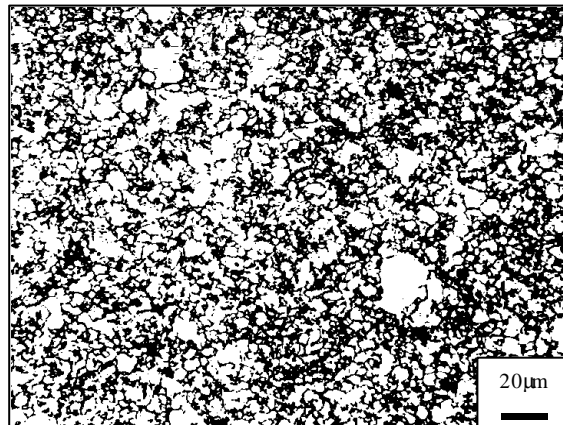


Figura 41 - $T_{G_{MÉDIO}}$ 12,2 (ASTM) c/grãos heterogêneos, amostra 5 (superfície) – (aquecim. 1000 C – 2 h).

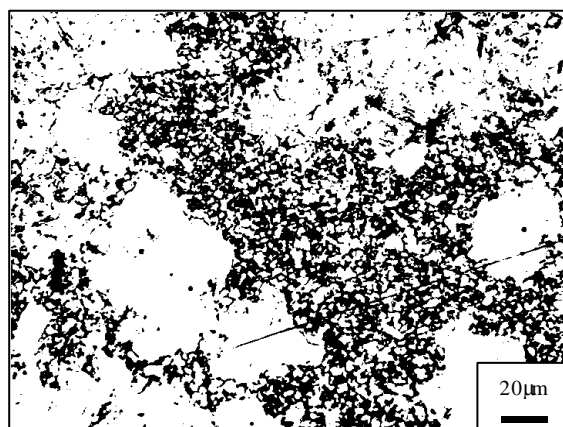


Figura 42 - $T_{G_{MÉDIO}}$ 12,4 (ASTM) c/menor GA 4,5 (ASTM), amostra 5 (núcleo) – (aquecim. 1000 C – 2 h).

3 Testes Industriais - Pinos de Pistão Forjados a Temperatura Ambiente e Cementados ⁽¹²⁷⁾

As Tabelas 34 e 35 apresentam, respectivamente, o resultado de composição química da corrida de aço SAE 5115 convencional e os tamanhos de grão austeníticos dos pinos de pistão, obtidos industrialmente, do aço SAE 5115 ao “Nb” e SAE 5115 convencional.

3.1 Composição Química da Corrida 82426 - SAE 5115 Convencional

Tabela 34 – Composição química dos pinos de pistão forjados a temperatura ambiente e cementados oriundos da corrida 82426 (SAE 5115 convencional)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V	Ti	Cu	Al	Nb	N
0,17	0,25	0,80	0,012	0,014	0,82	0,14	0,05	0,007	0,002	0,16	0,025	0,003	0,0143

3.2 Tamanho de Grão Austenítico dos Pinos de Pistão das Corridas ao “Nb”(82265) e Convencional (82426)

Tabela 35 – Tamanhos de grão austenítico da região da camada cementada no diâmetro externo dos pinos de pistão forjados a temperatura ambiente oriundos das corridas 82265(ao Nb) e 82426(sem Nb)

Corrida	TG _{MÉDIO} (ASTM E 112) ⁽¹²⁵⁾	Observações
82426	11	Grãos anormais 3 ASTM
82265	11,3	Não ocorreram grãos anormais

As Figuras 43 e 44 apresentam o tamanho de grão austenítico médio (TG_{Médio}) de amostras de pino de pistão do aço SAE 5115 convencional e SAE 5115 ao “Nb”, respectivamente.

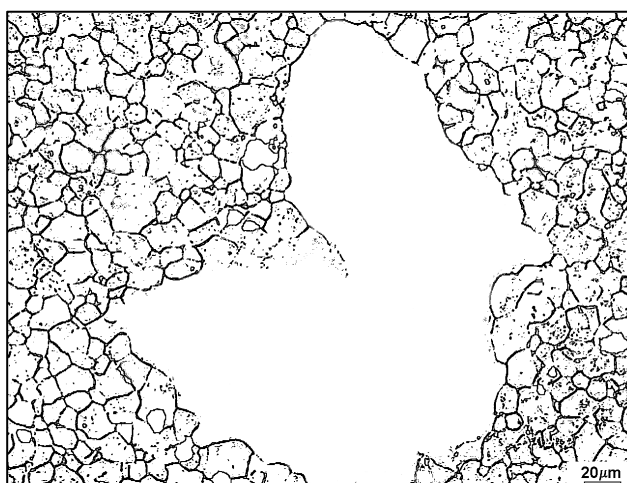


Figura 43 - TG_{MÉDIO} 11 (ASTM) c/GA 3,0 (ASTM), corrida 82426 (aço SAE 5115 sem Nb), camada cementada no diâmetro externo do pino (aquecimento 950 C – 2,5 h).

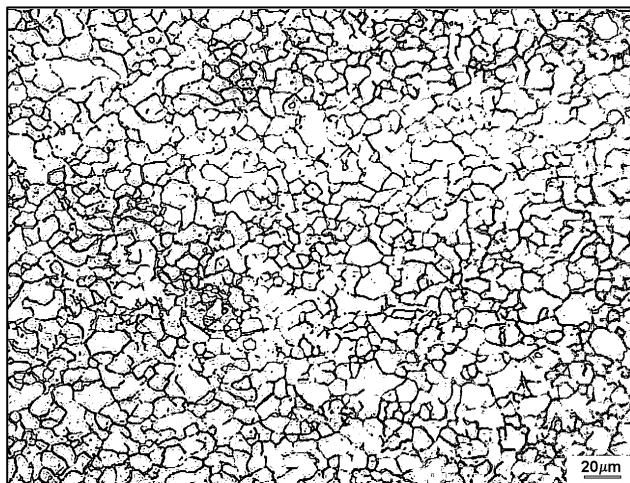


Figura 44 - $TG_{MÉDIO}$ 11,3 (ASTM), corrida 82265 (aço SAE 5115 com Nb), camada cementada no diâmetro externo do pino (aquecimento 950C – 2,5h).

V – ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

1 AÇO SAE 5115 AO “Nb” – ENSAIOS em LABORATÓRIO

1.1 Composição Química

A composição química resultante da corrida 82265 (vide Tabela 26) atendeu plenamente a especificação previamente planejada.

1.1.1 Produtos de Solubilidade

É possível avaliar por meio dos diagramas de solubilidade (Figuras 45 a 47), que a composição química da corrida, no que tange aos elementos formadores de precipitados (C, N, Al, Nb), está adequada, pois em todos os casos a liga encontra-se no campo bifásico “Austenita + Carboneto ou Nitreto”.

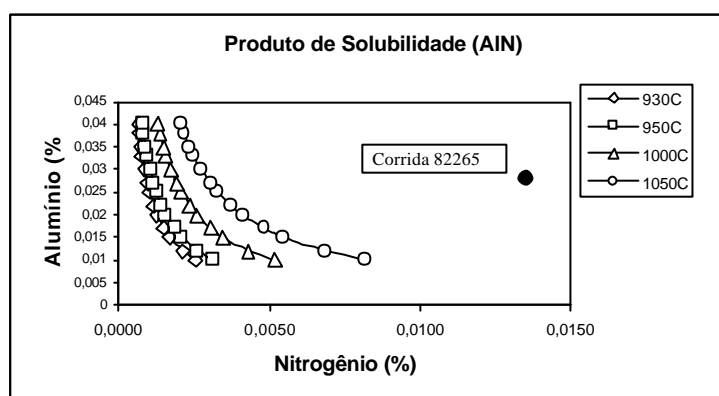


Figura 45 - Corrida 82265 frente aos produtos de solubilidade do “AlN” para diferentes temperaturas.

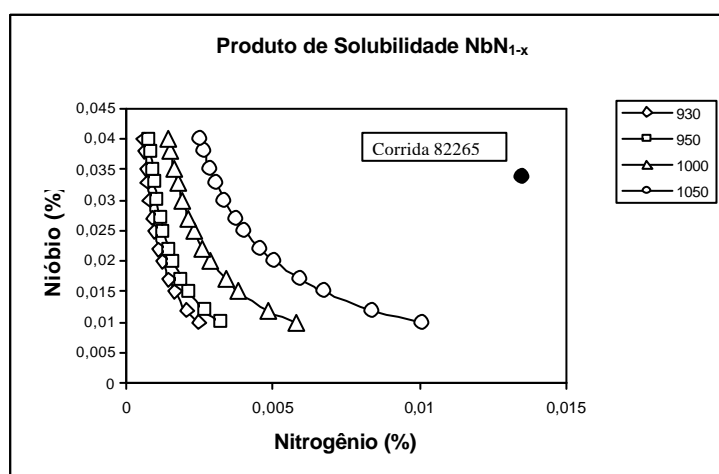


Figura 46 - Corrida 82265 frente aos produtos de solubilidade do “NbN_{1-x}” para diferentes temperaturas.

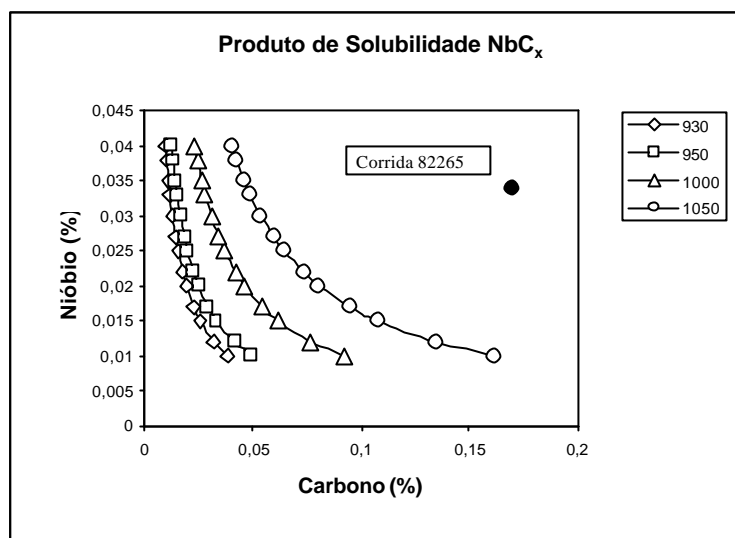


Figura 47 - Corrida 82265 frente aos produtos de solubilidade do “ NbC_x ” para diferentes temperaturas.

Os resultados de composição química das amostras retiradas das barras laminadas (vide Tabela 27) mostraram-se bastante próximos, verificando-se no “N” uma variação dentro do intervalo de 0,0124 a 0,0142 %. Essa variação, contudo, não afetou significativamente as características de precipitação dos compostos presentes, como pode ser visto, por exemplo, pela pequena variação nas temperaturas de dissolução completa dos compostos não-dissolvidos de “ $Nb(C,N)$ ”, conforme a Tabela 36, variando de 1167-1173C.

1.1.2 Análise Quantitativa Teórica dos Compostos

De posse dos valores de “ C_T ”, “ N_T ”, “ Nb_T ” e “ A_H ”, que são os resultados obtidos pela análise química da corrida e das amostras dos lotes de laminação (vide Tabelas 26 e 27, respectivamente), pode-se estabelecer uma análise quantitativa teórica dos compostos presentes, tanto nas diferentes condições experimentais a que as amostras foram submetidas (temperatura e tempo), como por meio da extrapolação dessas variáveis.

Tabela 36 – Análise quantitativa (percentual em peso) de compostos presentes, nas diferentes temperaturas, para diferentes amostras analisadas

Am.	C _T	N _T	Nb _T	Al _T	T(C)	[Nb]	Nb _{NbCN}	Nb _{NbCX}	Nb _{NbN1-x}	[N]*	[Al]	Al _{AIN}	[N]**
82265	0,17	0,0135	0,034	0,028	900	0,0016	0,0324	0,0179	0,0145	0,0113	0,0097	0,0183	0,0019
					930	0,0023	0,0317	0,0172	0,0145	0,0113	0,0107	0,0173	0,0024
					950	0,0030	0,0310	0,0169	0,0142	0,0114	0,0113	0,0167	0,0028
					1000	0,0055	0,0285	0,0161	0,0124	0,0116	0,0131	0,0149	0,0039
					1050	0,0096	0,0244	0,0140	0,0104	0,0119	0,0153	0,0127	0,0053
					1100	0,0163	0,0177	0,0105	0,0072	0,0124	0,0177	0,0103	0,0071
					1150	0,0271	0,0069	0,0043	0,0026	0,0131	0,0204	0,0076	0,0092
					1173	0,0340	0,0000	0,0000	0,0000	0,0135	0,0217	0,0063	0,0103
Am.2	0,17	0,0124	0,034	0,032	900	0,0016	0,0324	0,0179	0,0145	0,0102	0,0147	0,0173	0,0012
					930	0,0023	0,0317	0,0172	0,0145	0,0102	0,0155	0,0165	0,0016
					950	0,0031	0,0309	0,0176	0,0133	0,0104	0,0158	0,0162	0,0020
					1000	0,0057	0,0283	0,0165	0,0118	0,0106	0,0173	0,0147	0,0030
					1050	0,0100	0,0240	0,0144	0,0096	0,0109	0,0191	0,0129	0,0043
					1100	0,0171	0,0169	0,0105	0,0064	0,0114	0,0213	0,0107	0,0059
					1150	0,0284	0,0056	0,0037	0,0019	0,0121	0,0238	0,0082	0,0079
					1173	0,034	0,0000	0,0000	0,0000	0,0124	0,0252	0,0068	0,0089
Am.4	0,17	0,0137	0,032	0,031	900	0,0015	0,0305	0,0159	0,0146	0,0115	0,0118	0,0192	0,0015
					930	0,0023	0,0297	0,0161	0,0136	0,0117	0,0124	0,0186	0,0020
					950	0,0029	0,0291	0,0155	0,0136	0,0117	0,0130	0,0180	0,0024
					1000	0,0054	0,0266	0,0147	0,0119	0,0119	0,0148	0,0162	0,0035
					1050	0,0094	0,0226	0,0127	0,0099	0,0122	0,0168	0,0142	0,0049
					1100	0,0161	0,0159	0,0093	0,0066	0,0127	0,0192	0,0118	0,0066
					1150	0,0267	0,0053	0,0032	0,0021	0,0134	0,0218	0,0092	0,0086
					1169	0,0320	0,0000	0,0000	0,0000	0,0137	0,0231	0,0079	0,0096
Am.5	0,17	0,0135	0,032	0,031	900	0,00150	0,0305	0,0159	0,0146	0,0113	0,0121	0,0189	0,0015
					930	0,00230	0,0297	0,0161	0,0136	0,0115	0,0127	0,0183	0,0020
					950	0,00290	0,0291	0,0155	0,0136	0,0115	0,0134	0,0176	0,0023
					1000	0,00540	0,0266	0,0147	0,0119	0,0117	0,0150	0,0160	0,0034
					1050	0,00950	0,0225	0,0128	0,0097	0,0120	0,0170	0,0140	0,0048
					1100	0,01620	0,0158	0,0093	0,0065	0,0125	0,0194	0,0116	0,0065
					1150	0,02690	0,0051	0,0032	0,0019	0,0132	0,0220	0,0090	0,0085
					1167	0,03200	0,0000	0,0000	0,0000	0,0135	0,0229	0,0081	0,0093
Am.7	0,17	0,0140	0,033	0,030	900	0,0015	0,0315	0,0164	0,0151	0,0117	0,0107	0,0193	0,0017
					930	0,0022	0,0308	0,0160	0,0148	0,0118	0,0115	0,0185	0,0022
					950	0,0029	0,0301	0,0161	0,0140	0,0119	0,0120	0,0180	0,0026
					1000	0,0053	0,0277	0,0151	0,0126	0,0121	0,0138	0,0162	0,0037
					1050	0,0094	0,0236	0,0133	0,0103	0,0124	0,0160	0,0140	0,0051
					1100	0,0159	0,0171	0,0099	0,0072	0,0129	0,0183	0,0117	0,0069
					1150	0,0264	0,0066	0,0040	0,0026	0,0136	0,0210	0,0090	0,0089
					1173	0,0330	0,0000	0,0000	0,0000	0,0140	0,0223	0,0077	0,0100
Am.10	0,17	0,0142	0,032	0,032	900	0,0015	0,0305	0,0159	0,0146	0,0120	0,0118	0,0202	0,0015
					930	0,0022	0,0298	0,0154	0,0144	0,0120	0,0126	0,0194	0,0020
					950	0,0029	0,0291	0,0155	0,0136	0,0122	0,0131	0,0189	0,0024
					1000	0,0053	0,0267	0,0145	0,0122	0,0124	0,0148	0,0172	0,0035
					1050	0,0093	0,0227	0,0126	0,0101	0,0127	0,0169	0,0151	0,0049
					1100	0,0158	0,0162	0,0093	0,0069	0,0132	0,0192	0,0128	0,0066
					1150	0,0261	0,0059	0,0035	0,0024	0,0138	0,0218	0,0102	0,0086
					1171	0,0320	0,0000	0,0000	0,0000	0,0142	0,0230	0,0090	0,0096

Onde,

- Am. = amostra;
- C_T = % de carbono total da amostra (medido);
- N_T = % de nitrogênio total da amostra (medido);
- Nb_T = % de nióbio total da amostra (medido);
- Al_T = % de alumínio total da amostra (medido);
- T(C) = temperatura em graus Celsius;
- [Nb] = % de nióbio dissolvido (vide equação 34);
- Nb_{NbCN} = % de nióbio não-dissolvido;
- Nb_{NbC} = % de nióbio não-dissolvido como NbC (“Nb_{NbCN} . x”, vide equação 37);
- Nb_{NbN} = % de nióbio não-dissolvido como NbN (“Nb_{NbCN} . 1-x”);

- $[N]^*$ = % de nitrogênio dissolvido no balanço de massa do $Nb(C_xN_{1-x})$ e que será o nitrogênio total para o balanço de massa do “AIN”;
- $[Al]$ = % de alumínio dissolvido (vide equação 15);
- Al_{AIN} = % de alumínio não-dissolvido como AIN;
- $[N]**$ = % de nitrogênio dissolvido no balanço de massa do AIN (vide equação 16).

Obs.: As partículas não-dissolvidas de NbC e NbN são de extensiva solubilidade mútua, enquanto que as de NbN e AIN são mutuamente exclusivas.

Tabela 37 – Análise das frações volumétricas das partículas não-dissolvidas, em diferentes condições de temperatura, para as diferentes amostras analisadas

Amostra	T(C)	f_{NbC_x}	$f_{NbN_{1-x}}$	f_{AIN}	f_T
82265	900	2,11E-04	1,62E-04	6,93E-04	1,07E-03
	930	2,02E-04	1,63E-04	6,56E-04	1,02E-03
	950	2,01E-04	1,56E-04	6,33E-04	9,90E-04
	1000	1,89E-04	1,39E-04	5,64E-04	8,93E-04
	1050	1,65E-04	1,16E-04	4,82E-04	7,64E-04
	1100	1,24E-04	8,06E-05	3,90E-04	5,94E-04
	1150	5,05E-05	2,92E-05	2,88E-04	3,68E-04
	1173	0,00E+00	0,00E+00	1,56E-04	1,56E-04
Am.2	900	2,11E-04	1,62E-04	6,58E-04	1,03E-03
	930	2,02E-04	1,63E-04	6,28E-04	9,93E-04
	950	2,07E-04	1,49E-04	6,16E-04	9,72E-04
	1000	1,95E-04	1,32E-04	5,60E-04	8,86E-04
	1050	1,69E-04	1,08E-04	4,89E-04	7,65E-04
	1100	1,24E-04	7,14E-05	4,06E-04	6,01E-04
	1150	4,30E-05	2,18E-05	3,11E-04	3,76E-04
	1173	0,00E+00	0,00E+00	2,59E-04	2,59E-04
Am.4	900	1,87E-04	1,64E-04	7,29E-04	1,08E-03
	930	1,89E-04	1,52E-04	7,05E-04	1,05E-03
	950	1,83E-04	1,52E-04	6,79E-04	1,01E-03
	1000	1,74E-04	1,33E-04	6,17E-04	9,23E-04
	1050	1,50E-04	1,10E-04	5,38E-04	7,98E-04
	1100	1,10E-04	7,36E-05	4,50E-04	6,33E-04
	1150	3,82E-05	2,29E-05	3,51E-04	4,12E-04
	1169	0,00E+00	0,00E+00	3,10E-04	3,10E-04
Am.5	900	1,87E-04	1,64E-04	7,18E-04	1,07E-03
	930	1,89E-04	1,52E-04	6,93E-04	1,03E-03
	950	1,83E-04	1,52E-04	6,68E-04	1,00E-03
	1000	1,74E-04	1,33E-04	6,07E-04	9,13E-04
	1050	1,51E-04	1,08E-04	5,30E-04	7,89E-04
	1100	1,10E-04	7,25E-05	4,42E-04	6,24E-04
	1150	3,71E-05	2,18E-05	3,43E-04	4,02E-04
	1167	0,00E+00	0,00E+00	3,07E-04	3,07E-04
Am.7	900	1,93E-04	1,69E-04	7,34E-04	1,10E-03
	930	1,88E-04	1,66E-04	7,01E-04	1,05E-03
	950	1,89E-04	1,57E-04	6,81E-04	1,03E-03
	1000	1,77E-04	1,41E-04	6,13E-04	9,32E-04
	1050	1,56E-04	1,15E-04	5,35E-04	8,07E-04
	1100	1,16E-04	8,06E-05	4,43E-04	6,41E-04
	1150	4,71E-05	2,91E-05	3,43E-04	4,19E-04
	1173	0,00E+00	0,00E+00	2,93E-04	2,93E-04
Am.10	900	1,87E-04	1,64E-04	7,66E-04	1,12E-03
	930	1,82E-04	1,60E-04	7,35E-04	1,08E-03
	950	1,83E-04	1,52E-04	7,16E-04	1,05E-03
	1000	1,71E-04	1,36E-04	6,52E-04	9,59E-04
	1050	1,49E-04	1,12E-04	5,74E-04	8,35E-04
	1100	1,10E-04	7,69E-05	4,85E-04	6,72E-04
	1150	4,16E-05	2,64E-05	3,86E-04	4,54E-04
	1171	0,00E+00	0,00E+00	3,41E-04	3,41E-04

Onde,

- f_{NbC_x} = fração volumétrica de NbC_x não-dissolvido (vide equações 53-55 e Tabela 10);
- $f_{NbN_{1-x}}$ = fração volumétrica de NbN_{1-x} não-dissolvido (vide equações 53-55 e Tabela 10);
- f_{AlN} = fração volumétrica de AlN não-dissolvido (vide equações 53-55 e Tabela 10);
- f_T = fração volumétrica total das partículas não-dissolvidas (soma das frações volumétricas das partículas não-dissolvidas presentes).

Tabela 38 – Raios teóricos das partículas não-dissolvidas (médio e crítico) para diferentes condições experimentais em que foram submetidas as amostras

Condição	Am.	T (C)	t (h)	R ₀ (mm)	r_{WNbC_x}	$r_{WNbN_{1-x}}$	r_{AlN}	r_{CNbC_x}	$r_{CNbN_{1-x}}$	r_{CAIN}
					(nm)					
S/Deformação	2	930	12	3,35	2,79	2,74	45,46	4,06	3,28	12,62
	4			3,35	2,79	2,74	45,46	3,80	3,06	14,17
	5			3,35	2,79	2,74	45,46	3,80	3,06	13,93
	7			3,35	2,75	2,70	45,46	3,78	3,34	14,09
	10			3,35	2,75	2,70	45,46	3,66	3,22	14,77
	4	950	5	4,00	2,70	2,65	39,91	4,39	3,65	16,30
	5			4,00	2,70	2,65	39,91	4,39	3,65	16,03
	4		6	4,00	2,86	2,81	42,42	4,39	3,65	16,30
	5			4,00	2,86	2,81	42,42	4,39	3,65	16,03
	2	1000	2	5,50	3,78	3,72	43,10	6,44	4,36	18,48
	4			5,50	3,72	3,66	43,10	5,74	4,39	20,36
	2*	1050	1	5,50	5,37	5,28	48,69	5,58	3,56	16,14
	4*			5,50	5,26	5,17	48,69	4,95	3,63	17,75
	10			5,50	5,24	5,15	48,69	4,92	3,70	18,94
	2*		2	5,50	6,76	6,64	61,35	5,58	3,56	16,14
	4*			5,50	6,62	6,51	61,35	4,95	3,63	17,75
	5			5,50	6,64	6,53	61,35	4,98	3,56	17,49
	7			5,50	6,62	6,51	61,35	5,15	3,80	17,66
10	5,50	6,59	6,48	61,35	4,92	3,70	18,94			
25% Deform.	7 _{sup}	950	4	2,50	2,51	2,47	37,05	2,84	2,36	10,22
	7 _{núc} *			2,20	2,51	2,47	37,05	2,49	2,07	8,98
	7 _{sup}			2,35	2,51	2,47	37,05	2,66	2,21	9,60
	7 _{núc} *			2,35	2,51	2,47	37,05	2,66	2,21	9,60
	10 _{sup}		5	2,00	2,70	2,65	39,91	2,20	1,82	8,59
	10 _{núc}			2,20	2,70	2,65	39,91	2,42	2,01	9,45
	10 _{sup}			2,50	2,70	2,65	39,91	2,75	2,28	10,74
	10 _{núc} *			2,35	2,70	2,65	39,91	2,58	2,14	10,10
	5 _{sup}	1000	1	2,80	2,95	2,90	34,20	2,97	2,37	10,30
	5 _{núc} *			4,70	2,95	2,90	34,20	4,99	3,98	17,29
	5 _{sup}		2	2,50	3,70	3,63	43,10	2,66	2,12	9,19
	5 _{núc} *			2,50	3,70	3,63	43,10	2,66	2,12	9,19
50% Deform.	7 _{sup}	950	4	2,35	2,51	2,47	37,05	2,66	2,21	9,60
	7 _{núc} *			2,20	2,51	2,47	37,05	2,49	2,07	8,98
	7 _{sup}			2,50	2,51	2,47	37,05	2,84	2,36	10,22
	7 _{núc} *			2,35	2,51	2,47	37,05	2,66	2,21	9,60
	10 _{sup}		5	2,35	2,70	2,65	39,91	2,58	2,14	10,10
	10 _{núc}			2,35	2,70	2,65	39,91	2,58	2,14	10,10
	10 _{sup}			2,50	2,70	2,65	39,91	2,75	2,28	10,74
	10 _{núc} *			2,20	2,70	2,65	39,91	2,42	2,01	9,45
	5 _{sup}	1000	1	2,35	2,97	2,92	34,20	2,45	1,88	8,55
	5 _{núc} *			3,00	2,97	2,92	34,20	3,13	2,39	10,93
	5 _{sup}			2,5	3,72	3,66	43,10	2,61	2,00	9,10
	5 _{núc} *		2	2,80	3,72	3,66	43,10	2,92	2,23	10,20

*Amostras com granulação anormal

Onde,

- T(C) = temperatura em graus Celsius;
- t(h) = tempo em horas;
- R₀ = raio médio dos grãos da matriz (μm);
- r_{WNbC_x} = raio médio (nm) das partículas não-dissolvidas de NbC_x (vide equação 39);
- $r_{WNbN_{1-x}}$ = raio médio (nm) das partículas não-dissolvidas de NbN_{1-x} (vide equação 39);
- r_{AlN} = raio médio (nm) das partículas não-dissolvidas de AlN (vide equação 58);

- r_{NbC_x} = raio crítico (nm) para as partículas de NbC_x , acima do qual ocorre o desancoramento dos grãos (vide equação 49, para partículas distribuídas aleatoriamente);
- $r_{NbN_{1-x}}$ = raio crítico (nm) para as partículas de NbN_{1-x} , acima do qual ocorre o desancoramento dos grãos (vide equação 49, para partículas distribuídas aleatoriamente);
- r_{AlN} = raio crítico (nm) para as partículas de AlN, acima do qual ocorre o desancoramento dos grãos (vide equação 49, para partículas distribuídas aleatoriamente).

Obs.:

- 1) Para o cálculo dos raios médios (r_{NbC_x} e $r_{NbN_{1-x}}$), conforme equação de *Wagner*⁽⁴¹⁾, utilizou-se os seguintes valores⁽²¹⁾:
 - $D_{0Nb\gamma}$ (fator de frequência do Nb na austenita) = $5,30 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}^2$;
 - $Q_{Nb\gamma}$ (energia de ativação para a difusão do Nb na austenita) = 344,6 kJ/mol;
 - σ (energia interfacial entre matriz e precipitado) = 0,5 J/m², (sendo indicado entre 0,5 e 1,0J/m² para partículas de carbonitretos microligados);
 - Ω_{NbC} (volume molar do NbC na austenita) = $1,339 \times 10^{-5} \text{ m}^3$;
 - Ω_{NbN} (volume molar do NbN na ustenita) = $1,272 \times 10^{-5} \text{ m}^3$;
 - R (constante dos gases) = 8,314 J/mol K;
 - r_0 (raio inicial da partícula) = 1nm.
- 2) Para os cálculos dos raios críticos (r_{NbC_x} , $r_{NbN_{1-x}}$ e r_{AlN}), utilizou-se um valor de “Z” (fator de heterogeneidade de tamanho de grão = R/R_0) de 1,6, (sendo indicado entre $\sqrt{2}$ e 2)⁽²¹⁾.

A tabela 36 permite avaliar o comportamento de precipitação dos diferentes compostos presentes nas diferentes temperaturas.

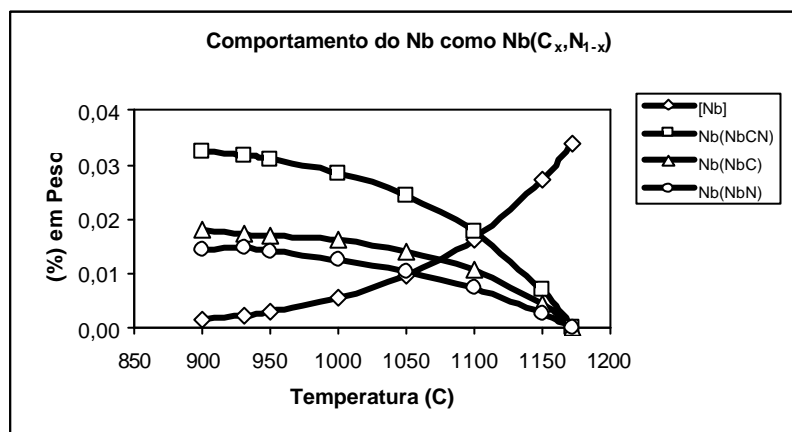


Figura 48 – Comportamento do “Nb” quanto à precipitação em diferentes temperaturas.

As Figuras 48-51 foram construídas partindo da temperatura de 900 C por ser considerada garantidamente austenítica e encerradas nas temperaturas de dissolução dos respectivos compostos, como na Figura 48, por exemplo, 1173 C é a temperatura em que todo “Nb” presente encontra-se dissolvido.

Os precipitados de “ NbC_x ” e “ NbN_{1-x} ” são tratados como compostos de extensiva solubilidade mútua, conforme item 2.3 (Carbonitretos com Extensiva Solubilidade Mútua, Capítulo II –Revisão Bibliográfica), o que pode ser comprovado pela Figura 48. Verifica-se que o percentual em peso do “Nb” como “ NbC_x ” é levemente superior ao do “Nb” como “ NbN_{1-x} ”. No entanto, a informação mais valiosa é a da quantidade de “Nb” como

“Nb(C,N)” que nos dará a fração volumétrica não-dissolvida de carbonitreto, pertinente para o controle do grão austenítico.

A partir do nitrogênio dissolvido, restante das reações de precipitação do carbonitreto, é possível construir o comportamento de precipitação do “AlN” com a temperatura.

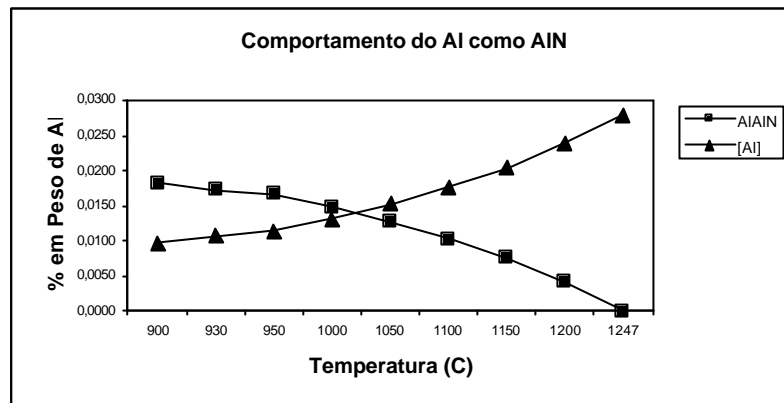


Figura 49 – Comportamento do “Al” quanto à precipitação em diferentes temperaturas.

Na Figura 49, 1247 C é a temperatura em que todo o alumínio encontra-se dissolvido. Verifica-se, portanto, que a estabilidade do “AlN” é maior que a dos precipitados do “Nb(C,N)”, deixando dúvida quanto ao melhor desempenho do “Nb”, em relação ao “Al”, no ancoramento do grão austenítico, pelo menos no que diz respeito à temperatura de dissolução total.

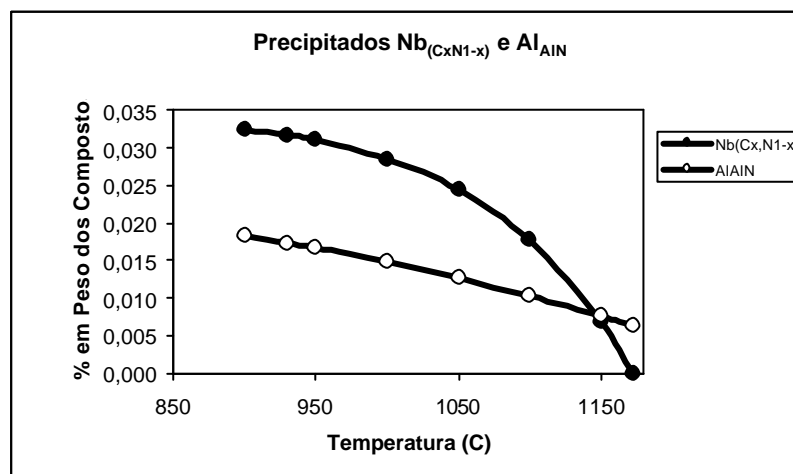


Figura 50 – Comparação entre o comportamento do “Nb(C,N)” e “AlN” quanto à precipitação em diferentes temperaturas.

Pela Figura 50, pode-se ver que os precipitados de “Nb(C,N)” encontram-se em maior percentual em peso que os precipitados de “AlN”, pelo menos até a temperatura de 1150 C, a partir da qual a estabilidade do “AlN” é maior.

A Tabela 37 permite uma análise das frações volumétricas dos diferentes compostos não-dissolvidos nas temperaturas de interesse.

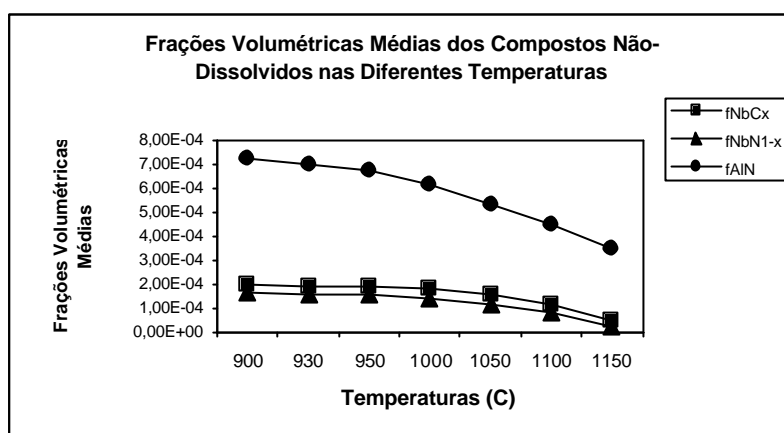


Figura 51 – Comparação entre as frações volumétricas médias dos diferentes compostos não-dissolvidos nas temperaturas de interesse.

Os valores utilizados na Figura 51 são as médias aritméticas das amostras 2, 4, 5, 7 e 10 em suas respectivas temperaturas. Observa-se aqui a proximidade nos valores relativos aos precipitados de “NbC_x” e “NbN_{1-x}”, sendo os resultados do primeiro levemente superiores ao segundo. Por outro lado, verifica-se claramente que os resultados para o “AlN” superam os do “Nb(C,N)” numa relação maior que o dobro, sendo as massas atômicas dos metais nos precipitados (Al e Nb) as principais responsáveis por essa diferença (vide equações 53 a 55), ou seja, a massa atômica do “Nb” (93) é “3,44” vezes a massa atômica do “Al” (27).

Pelos resultados encontrados, no que tange às frações volumétricas, novamente surge a dúvida quanto ao melhor desempenho das partículas de “Nb(C,N)”, comparadas às de “AlN”, frente ao ancoramento dos grãos austeníticos em temperaturas elevadas. Sabe-se, porém, que a efetividade dessas partículas não está relacionada somente às suas frações volumétricas, como também aos tamanhos que as mesmas apresentam nas temperaturas em estudo.

A Tabela 38 vem justamente nos auxiliar na análise dos tamanhos dessas partículas, mais especificamente, dos seus raios, dirimindo as dúvidas quanto ao desempenho do

carbonitreto de nióbio *versus* nitreto de alumínio na estabilização da estrutura granular austenítica.

Vale salientar que os raios das partículas de “Nb(C,N)”, ou seja, de “NbC_x” e de “NbN_{1-x}” foram obtidos usando-se a equação (39) de Wagner⁽⁴¹⁾, enquanto que para as partículas de “AlN” utilizou-se a relação empírica (58) proposta por Gladman e Pickering⁽⁴⁷⁾, pois não foram encontrados dados suficientes para o “Al” na austenita que permitissem a utilização da equação de Wagner⁽⁴¹⁾ para tal, e também que, pelo caráter conservador da equação (49), partículas distribuídas aleatoriamente, a mesma foi utilizada no cálculo do raio crítico de todas as partículas analisadas.

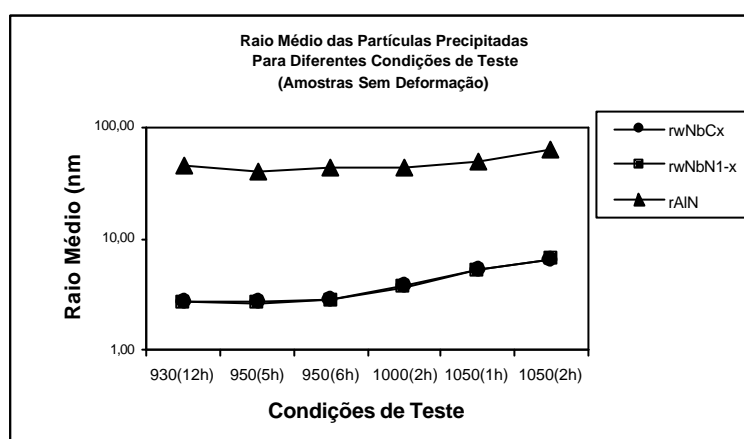


Figura 52 – Comparação entre os raios das partículas não-dissolvidas para diferentes condições de teste em amostras sem deformação.

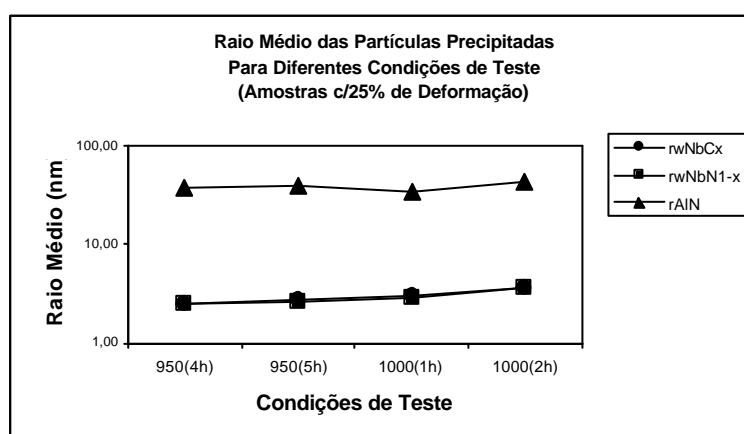


Figura 53 - Comparação entre os raios das partículas não-dissolvidas para diferentes condições de teste em amostras com 25 % de deformação.

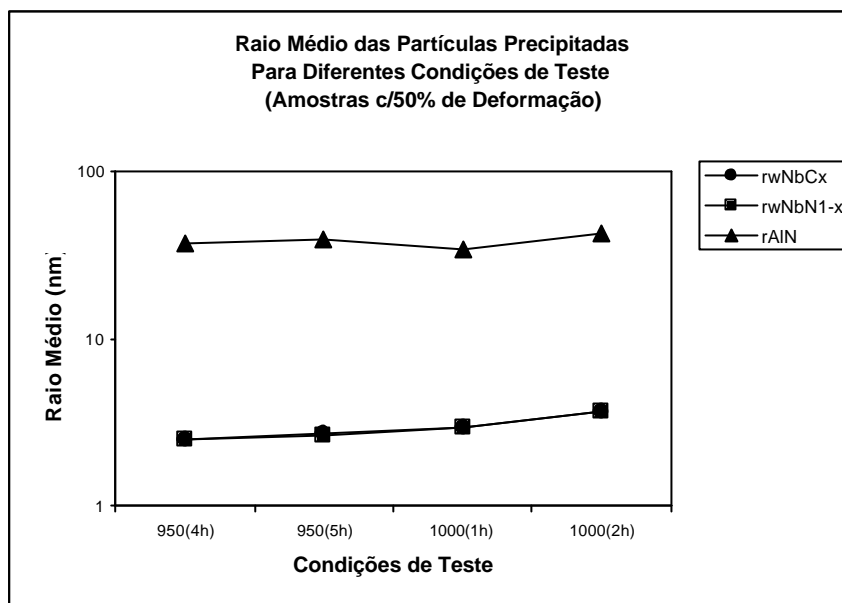


Figura 54 - Comparação entre os raios das partículas não-dissolvidas para diferentes condições de teste em amostras com 50 % de deformação.

Nas três Figuras (52-54) comparativas dos raios das partículas não-dissolvidas, verifica-se que os raios médios das partículas de “NbC_x” e “NbN_{1-x}”, nas temperaturas observadas, são praticamente iguais e podem ser classificados como finos (abaixo de 10¹nm), estando alinhados com o discutido no item 3.3.1 (Tipos de Precipitados, Capítulo II – Revisão Bibliográfica), enquanto que os raios médios das partículas de “AlN” são bastante superiores, podendo ser classificados como de tamanho médio (10¹-10² nm), também em concordância com o apresentado no mesmo item 3.3.1.

Tais observações esclarecem as dúvidas surgidas quando avaliamos as frações volumétricas dos precipitados, isto é, a precipitação de fino particulado de “Nb(C,N)”, nas temperaturas avaliadas, em comparação ao de tamanho médio de “AlN”, compensa sua fração volumétrica inferior, no que diz respeito ao desempenho no controle de grão austenítico, pelo menos para as condições observadas (composição química das amostras, tempos e temperaturas).

Cabe lembrar que, na construção das Figuras 52-54, não se fez distinção entre as diferentes amostras, ou seja, foi tomada a média de seus resultados nas suas respectivas condições experimentais.

1.2 Ensaios Metalúrgicos e Mecânicos

Os valores encontrados estão dentro de uma condição normal de fornecimento desse material para essa aplicação (forjamento a temperatura ambiente). Cabe somente realçar a presença de bainita nas amostras 5 e 6, pertencentes ao lote C, não tendo sido, porém, observadas diferenças nos resultados de tamanho de grão austenítico quando comparadas às demais amostras. Não confirmando o apresentado no item 8.3.6 (Capítulo II – Revisão Bibliográfica), ou seja, que em testes realizados com diferentes velocidades de resfriamento, em amostras de aço JIS SCr420, foi observado que as velocidades que proporcionaram estruturas finais com bainita apresentaram crescimento anormal de grão após a cementação.

1.3 Tamanho de Grão Austenítico

1.3.1 Ensaio de Liberação do Cliente

Nos ensaios de tamanho de grão austenítico realizados nas amostras do aço SAE 5115 ao “Nb” através do método especificado pelo cliente, ou seja, 12 h na temperatura de 930 C com posterior têmpera em óleo (vide Tabela 30), observa-se um tamanho de grão médio ($TG_{\text{Médio}}$) extremamente fino, variando dentro do intervalo de 11,4 a 12,0 ASTM, estando todos os resultados muito próximos, e não havendo em nenhuma amostra a ocorrência de crescimento anormal de grão. Tais resultados, quando comparados aos resultados do aço DIN 17Cr3 com $TG_{\text{Médios}}$ de 7,0 ASTM (vide Tabela 19), leva-nos a crer que, por ser a temperatura de 930 C uma temperatura baixa para que haja uma dissolução ou coalescimento importante das partículas precipitadas, de “Nb(C,N)” (presentes no aço SAE 5115 ao “Nb”) ou de “AlN” (presente no aço DIN 17Cr3), (1) as partículas não-dissolvidas, tanto de “Nb(C,N)” (para o aço microligado ao “Nb”) como de “AlN” (para o aço DIN 17Cr3), mostram-se efetivas no ancoramento dos grãos austeníticos nessas condições de tempo e temperatura, e (2) a diferença entre os $TG_{\text{Médios}}$ dos aços ao “Nb” e ao “Al” é explicada pelo efeito de retardo da recristalização devida ao “Nb” com conseqüente refino do grão ferrítico, conforme vimos no item 5.1 (Refinamento do Grão Ferrítico, Capítulo II - Revisão Bibliográfica), dessa forma, portanto, proporcionando uma estrutura granular austenítica de partida mais refinada no aço SAE 5115 do que no aço DIN 17Cr3. Porém, por ser uma diferença muito marcante, é provável que uma história termomecânica mais desfavorável para o aço DIN esteja também envolvida.

1.3.2 Ensaios em Laboratório para Diferentes Condições Experimentais

1.3.2.1 Amostras Sem Deformação

Partindo-se das Tabelas 20 e 31 foi construída a Figura 55 para uma melhor visualização e análise desses resultados.

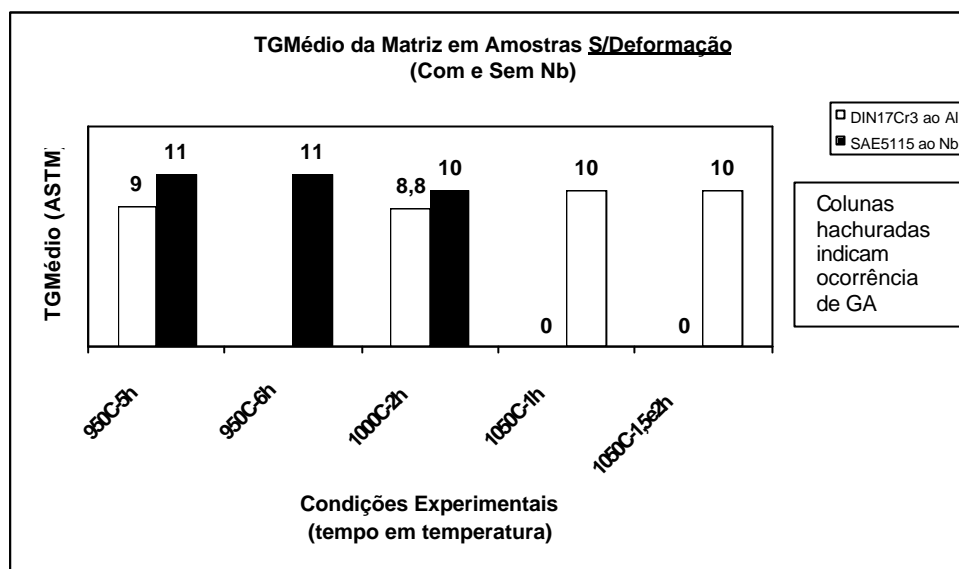


Figura 55 – Comparação entre os $TG_{Médios}$ da matriz dos Aços SAE 5115 ao “Nb” e DIN 17Cr3 em amostras sem deformação.

Nas amostras do aço microligado ao “Nb”, observa-se que, para as temperaturas de 950 C (com 5 e 6 h em temperatura) e 1000 C (com 2 h em temperatura), o “ $TG_{Médio}$ ” se manteve fino, ou seja, 11 e 10 ASTM, respectivamente, sem ocorrência de grãos anormais. O mesmo ocorreu para as amostras do aço DIN, ou seja, a 950 C (com 5 h em temperatura) e a 1000 C (2 h em temperatura), o grão se manteve estável com valores de 9 e 8,8 ASTM, respectivamente. Logo, há o indicativo da efetividade das partículas precipitadas no ancoramento dos grãos austeníticos, tanto de “Nb(C,N)” (para o aço SAE 5115 ao “Nb”) como de “AlN” (para o aço DIN17Cr3), pelo menos para as condições experimentais observadas (temperatura, tempo e ausência de deformação). Já a ocorrência de uma granulação mais fina para o aço microligado ao “Nb”, pode ser entendida como oriunda do efeito retardador do “Nb” na recristalização durante a laminação, proporcionando uma matriz de partida mais refinada, conforme já discutido nos ensaios de liberação do cliente.

Por outro lado, na temperatura de 1050 C (para qualquer tempo de ensaio) verifica-se uma perda da estabilidade das partículas precipitadas de “Nb(C,N)”, como pode ser visto pelas Figuras 48 e 50, mostrando uma dissolução parcial dos precipitados, como

também pode ser visto pelas Figura 56 e 57, mostrando o desancoramento dos grãos através da análise dos raios médios e críticos das partículas nas diferentes condições experimentais.

Para o aço SAE 5115 ao “Nb” (experimentos a 1050 C), apesar da ocorrência de granulação anormal (conforme Tabela 31), verifica-se que todas as amostras apresentaram na matriz um “ $TG_{Médio}$ ” de 10 ASTM, indicando um desancoramento localizado do grão austenítico, enquanto que, para as amostras do aço DIN 17Cr3, houve um crescimento generalizado dos grãos.

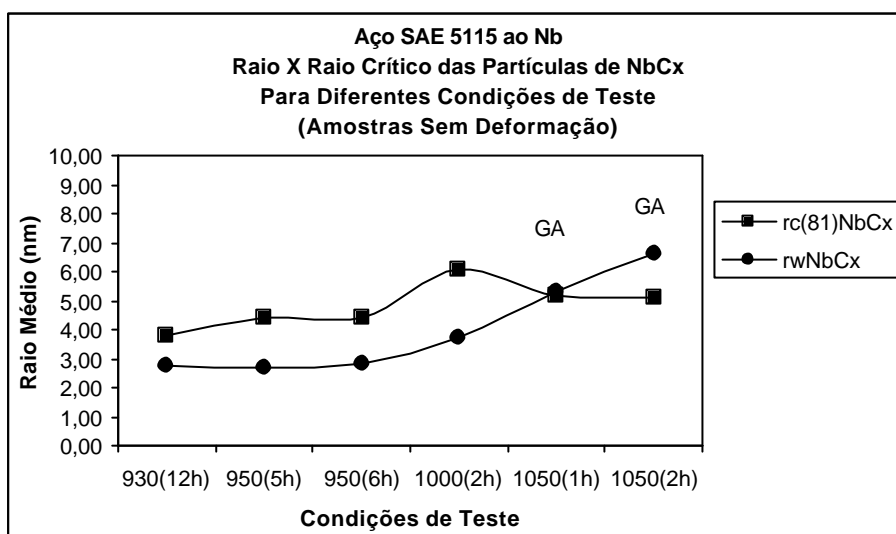


Figura 56 – Comparação entre raio médio e crítico das partículas de “NbCx” nas amostras do aço SAE 5115 ao “Nb” para as diferentes condições de teste.

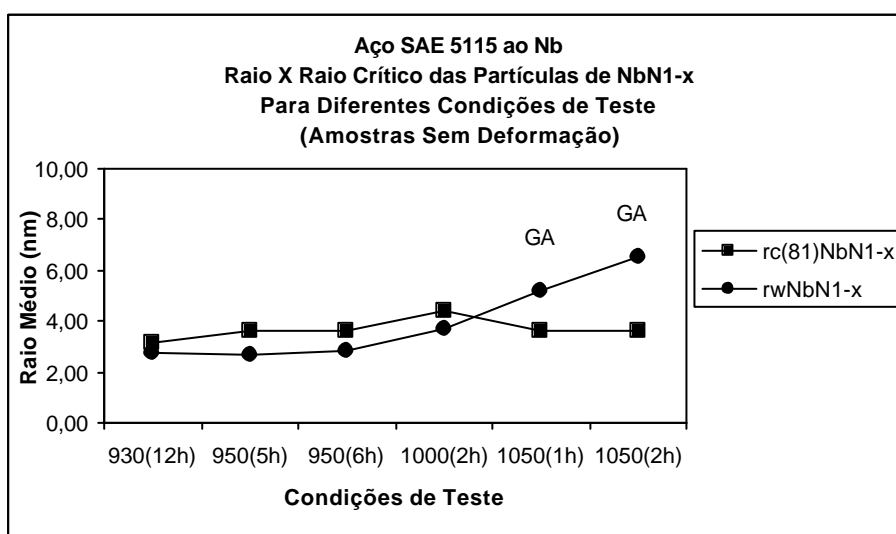


Figura 57 - Comparação entre raio médio e crítico das partículas de “NbN_{1-x}” nas amostras do aço SAE 5115 ao “Nb” para as diferentes condições de teste.

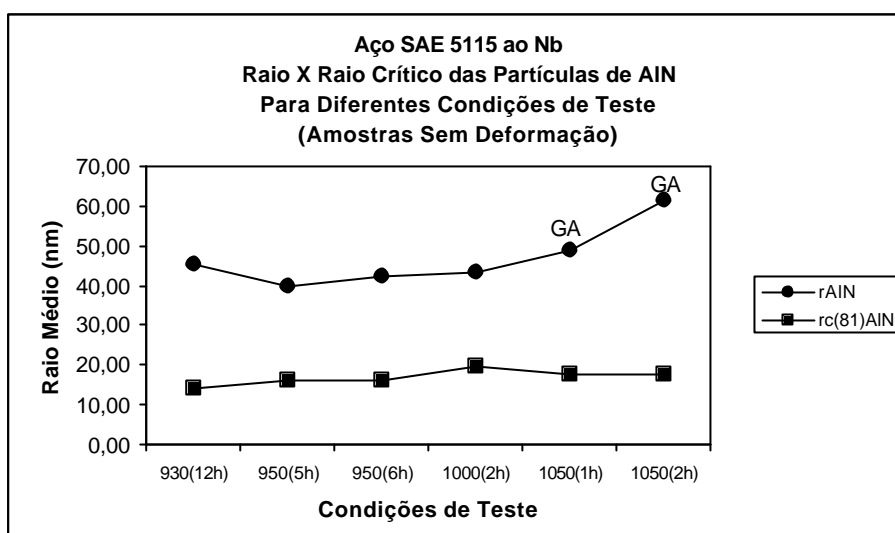


Figura 58 - Comparação entre raio médio e crítico das partículas de “AlN” nas amostras do aço SAE 5115 ao “Nb” para as diferentes condições de teste.

As Figuras 56 e 57 foram construídas a partir dos dados constantes da tabela 38, estando os resultados teóricos perfeitamente alinhados com os resultados práticos, ou seja, pode-se verificar que os raios médios das partículas de “NbC_x” e de “NbN_{1-x}” superaram os seus respectivos raios críticos, o que se configura como temperatura de crescimento de grão anormal (conforme itens 5.2.1- Partículas de Segunda Fase Distribuídas Aleatoriamente e 8.3 - Fatores que Influenciam o Crescimento Anormal de Grão, Capítulo II – Revisão Bibliográfica), justamente a partir de 1050 C, onde se observou, nos experimentos práticos, a ocorrência de granulação anormal. No entanto, a Figura 58 nos mostra que as partículas de “AlN”, presentes no aço SAE 5115 ao “Nb”, não seriam efetivas no ancoramento do grão austenítico para nenhuma condição experimental. Vale lembrar que na análise dos tamanhos médios das partículas de “Nb(C,N)” utilizou-se a equação (39) de Wagner⁽⁴¹⁾, enquanto que para as partículas de “AlN” utilizou-se a equação empírica (58) de Gladman e Pickering⁽⁴⁷⁾, que, por seu caráter empírico, pode não ser a mais adequada, porém nos permitindo avaliar, de maneira qualitativa, o desempenho dos precipitados de nitreto de alumínio quando comparados aos de carbonitreto de nióbio, mostrando ser o tamanho das partículas fator preponderante no efeito ancorador do grão austenítico.

1.3.2.2 Amostras com 25 % e 50 % de Deformação

Com os dados das Tabelas 20, 32 e 33, construiu-se as Figuras 59-62, buscando comparar os resultados dos aços SAE 5115 ao “Nb” e DIN 17Cr3, tanto para a condição de

deformação considerada intermediária (25 %), como para a condição considerada elevada (50 %). A partir dessas figuras, também foi possível avaliar individualmente o desempenho do aço microligado ao “Nb”.

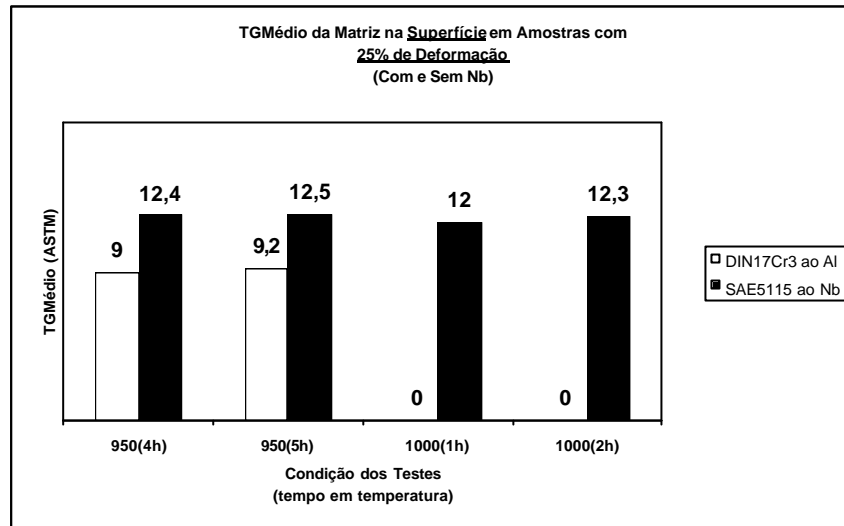


Figura 59 - Comparação entre os $TG_{Médios}$ da matriz dos Aços SAE 5115 ao “Nb” e DIN 17Cr3 em amostras com 25 % de deformação na região da superfície.

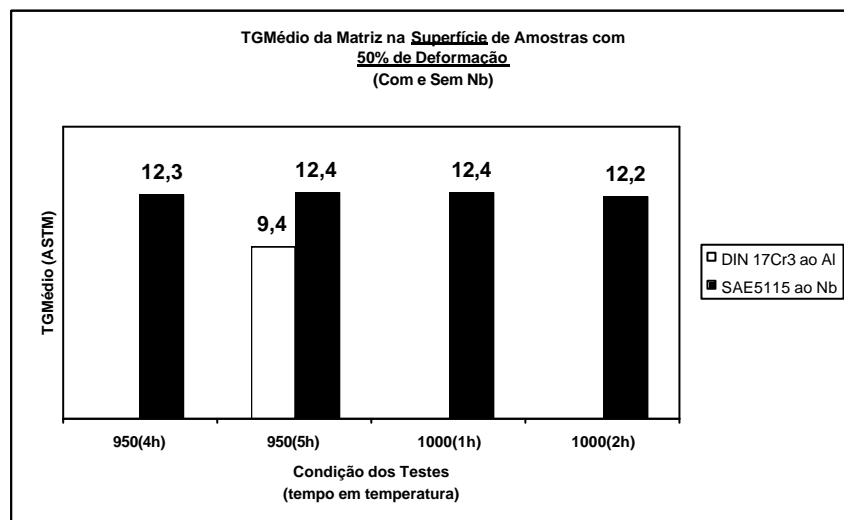


Figura 60 - Comparação entre os $TG_{Médios}$ da matriz dos Aços SAE 5115 ao “Nb” e DIN 17Cr3 em amostras com 50 % de deformação na região da superfície.

Pelas Tabelas 32 e 33, observa-se que todas as amostras do aço microligado ao “Nb”, 950 C (4 e 5 h em temperatura) e 1000 C (1 e 2 h em temperatura), apresentaram uma granulação homogênea e muito fina, ou seja, dentro do intervalo de 12 a 12,9 ASTM, tendo somente uma amostra em cada condição de deformação apresentado uma granulação heterogênea, ou seja, amostra 7 (950 C-4 h) e amostra 5 (1000 C-2 h), para deformações de

25 e 50 %, respectivamente. Pode-se dizer, portanto, que as partículas de carbonitreto de nióbio foram eficientes em controlar o grão austenítico nas condições testadas.

Ao compararmos os resultados entre aços, ainda na região da superfície das amostras, principalmente para amostras com 25 % de deformação, já que, para 50 % temos somente uma condição de comparação (950 C-5 h), verificamos que a 950 C (4 e 5 h em temperatura) tanto o “AlN” (no aço DIN) como o “Nb(C,N)” (no aço SAE) mantiveram a estrutura granular estável, sendo a diferença de granulação, mais fina no aço microligado ao nióbio, devida novamente ao efeito retardador da recristalização proporcionado pelo “Nb”, conforme já discutido. Contudo, é nos experimentos realizados a 1000 C (1 e 2 h), para as amostras com deformação intermediária, que se observam as diferenças mais marcantes, ou seja, enquanto que nas amostras de aço SAE 5115 ao “Nb” o grão permanece estável e refinado, nos aços DIN 17Cr3 há um crescimento de grão generalizado, verificando-se assim claramente a maior eficiência dos compostos não-dissolvidos de nióbio (NbC_x e NbN_{1-x}) frente aos de alumínio (AlN).

Por outro lado, a análise na região do núcleo, das amostras de aço microligado ao nióbio (conforme Figuras 61 e 62), é completamente diversa, já que, com exceção de apenas uma amostra em cada condição de deformação, ou seja, 950 C-5 h com 25 e 50 % de deformação, as demais apresentaram a ocorrência de granulação anormal.

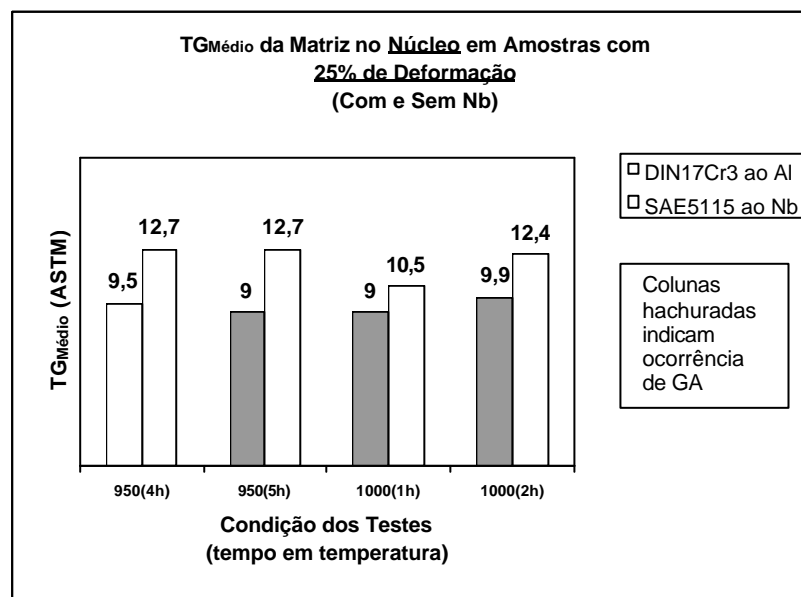


Figura 61 - Comparação entre os TG_{Médios} da matriz dos Aços SAE 5115 ao “Nb” e DIN 17Cr3 em amostras com 25 % de deformação na região do núcleo.

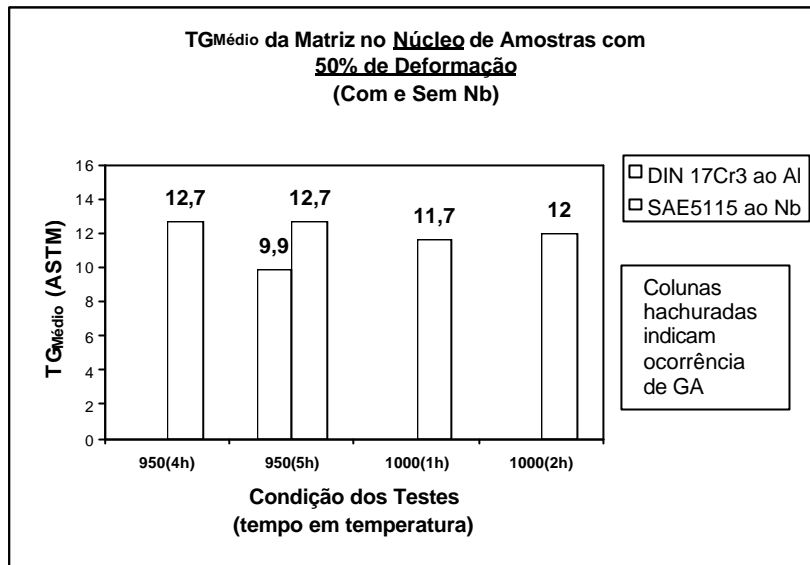


Figura 62 - Comparação entre os TG_{Médios} da matriz dos Aços SAE 5115 ao “Nb” e DIN 17Cr3 em amostras com 50 % de deformação na região do núcleo.

Como vimos na Revisão Bibliográfica (Deformação ou Trabalho a Frio e Recozimento), sabe-se que a estrutura característica do estado deformado a temperatura ambiente é uma estrutura celular, onde essas células são formadas por paredes de emaranhados de alta densidade de discordâncias e que, devido às suas interações, provocam um estado de elevadas tensões internas, sendo tal estado termodinamicamente instável e ponto de partida para a recristalização. Sabe-se também, pela teoria da subdivisão dos grãos, que macroscopicamente há a formação de bandas de deformação e de cisalhamento, e que microscopicamente esses grupos de células são separados por densas paredes de discordâncias e microbandas. Essa subdivisão acontece de maneira heterogênea, ou seja, não ocorre com a mesma intensidade em todos os grãos devido à diferença em suas orientações cristalográficas, o que promove um gradiente de deformação (ou de energia interna) intra e intergranular, sendo essas regiões delineadas por contornos de alto ângulo (de alta mobilidade). Por ser a energia interna armazenada o potencial termodinâmico para a recristalização e por ser o estado deformado a temperatura ambiente caracteristicamente gerador de heterogeneidades estruturais (ou de deformação): existirão regiões com maior energia interna armazenada, regiões essas que serão sítios preferenciais de “nucleação” para a recristalização, quando o trabalho a temperatura ambiente é seguido por um processo térmico (recozimento); e regiões com deformações inferiores à crítica (deformação mínima necessária para a recristalização), recaindo-se assim no fenômeno de migração de contornos induzidos por deformação (MCID). Além das regiões citadas,

partículas de segunda fase com raios maiores que “1 μm ” e espaçadas são também sítios preferenciais para a recristalização, ao contrário das partículas de segunda fase pequenas e próximas que inibem a recristalização (sendo os precipitados de nióbio exemplos clássicos), característica também observada em átomos de soluto, responsáveis pelo efeito de ancoramento por soluto. A migração dos contornos de alto ângulo é o mecanismo fundamental na recristalização e a velocidade desses contornos é proporcional ao potencial termodinâmico para a recristalização, dependendo fortemente da temperatura. A partir de todas essas informações, e do fato de que à medida que se aumenta a temperatura e o tempo, as partículas sofrem o processo de *Ostwald Ripening*, equacionado por *Wagner* ⁽⁴¹⁾, pode-se relacionar os resultados observados na região do núcleo das amostras a esses fenômenos. Sabendo-se que: o processo de deformação a temperatura ambiente ocorre de maneira heterogênea, formando regiões preferenciais para a recristalização e para o fenômeno de “MCID”; que isso acontece localmente, favorecendo a ocorrência da recristalização secundária por ser esta de caráter canibalístico (às custas dos grãos vizinhos); e somando-se a tudo isso a eventual presença de partículas isoladas não-dissolvidas de tamanho grosseiro, consequência da distribuição das partículas na matriz e do tipo de partícula presente (neste caso, presentes “NbC_x”, “NbN_{1-x}” e “AlN”), cria-se uma condição bastante favorável à ocorrência de um processo de crescimento anormal de grão.

A granulação refinada e homogênea (sem a ocorrência de grãos anormais) observada na região da superfície das amostras deformadas, acredita-se estar relacionada ao fato de termos nessas regiões deformações mais homogêneas, fugindo aos problemas de heterogeneidade verificados no núcleo.

É importante esclarecer que as considerações apresentadas são uma tentativa de embasar teoricamente os fatos observados, uma vez que não foram realizadas, na prática, investigações nesse sentido. O que se sabe, porém, é que a deformação a temperatura ambiente, na região do núcleo das amostras, antecipou o desancoramento localizado dos grãos austeníticos ou, em outras palavras, reduziu as temperaturas de crescimento anormal de grão, o que foi também observado por Ratliff e Samuelson ⁽¹⁴⁾ e pelo artigo da Daido ⁽¹⁷⁾.

Pela análise metalográfica, anotada nas Tabelas 32 e 33, verifica-se que os grãos anormais, nas amostras a 950 C (4 e 5 h de manutenção) e 1000 C (1 h de manutenção), apresentaram-se isolados ou em início de crescimento, enquanto que, nas amostras

submetidas a condição de 1000 C (2 h em temperatura), houve a ocorrência de vários grãos anormais. Tais observações indicam que 4 ou 5 h a 950 C e que 1 h a 1000 C não são suficientes para um desancoramento generalizado ou, em outras palavras, estamos em condições limites entre estabilidade e instabilidade da estrutura, o que na condição de 2 h a 1000 C já não é mais válido, pois a instabilidade é evidente.

Cabe ainda observar que, para o aço microligado ao nióbio, as amostras deformadas a 25 e 50 % apresentaram resultados muito similares, não havendo, portanto, um efeito mais pronunciado entre os graus de deformação no desempenho das partículas não-dissolvidas de “Nb(C,N)” frente ao ancoramento dos grãos austeníticos. Verifica-se ainda, no aço SAE 5115 ao “Nb”, que para todos os resultados (com e sem ocorrência de grãos anormais) o “ $TG_{Médio}$ ” se manteve fino, ou seja, dentro de um intervalo de 10,5 a 12,9 ASTM, e em se comparando com os resultados encontrados para o aço DIN 17Cr3, mais uma vez confirma-se o efeito do nióbio como responsável pelo retardo da recristalização no processo de laminação.

A análise dos raios das partículas *versus* seus raios críticos também foi realizada para as condições de 25 e 50 % de deformação das amostras, porém os resultados teóricos não se mostraram tão bem alinhados com os resultados práticos, como no caso das amostras sem deformação, o que talvez seja explicado pelo grande número de variáveis adicionais inseridas com o advento da deformação a temperatura ambiente nesses níveis e não previstas pelas equações propostas, tanto por Wagner⁽⁴¹⁾ (equação 39) como por Gladman e Pickering⁽⁴⁷⁾ (equação 58). Outro comentário oportuno nesse sentido seria relativo aos resultados práticos observados por Bertrand e outros⁽⁴²⁾, onde precipitados de Nb(C,N) induzidos por deformação tiveram na prática raios médios na faixa de 10^1 - 10^2 nm, o que não é observado ao se usar a equação de Wagner⁽⁴¹⁾ para as amostras do aço SAE 5115 microligado ao “Nb” com graus de deformação de 25 e 50 %. Logo, entendeu-se não ser relevante apresentar aqui essa análise, contudo os respectivos gráficos fazem parte do Anexo 5.

1.3.3 Comentários Adicionais

Procurou-se verificar uma possível influência das condições de produção dos diferentes lotes de laminação (A-E), não tendo sido, porém, observado qualquer indício nesse sentido. Nem mesmo o lote “C” que apresentou bainita em sua microestrutura teve um desempenho diferenciado, no que diz respeito ao controle de grão austenítico.

Fazendo-se uma análise dos “ $TG_{Médios}$ ” da matriz das amostras de aço SAE 5115 ao “Nb” para as diferentes condições experimentais, conforme Figuras 63 e 64, verifica-se um claro refino de grão da condição sem deformação para as condições deformadas (25 e 50%). Conforme discutido no item 1.3.2.2 deste Capítulo, referente às amostras com 25 e 50 % de deformação na região do núcleo, a deformação a temperatura ambiente introduz discordâncias, células de discordâncias, contornos de baixo ângulo, ou seja, numerosos sítios, não só para a recristalização preferencial, como para a precipitação de carbonetos e nitretos ⁽²⁵⁾ que porventura ainda estejam em solução na matriz, o que se supõe ocorrer ao serem as amostras reaquecidas para as temperaturas de ensaio, sendo portanto esses fatores os possíveis responsáveis pelo refino adicional de grão observado. Por outro lado, esse refino adicional exigirá um raio médio de partícula mais reduzido para que se mantenha a estabilidade do grão austenítico, uma vez que o raio crítico de partícula (conforme equação 49) é diretamente proporcional ao tamanho médio do grão da matriz, conseqüência esta (da deformação a temperatura ambiente) que somada as já discutidas no item 1.3.2.2 deste Capítulo cria uma condição ainda mais favorável à ocorrência do crescimento anormal de grão, fornecendo assim mais uma importante informação na tentativa de explicar o comportamento de antecipação da temperatura de crescimento de grão anormal observada nas amostras deformadas na região do núcleo.

Uma importante consideração a ser feita refere-se ao conhecimento da história termomecânica completa do material, de maneira a melhor entender os fenômenos de precipitação/solubilização envolvidos e, conseqüentemente, as propriedades do material ligadas a eles. No presente estudo pecou-se pela ausência de informações detalhadas relativas aos processos de produção das barras utilizadas nos ensaios de laboratório, que poderiam enriquecer ainda mais a análise dos resultados observados.

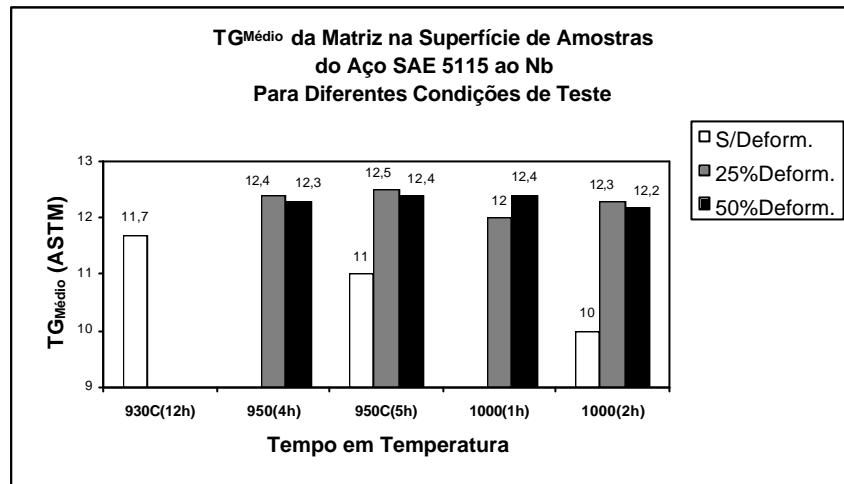


Figura 63 - Comparação entre os TGMédios da matriz de amostras do aço SAE 5115 ao “Nb” (região da superfície das amostras deformadas) em diferentes condições experimentais.

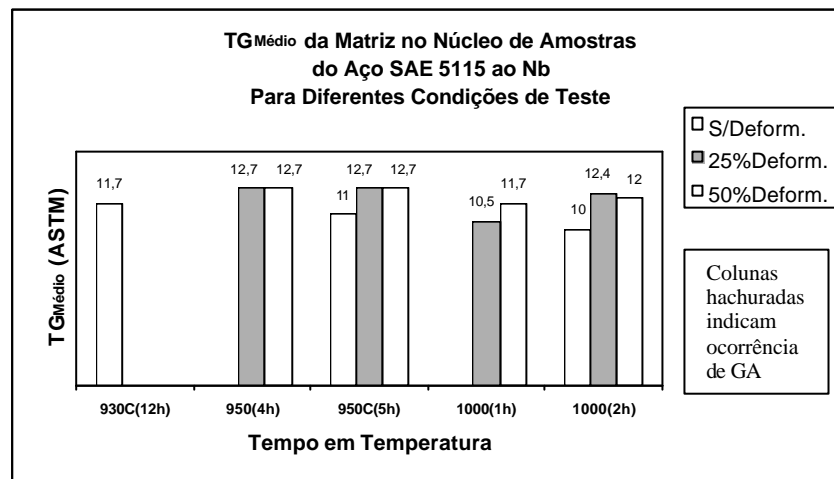


Figura 64 – Comparação entre os TGMédios da matriz de amostras do aço SAE 5115 ao “Nb” (região do núcleo das amostras deformadas) em diferentes condições experimentais.

Analisando-se isoladamente as condições que apresentaram granulação anormal, através da Figura 65, verifica-se uma tendência de aumento do tamanho dos grãos anormais com a elevação da temperatura, contudo o mesmo não pode ser dito com relação às diferentes condições de tempo e de deformação. O que se pode, sim, é observar claramente a passagem de uma condição de grãos isolados ou em início de crescimento para uma condição de ocorrência de vários grãos anormais com o aumento da temperatura, como se verificou para as condições experimentais de 1000 C-2 h (amostras com 25 e 50% de deformação), e mais intensamente para 1050 C-1 e 2 h (amostras sem deformação).

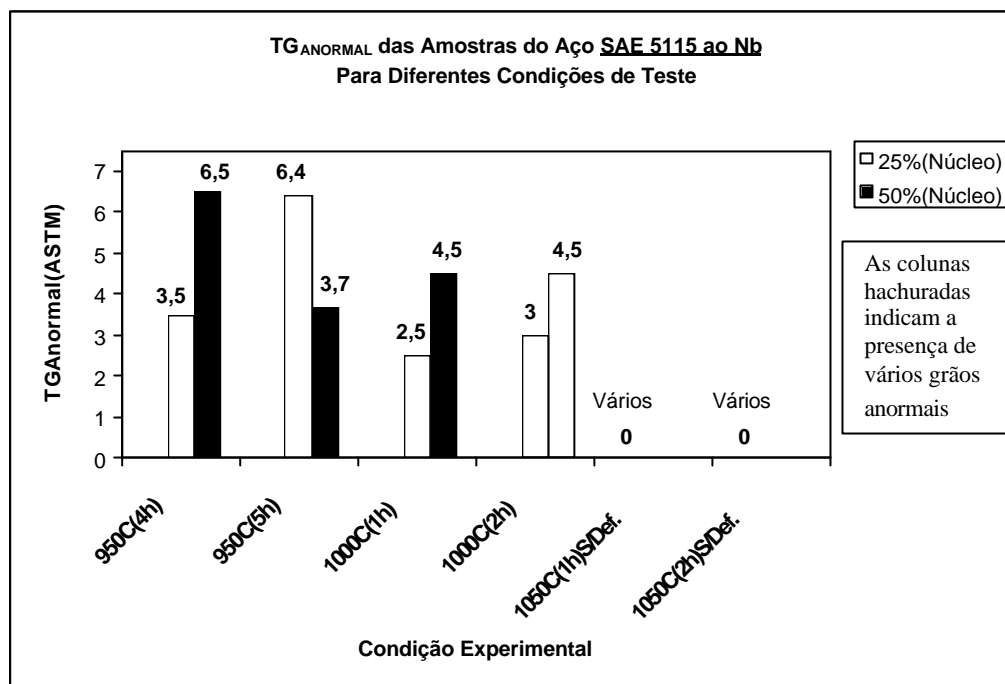


Figura 65 – Comparação entre os tamanhos de grão anormais observados no aço SAE 5115 ao “Nb” nas diferentes condições experimentais empregadas.

2 AÇO SAE 5115 AO “Nb” E CONVENCIONAL – ENSAIOS NA INDÚSTRIA

2.1 Composição Química

Conforme descrito em Materiais e Métodos, foram produzidos, ao nível industrial, pinos de pistão cementados a partir das corridas 82265 (SAE 5115 ao Nb) e 82426 (SAE 5115 convencional), a última para fins comparativos.

Como a análise da corrida de aço 82265 foi feita na primeira parte deste capítulo, avaliaremos aqui a corrida 82426 quanto ao seu balanceamento químico frente às características de dissolução e precipitação dos elementos formadores de carbonetos, nitretos e carbonitretos.

A corrida 82426 apresenta um teor de “C” próximo do limite superior de especificação, um teor de “Al” próximo do limite inferior, de “N” com um valor elevado e de “Nb” com um valor considerado residual, conforme Tabela 34.

2.1.1 Produtos de Solubilidade

As Figuras 66 –68 apresentam a composição química da corrida 82426 (aço SAE 5115 convencional) frente aos produtos de solubilidade dos diferentes precipitados para a temperatura de 950 C.

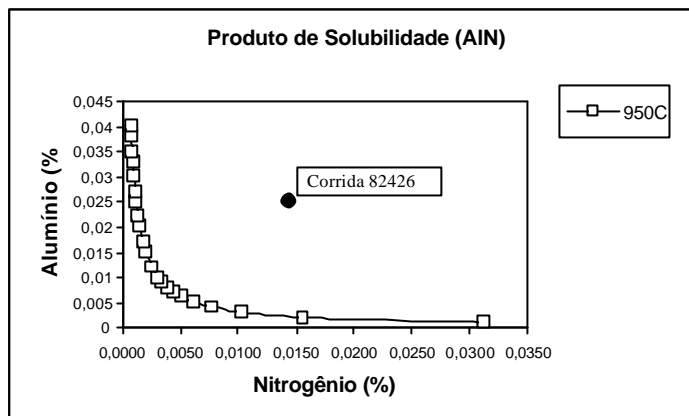


Figura 66 - Corrida 82426 frente ao produto de solubilidade do “AlN” para a temperatura de 950 C.

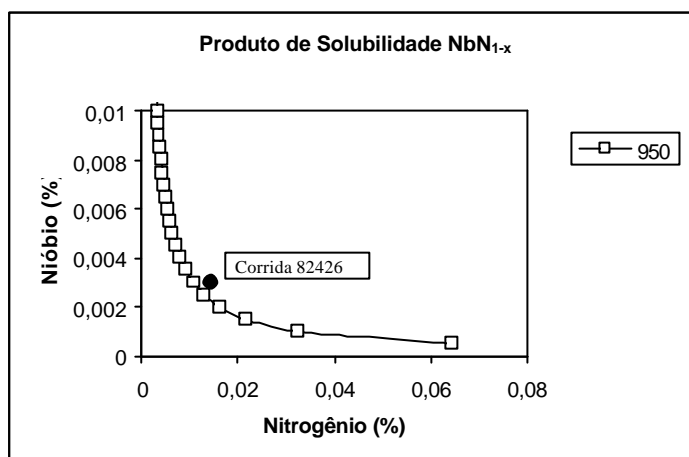


Figura 67 - Corrida 82426 frente ao produto de solubilidade do “NbN_{1-x}” para a temperatura de 950 C.

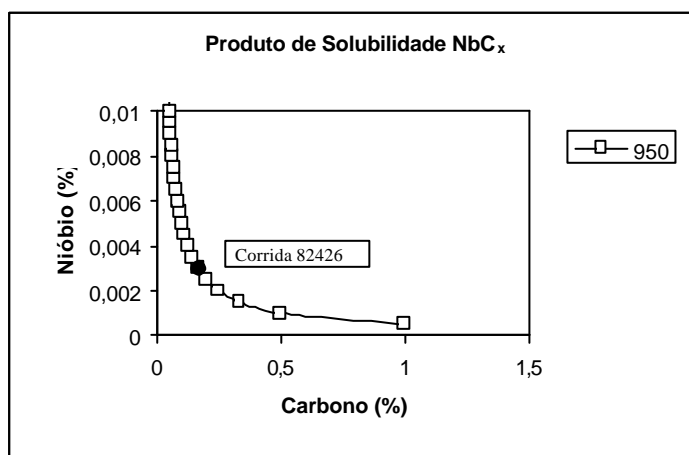


Figura 68 - Corrida 82426 frente ao produto de solubilidade do “NbC_x” para a temperatura de 950 C.

Analisando-se os diagramas de solubilidade representados pelas Figuras 66-68, verifica-se que a composição química da corrida 82426, no que se refere aos elementos formadores de precipitados (C, N, Al, Nb):

- está adequada nos conteúdos de “Al” e “N” para a formação de “AlN”, pois como pode ser visto na Figura 66, a liga encontra-se visivelmente no campo bifásico “austenita + AlN”, para a temperatura de 950 C;
- não está adequada no conteúdo de “Nb” para a suficiente precipitação de “NbN_{1-x}” pois, apesar de a Figura 67 mostrar a liga no campo bifásico “austenita + NbN_{1-x}”, pode-se verificar que esta se encontra bastante próxima do limite de solubilidade e em quantidades de precipitado extremamente baixas;
- não está adequada no conteúdo de “Nb” para a precipitação de “NbC_x” uma vez que, pela Figura 68, a composição da liga encontra-se em cima da linha limite de solubilidade para a temperatura de 950 C.

2.1.2 Análise Quantitativa Teórica dos Compostos

De posse dos valores de “Nb_T”, “Al_T”, “C_T” e “N_T”, de ambas as corridas (com e sem nióbio), pode-se fazer uma análise quantitativa teórica dos compostos, utilizando as condições de processo empregadas na produção dos pinos de pistão, ou seja, 2,5 h de cementação a 950 C, conforme apresentado na Tabela 39.

Tabela 39 – Análise quantitativa teórica dos compostos precipitados a 950 C (2,5 h em temperatura) nos pinos de pistão das corridas 82265 (microligada ao Nb) e 82246 (convencional)

Variáveis (950C-2,5h)	SAE 5115 ao Nb	SAE 5115 Convencional
R ₀ (μm)	3,5	4,0
f _{NbC_x}	2,01x10 ⁻⁴	2,23x10 ⁻⁶
f _{NbN_{1-x}}	1,56x10 ⁻⁴	2,24x10 ⁻⁶
f _{AlN}	6,33x10 ⁻⁴	6,99x10 ⁻⁴
r _{wNbC_x} (nm)	2,19	2,11
r _{wNbN_{1-x}} (nm)	2,16	2,08
r _{AlN} (nm)	31,7	31,7
r _{cNbC_x} (nm)	4,22	5,35x10 ⁻²
r _{cNbN_{1-x}} (nm)	3,28	5,38x10 ⁻²
r _{cAlN} (nm)	13,3	16,8

Onde,

- R₀ = raio médio dos grãos da matriz (μm);
- f_{NbC_x} = fração volumétrica de NbC_x não-dissolvidos (vide equações 53-55 e Tabela 10);
- f_{NbN_{1-x}} = fração volumétrica de NbN_{1-x} não-dissolvidos (vide equações 53-55 e Tabela 10);
- f_{AlN} = fração volumétrica de AlN não-dissolvidos (vide equações 53-55 e Tabela 10);
- r_{wNbC_x} = raio médio (nm) das partículas não-dissolvidas de NbC_x (vide equação 39);
- r_{wNbN_{1-x}} = raio médio (nm) das partículas não-dissolvidas de NbN_{1-x} (vide equação 39);
- r_{AlN} = raio médio (nm) das partículas não-dissolvidas de AlN (vide equação 58);
- r_{cNbC_x} = raio crítico (nm) para as partículas de NbC_x, acima do qual ocorre o desancoramento dos grãos (vide equação 49, para partículas distribuídas aleatoriamente);
- r_{cNbN_{1-x}} = raio crítico (nm) para as partículas de NbN_{1-x}, acima do qual ocorre o desancoramento dos grãos (vide equação 49, para partículas distribuídas aleatoriamente);

- r_{cAIN} = raio crítico (nm) para as partículas de AlN, acima do qual ocorre o desancoramento dos grãos (vide equação 49, para partículas distribuídas aleatoriamente).

Obs.:

- 1) Para o cálculo dos raios médios (r_{wNbC_x} e $r_{wNbN_{1-x}}$), conforme equação de *Wagner*⁽⁴¹⁾, utilizou-se os seguintes valores⁽²¹⁾:
 - $D_{0Nb\gamma}$ (fator de frequência do Nb na austenita) = $5,30 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}^2$;
 - $Q_{Nb\gamma}$ (energia de ativação para a difusão do Nb na austenita) = 344,6 kJ/mol;
 - σ (energia interfacial entre matriz e precipitado) = 0,5 J/m², (sendo indicado entre 0,5 e 1,0 J/m² para partículas de carbonitreto microligados);
 - Ω_{NbC} (volume molar do NbC na austenita) = $1,339 \times 10^{-5} \text{ m}^3$;
 - Ω_{NbN} (volume molar do NbN na austenita) = $1,272 \times 10^{-5} \text{ m}^3$;
 - R (constante dos gases) = 8,314 J/mol K;
 - r_0 (raio inicial da partícula) = 1nm.
- 2) Para os cálculos dos raios críticos (r_{cNbC_x} , $r_{cNbN_{1-x}}$ e r_{cAIN}) utilizou-se um valor de “Z” (fator de heterogeneidade de tamanho de grão = R/R_0) de 1,6 (sendo indicado entre $\sqrt{2}$ e 2)⁽²¹⁾.

Analisando a Tabela 39, podemos ver que, pelas frações volumétricas dos compostos presentes na corrida de aço SAE 5115 convencional, confirma-se o verificado pelos diagramas de solubilidade, ou seja, que a quantidade de partículas não-dissolvidas dos compostos de “Nb(C,N)” (NbC_x e NbN_{1-x}) é extremamente baixa, enquanto que a de “AlN” encontra-se em níveis adequados para as condições de tempo e temperatura empregadas. Já para o aço microligado ao “Nb”, verifica-se que as frações volumétricas tanto dos compostos de “Nb(C,N)” como de “AlN” estão apropriadas. Porém, ao verificarmos os raios médios das diferentes partículas presentes, observa-se que para o aço convencional todos os valores encontrados são superiores aos seus respectivos raios críticos, indicando uma condição de instabilidade granular, ou de desancoramento dos grãos austeníticos, para as condições de tempo e temperatura a que as peças foram submetidas. O aço microligado ao nióbio, diferentemente, apresenta valores de raios médios das partículas de “ NbC_x ” e de “ NbN_{1-x} ” inferiores aos seus respectivos raios críticos, mostrando uma condição de estabilidade das partículas no ancoramento dos grãos austeníticos, o que para o “AlN” não se confirma.

2.2 Tamanho de Grão Austenítico

Para a condição específica de produção dos pinos avaliados, observou-se a ocorrência de grãos anormais somente nos pinos oriundos da corrida **sem** adição de “Nb”, SAE 5115 convencional, o que confirmou o observado na análise quantitativa dos compostos presentes. Na região da camada cementada do diâmetro externo, verificou-se um grão anormal de tamanho 3,0 ASTM, enquanto que, na região da camada cementada do diâmetro interno, a ocorrência foi mais intensa.

Com esses resultados, podemos dizer que a corrida de aço microligado ao “Nb”, em se comparando à corrida de aço convencional, apresentou um desempenho superior frente ao controle do grão austenítico, quando submetida a esse processo de produção específico, como consequência da presença de partículas não-dissolvidas de “Nb(C,N)” com uma combinação adequada de tamanho e fração volumétrica, confirmando o verificado na análise quantitativa dos compostos, apesar do uso das equações de Wagner⁽⁴¹⁾ e de Gladman e Pickering⁽⁴⁷⁾ no cálculo dos raios médios das partículas de “Nb(C,N)” e “AlN”, respectivamente, em amostras deformadas a temperatura ambiente, contrariando o observado para as amostras deformadas ensaiadas em laboratório, o que se supõe estar relacionado a uma condição mais branda de deformação, temperatura e tempo, empregadas industrialmente. Cabe aqui, novamente, o comentário a respeito da ausência de informações detalhadas do processo de produção industrial que poderiam auxiliar em uma análise mais precisa dos resultados observados.

VI – CONCLUSÕES

- (01) O balanceamento químico da corrida de aço SAE 5115 microligado ao nióbio mostrou-se bastante adequado no sentido de proporcionar o estudo do comportamento dos precipitados de “Nb(C,N)” e “AlN” nas condições experimentais propostas.
- (02) Consideram-se apropriados os ensaios de simulação realizados em laboratório em criar diferentes condições de precipitação/solubilização dos compostos presentes e, conseqüentemente, estabelecer relações desses fenômenos à estrutura granular austenítica resultante.
- (03) Pelos resultados de tamanho de grão austenítico observados nas amostras submetidas aos ensaios de compressão livre a temperatura ambiente, com reduções de 25 e 50 %, pode-se dizer que não houve diferenças significativas entre um e outro grau de redução quanto ao desempenho das partículas precipitadas no ancoramento dos grãos austeníticos.
- (04) A submissão do material em estudo e do aço de referência ao processo de produção industrial de pinos de pistão, composto em especial por etapas de deformação a temperatura ambiente e posterior cementação, possibilitou uma avaliação do desempenho das partículas não-dissolvidas no controle do grão austenítico frente a uma aplicação prática.
- (05) A análise quantitativa teórica dos compostos, baseada no modelo proposto por Hudd e outros⁽³⁶⁾ (para o tratamento dos compostos de “Nb(C,N)” como de extensiva solubilidade mútua), na equação de Wagner⁽⁴¹⁾ (para o coalescimento das partículas não-dissolvidas), bem como na equação proposta por Gladman⁽²¹⁾ (para a definição do raio crítico de partículas de segunda fase distribuídas aleatoriamente), mostrou:

- estar alinhada com os resultados observados nas amostras do aço SAE 5115 microligado ao nióbio (ensaiadas em laboratório e sem deformação a frio) e com os resultados das amostras de pinos de pistão (produzidas industrialmente para os aços SAE 5115 ao “Nb” e de referência), no sentido de definir a temperatura de crescimento anormal de grão;
- que para o aço SAE 5115 ao “Nb”, apesar da maior fração volumétrica de partículas de nitreto de alumínio em relação às de carbonitreto de nióbio presentes nas condições experimentais empregadas, o fator determinante para o melhor desempenho das partículas de “Nb(C,N)” é seu fino precipitado contra um precipitado de tamanho médio para as partículas de “AlN”.

(06) As amostras da corrida de aço SAE 5115 microligado ao nióbio apresentaram uma estrutura de grãos austeníticos homogênea, refinada e estável (sem ocorrência de crescimento anormal de grão), resultado do ancoramento dos contornos pela presença de partículas não-dissolvidas, principalmente de “Nb(C,N)”, em tamanho e fração volumétrica adequados para as seguintes condições testadas:

- sem deformação (ensaiadas em laboratório) em temperaturas de até 1000 C com tempos de exposição de 2 h;
- com 25 e 50 % de deformação por compressão livre a temperatura ambiente na região da superfície (ensaiadas em laboratório), para temperaturas de até 1000 C com tempos de exposição de até 2 h;
- pinos de pistão deformados a temperatura ambiente e cementados a 950 C por 2,5 h.

(07) As amostras de aço SAE 5115 ao “Nb” que sofreram deformação a temperatura ambiente por compressão livre na região do núcleo apresentaram o fenômeno de crescimento anormal de grão para todas as condições testadas, ou seja, 950 C com tempos de exposição de 4 e 5 h e 1000 C com tempos de exposição de 1 e 2 h. Resultados estes associados principalmente à heterogeneidade de deformação imposta à estrutura, nessas regiões.

(08) A deformação prévia a temperatura ambiente imposta às amostras de aço SAE 5115 ao “Nb” ensaiadas em laboratório produziu um refino no tamanho de grão austenítico médio em relação ao das amostras que não sofreram deformação. Este fenômeno está relacionado ao fato de que a deformação a frio gera numerosos sítios de precipitação e de nucleação na recristalização que se dá posteriormente.

(09) Para o aço SAE 5115 ao “Nb”, a passagem de uma condição-limite de eficiência das partículas não-dissolvidas, principalmente de “Nb(C,N)”, no ancoramento dos grãos austeníticos (onde se verifica a presença de grãos anormais isolados ou em início de crescimento), para uma condição de evidente ineficiência (onde ocorrem vários grãos anormais), dá-se a 1000 C (1 h em exposição) para amostras deformadas a temperatura ambiente (região do núcleo) e a 1050 C (1 h de exposição) para amostras sem deformação.

(10) O aço SAE 5115 microligado ao nióbio apresentou um melhor desempenho no controle do grão austenítico em relação aos aços DIN 17Cr3 e SAE 5115 convencional, sendo tal consideração baseada em pelo menos dois fatores:

- 1-** Efeito de retardo da recristalização no processo de laminação prévio, característico dos aços microligados ao “Nb”, proporcionando um tamanho de grão de partida mais refinado.
- 2-** Maior eficiência das partículas de “Nb(C,N)”, presentes no aço microligado ao nióbio, devido a uma mais adequada combinação de tamanho, principalmente, e fração volumétrica em relação às partículas de “AlN” presentes nos aços DIN 17Cr3 e SAE 5115 convencional.

VII – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- (1) Confirmar por métodos de MET (microscopia eletrônica de transmissão) os valores para os tamanhos e frações volumétricas dos precipitados de “Nb(C,N)” e “AlN” verificados pela análise quantitativa teórica dos compostos, ampliando o trabalho realizado por Moraes, R. F. de ⁽¹²⁸⁾.
- (2) Colher informações detalhadas a respeito da história termomecânica do material a ser estudado, procurando estabelecer uma relação com os resultados de precipitação/solubilização resultantes.
- (3) Expandir as faixas de temperatura, tempo e deformação a serem estudadas, com o intuito de enriquecer o trabalho e estabelecer com maior precisão os limites de crescimento anormal de grão.
- (4) Buscar outros fatores influentes na estabilidade das partículas de segunda fase frente ao controle do grão austenítico em temperaturas elevadas, tal como taxas de deformação, aquecimento e resfriamento para processos de deformação a quente (laminação, por exemplo), a frio (forjamento, trefilação, etc.) e para tratamentos térmicos (normalização, recozimento, esferoidização, cementação, etc.).
- (5) Testar aços de cementação microligados ao Ti ou Zr, bem como combinações de Ti + Nb, Zr + Nb, ou ainda Ti + Zr, buscando um melhor desempenho no ancoramento do grão austenítico em temperaturas de cementação ainda mais elevadas.

VIII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASM Committee on Gas Carburizing. Carburizing and Carbonitriding. American Society for Metals, USA – 1977.
2. Leslie, William C. The Physical Metallurgy of Steels. McGraw-Hill Kogakusha, Ltd., Tokio – Japan – 1982.
3. ASM Handbook, Heat Treating – ASM International, v. 4, 1991.
4. Chiaverini, Vicente. Aços e ferros fundidos: características gerais, tratamentos térmicos, principais tipos. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 7^a ed., São Paulo – 1996.
5. Collin, R. and Gunnarson, S. and D. Thulin. “Influence of Reaction Rate on Gas Carburizing of Steel in a CO-H₂-CO₂-H₂O-CH₄-N₂ Atmosphere”. Citado em ASM Committee on Gas Carburizing, p. 5.
6. Van Vlack, Lawrence Hall. Princípios de Ciência dos Materiais. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda. - 1970.
7. Hume-Rothery, W. Estrutura das Ligas de Ferro. Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo – Brasil – 1968.
8. Herring, Daniel H. Study Of Vacuum Carburizing Process Parameters. Industrial Heating, September 1996, páginas 59 a 66.
9. Jominy, Walter E. High Temperature Carburizing ...the Process Works, Metal Progress, v. 85, n. 5, maio de 1964, p. 70-73.
10. Lutz, John A. Carburizing at High Temperatures, Advanced Materials & Processes, junho de 1997, p. 68AA-68DD.
11. Potential of Higher Temperature Carburizing, Metal Progress, outubro de 1958, p. 134-139.
12. Staples, Elton E. High Temperatures Carburizing ...Furnaces Do the Job, Metal Progress, maio de 1964, v. 85, n. 5, p. 74-76.

13. Kates, Norman O. Another Look at High-Temperature Carburizing, Metal Progress, janeiro de 1970, p. 90-92.
14. Ratliff, Glenn O. and Samuelson, Wayne H. High-Temperature Carburize is 'Routine' Process at Shore Metal, Metal Progress, setembro de 1975, v. 108, n. 4, p. 75-77.
15. Andrada, A.; Bas, J.; e Areste, S. La cementación a alta temperatura em la fabricación de engranajes, utilizando hornos convencionales, Conferência efetuada em TRATERMAT-78, Revista Técnica Metalúrgica, p. 11-38.
16. An Austenite Grain Controlled Carburizing Steel, Technical Report, Daido Steel Co. Ltd., outubro de 1981.
17. Abnormal Grain Growth of Austenite During Carburizing, Technical Data N° SD8507, Daido Steel Co. Ltd., julho de 1985.
18. Aldaiturriaga, I., Bas, J. e Ortolland, M. Controle du grain des aciers CEMEX destine a la cementación à haute temperature. Congrès International de Traitement Thermique – ATTT 1990, Le Mans, France.
19. Dutra, Júlio C. e Cavallante, Ferdinando L. Abnormal Grain Growth in Carburizing Steels, 2nd. International Conference on Grain Growth in Polycrystalline Materials, 17-19 may, 1995, Kitakyushu, Japan.
20. Islam, M.A. and Bepari, M.M.A. Effects of Niobium Additions on the Structure, Depth, and Austenite Grain Size of the Case of Carburized 0,07% C Steels. ASM International. Journal of Materials Engineering and Performance, v. 5 (5), october 1996, p. 593-597.
21. Gladman, T. The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels, The Institute of Materials 1997, 1ª ed.
22. Costa e Silva, A.L. e Mei, P. R. Aços e Ligas Especiais. Eletrometal S.A. Metais Especiais, 1981.
23. Darken, L.S. et al. Transactions A.I.M.E. 1951, 191, p.1174.
24. Shimose, T. and Narita, K. Journal Iron and Steel Institute. Japan, 1954, v. 40, p.242.
25. Leslie, W.C. et al. Transactions A.S.M., 1954, v. 46, p.1470.

26. Irvine, K.J., Pickering, F.B. and Gladman, T. Journal Iron and Steel Institute, 1967, v. 205, p.161.
27. Konig, P. et al. Archive f.d. Eisenhüttenwes, 1961, v. 32, p. 5541.
28. Erasmus, L.A. Journal Iron and Steel Institute, 1964, 292, p. 32-41.
29. Gladman, T. and Pickering, F.B. Journal Iron and Steel Institute, 1967, v. 205, p. 563.
30. Honer, K.E. and Baliktay, S. Proc. 44th Int. Foundry Conf. Florence, 1977, Paper 11 (B.I.S.I. 16033).
31. Narita, K. Transactions Iron and Steel Institute of Japan, 1975, v. 15, p. 145.
32. Smith, R.P. Transactions A.I.M.E., 1962, v. 224, p. 190.
33. Mori, T. et al. Tetsu-to-Hagane, 1964, v. 50, p. 911.
34. Nordberg, W. and Aronsson, B. Journal Iron and Steel Institute, 1968, v. 206, p. 1263.
35. Johansen, T.H. et al. Transactions Metallurgical Society of A.I.M.E., 1967, v. 239, p.1651.
36. Hudd, R.C., Jones, A. and Kale, M.N. Journal of Iron and Steel Institute, 1971, v. 209, p. 121.
37. Honeycombe, R.W.K. Steels-Microstructures and Properties, Edward Arnold, London, 1981.
38. Honeycombe, R.W.K. Transactions A.I.M.E., 1976, v. 7A, p. 915.
39. Freundlich, H. Kapillarchemie, Akdd, Verlagsges, Leipzig, 1922.
40. Fischmeister, H. and Grimvall, G. Materials Science Research, 1973, v. 6, p. 119.
41. Wagner, C. Z. Electrochemie, 1961, v. 65, p. 243.
42. Bertrand, C., Cabrera, J.M., Herrero, A., Mateos, P. y Prado, J.M. Application of recrystallization, grain growth and precipitation to model hot forging of microalloyed steels for automotive components. Congreso Internacional Recrystallization'92. San Sebastian, 1992.

43. Charlier, P. Utilisation des éléments dispersoïdes, Nb, V, Al e Zr dans un acier à 0,45% de carbone destiné à la construction mécanique. Thèse de Docteur-Ingénieur Institut National Polytechnique de Lorraine, 20 nov. 1984.
44. Blind, J.A. et Martin, J.W. The effect of dispersoids on the ductile fracture toughness of Al – Mg – Si alloys. *Materials Science and Engineering*, (CH), v. 57, 1983, p. 49-54. Citado em Utilisation des éléments dispersoïdes, Nb, V, Al e Zr dans un acier à 0,45% de carbone destiné à la construction mécanique. Thèse de Docteur-Ingénieur Institut National Polytechnique de Lorraine, 20 nov. 1984.
45. Lyakishev, N.P., Tulin, N.A. and Pliner, Yu. L. Niobium in Steels and Alloys; Metallurgical aspects of niobium from mineral deposits, to alloy production and applications. São Paulo, Cbmm, 1984.
46. Apostila do curso “Processamento Termomecânico e Engenharia Microestrutural”, ministrado pelos professores Juan Garcia de Blas e Luiz Carlos Pereira, Coordenação dos Programas de Pós-Graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, junto à Gerdau Aços Finos Piratini, 2000.
47. Gladman, T. and Pickering, F. B. Grain-Coarsening of Austenite, *Journal of The Iron and Steel Institute*, junho de 1967, p. 653-664.
48. Gladman, T. Aluminium for Grain Size Control, *Heat Treatment of Metals*, 1994.1, p.11-14.
49. Bain, E.C. and Paxton, H.W. Alloying elements in steel, 117; 1947, ASM.
50. Miller, O.O. *Trans. ASM*, 1951, v. 43, p. 260. Citado em Grain-Coarsening of Austenite, *Journal of The Iron and Steel Institute*, junho de 1967, p. 653.
51. Hillert, M. *Acta Metallurgica*, 1965, v. 13, p. 227.
52. Kwon, O. and DeArdo, A.J. *Acta Metallurgica Mater.*, 1991, v. 39, p. 529-538.
53. Hansen, S.S., Vander, J.B. and Cohen, M. *Metallurgical Transactions*, 1980, v. 11A, p.43-48.
54. Cohen, M. and Hansen, S.S. *Microstructural Control in Microalloyed Steels, MiCon 78: Optimization of Processing, Properties, and Service Performance Through*

- Microstructural Control, ASTM STP 672, Halle Abrams, G. N. Maniar, D. A. Nail and H. D. Solomon, Eds., American Society for Testing and Materials, 1979, p. 34-52.
55. Ashby, M.F., Harper, J. and Lewis, J. Transactions A.I.M.E., 1969, v. 245, p. 413.
56. Zener, C. Private communication to C.S. Smith. Transactions A.I.M.E., 1949, v. 175, p.15.
57. Gladman, T. Proc. Roy. Soc., series A. 1966, v. 294, p. 298.
58. Williams, W.M. and Smith, C.S. Transactions A.S.M., 1953, v. 45, p. 533.
59. Pande, C.S. Acta Metallurgica, 1987, v. 35, p. 2671.
60. Ryum, N. and Hunderi, O. Acta Metallurgica, 1989, v. 37, p. 1375.
61. Doherty, R.D. et al. SRIPTA Metallurgica, 1987, v. 21, p. 1569.
62. Gladman, T. On the theory of the effect of precipitate particles on grain growth in metals. Proc. Roy. Soc., series A. 1966, v. 295, p. 298-309.
63. Mei, P.R. Efeito de Adições de Nióbio no Crescimento do Grão Austenítico de Aços Carbono. Parte I. 40^o. Congresso Anual da ABM, julho de 1985. Rio de Janeiro, R.J.
64. ASM Handbook, Properties and Selection: Iron, Steels and High-Performance Alloys – ASM International, v. 1, 1991.
65. Coladas, R., Masounave, J., Guérin, G. and Bailon, J.-P. Austenite grain growth in medium and high-carbon steels microalloyed with niobium. Metal Science, 1977, v. 11, p. 509-516.
66. Haque, M.Z. M.Sc. engineering thesis, Bangladesh University of Engineering and Technology, Dhaka, 1989. Citado em Effects of Niobium Additions on the Structure, Depth, and Austenite Grain Size of the Case of Carburized 0,07% C Steels. ASM International. Journal of Materials Engineering and Performance, v. 5 (5), october 1996, p. 597.
67. Bepari, M.M.A. and Whiteman, J.A. Journal of Mat. Proc. Tech., v. PRO 056/1-4, 1996, p. 834-846. Effects of Niobium Additions on the Structure, Depth, and Austenite Grain Size of the Case of Carburized 0,07% C Steels. ASM International. Journal of Materials Engineering and Performance, v. 5 (5), october 1996, p. 597.

68. Martins, C.A. et al. Desenvolvimento de Aços Multimicroligados ao Ti e Nb para Uso em Rodas Automotivas (1). 32º Seminário de Laminação/ABM – Curitiba (PR) – novembro de 1995, p. 55-71.
69. Honeycombe, R.W.K. Carbide Precipitation in HSLA Steels. In: DeArdo, A.J. Processing, Microstructure and Properties of HSLA Steels. The Mineral, Metals and Materials Society, 1988, p. 13. Citado em Desenvolvimento de Aços Multimicroligados ao Ti e Nb para Uso em Rodas Automotivas (1). 32º Seminário de Laminação/ABM – Curitiba (PR) – novembro de 1995, p. 59.
70. Pickering, F.B. The Spectrum of Microalloyed High Strength Low Alloy Steels. In: Gray, J.M. et al. HSLA Steel: Metallurgy and Applications. Proceedings of International Conference on HSLA Steels' 85, 4-8 nov. 1985, Beijing, China, ASM International, 1988, p.1-31. Citado em Desenvolvimento de Aços Multimicroligados ao Ti e Nb para Uso em Rodas Automotivas (1). 32º Seminário de Laminação/ABM – Curitiba (PR) – novembro de 1995, p. 59.
71. Brito, R.M. Efeito de Tratamentos Isotérmicos sobre a Precipitação de Carbonitretos de Níobio na Fase Ferrítica de um Aço ARLB Patinável. Rio de Janeiro, 1978, p. 119. Tese (Mestrado em Metalurgia) – Instituto Militar de Engenharia. Citado em Desenvolvimento de Aços Multimicroligados ao Ti e Nb para Uso em Rodas Automotivas (1). 32º Seminário de Laminação/ABM – Curitiba (PR) – novembro de 1995, p. 59.
72. Tamura, I. et al. Thermomechanical Processing of High-Strength Low-Alloy Steels. London, Butterworths, 1988, p. 248. Citado em Desenvolvimento de Aços Multimicroligados ao Ti e Nb para Uso em Rodas Automotivas (1). 32º Seminário de Laminação/ABM – Curitiba (PR) – novembro de 1995, p. 60.
73. Kejian, H., Baker, T.N. The Effects of Small Titanium Additions on the Mechanical Properties and the Microstructure of Controlled Rolled Niobium-Bearing Plate Steels. Materials Science and Engineering, p. 53-65, 1993. Citado em Desenvolvimento de Aços Multimicroligados ao Ti e Nb para Uso em Rodas Automotivas (1). 32º Seminário de Laminação/ABM – Curitiba (PR) – novembro de 1995, p. 60.

- 74.** Chatterjea, A.B. and Nijhawan, B.R. Met. Treatment, 1957, v. 24, p. 3-6; p. 54-60. Citado em Grain-Coarsening of Austenite, Journal of The Iron and Steel Institute, junho de 1967, p. 661.
- 75.** Gladman, T. Metallurgical developments in carbon steels, ISI Spec. Rep. V. 81, p. 68-70, 1963. Citado em Grain-Coarsening of Austenite, Journal of The Iron and Steel Institute, junho de 1967, p. 661.
- 76.** Bain, E.C. and Paxton, H.W. Alloying elements in steel, 117; 1947, ASM. Citado em Grain-Coarsening of Austenite, Journal of The Iron and Steel Institute, junho de 1967, p. 663.
- 77.** Miller, O.O. Trans. ASM, 1951, v. 43, p. 260. Citado em Grain-Coarsening of Austenite, Journal of The Iron and Steel Institute, junho de 1967, p. 663.
- 78.** Kochin et al. Citado em Niobium in Steels and Alloys; Metallurgical aspects of niobium from mineral deposits, to alloy production and applications. São Paulo, Cbmm, 1984, p. 219.
- 79.** Lyakishev, N.P., Tulin, N.A. and Pliner, Yu. L. Niobium in Steels and Alloys; Metallurgical aspects of niobium from mineral deposits, to alloy production and applications. São Paulo, Cbmm, 1984, pág. 219.
- 80.** Vieira, R.R. et al. Efeito do Nióbio no Crescimento de Grão Austenítico e na Temperabilidade de Aços para Construção Mecânica. XXXVIII Congresso Anual ABM, Metalurgia Física, julho de 1983, v. 2, São Paulo-SP.
- 81.** Dieter, G. E. Metalurgia Mecânica. Editora Guanabara Koogan S.A., Rio de Janeiro, 2ª ed., 1981.
- 82.** Sandim, H.R.Z. Heterogeneidades de deformação : uma visão microscópica. Texturas e relações de orientação. Deformação plástica, recristalização, crescimento de grão. EPUSP, São Paulo, dezembro de 2001, p. 12-22.
- 83.** Humphreys, F.J. and Hatherly, M. Recrystallization and related annealing phenomena. Pergamon, Oxford (1995). Citado em Heterogeneidades de deformação : uma visão microscópica e Crescimento das regiões recristalizadas. Texturas e relações de orientação. Deformação plástica, recristalização, crescimento de grão. EPUSP, São Paulo, dezembro de 2001, p. 12 e 53.

- 84.** Hansen, N. Cold deformation microstructures. *Mater. Sci. Tech.*, v. 6, p. 1039-1047 (1990). Citado em Heterogeneidades de deformação : uma visão microscópica. Texturas e relações de orientação. Deformação plástica, recristalização, crescimento de grão. EPUSP, São Paulo, dezembro de 2001, p. 13.
- 85.** Hughes, D.A. "Deformation microstructures in refractory metals and alloys: past and present research" in "Evolution of Refractory Metals and Alloys", E.N.C. Dalder et. al. (Eds.), TMS, Pittsburgh, p. 219-235 (1993). Citado em Heterogeneidades de deformação : uma visão microscópica. Texturas e relações de orientação. Deformação plástica, recristalização, crescimento de grão. EPUSP, São Paulo, dezembro de 2001, p.13.
- 86.** Kuhlmann-Wilsdorf, D. and Hansen, N. Geometrically necessary, incidental and subgrains boundaries. *Scripta Metall. et Mater.*, v. 25, p. 1557-1562 (1991). Citado em Heterogeneidades de deformação : uma visão microscópica. Texturas e relações de orientação. Deformação plástica, recristalização, crescimento de grão. EPUSP, São Paulo, dezembro de 2001, p. 13.
- 87.** Hughes, D.A. and Hansen, N. High angle boundaries formed by grain subdivision mechanisms. *Acta mater.*, v. 45, p. 3871-3886 (1997). Citado em Heterogeneidades de deformação : uma visão microscópica. Texturas e relações de orientação. Deformação plástica, recristalização, crescimento de grão. EPUSP, São Paulo, dezembro de 2001, p. 13 e 14.
- 88.** Hansen, N. Polycrystalline strengthening. *Metall. Trans.* v. 16A, p. 2167-2190 (1985). Citado em Heterogeneidades de deformação : uma visão microscópica. Texturas e relações de orientação. Deformação plástica, recristalização, crescimento de grão. EPUSP, São Paulo, dezembro de 2001, p. 12.
- 89.** Liu, Q. and Hansen, N. Microstructural study of deformation in grain boundary region during plastic deformation of polycrystalline aluminium. *Mater. Sci. Eng.* v. A234-236, p. 672-675 (1997). Citado em Heterogeneidades de deformação : uma visão microscópica. Texturas e relações de orientação. Deformação plástica, recristalização, crescimento de grão. EPUSP, São Paulo, dezembro de 2001, p. 12.
- 90.** Randle, V. et al. The deformation behaviour of grain boundary regions in polycrystalline aluminium. *Phil. Mag., series A*, v. 73, p. 265-282 (1996). Citado em

Heterogeneidades de deformação : uma visão microscópica. Texturas e relações de orientação. Deformação plástica, recristalização, crescimento de grão. EPUSP, São Paulo, dezembro de 2001, p. 12.

91. Fleck, N.A. et. al. Strain gradient plasticity: theory and experiment. *Acta Metall. Mater.*, v. 42, p. 475-487 (1994). Citado em Heterogeneidades de deformação : uma visão microscópica. Texturas e relações de orientação. Deformação plástica, recristalização, crescimento de grão. EPUSP, São Paulo, dezembro de 2001, p. 12.
92. Doherty, R.D. et. al. Current issues in recrystallization: a review. *Mater. Sci. Eng.*, v. A238, p. 219-274 (1997). Citado em Heterogeneidades de deformação : uma visão microscópica e Crescimento das regiões recristalizadas. Texturas e relações de orientação. Deformação plástica, recristalização, crescimento de grão. EPUSP, São Paulo, dezembro de 2001, p. 15 e 53.
93. Hansen, N. Deformation Microstructures. *Scripta Metall. Mater.*, v. 27, p. 1447-1452 (1992). Citado em Heterogeneidades de deformação : uma visão microscópica. Texturas e relações de orientação. Deformação plástica, recristalização, crescimento de grão. EPUSP, São Paulo, dezembro de 2001, p. 14.
94. Falleiros, I.G.S. e Campos, M.F. Nucleação da recristalização. Texturas e relações de orientação. Deformação plástica, recristalização, crescimento de grão. EPUSP, São Paulo, dezembro de 2001, p. 39-48.
95. Turnbull, D. *Trans. AIME*, v. 161, p. 661, 1951. Citado em Nucleação da recristalização. Texturas e relações de orientação. Deformação plástica, recristalização, crescimento de grão. EPUSP, São Paulo, dezembro de 2001, p. 41.
96. Beck, P.A. and Sperry, P.R. *J. Applied Physics*, v. 21, p. 150, 1950. Citado em Nucleação da recristalização. Texturas e relações de orientação. Deformação plástica, recristalização, crescimento de grão. EPUSP, São Paulo, dezembro de 2001, p. 41.
97. Cahn, R.W. *J. Inst. Met.*, v. 76, p. 121, 1949. Citado em Nucleação da recristalização. Texturas e relações de orientação. Deformação plástica, recristalização, crescimento de grão. EPUSP, São Paulo, dezembro de 2001, p. 42.

- 98.** Cahn, R.W. Proc. Phys. Soc., v. 63A, p. 323, 1950. Citado em Nucleação da recristalização. Texturas e relações de orientação. Deformação plástica, recristalização, crescimento de grão. EPUSP, São Paulo, dezembro de 2001, p. 42.
- 99.** Beck, P.A. J. Appl. Phys., v. 20, p. 633, 1949. Citado em Nucleação da recristalização. Texturas e relações de orientação. Deformação plástica, recristalização, crescimento de grão. EPUSP, São Paulo, dezembro de 2001, p. 42.
- 100.** Hu, H. Recovery and Recrystallization of Metals (ed.: L. Himmed), p. 311, Gordon and Breach, 1963. Citado em Nucleação da recristalização. Texturas e relações de orientação. Deformação plástica, recristalização, crescimento de grão. EPUSP, São Paulo, dezembro de 2001, p. 42.
- 101.** Walter, J.L. and Koch, E.F. Acta Metall., v. 11, p. 923, 1963. Citado em Nucleação da recristalização. Texturas e relações de orientação. Deformação plástica, recristalização, crescimento de grão. EPUSP, São Paulo, dezembro de 2001, p. 42.
- 102.** Doherty, R.D. et. al. Current issues in recrystallization: a review. Mater. Sci. Eng., v. A238, p. 219-274 (1997). Citado em Nucleação da recristalização. Texturas e relações de orientação. Deformação plástica, recristalização, crescimento de grão. EPUSP, São Paulo, dezembro de 2001, p. 43.
- 103.** Adcock, F. J. Inst. Met., v. 27, p. 73, 1922. Citado em Nucleação da recristalização. Texturas e relações de orientação. Deformação plástica, recristalização, crescimento de grão. EPUSP, São Paulo, dezembro de 2001, p. 45.
- 104.** Ashby, M.F. Strengthening methods in crystals (A. Kelly and R.B. Nicholson, eds.), p.137, Elsevier, 1971. Citado em Nucleação da recristalização. Texturas e relações de orientação. Deformação plástica, recristalização, crescimento de grão. EPUSP, São Paulo, dezembro de 2001, p. 46.
- 105.** Humphreys, F.J. Acta Metall., v. 25, p. 1323, 1977. Citado em Nucleação da recristalização. Texturas e relações de orientação. Deformação plástica, recristalização, crescimento de grão. EPUSP, São Paulo, dezembro de 2001, p. 46.
- 106.** Padilha, A.F. e Siciliano Jr., F. Crescimento das regiões recristalizadas. Texturas e relações de orientação. Deformação plástica, recristalização, crescimento de grão. EPUSP, São Paulo, dezembro de 2001, p. 49-58.

107. Lücke, K. and Detert, K. *Acta Metallurgica*, v. 5, nov. 1957, p. 628-637. Citado em Crescimento das regiões recristalizadas. Texturas e relações de orientação. Deformação plástica, recristalização, crescimento de grão. EPUSP, São Paulo, dezembro de 2001, p.56.
108. Stüwe, H.P. et. al. Competition between recovery and recrystallization. Submitted to *Materials Science and Engineering*, 2001. Citado em Crescimento das regiões recristalizadas. Texturas e relações de orientação. Deformação plástica, recristalização, crescimento de grão. EPUSP, São Paulo, dezembro de 2001, p. 57.
109. Gladman, T. Abnormal Grain Growth During the Heat Treatment of Steel. *Materials Science Forum*, v. 94-96 (1992) Pt. 1, p. 113-128. Trans Tech Publications, Switzerland.
110. DeHoff, R.F. and Rhines, F.N. *Quantitative Microscopy*. McGraw-Hill Book Company, p. 201-265, 1968. Citado em Abnormal Grain Growth in Carburizing Steels, 2nd. International Conference on Grain Growth in Polycrystalline Materials, 17-19 may, 1995, Kitakyushu, Japan.
111. Zhengfung, Q. et al. *Transactions of the Metals Heat Treatment.*, v. 2, n. 6, p. 9-19, mar. 1991. Citado em Abnormal Grain Growth in Carburizing Steels, 2nd. International Conference on Grain Growth in Polycrystalline Materials, 17-19 may, 1995, Kitakyushu, Japan.
112. Häßner, F. *Recrystallization of Metallic Materials*. Dr, Riederer Verlag GmbH, p. 97-109, 1978. Citado em Abnormal Grain Growth in Carburizing Steels, 2nd. International Conference on Grain Growth in Polycrystalline Materials, 17-19 may, 1995, Kitakyushu, Japan.
113. Cotteril, P and Mould, P.R. *Recrystallization and Grain Growth in Metals*. Halsted Press, John Willey & Sons, p. 250-325, 1976. Citado em Abnormal Grain Growth in Carburizing Steels, 2nd. International Conference on Grain Growth in Polycrystalline Materials, 17-19 may, 1995, Kitakyushu, Japan.
114. Cuddy, L.J. and Raley, J.C. *Metallurgical Transactions A*, v. 14A, p. 1989-95, out. 1983. Citado em Abnormal Grain Growth in Carburizing Steels, 2nd. International Conference on Grain Growth in Polycrystalline Materials, 17-19 may, 1995, Kitakyushu, Japan.

115. Rios, P.R. *Acta Metallurgica*, v. 35, n. 12, p. 2805-2814, mar. 1987. Citado em *Abnormal Grain Growth in Carburizing Steels*, 2nd. International Conference on Grain Growth in Polycrystalline Materials, 17-19 may, 1995, Kitakyushu, Japan.
116. Asahi, H., Yagi, A. and Ueno, M. Effect of Ferrite Formation on Abnormal Austenite Grain Coarsening in Low-Alloy Steels during the Hot Rolling Process. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 29A, may 1998, p. 1375-1381.
117. Vogel, D. CWT Bericht Nr. 70231/70261, p. 12, 1983. Citado em *Abnormal Grain Growth in Carburizing Steels*, 2nd. International Conference on Grain Growth in Polycrystalline Materials, 17-19 may, 1995, Kitakyushu, Japan.
118. Lopo, L.C.N. Influência da Temperatura, do Tempo e da Deformação a Frio sobre o Crescimento do Grão Austenítico em um Aço para Cementação DIN 17Cr3. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2000.
119. Norma ASTM E 350-90 – Test Method for Chemical Analysis of Carbon-Steel, Low-Alloy Steel, Silicon Electrical Steel, Ingot Iron, and Wrought Iron – Annual Book of ASTM Standards, v. 03.05, 1991, p. 346-403.
120. Norma ASTM E 45-95 – Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel – Annual Book of ASTM Standards, v. 03.01, 1995, p. 158-171.
121. Norma ASTM E 10-93 – Standard Test Methods for Brinell Hardness of Metallic Materials – Annual Book of ASTM Standards, v. 03.01, 1995, p. 106-114.
122. Norma ABNT MB 3189 – Aço – Determinação da Profundidade de Descarbonetação, janeiro de 1990.
123. Norma ASTM E 8-95a – Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials – Annual Book of ASTM Standards, v. 03.01, 1995, p. 56-76.
124. Norma ASTM E 23-94b – Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials – Annual Book of ASTM Standards, v. 03.01, 1995, p. 137-157.
125. Norma ASTM E 112-88 – Standard Test Methods for Determining Average Grain Size – Annual Book of ASTM Standards, v. 03.01, 1995, p. 228-253.

- 126.** Lopo, L.C.N. Estudo do Crescimento de Grão Austenítico – Aço SAE 5115 Microligado ao Nióbio AFP/Gerdau, Projeto Microligados, Relatório LAMEF – n. 005/01. Porto Alegre, 30 de agosto de 2001.
- 127.** Lopo, L.C.N., Santos, V.F., Loguercio, J.F.C., Soares, R.B. e Reguly, A. Estudo das estruturas e propriedades de pinos de pistão forjados a frio em aço SAE 5115 e SAE 5115 microligado ao nióbio, cementados e temperados. 57^o Congresso anual da ABM, julho de 2002, São Paulo, SP.
- 128.** Moraes, R.F.de. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão do Aço SAE 5115 Microligado ao Nióbio para Cementação em Altas Temperaturas. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2002.
- 129.** Srolovitz, D.J. et. al. Scripta Metallurgica, 1983, v. 17, p. 241; Acta Metallurgica, 1984, v. 32, p. 783; *ibid.*, 1984, p.793 and 1429; Scripta Metallurgica, 1987, v. 21, p.675.

IX - ANEXOS

1 ANEXO 1 – DEDUÇÃO DA EQUAÇÃO DE CRESCIMENTO DE GRÃO ATRAVÉS DO MODELO ENERGÉTICO DESENVOLVIDO POR GLADMAN⁽²¹⁾

Gladman⁽²¹⁾ considerou a mudança de energia que acompanha o crescimento de um grande grão tetracaidecaédrico (poliedro que possui 8 faces hexagonais e 6 faces quadradas) de “raio” “R”, em uma matriz de grãos tetracaidecaédricos menores de “raios” “Ro” (vide Figura 10). Os “raios”, neste exemplo, foram definidos como a metade da distância entre faces hexagonais opostas e podem ser equiparados ao raio de uma esfera inscrita.¹

Existem duas principais contribuições para a alteração de energia quando grãos maiores crescem⁽²¹⁾:

- A área de contorno do grão que cresce aumenta e, assumindo um modelo de contorno uniforme, a energia deste grão também aumenta. Logo, expressando a alteração na energia do contorno em termos de unidade de área do grão que está crescendo, temos a seguinte equação após simplificação:

$$dE/dR = 2\gamma/R \quad (1)$$

onde “ γ ” é a energia do contorno de grão que está crescendo.

- Como os grãos crescem em uma matriz policristalina, contornos de grão da matriz desaparecem. O processo de eliminação dos contornos de grão depende do produto do aumento de volume do grão que está crescendo pela densidade dos contornos de grão da matriz que existiam neste volume adicionado. Se expressarmos isto como uma força motriz por unidade de área do grão em crescimento, a alteração de energia pode ser adicionada àquela dada pela equação (1).

A densidade de área de contorno de grão “ A_V ” em uma matriz de grãos tetracaidecaédricos é dada por⁽²¹⁾:

$$A_V = \Lambda_0/2V_0 \quad (2)$$

¹ O *tetracaidecahedron* é o sólido de 14 faces planas de Kelvin, também conhecido como *cubo-octahedron*.

onde “ Λ_0 ” é a área superficial de um grão poliédrico da matriz, e “ V_0 ” é o volume deste grão. O fator 2 aparece no denominador da equação como a união de faces poligonais de dois grãos que constituem um único contorno de grão.

Para o tetracaidecaedro, o volume “ V_0 ” e a área superficial “ Λ_0 ” podem ser expressos em termos dos raios dos grãos da matriz “ R_0 ” por ⁽²¹⁾:

$$V_0 = k_1 R_0^3 \quad (3)$$

e

$$\Lambda_0 = k_2 R_0^2 \quad (4)$$

onde “ k_1 ” e “ k_2 ” são constantes dependentes da forma do grão escolhido.

Considerando o crescimento do tetracaidecaedro, de raio “ R ”, e a taxa de alteração de volume “ V ” com o raio, dV/dR , temos ⁽²¹⁾:

$$dV/dR = 3k_1 R^2 \quad (5)$$

Substituindo (3) e (4) em (2), considerando que o decréscimo por unidade de avanço do contorno é expresso como uma perda de área “ dA_e ” por unidade de área da superfície do grão que está crescendo e fazendo-se as simplificações, tem-se ⁽²¹⁾:

$$dA_e/dR = 3/2 R_0 \quad (6)$$

A alteração de energia equivalente por unidade de avanço do contorno de grão por unidade de área do contorno que avança é ⁽²¹⁾:

$$dE_e/dR = 3\gamma/2R_0 \quad (7)$$

Somando a alteração de energia proveniente da expansão da superfície do grão que está crescendo e um decréscimo na energia devido à extinção dos grãos da vizinhança das equações (1) e (7), tem-se a taxa líquida de alteração de energia, dE_n/dR ⁽²¹⁾:

$$dE_n/dR = (2/R - 3/2R_0)\gamma \quad (8)$$

Esta equação tem implicações interessantes. Se $R = R_0$, então a alteração de energia será positiva, e o crescimento de um grão de mesmo tamanho que seus vizinhos não ocorrerá. Na verdade, somente quando $R > 4/3.R_0$ a alteração de energia será negativa, e o crescimento deste grão maior poderá acontecer. A equação está de acordo com o conceito

geral de crescimento de grão, onde grãos maiores crescem e menores são consumidos, e dá um significado físico ao raio crítico usado por Hillert⁽⁵¹⁾.⁽²¹⁾

2 ANEXO 2 – PARTÍCULAS DE SEGUNDA FASE DISTRIBUÍDAS ALEATORIAMENTE – A EQUAÇÃO DE ZENER ⁽⁵⁶⁾

Zener ⁽⁵⁶⁾ postulou que o movimento do contorno de grão cessaria quando a força motriz para crescimento de grão fosse igual à força de ancoramento aplicada por um arranjo de partículas dispersas aleatoriamente. Para fins de exemplo, foi considerada a diminuição de um grão esférico isolado de raio “R”, pelo crescimento de seus vizinhos. Aqui, a taxa de desaparecimento da área de contorno (energia) por unidade de área de contorno e por unidade de decréscimo de raio é dada por:

$$dE/dR = - 2\gamma/R \quad (1)$$

A força de ancoramento por unidade de área de contorno de grão “P” é expressa como ⁽²¹⁾:

$$P = p \cdot n_a \quad (2)$$

onde “ n_a ” é o número de partículas ancoradas por unidade de contorno que está “encolhendo”.

O número de partículas em contato com o contorno, quando estas estão distribuídas aleatoriamente através da estrutura, é governado pela dificuldade do centro da partícula em se manter dentro de uma distância “+r” a “-r” do contorno, ou seja, dentro de um volume de “2r” por unidade de área de contorno. Dessa forma, sendo “ n_a ” dado por ⁽²¹⁾:

$$n_a = n_v \cdot 2r \quad (3)$$

onde “ n_v ” é o número de partículas por unidade de volume.

A equação (3) pode ser expressa em termos da fração volumétrica das partículas “f” e de seu raio como ⁽²¹⁾:

$$n_v = 3f/4\pi r^3 \quad (4)$$

Substituindo (3) em (4) temos ⁽²¹⁾:

$$P = 3f\gamma/2r \quad (5)$$

Se $P > dE/dR$, a força de ancoramento é dominante e o contorno de grão não se moverá, porém, se $P < dE/dR$, então a força de contorno de grão é dominante e o grão esférico pode ser consumido por seus vizinhos. O limite entre eles é obviamente ⁽²¹⁾:

$$P = -dE/dR \quad (6)$$

Substituindo (1) e (5) em (6) ⁽²¹⁾:

$$3f\gamma/2r = -2\gamma/R$$

ou $R = 4r/3f \quad (7)$

que é a equação de Zener.

3 ANEXO 3 – PARTÍCULAS PRECIPITADAS NO CONTORNO DO GRÃO

Durante modelamento da inibição do crescimento de grão por partículas de segunda fase, Srolovitz e outros ⁽¹²⁹⁾ basearam-se em que a estabilidade do tamanho de grão dependia da raiz quadrada do inverso da fração volumétrica das partículas, em contraste com a dependência linear do inverso da fração volumétrica apresentada na equação:

$$R_0 = (1-4/3Z)r/f \quad (1)$$

para partículas distribuídas aleatoriamente

Como explicado por Doherty e outros ⁽⁶¹⁾, as partículas observadas em sua simulação em “2-D” estavam quase que exclusivamente associadas a contornos de grão após crescimento de grão relativamente pequeno, o que alteraria as relações. A partir daí, alguns pontos importantes com relação às suposições sobre a distribuição inicial de partículas foram levantados. No tratamento de Zener ⁽⁵⁶⁾ e nas derivações apresentadas na Seção 5.2.1 (Capítulo II - Revisão Bibliográfica), uma distribuição aleatória de partículas foi assumida. Essa distribuição pode ser muito relevante para um aço microligado em que uma pequena fração volumétrica de muito pequenas (e por isso numerosas) partículas são precipitadas anteriormente ao desenvolvimento de uma nova estrutura de grãos pela transformação. A distribuição das partículas obtida por um processo de precipitação em uma estrutura de grãos existentes deve, de qualquer forma, resultar em precipitações em contorno de grão devido à nucleação facilitada nesses sítios. Sob essas condições, a distribuição aleatória de partículas, descrita pela equação:

$$n_a = n_v \cdot 2r \quad (2)$$

é inteiramente inadequada e o número de partículas por unidade de área excederá grandemente o valor de “ $2rn_v$ ”. Se todas as partículas precipitarem nos contornos de grão, então o número de partículas por unidade de área de contorno de grão dependerá do número de partículas por unidade de volume e da área de contorno de grão por unidade de volume. A área superficial por unidade de volume “ A_v ” pode ser expressa pela equação ⁽²¹⁾:

$$A_v = \Lambda/2V \quad (3)$$

Se o raio do grão é definido como o raio da esfera inscrita “ R_0 ”, então para um poliedro regular tal como o tetraedro, o cubo, o dodecaedro pentagonal e a esfera, a área de contorno de grão por unidade de volume é dada por ⁽²¹⁾:

$$A_v = 3/2R_0 \quad (4)$$

Como o tetracaidecaedro não é um poliedro regular, e o raio da esfera inscrita tocará somente as oito faces hexagonais, mas não as seis faces quadradas, “ R_0 ”, definido anteriormente como a distância entre as faces hexagonais opostas, não apresentará essa correspondência exata, ou seja, a constante de proporcionalidade será “1,45” e não “1,5”. Devido às formas irregulares dos grãos presentes nos metais, talvez seja mais apropriado escrever ⁽²¹⁾:

$$A_v \approx 3/2R_0 \quad (5)$$

A igualdade será usada, porém pequenos erros (menores do que 5%) estarão presentes devido à aproximação explícita fixada na equação (5), quando tratarmos com formas poliédricas convexas equiaxiais. ⁽²¹⁾

Então, para partículas confinadas aos contornos de grão, o número de partículas por unidade de área deriva de ⁽²¹⁾:

$$\begin{aligned} n_v &= 3f/4\pi r^3 \\ A_v &= 3/2R_0 \\ \text{e como} \quad n_a &= n_v/A_v \\ \text{então} \quad n_a &= R_0f/2\pi r^3 \end{aligned} \quad (6)$$

Com as forças de ancoramento definidas pela equação:

$$P = p \cdot n_a \quad (7)$$

para partículas distribuídas aleatoriamente, e substituindo na equação (6), temos ⁽²¹⁾:

$$P_g = n_a \pi r \gamma = R_0 f \gamma / 2r^2 \quad (8)$$

O sufixo “g” é adicionado para denotar o efeito ancorador associado a partículas que estão exclusivamente nos contornos de grão. Se a força motriz para o crescimento do tetracaidecaedro é igualada à força de ancoramento do arranjo de partículas no contorno de grão, então ⁽²¹⁾:

$$(2/Z - 3/2)\gamma/R_0 + R_0 f \gamma / 2r^2 = 0$$

ou

$$R_0 = (3 - 4/Z)^{1/2} r / f^{1/2} \quad (9)$$

Tem sido mostrado ^(61,129) que a dependência de “ $1/f^{1/2}$ ” é obtida para partículas distribuídas no contorno de grão, tanto para o modelo em “2-D” como em “3-D”, enquanto que para a distribuição aleatória de partículas existe uma dependência de “ $1/f$ ” também para os modelos em “2-D” e “3-D”. ⁽²¹⁾

4 ANEXO 4 – REPRESENTAÇÃO DA DEFORMAÇÃO DAS AMOSTRAS EM LABORATÓRIO

4.1 Representação Esquemática dos Graus de Deformação e das Regiões Deformadas das Amostras de Aço SAE 5115 Microligado ao “Nb” em Laboratório

A Figura A1 mostra a representação esquemática dos graus de deformação impostos às amostras de aço SAE 5115 microligado ao “Nb” em laboratório.

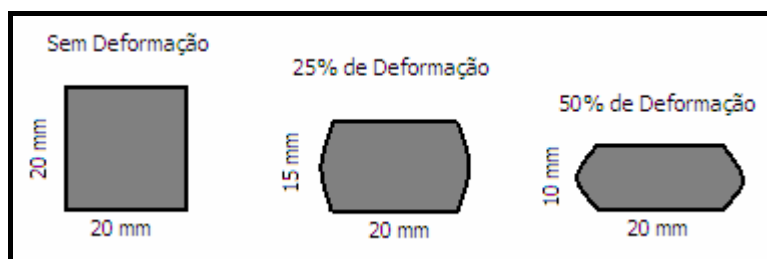


Figura A1 – Desenho esquemático dos graus de deformação impostos às amostras de aço SAE 5115 microligado ao “Nb” em laboratório.

A figura A2 mostra a representação esquemática das regiões das amostras deformadas de aço SAE 5115 ao “Nb” (núcleo e superfície) que foram objeto de análise do tamanho de grão austenítico resultante dos ensaios de deformação e tratamento térmico em laboratório.

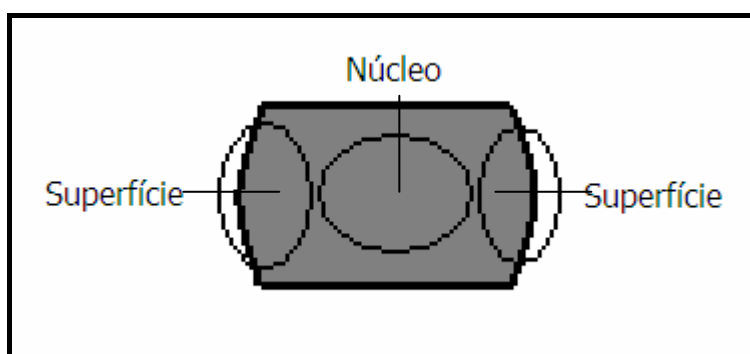


Figura A2 – Representação esquemática das regiões das amostras deformadas de aço SAE 5115 ao “Nb” que sofreram análise do tamanho de grão austenítico após os ensaios de deformação e tratamento térmico em laboratório.

4.2 Simulação do Ensaio de Compressão pelo Método de Elementos Finitos⁽¹¹⁸⁾

A distribuição de tensões e de deformações em um componente mecânico pode ser obtida através da simulação por elementos finitos. Essa simulação passa por duas etapas:

- 1 construção do modelo geométrico;
- 2 construção do modelo finito.

O modelo geométrico é o desenho do componente e o modelo finito é composto pela malha gerada pelo modelo geométrico, pelas condições de contorno e pelas condições iniciais.

A Figura A3 a seguir mostra o modelo geométrico correspondente ao corpo-de-prova e a malha contida no desenho.

As restrições aplicadas ao modelo foram: simetria do corpo de prova em relação ao eixo “yy” e a assimetria em torno do mesmo eixo, como pode ser visto pela Figura A4.

A carga foi aplicada com controle de deslocamento através da simulação do contato entre o corpo de prova e a placa de ensaios, sendo esta última considerada rígida.

O corpo-de-prova foi modelado com 400 elementos sólidos axissimétricos do tipo CAX4 e a placa de ensaios foi modelada com 10 elementos rígidos axissimétricos do tipo RAX4.

A análise elasto-plástica foi feita utilizando o programa “Abaqus”, considerando um comportamento elástico perfeitamente plástico do material.

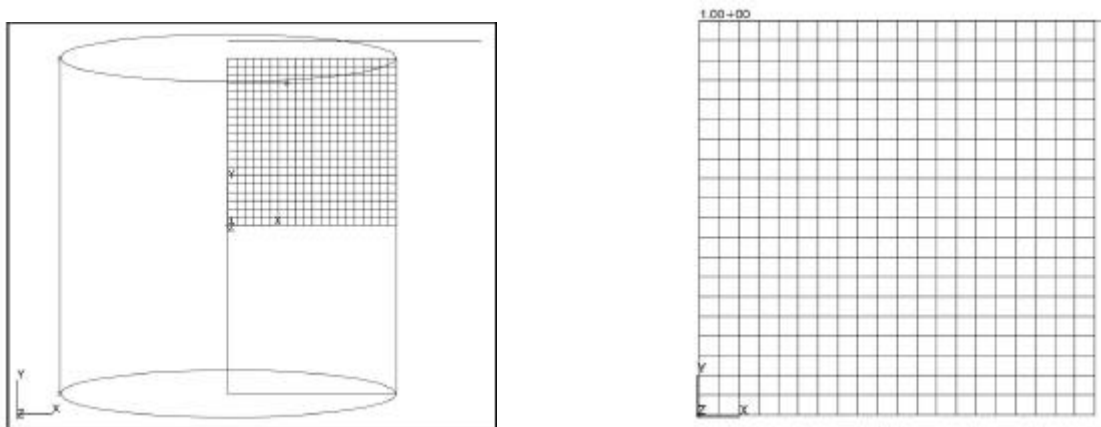


Figura A3- Modelo geométrico correspondente ao corpo-de-prova e a sua malha correspondente.

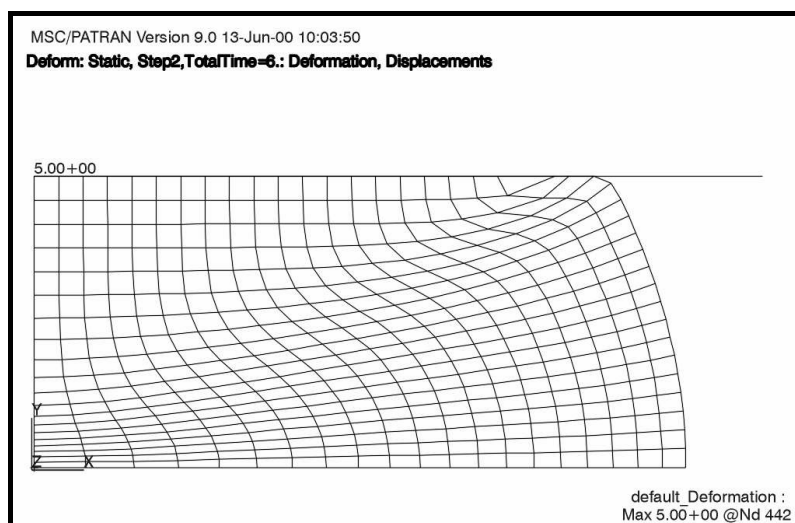


Figura A4 – Modelo finito correspondente ao corpo-de-prova deformado.

5 ANEXO 5 – ANÁLISE QUANTITATIVA TEÓRICA DOS RAIOS MÉDIOS E CRÍTICOS DAS PARTÍCULAS DE SEGUNDA FASE DAS AMOSTRAS DEFORMADAS A FRIO NOS ENSAIOS DE LABORATÓRIO

As Figuras A5-A10 apresentam a análise dos raios das partículas *versus* seus raios críticos a partir da composição química da corrida de aço SAE 5115 ao “Nb”, utilizando-se o modelo teórico de Hudd e outros ⁽³⁶⁾ para o tratamento das partículas de “Nb(C,N)” como de extensiva solubilidade mútua, Wagner ⁽⁴¹⁾ para o coalescimento das partículas não-dissolvidas e Gladman ⁽²¹⁾ para a definição do raio crítico de partículas de segunda fase distribuídas aleatoriamente.

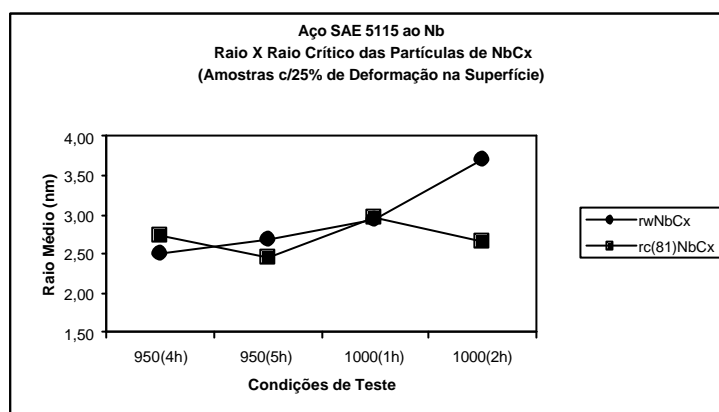


Figura A5 - Comparação entre raio médio e crítico das partículas de “NbC_x” nas amostras do aço SAE 5115 ao “Nb” com 25% de deformação na região da **superfície** para as diferentes condições de teste.

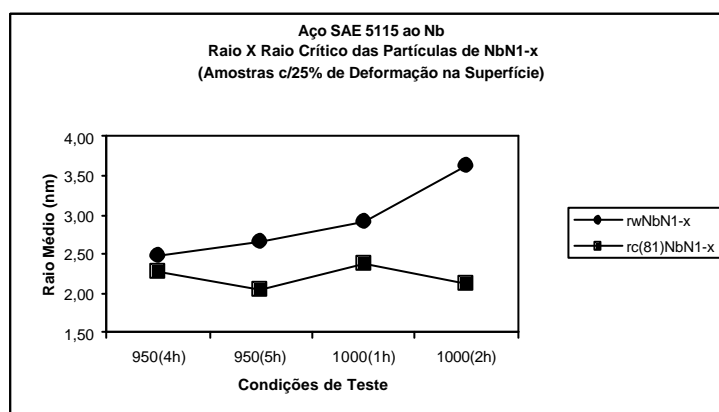


Figura A6 - Comparação entre raio médio e crítico das partículas de “NbN_{1-x}” nas amostras do aço SAE 5115 ao “Nb” com 25% de deformação na região da **superfície** para as diferentes condições de teste.

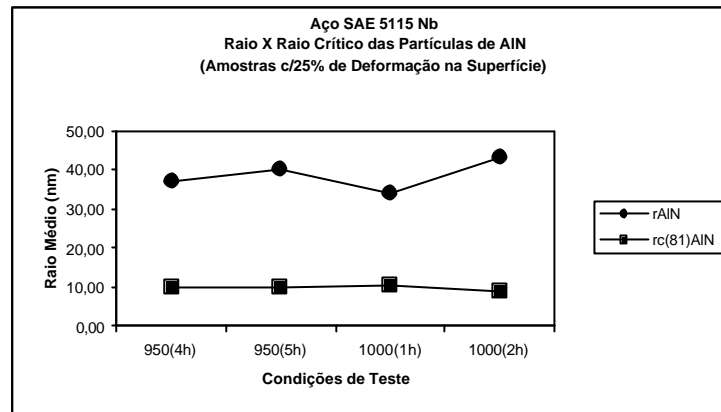


Figura A7 - Comparação entre raio médio e crítico das partículas de “AlN” nas amostras do aço SAE 5115 ao “Nb” com 25% de deformação na região da **superfície** para as diferentes condições de teste.

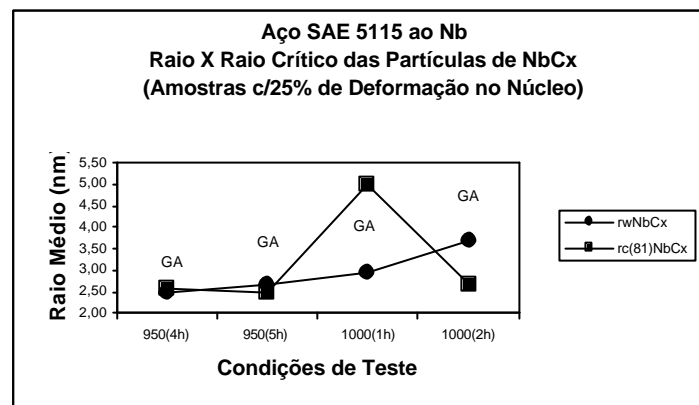


Figura A8 - Comparação entre raio médio e crítico das partículas de “NbCx” nas amostras do aço SAE 5115 ao “Nb” com 25% de deformação na região do **núcleo** para as diferentes condições de teste.

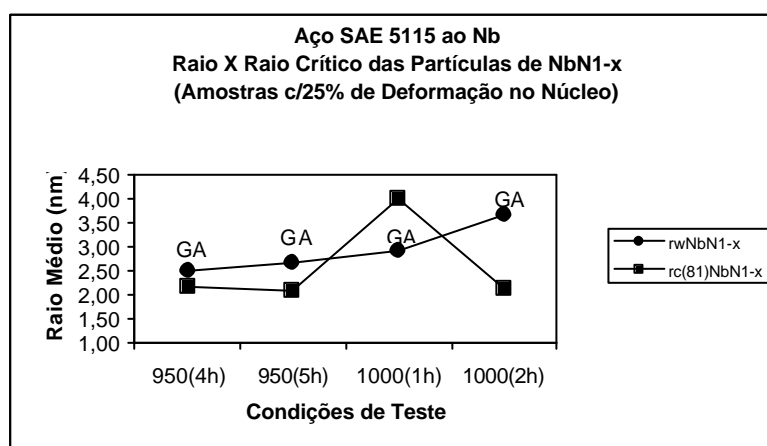


Figura A9 - Comparação entre raio médio e crítico das partículas de “NbN_{1-x}” nas amostras do aço SAE 5115 ao “Nb” com 25% de deformação na região do **núcleo** para as diferentes condições de teste.

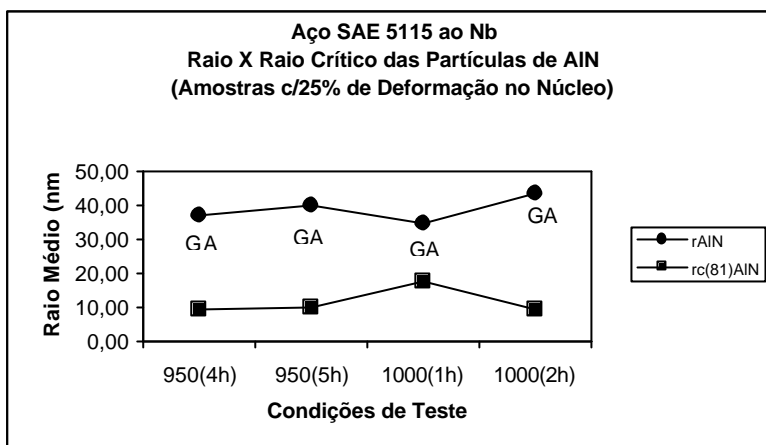


Figura A10 - Comparação entre raio médio e crítico das partículas de “AlN” nas amostras do aço SAE 5115 ao “Nb” com 25% de deformação na região do **núcleo** para as diferentes condições de teste.

Como pôde ser visto, os resultados teóricos não se mostraram tão bem alinhados com os resultados práticos conforme discutido no item 1.3.2.2 do Capítulo V (Análise e Discussão dos Resultados), como ocorreu para as amostras sem deformação.