

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e  
Materiais-PPGEM

CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO  
DO AÇO SAE5115 MICROLIGADO AO NIÓBIO PARA CEMENTAÇÃO EM  
ALTAS TEMPERATURAS

Rosmary Fátima de Moraes

Dissertação para obtenção do título de Mestre  
em Engenharia

Porto Alegre  
2002

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais  
PPGEM

CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO  
DO AÇO SAE5115 MICROLIGADO AO NIÓBIO PARA CEMENTAÇÃO EM  
ALTAS TEMPERATURAS

Rosmary Fátima de Moraes  
Engenheira Metalúrgica

Dissertação desenvolvida 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  
2002

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

Orientador: Prof. Dr. Afonso Reguly, PPGEM / UFRGS

Co-Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique de Almeida, COPPE / UFRJ

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Prof. Dr. Paulo F. P. Fichtner

Prof<sup>a</sup>. Dra. Cristiane S. Javorsky

Prof. Dr. Jair Carlos Koppe

Coordenador do PPGEM

Dedico este trabalho à minha família, pelo amor, compreensão e pelos valiosos ensinamentos de vida e valores importantes de um Ser Humano.

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Afonso Reguly pela amizade, orientação e motivação recebida durante todo o período de mestrado.

Ao meu co-orientador, Prof. Luiz Henrique de Almeida pela amizade, paciência, dedicação e pela eficiente orientação e compreensão na realização deste trabalho.

Ao Prof. Telmo Strohaecker pela confiança e oportunidade de ingressar no curso de mestrado, além da atenção e amizade sempre presentes.

Ao Prof. Paulo Fichtner pela ajuda e as valiosas contribuições neste trabalho.

À Nação Lamefiana – pelo ambiente agradável e amistoso, e além disto pelo apoio e companheirismo sempre presentes.

Aos estagiários Roberto e Val que tiveram uma importante participação na construção do trabalho, pela sua dedicação e seriedade. Aos colegas Lopo, Cesar Olea e Neverton pela ajuda e pelas relevantes contribuições neste trabalho

À Mariele e Giovana e demais técnicos do CME/UFRGS pelo apoio técnico e amizade, nos últimos meses.

Às minhas grandes amigas Gelsa, Tatiana e Fernanda pela amizade e incentivo durante esses anos acadêmicos.

Ao Prof. Lula e todos os amigos do Termic e Propmec/UFRJ que me acolheram e contribuíram de uma forma ou de outra para a realização deste trabalho. Em especial ao Laércio, Frederico, Bruno, Janyne, Viviane e Maurício pelo apoio e amizade recebida.

A GERDAU - Aços Finos Piratini, por possibilitar a pesquisa e a elaboração deste trabalho.

Ao CNPq e PROCAD/CAPES pelo aporte financeiro, sem o qual não seria possível a realização de tais estudos.

Ao meu namorado Ricardo Barcellos pela paciência, carinho e estímulo ao longo destes anos de trabalho.

À minha tia Neli que me concedeu a chance de cursar o ensino superior e me graduar como Mestre em Engenharia.

## Resumo

A busca de uma maior competitividade tem levado a indústria a utilizar temperaturas de cementação cada vez mais elevadas. Este aumento na temperatura permite uma significativa diminuição dos tempos de tratamentos, porém pode levar a um aumento generalizado ou anormal do tamanho de grão austenítico bastante deletério as propriedades mecânicas do material. A utilização de elementos formadores de precipitados é uma alternativa para minimizar este problema. Neste trabalho foi estudado um aço SAE 5115 com adição de 0,038% em peso nióbio para ancoramento de grão. Para este estudo foi simulado um tratamento térmico de cementação em temperaturas mais elevadas, como 1000 e 1050°C, por duas horas, partindo-se de duas condições, bruto de laminação e esferoidizado.

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi empregada para caracterizar os precipitados, bem como avaliar sua contribuição no ancoramento do grão. A caracterização dos precipitados quanto sua composição, morfologia, tamanho e distribuição, foi realizada analisando-se amostras preparadas por extração de réplicas em filme de carbono e por lâminas finas pelo método de polimento plano no “Tripod Polisher”. Sendo que este último, convencionalmente não utilizado em aço, possibilita a obtenção de amostras com extensa área fina para observação no MET, além de facilitar a análise por minimizar o efeito de desvio de feixe em amostras magnéticas.

Os resultados das análises comprovam a precipitação de partículas complexas de Nb e que a forma de distribuição, bem como o percentual de tamanho dos precipitados é de suma importância para o ancoramento do grão. Verificou-se uma tendência maior para o aparecimento de grão anormal nas amostras que sofreram o processo de esferoidização.

## Abstract

Carbide particles were characterized by means of transmission electron microscopy (TEM) after simulated carburizing heat treatments at high temperatures. The material tested was SAE 5115 steel modified with the addition of 0.038 wt% of niobium. The advantage to perform the heat treatments at higher temperatures than the standard 930<sup>0</sup>C is the significant reduction of the process time. On the other hand, in this case, an abnormal grain growth must be avoided by precipitation grain pinning.

In this study the carburizing simulation was performed at 1000 and 1050<sup>0</sup>C for two hours in samples with two microstructural conditions, hot worked and spherodized heat treated. The precipitate characterization regarding its composition, morphology, size and distribution was performed in samples prepared by extraction replica and in bulk samples prepared through the plane polish approach using a Tripod Polisher. The latter method is not commonly used in steels, but it enables an extensive area for observation by TEM and minimizes the beam scattering effect in magnetic samples.

The results confirm the existence of complex Nb particles. It is also shown that the distribution curve as well as the precipitate size fraction are extremely important in grain pinning. The spherodized samples showed a susceptibility to abnormal grain coarsening.

## ÍNDICE

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. INTRODUÇÃO</b>   | <b>1</b>  |
| <b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>                                | <b>3</b>  |
| 2.1. SOLUBILIDADE  | 4         |
| 2.1.1. PRODUTO DE SOLUBILIDADE                                 | 4         |
| 2.1.2. SOLUBILIDADE NA AUSTENITA                               | 6         |
| 2.2. PRECIPITAÇÃO DE CARBONITRETOS NA AUSTENITA                | 8         |
| 2.3. ANCORAMENTO DO GRÃO                                       | 9         |
| 2.4. CRESCIMENTO DOS PRECIPITADOS - OSTWALD RIPENING (OR)      | 13        |
| 2.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)               | 14        |
| 2.5.1. FUNCIONAMENTO DO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE TRANSMISSÃO  | 15        |
| 2.5.2. FORMAÇÃO DA IMAGEM NO MET                               | 18        |
| 2.5.3. FORMAÇÃO DA DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS NO MET                 | 20        |
| <b>3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>                            | <b>22</b> |
| 3.1. MATERIAL  | 22        |
| 3.2. MICROSCOPIA ÓTICA   | 24        |
| 3.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO                     | 25        |
| 3.3.1. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA MET                         | 26        |
| 3.3.1.1. Características Gerais das Amostras                   | 27        |
| 3.3.1.2. Técnicas Utilizadas                                   | 27        |
| <b>4. RESULTADOS</b>   | <b>38</b> |
| 4.1. METALOGRAFIA  | 38        |
| 4.2. TAMANHO DE GRÃO AUSTENÍTICO PRÉVIO                        | 40        |
| 4.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO                     | 43        |
| 4.3.1. AMOSTRA BRUTA DE LAMINAÇÃO AQUECIDA A 1000°C (BL-29-00) | 43        |

|           |  |           |
|-----------|--|-----------|
| 4.3.2.    | AMOSTRA ESFEROIDIZADA AQUECIDA A 1000°C (ES-29-00)                   | 46        |
| 4.3.3.    | AMOSTRA BRUTA DE LAMINAÇÃO AQUECIDA A 1050°C                         | 50        |
| 4.3.4.    | AMOSTRA ESFEROIDIZADA AQUECIDA A 1050°C (ES-29-50)                   | 51        |
| 4.3.5.    | AMOSTRA DA BITOLA DE 33,34 EFEROIDIZADA AQUECIDA A 1000°C (ES-33-00) | 53        |
| <b>5.</b> | <b><u>DISCUSSÃO</u></b>  | <b>57</b> |
| <b>6.</b> | <b><u>CONCLUSÕES</u></b>   | <b>61</b> |
| <b>7.</b> | <b><u>SUGESTÕES DE TRABALHO FUTUROS</u></b>                          | <b>62</b> |
| <b>8.</b> | <b><u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u></b>                             | <b>63</b> |

## ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.** Precipitação e dissolução de carbonetos de Nb e V na austenita em função da temperatura [11]. \_\_\_\_\_ 6
- Figura 2.** Produto de solubilidade de diferentes tipos de carbonitretos e nitretos em função da temperatura [11]. \_\_\_\_\_ 7
- Figura 3.** Micrografia por MET em campo escuro apresentando a precipitação de carbonitretos provenientes de contornos de grão austenítico em contraste com precipitados nas discordâncias para um aço microligado ao Nb [15]. \_\_\_\_\_ 9
- Figura 4.** Relação entre tamanho de grão,  $D$ , tamanho de partícula,  $d$ , e fração volumétrica,  $f$ , proposto pelos três modelos [24] \_\_\_\_\_ 12
- Figura 5.** Microscópio Eletrônico de Transmissão do Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (CME-UFRGS). \_\_\_\_\_ 16
- Figura 6.** Diagrama do MET nos modo de operação (a) imagem e (b) difração [27]. \_\_\_\_\_ 18
- Figura 7.** Processos de interação possíveis durante a incidência de um feixe de elétrons em uma amostra sólida [30]. \_\_\_\_\_ 19
- Figura 8.** Tipos de imagem obtidas no MET: (a) campo claro, (b) campo escuro obtido pelo deslocamento da abertura; (c) campo escuro obtido pela inclinação da fonte;(d) imagem de interferência[30]. \_ 20
- Figura 9.** Tipos característicos de figuras de difração: (a) região monocristalina; (b) região policristalina; (c) região amorfa [30]. \_\_\_\_ 21
- Figura 10.** Diferentes tipos de telas (grids) utilizadas como suporte para amostras [27]. \_\_\_\_\_ 27
- Figura 11.** Disc Grindr modelo 656 marca Gatan. \_\_\_\_\_ 29
- Figura 12.** Visão geral do Tripod Polisher TM, modelo 590 da South Bay Technology Inc. 1-ajuste micrométrico individual e 2-suporte para polimento plano. \_\_\_\_\_ 31
- Figura 13.** Estado final de amostra preparada por Tripod colada em anel de Cu. Detalhe da região analisada no MET. \_\_\_\_\_ 32

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 14.</b> Equipamento sistema PIPSTM, modelo 691 fabricado pela Gatan Inc(a). Diagrama simplificado do sistema de desbaste iônico (b) [27].                                 | 33 |
| <b>Figura 15.</b> Seqüência para remoção de precipitados por réplica de carbono [27].   | 35 |
| <b>Figura 16.</b> Fluxograma ilustrativo da metodologia utilizada na abordagem experimental do trabalho.  | 37 |
| <b>Figura 17.</b> Amostra bruto de laminação $\varnothing$ 29,50, aquecida a 1000°C por 2h. BL-29-00  | 38 |
| <b>Figura 18.</b> Amostra esferoidizada $\varnothing$ 29,50, aquecida a 1000°C por 2h. ES-29-00   | 38 |
| <b>Figura 19.</b> Amostra bruto de laminação $\varnothing$ 29,50 aquecida a 1050°C por 2h. BL-29-50   | 39 |
| <b>Figura 20.</b> Amostra esferodizada $\varnothing$ 29,50 aquecida a 1050°C por 2horas. ES-29-50   | 39 |
| <b>Figura 21.</b> Amostra esferoidizada $\varnothing$ 33,34 aquecida a 1000°C por 2 horas. BL-33-00   | 39 |
| <b>Figura 22.</b> Amostra bruta de laminação aquecida a 1000°C por 2h. BL-29-00. Tamanho de grão austenítico 10 ASTM  | 40 |
| <b>Figura 23.</b> Amostra esferoidizada $\varnothing$ 29,50, aquecida a 1000°C por 2h. ES-29-00. Tamanho de grão austenítico 10 ASTM  | 41 |
| <b>Figura 24.</b> Amostra bruto de laminação $\varnothing$ 29,50 aquecida a 1050°C por 2h. BL-29-50. Tamanho de grão austenítico 10 ASTM  | 41 |
| <b>Figura 25.</b> Amostra esferodizada $\varnothing$ 29,50 aquecida a 1050°C por 2horas. ES-29-50. Grão anormal na matriz com tamanho de grão austenítico ASTM 10.                  | 42 |
| <b>Figura 26.</b> Amostra esferoidizada $\varnothing$ 33,34 aquecida a 1000°C por 2 horas. BL-33-00 Grão anormal. Grão anormal na matriz com tamanho de grão austenítico ASTM 10.   | 42 |
| <b>Figura 27.</b> Micrografias obtidas por lâmina fina em campo claro, mostrando as ripas da martensita, destacando regiões com precipitação de partículas em (b). Amostra BL-29-00 | 43 |

- Figura 28.** Micrografia obtidas por lâmina fina em campo claro, destacando-se os precipitados alinhados nos contornos das ripas martensíticas. Amostra BL-29-00 \_\_\_\_\_ 44
- Figura 29.** Micrografia destacando as diferentes formas dos precipitação na matriz(a); diagrama da difração de elétrons na matriz, no eixo  $[\bar{1}11]$ . Amostra BL-29-00. \_\_\_\_\_ 44
- Figura 30.** Imagem obtidas em réplicas de carbono, em campo claro em (a) e (b), em campo escuro em (c). Amostra BL-29-00. \_\_\_\_\_ 45
- Figura 31.** Micrografia revelando precipitados na forma esférica e bastonetes com destaque para área demarcada mostrando os precipitados em campo escuro em (a); EDS característicos das partículas em (b) Amostra BL-29-00. \_\_\_\_\_ 46
- Figura 32.** Micrografia por lâmina fina em campo claro, mostrando tanto a precipitação aleatória quanto a alinhada em (a); EDS da partículas em (b). Amostra ES-29-00 \_\_\_\_\_ 47
- Figura 33.** Micrografia em réplica de precipitados ricos em Nb oriundos da austenita; campo claro em (a) e campo escuro em (b). Amostra ES-29-00 \_\_\_\_\_ 48
- Figura 34.** Micrografia mostrando carbonitreto de Nb em réplica por campo claro (a); espectro de EDS das partículas em (b). Amostra ES-29-00 \_\_\_\_\_ 48
- Figura 35.** Precipitados coalescidos em (a), ao redor de precipitação fina (b); EDS das partículas que cresceram. Amostra ES-29-00. \_\_\_\_\_ 49
- Figura 36.** Micrografias de diferentes regiões da Amostra BL-29-50. \_\_\_\_\_ 50
- Figura 37.** Micrografia em réplica de filme de carbono mostrando carbonitreto ricos em Nb e Ti em campo claro(a); espectros de EDS para as partículas indicadas. Amostra ES-29-50. \_\_\_\_\_ 51
- Figura 38.** Micrografia de réplica em filme de C, mostrando a presença de carbonitreto de Nb coalescidos em meio a outros bem menores em (a)e (b); padrão de difração da partícula indicada no eixo de zona  $[\bar{1}11]$ . Amostra ES-29-50. \_\_\_\_\_ 52
- Figura 39.** Micrografia de precipitados coalescidos em (a) com análise EDS das partículas indicadas(b). Amostra ES-29-50. \_\_\_\_\_ 52

- Figura 40.** Micrografias mostrando a fina precipitação dos carbonitretos de Nb juntamente com a presença de carbonitretos coalescidos em réplica de carbono de (a) a (c); lâmina fina em (d). Amostra (ES-33-00). 53
- Figura 41.** Percentagem dos tamanhos dos precipitados encontrados nas amostras analisadas \_\_\_\_\_ 55
- Figura 42.** Micrografia original em (a); micrografia com corte em (b); precipitados destacados em (c); imagem ajustada para fazer a fração de precipitados em (d). \_\_\_\_\_ 56
- Figura 43.** Percentagem dos tamanhos dos precipitados encontrados nas amostras analisadas ajustados pelo polimônio na quanta potencia. \_  
\_\_\_\_\_ 59

## ÍNDICE DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabela 1:</b> Produtos de solubilidade na austenita ordenado do mais estável para o de menor estabilidade considerando 1273K [8]. _____ | 5  |
| <b>Tabela 2:</b> Composição do aço SAE 5115 modificado com adição de Nb (% em peso)-AFP _____  | 22 |
| <b>Tabela 3:</b> Composição química do aço analisado pelo Lamef _____  | 22 |
| <b>Tabela 4:</b> Diferentes amostras e condições da simulação térmica de cementação _____  | 23 |
| <b>Tabela 5:</b> Condições e codificação das amostras analisadas _____   | 26 |
| <b>Tabela 6:</b> Parâmetros utilizados no polimento eletroquímico em amostra MET_ _____  | 28 |
| <b>Tabela 7:</b> Técnicas de preparação de amostras _____  | 36 |
| <b>Tabela 8:</b> Morfologia e tamanho dos precipitados e condição do tamanho de grão austenítico prévio das amostras analisadas. _____     | 54 |

## 1. Introdução

A cementação é a técnica mais comumente usada no endurecimento superficial, e tem como objetivo proporcionar dureza e resistência à superfície aliada a uma tenacidade no núcleo, e pela geração de tensões compressivas na superfície, característica do processo de cementação, elevar a vida em fadiga [1].

As temperaturas dos processos convencionais normalmente não ultrapassam 930°C devido ao excessivo crescimento do grão austenítico. Mas com o avanço tecnológico e a necessidade do aumento da produtividade a cementação em altas temperaturas, em torno de 1000°C, tornou-se atrativa pela redução significativa nos tempos de processo [2]. Os aços mais adequados para este fim são aqueles que podem ter o tamanho de grão controlado em alta temperatura e se diferenciam dos aços tradicionais pela adição, em sua composição, de pequenas quantidades de elementos fortemente formadores de nitretos, carbonetos e carbonitretos, tais como o nióbio e o titânio.

O ancoramento do contorno de grão se dá pela precipitação de finas partículas de segunda fase durante o processamento termomecânico dos aços no estágio de laminação a quente. O argumento mais aceito, atualmente, é que os carbonitretos formados na austenita, com tamanho abaixo de 20nm, retardam fortemente a recristalização e o crescimento do grão desta fase, e com isso contribuem para um refinamento final da microestrutura [3]. Essa precipitação na austenita pode ser tanto no contorno do grão como aleatoriamente distribuída sobre a matriz.

Neste trabalho, no sentido de contribuir para o desenvolvimento de aços adequados a esta nova proposta, fez-se uma avaliação dos aspectos microestruturais de um aço SAE 5115, ao qual foi adicionado Nb para estabilizar o tamanho do grão austenítico, resultantes de simulação térmica de processos de cementação em altas temperaturas. Esta modificação se fez baseada na experiência de utilizar apenas o Al como estabilizador, onde se notou a ocorrência de crescimento anormal do grão. Para este fim, foi

adicionado 0,038% em peso de Nb ao aço, e efetuada uma simulação do processo de cementação em temperatura de 1000°C e 1050°C em corpos de provas de bitolas de 29,50 e 33,34mm.

Este aço SAE5115 modificado com a adição de 0,038% de Nb guarda características que o distingue da tradicional família dos HSLA (High Strength Low Alloy), na medida que não atinge os níveis de resistência mecânica desta classe e tem apenas a adição isolada de um elemento endurecedor por precipitação. Entretanto, promove o controle do crescimento do grão neste aço adequado a cementação, particularmente mantendo os teores de cromo elevado. Por outro lado, ao final do processo de fabricação que inclui o processo de cementação, o nível de resistência atingido os habilita a ser comparados aos aços HSLA.

O objetivo fundamental foi o uso da microscopia eletrônica de transmissão para a caracterização das partículas precipitadas, avaliação do tamanho, morfologia e distribuição, bem como sua contribuição no ancoramento do grão austenítico, por ser esta a única técnica que possibilita uma caracterização direta e inequívoca de estruturas com dimensões de poucos nanômetros em materiais cristalinos. Análises por nanossonda EDS foram utilizadas para uma avaliação qualitativa dos precipitados, também sendo realizada uma avaliação por difração de elétrons em área selecionada. Foi dada uma especial atenção à preparação de amostras que é de fundamental importância para o sucesso das análises pela técnica de MET, devido à necessidade de se obter amostras suficientemente finas e representativas do material. Neste contexto, diferentes métodos de preparação foram utilizados, entre eles a réplica e a lâmina fina preparada pelo método de polimento plano no Tripod Polisher. Este último, convencionalmente não utilizado para aços, possibilita a obtenção de amostras com extensa área fina para observação no MET e minimiza o efeito de desvio do feixe pela diminuição da massa das amostras magnéticas.

Os resultados deste trabalho mostraram que o aço SAE 5115, com adição de 0,038% em peso de Nb é potencialmente adequado para a cementação em temperatura mais elevadas, já que sob a condição de bruto de laminação verificou-se um efetivo ancoramento do grão austenítico prévio pelos carbonitretos de Nb.

## 2. Revisão Bibliográfica

Os elementos microligantes tradicionalmente adicionados aos aços para ancoramento de grão são o alumínio, nióbio e titânio.

A adição dos elementos microligantes pode se dar com várias combinações e seu processo de produção inclui, além desta, adição a laminação controlada, o resfriamento controlado e o controle de inclusões. O controle microestrutural tem custo relativamente baixo, pois os elementos de liga são usados em pequenas concentrações e o processamento termomecânico é introduzido como uma modificação na operação final da laminação a quente[4].

A classe de aço onde esse princípio é intensamente estudado é aquela conhecida como baixa liga e alta resistência (HSLA-High Strength Low Alloy). Estes são definidos como sendo aços ao carbono que contém pequenas adições de elementos de liga fortemente formadores de nitretos, carbonetos ou carbonitretos, onde geralmente a adição destes elementos não ultrapassa 0,1% em peso. O Al pode ser adicionado ou estar presente como resultado do processo de fabricação do aço.

No caso destes aços as propriedades são conseguidas pela combinação de refinamento do grão e de endurecimento por precipitação. Ambos são resultados da precipitação de pequenos carbeto microligados (NbC, VC, TiC), nitretos (NbN, VN, TiN) ou carbonitretos complexos (Nb(C,N), V(C,N), Ti(C,N))[5].

Para os aços destinados a cementação, os elementos que poderiam se considerados ancoradores de grão são:

**Alumínio:** A relativamente baixa solubilidade dos nitretos de Al, faz com que este elemento tenha um potente efeito de ancoramento dos contornos dos grãos. Devido a isto, esse elemento é amplamente usado como controlador de tamanho de grão nas primeiras etapas de aquecimento a altas temperaturas, o que faz necessária à utilização de outro elemento com solubilidade superior.

**Nióbio:** Pode ser comparado ao Ti em alguns aspectos, porém seus compostos possuem solubilidade maior que os formados por Ti. Formam-se no

campo austenítico e normalmente resulta em uma fina dispersão de carbonitretos. Pode produzir um forte efeito de endurecimento por precipitação. Sua principal contribuição nas propriedades se dá pela precipitação acima da temperatura de transformação e no retardo da recristalização da austenita, promovendo uma microestrutura de grãos finos. O refino de grão produz aumento da resistência e tenacidade.

**Titânio:** Este elemento possui maior afeição pelo C e N, tendo uma baixa solubilidade, e conseqüentemente, uma temperatura muito elevada de solubilização. A partir disso, deduz-se que é um forte controlador de tamanho de grão a altas temperaturas. Pode haver refino do grão e endurecimento por precipitação dependendo da quantidade. Para composições maiores que 0,05%, carbonetos de Ti exercem um efeito de endurecimento. Entretanto, o Ti é usado comercialmente para retardar o crescimento do grão austenítico, aumentando a tenacidade.

Para se entender a influência dos precipitados em aços microligados deve-se considerar algumas características, como: solubilidade; temperatura de precipitação; tamanho do precipitados.; morfologia e distribuição espacial. Nas próximas seções algumas destas características serão avaliadas.

## **2.1. Solubilidade**

Para se obter um desejado estado metalúrgico final e conseqüentemente propriedades mecânicas do produto é necessário conhecer os fatores de dissolução dos vários carbetos e nitretos precipitados no aço.

### **2.1.1. Produto de Solubilidade**

Em condições de equilíbrio, a seguinte reação química representa a dissolução de carbetos e nitretos [7]:



onde

M é o elemento microligante (Nb, Ti ou Al);

I representa o elemento intersticial (C ou N);

[ ] indicam a concentração dos elementos dissolvidos no aço.

Em aços microligados os coeficientes de atividade são considerados iguais a uma unidade. A constante de equilíbrio nestas condições é denominada produto de solubilidade, e é expressa como:

$$\log[\%M][\%I]^n = -\frac{A}{T} + B \quad (2)$$

sendo

T a temperatura absoluta (K)

A e B constantes relacionadas com a entalpia e entropia de formação.

Na tabela 1 estão representados alguns dos produtos de solubilidade na austenita segundo Narita [8]. Destaca-se que estes produtos têm divergência conforme os autores [7]

Tabela 1: Produtos de solubilidade na austenita ordenado do mais estável para o de menor estabilidade considerando 1273K [8].

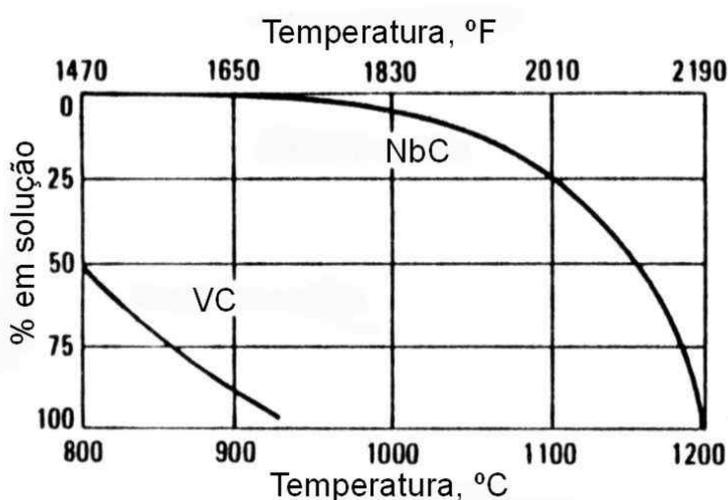
| Composto | Austenita                 |
|----------|---------------------------|
| TiN      | $-\frac{15020}{T} + 3,82$ |
| NbN      | $-\frac{8500}{T} + 2,80$  |
| AlN      | $-\frac{6770}{T} + 1,03$  |
| NbC      | $-\frac{7900}{T} + 3,42$  |
| TiC      | $-\frac{10475}{T} + 5,33$ |

### 2.1.2. Solubilidade na austenita

A importância da solubilidade na austenita se deve ao fato de que a fração não dissolvida de carbonitretos é importante no controle do tamanho de grão e a taxa de crescimento destes precipitados também depende do nível de solubilidade dos microligantes [9,10].

Em geral, o produto de solubilidade na austenita é menor para a formação de nitretos que para carbonetos, qualquer que seja o elemento microligante.

A fração de carbonetos de vanádio e nióbio precipitados ou em solução dependerá diretamente da temperatura, conforme ilustra a figura 1.



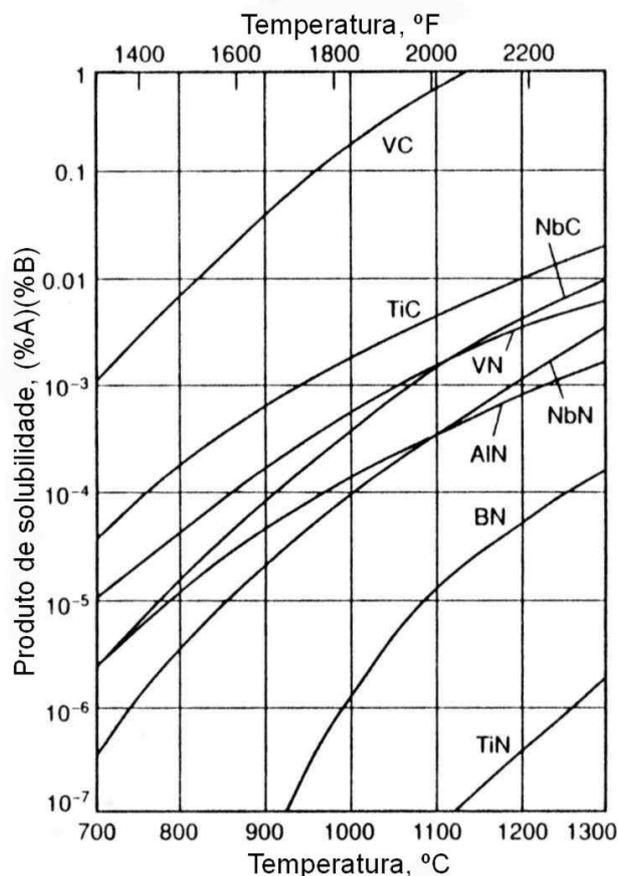
**Figura 1.** Precipitação e dissolução de carbonetos de Nb e V na austenita em função da temperatura [11].

Como pode ser observado a 1100°C 75% do Nb está precipitado, enquanto o V pouco acima dos 900°C está todo dissolvido.

As solubilidades do Nb, do Ti e do V em aços foram estudadas no passado por diversos autores [8,12], e todos os resultados mostraram que elas são limitadas mesmo para temperaturas elevadas em que o material ainda encontra-se totalmente austenítico (principalmente para o Nb e Ti). Em consequência, com o decréscimo da temperatura após o encharque, a precipitação de carbonitretos finos inicia-se já na austenita. Embora dependa

do tempo, esta precipitação pode ser fortemente acelerada pelas deformações severas impostas ao material no estágio final da laminação a quente [13].

A figura 2 relaciona a solubilidade de diferentes partículas a medida que se varia a temperatura.



**Figura 2.** Produto de solubilidade de diferentes tipos de carbonitretos e nitretos em função da temperatura [11].

A solubilidade do carboneto de nióbio na austenita é função, principalmente, da temperatura e do conteúdo de carbono. O nitreto de titânio, por ser estável a altas temperaturas, também é utilizado como o mais efetivo para evitar o crescimento anormal de grão.

Cabe salientar que o Al reagirá com o N para formar o AlN. O AlN mostra pouco ou nenhuma solubilidade com elementos microligantes como Nb, Ti ou V e, em condições de equilíbrio, só será influenciado pelo Al e N disponível. Se uma forma mais estável de nitreto é adicionada, esse pode limitar o nitrogênio disponível para o Al e pode restringir ou inibir a formação do

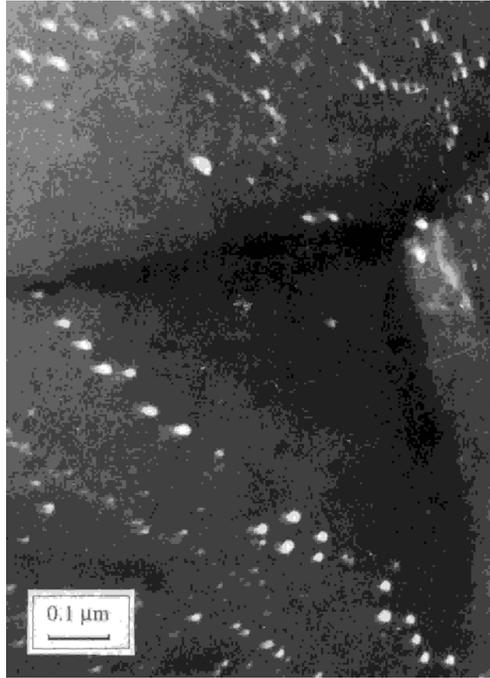
AlN. Sob essas condições poderá ter duas fases de nitretos separados. Considerando outros elementos microligantes formadores de nitretos como o Ti, V ou Nb, é possível a existência de solubilidade mútua, e carbonitretos complexos desses elementos podem existir como uma única fase.

Embora em todos esses casos a estabilidade termodinâmica dos componentes simples, como o AlN, TiN, NbC entre outros, são usados para obter os componentes complexos, uma consideração de suas solubilidades individuais é necessária [14]. Há na literatura artigos onde os precipitados complexos são tratados mais detalhadamente, dentre os quais destacamos as referências [14, 15, 16, 17].

## **2.2. Precipitação de Carbonitretos na Austenita**

A precipitação de carbonitretos na austenita é conhecida, principalmente, pelo efeito de refino de grão produzido nos aços microligados. A cinética de precipitação na austenita pode ser fortemente acelerada pela deformação plástica. Assim, a formação de finas partículas de carbonitretos induzidas por deformação durante o final da laminação, impede a recristalização da austenita. Como consequência, a transformação da austenita não recristalizada aumenta a taxa de nucleação de ferrita, conduzindo a um refino significativo do grão ferrítico.

Na maioria dos casos, a precipitação ocorrerá preferencialmente nas discordâncias geradas pela deformação, mas podem também nuclear nos contornos de grãos austeníticos durante a laminação. Esse tipo de precipitação pode levar ao coalescimento acelerado da partícula. Se não há uma posterior recristalização da austenita, partículas de contornos de grãos e induzidas por deformação podem aparecer alinhadas quando se produz imagem em campo escuro no MET [18, 19, 20]. Esse fenômeno é ilustrado pela micrografia da figura 3.



**Figura 3.** Micrografia por MET em campo escuro apresentando a precipitação de carbonitretos provenientes de contornos de grão austenítico em contraste com precipitados nas discordâncias para um aço microligado ao Nb [15].

### 2.3. Ancoramento do Grão

Para o potencial de inibição do crescimento de grão existem na literatura relações entre o tamanho de grão inibido com o tamanho da partícula inibidora e a fração volumétrica desta. A relação mais conhecida é a de Zener [21], que é a seguinte:

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

onde

$R$  é o raio médio do grão

$r$  é o raio médio das partículas de segunda fase

$f$  é a fração volumétrica destas partículas.

Desta expressão concluímos que quanto menor for a partícula de segunda fase, maior será seu potencial para evitar o crescimento do grão

austenítico. Da mesma forma, quanto menor for o tamanho de grão desejado maior será a fração volumétrica das partículas de segunda fase necessárias para o ancoramento do grão.

Segundo Gladman and Pickering [22] esta relação superestima a força motriz de crescimento de grão, pois é derivada do modelo de contração de um grão esférico isolado. De fato, a substituição do tamanho típico das partículas precipitadas e a fração volumétrica dentro da equação de Zener indicam um maior equilíbrio do tamanho de grão do que o observado na prática, confirmando esta afirmação.

A força motriz do crescimento de grão é a redução da área do contorno, que implica na redução da energia total dos contornos para um determinado volume. A eliminação dos contornos resulta no crescimento dos grãos maiores pelo desaparecimento dos grãos menores. A variação de Energia (F) por unidade de área do contorno do grão que cresce representa o balanço do aumento da área superficial do grão que cresce e o decréscimo da área superficial dos grãos vizinhos que são consumidos, e esta energia é representada por [10]:

$$F = \left[ \frac{2}{R_c} - \frac{3}{2R_0} \right] \cdot \gamma \quad (4)$$

onde

$R_c$  é o raio do grão que cresce,

$R_0$  é o raio do grão vizinho consumido,

$\gamma$  é a energia superficial do contorno do grão austenítico.

Se  $R_c < \frac{4R_0}{3}$  a variação de energia é positiva e o grão não crescerá.

Se  $R_c > \frac{4R_0}{3}$  a variação de energia é negativa e o crescimento ocorrerá.

No caso de ancoramento de grão por precipitação de segunda fase, cada partícula em contato com o contorno exerce um efeito de ancoramento de  $\pi r \lambda$  sendo r o raio da partícula. A força de ancoramento total por unidade de área depende principalmente, como comentado anteriormente, da distribuição das partículas.

Se as partículas estão distribuídas aleatoriamente, então a força efetiva por unidade de área de contorno,  $P$ , é dada por:

$$P = \frac{3f\gamma}{2r} \quad (5)$$

onde,

$f$  é a fração volumétrica das partículas,

$r$  é o raio das partículas.

Se as partículas são exclusivamente posicionadas no contorno de grão, então a força efetiva de ancoramento por unidade de área de contorno de grão,  $P^1$ , é dada por:

$$P^1 = \frac{fR_o\gamma}{2r^2} \quad (6)$$

A força motriz de crescimento tem que maior que a força de ancoramento para ocorrer o crescimento de grão. Se o somatório das energias para o crescimento e ancoramento são positivas, o crescimento do grão será inibido. Se a variação desta energia é negativa o crescimento ocorrerá. O caso limite entre estrutura de grão estável e crescimento do grão ocorre quando o somatório das forças é igual a zero. No caso limite para partículas distribuídas aleatoriamente a fração volumétrica dos precipitados é dada por:

$$f_R = \left(1 - \frac{4}{3Z}\right) \cdot \frac{r}{R_o} \quad (7)$$

Para partículas distribuídas exclusivamente no contorno de grão a fração volumétrica de precipitados é dada por:

$$f_G = \left(1 - \frac{4}{3Z}\right) \cdot \frac{r^2}{3R_o^2} \quad (8)$$

onde,

$f_R$  é a fração volumétrica para partículas distribuídas aleatoriamente

$f_G$  é a fração volumétrica distribuída exclusivamente no contorno de grão

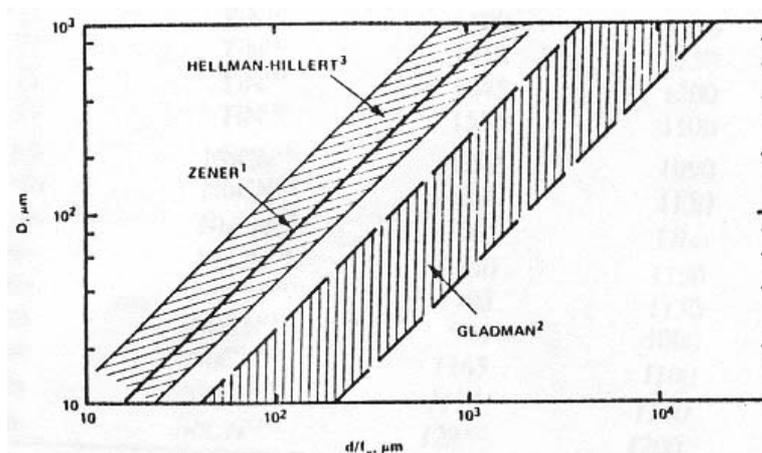
$Z$  é a medida de heterogeneidade do tamanho de grão, definido como:

$$Z = \frac{R_c}{R_o} \quad (9)$$

Dado que  $r$  é muito menor que  $R_0$ , então  $f_G$  é muito menor que  $f_R$ , isto é, a fração de partículas distribuídas exclusivamente em contornos de grãos é muito menor que a fração de volume crítico das partículas distribuídas aleatoriamente [10,23].

Cabe salientar que numa prolongada exposição em altas temperaturas, Ostwald [14] observou o aumento do tamanho médio das partículas.

Cuddy e Raley [24] trabalharam com a relação entre o tamanho do grão e o tamanho da partícula para os modelos de Zener, Hellman e Gladman, e construíram o gráfico de áreas do limite de dependência entre o tamanho de grão ( $D$ ) em  $\mu\text{m}$  e a razão do tamanho da partícula ( $d$ ) com a fração volumétrica ( $f$ ) em  $\mu\text{m}$ , figura 4.



**Figura 4.** Relação entre tamanho de grão,  $D$ , tamanho de partícula,  $d$ , e fração volumétrica,  $f$ , proposto pelos três modelos [24]

Esse gráfico mostra que os modelos de Zener e Hellman têm uma abordagem que superestima a força motriz do contorno de grão quando comparado com o modelo de Gladman. De fato, para uma mesma fração volumétrica de precipitados, um determinado tamanho de grão é obtido no caso do modelo de Gladman com partículas de tamanho maiores.

## 2.4. Crescimento dos Precipitados - Ostwald Ripening (OR)

Aços microligados aquecidos dentro do campo de austenita, mas abaixo da temperatura solvus terão partículas que podem sofrer este processo de “ripening”, ou seja, crescimento competitivo em que partículas grandes crescem enquanto partículas pequenas desaparecem, neste caso com desastrosas conseqüências para o controle do tamanho do grão [10].

Segundo Gladmann [14], o mecanismo de Ostwald Ripening é extremamente importante no entendimento do crescimento do grão em aços microligados, que sofrem tratamento a altas temperaturas, onde há partículas de segunda fase não dissolvidas.

A base para o processo é encontrada na equação de Gibbs-Thomson, comumente expressa por:

$$\ln\left(\frac{S_r}{S}\right) = \frac{2\gamma\Omega}{kT_r} \quad (10)$$

onde,

$S_r$  é a solubilidade do soluto em equilíbrio com um precipitado de tamanho  $r$ ,

$S$  é a solubilidade de equilíbrio,

$\gamma$  é a energia interfacial,

$\Omega$  é o volume molar,

$k$  é a constante de Boltzmann

$T_r$  é a temperatura absoluta Kelvin

A dependência da concentração de soluto em relação ao tamanho da partícula leva um fluxo de soluto da vizinhança das pequenas partículas para a vizinhança das partículas grandes devido ao gradiente de soluto na matriz. Em aços microligados onde o crescimento é controlado por difusão, uma solução matemática para a taxa de aumento do tamanho médio do precipitado é dada por:

$$\overline{r^3} - \overline{r_0^3} = \frac{8\gamma\Omega SD}{9KT} \quad (11)$$

Onde,

$r$  é o raio da partícula média no tempo  $t$ ,

$r_0$  é o raio inicial da partícula média,

$D$  é o coeficiente de difusão da taxa da espécie limitante.

A equação para um componente como  $Nb(C_x, N_{1-x})$  é dada como:

$$\ln\left(\frac{K_r}{K_s}\right) = \frac{2\gamma\Omega}{KT_r} \quad (!2)$$

Onde,

$K_r$  é a solubilidade do produto no equilíbrio com uma partícula de raio  $r$

$K_s$  é a solubilidade de equilíbrio do produto.

Para carbonitreto mais complexos, como  $(NbTi)CN$  ou  $(NbV)CN$ , outros fatores podem ocorrer para composições diferentes do equilíbrio entre partículas de diferentes tamanhos, mas esse assunto tem sido pouco explorado. Num carbonitreto complexo, as evidências nas taxas de crescimento são conflitantes e não existe uma clara indicação se o crescimento deste é mais rápido ou mais lento em relação a um carbonitreto simples[10].

## 2.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

O MET é um dos principais instrumentos de pesquisa na área de caracterização de materiais, devido ao seu grande poder de resolução que hoje atinge comumente a faixa da resolução atômica, na ordem de 0,2 nm, podendo chegar a 0,1 nm em equipamentos especiais. Além disso, esta técnica permite analisar amostras metálicas revelando as suas características metalográficas tanto por contraste de massa quanto por contraste de difração, o que não é possível por qualquer outra técnica.[25].

O microscópio eletrônico é muito similar ao microscópio de luz visível convencional em termos de princípios óticos. Ele diferencia-se basicamente pela utilização de um feixe de elétrons interagindo com a amostra e,

conseqüentemente, pela utilização de lentes magnéticas. O feixe de elétrons está associado a um comprimento de onda seis ordens de grandeza menor que o da luz visível. Esta característica explica o alto poder de resolução deste equipamento, particularmente para aqueles com altas voltagens de aceleração [26].

Em função da interação do feixe de elétrons com a matéria cristalina, como será visto mais adiante, outras vantagens analíticas são típicas deste equipamento. Para o caso de caracterização associadas aos princípios de metalurgia física pode-se destacar a análise por Espectrometria por Dispersão de Energia (EDS) e obtenção de figuras de difração. O primeiro permite a identificação dos elementos químicos constituintes de pequenas regiões e o segundo, fornece informações cristalográficas, da mesma forma associado a nanoregiões.

Nesta seção será apresentada uma sucinta descrição do funcionamento de um MET, com ênfase na formação da imagem e difração. Informações mais detalhadas podem ser obtidas, nas referências [25,27,28].

### **2.5.1. Funcionamento do Microscópio Eletrônico de Transmissão**

Uma visão geral de um moderno microscópio eletrônico de transmissão é apresentada na figura 5.



**Figura 5.** Microscópio Eletrônico de Transmissão do Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (CME-UFRGS).

A parte mais importante do equipamento é a chamada coluna onde o feixe de elétrons é gerado e dirigido para atravessar a amostra e onde a imagem é ampliada para ser observada na tela fosforescente ou ser registrada em chapa fotográfica.

Os componentes básicos de um MET operando de modo a produzir imagens e figuras de difrações podem ser agrupadas de acordo com a sua função em: fonte de elétrons, sistema de iluminação, porta-amostra, lente e abertura objetiva, sistema de formação de imagem e sistema de registro.

A fonte é formada por um canhão de elétrons onde o feixe é gerado em um tubo de alta tensão onde os elétrons são acelerados. Na maioria dos instrumentos, o feixe de elétrons é produzido por emissão termoiônica em um filamento de  $\text{LaB}_6$  (hexaboreto de lantânio) ou  $\text{W}$  (tungstênio) aquecido à temperatura de  $2200^\circ\text{C}$ - $2400^\circ\text{C}$ . Deve-se finalmente destacar, que embora

existam em operação alguns aparelhos cuja tensão de aceleração é de 1000 KV, a maioria dos equipamentos utilizados no estudo de materiais dispõe de tensão de aceleração de 200 a 400KV.

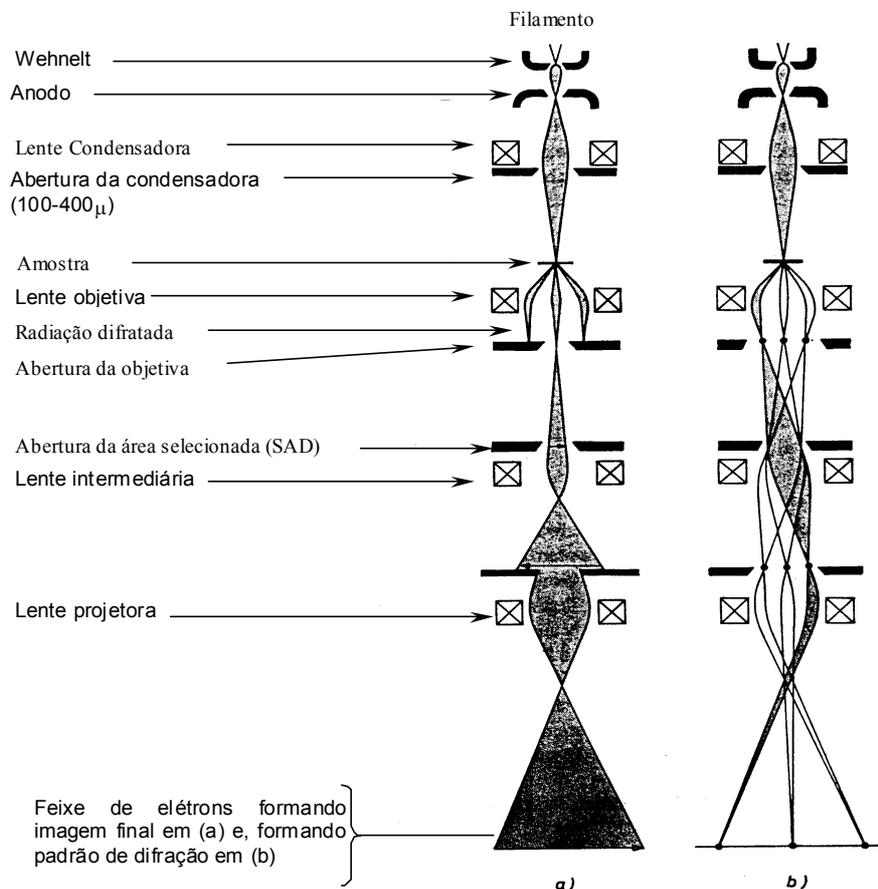
O sistema de iluminação é composto de um conjunto de lentes e uma abertura, ambas denominadas condensadoras, e é responsável pelo controle da intensidade e das dimensões da área iluminada pelo feixe colimado na amostra e do ângulo de convergência do feixe sobre a mesma.

O sistema de imagem é formado por dois conjuntos de lentes, intermediárias e projetoras, que são responsáveis pela ampliação final. Para a observação de padrões de difração, as lentes do sistema de imagem devem ser ajustadas de modo que seu plano objeto situe-se no plano focal da lente objetiva. Para formação da imagem, o plano objeto deve ficar sobre o plano da primeira imagem intermediária.

A figura 6 mostra as configurações óticas, lentes e aberturas, utilizadas na formação de imagem (6.a) e difração (6.b), juntamente com os diagramas de raios correspondentes.

Logo abaixo da amostra está colocada a lente objetiva (6.a), cuja função principal é a formação da imagem intermediária. Um padrão de difração (1ª difração) é formado no plano focal posterior (BFP) da lente objetiva. No modo imagem a abertura da objetiva é inserida neste plano com a finalidade de selecionar um feixe de interesse e eliminar os demais, aumentando assim o contraste.

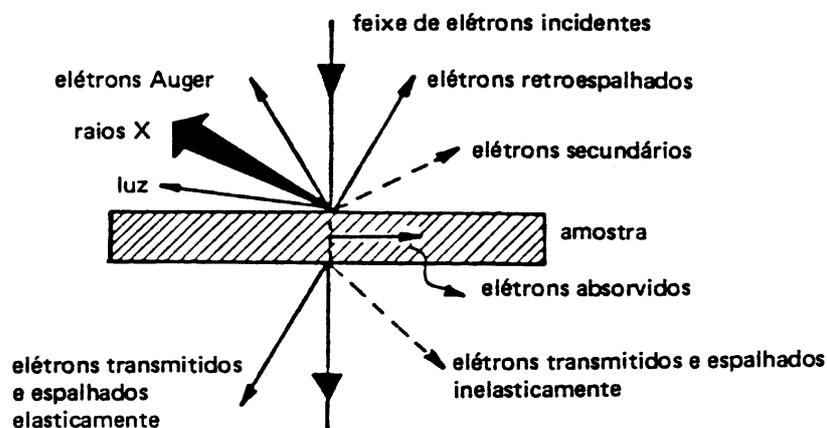
No modo difração introduz-se a abertura SAD (difração de área selecionada) no plano da primeira imagem. A função desta abertura é selecionar os feixes provenientes da região de interesse da amostra para formação de padrão de difração (6.b).



**Figura 6.** Diagrama do MET nos modo de operação (a) imagem e (b) difração [27].

### 2.5.2. Formação da Imagem no MET

As informações que são obtidas na microscopia eletrônica de transmissão são resultantes do tipo de interação sofrida pelo feixe de elétrons ao atravessar a matéria cristalina. A figura 7 mostra, esquematicamente, os processos de espalhamento que ocorrem quando o feixe de elétrons incide sobre uma amostra fina.



**Figura 7.** Processos de interação possíveis durante a incidência de um feixe de elétrons em uma amostra cristalina [30].

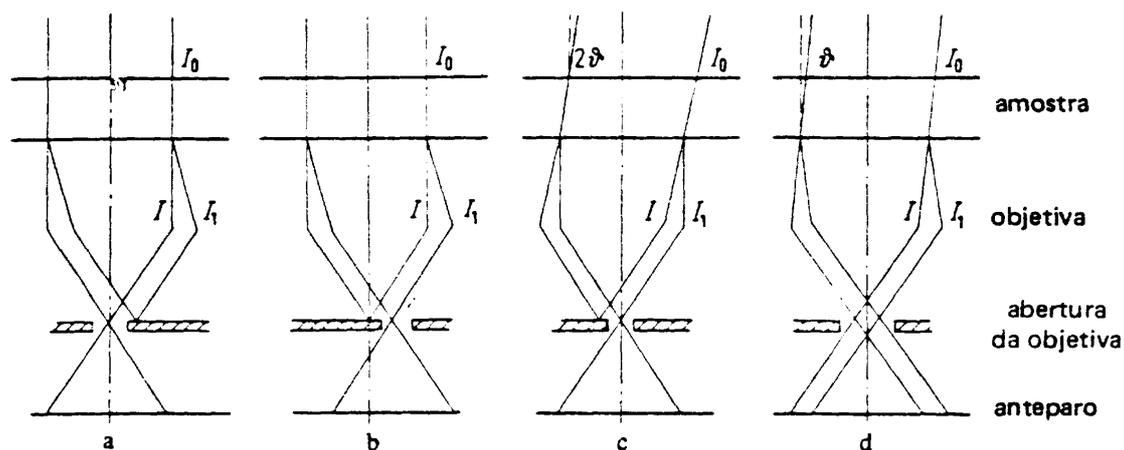
Considerando elétrons como partículas, seu espalhamento é considerado elástico se não houver perda de energia ao interagirem com os átomos da amostra, e inelasticamente caso ocorram perdas de energia. Em MET, praticamente só se consideram os elétrons espalhados elasticamente, pois o feixe incidente tem alta energia e a amostra é muito fina [20,25].

A intensidade com que cada espalhamento ocorrerá dependerá do tipo de amostra: composição, espessura, cristalinidade e orientação cristalográfica [29].

A imagem que se observa no MET é nada mais que uma reprodução fiel e ampliada da distribuição de elétrons que deixam a amostra pela superfície inferior.

O contraste na imagem, diferença de intensidade entre dois pontos, aumenta quando a abertura da objetiva bloqueia os elétrons espalhados ou difratados.

A figura 8 mostra as possibilidades de formação de imagem em uma amostra cristalina.



**Figura 8.** Tipos de imagem obtidas no MET: (a) campo claro, (b) campo escuro obtido pelo deslocamento da abertura; (c) campo escuro obtido pela inclinação da fonte; (d) imagem de interferência[30].

Na figura 8.a permite a passagem apenas dos elétrons transmitidos, neste caso observa-se a imagem em campo claro (BF – “bright field”). A mesma área também pode ser observada em campo escuro, imagem formada apenas por elétrons difratados, através do deslocamento da abertura da objetiva, conforme a figura 8.b, ou através da inclinação adequada do feixe incidente, conforme a figura 8.c. Também os feixes transmitidos e difratados podem ser recombinados no plano de imagem para resolução direta da rede cristalina, figura 8.d, o resultado mais recente deste mecanismo de contraste é a observação em resolução atômica da estrutura cristalina [25].

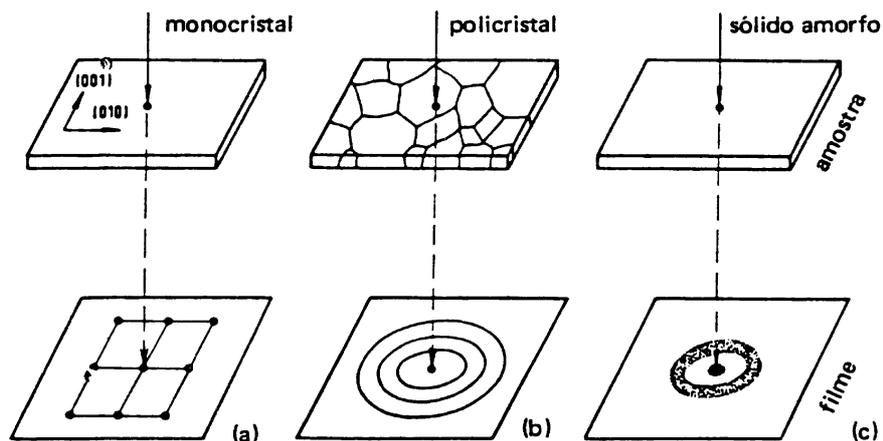
### 2.5.3. Formação da Difração de Elétrons no MET

São os espalhamentos elásticos que também produzem os padrões de difração dos quais se obtém informações da estrutura cristalina do material.

Todo spot (pontos) de difração em MET representa um ponto do espaço recíproco\* que corresponde a um plano (h,k,l) no espaço real. O diagrama de difração corresponde, aproximadamente, a uma seção plana através do espaço recíproco, perpendicular ao feixe incidente.

\* Um ponto  $(h,k,l)$  da rede recíproca é obtido traçando-se pela origem do espaço real uma perpendicular ao plano  $(h,k,l)$ . O módulo de  $(h,k,l)$  é o inverso do espaçamento  $d$  entre os planos  $(h,k,l)$  do espaço real [30].

A figura 9 mostra exemplos de padrões de difrações que podem ser obtidos para diferentes materiais.



**Figura 9.** Tipos característicos de figuras de difração: (a) região monocristalina; (b) região policristalina; (c) região amorfa [30].

O padrão de “spot” característico de um monocristal, é o padrão mais utilizado em técnica de difração. O padrão de anéis é utilizado para identificação de partículas de segunda fase em vários grãos de um policristal. Se o material não é cristalino (amorfo), o padrão apresenta uma estrutura de anéis difusos.

### 3. Procedimento Experimental

#### 3.1. Material

O material estudado neste trabalho é um aço comercial SAE 5115 ao qual foi adicionado Nb, como estabilizante do grão austenítico, fornecido pela empresa Aços Finos Piratini (AFP). A composição química fornecida pelo fabricante está apresentada na tabela 2.

Tabela 2: Composição do aço SAE 5115 modificado com adição de Nb (% em peso)-AFP

| C    | Si    | Mn     | P     | S     | Cr     | Ni   |
|------|-------|--------|-------|-------|--------|------|
| 0,18 | 0,25  | 0,79   | 0,017 | 0,010 | 0,88   | 0,13 |
| Mo   | Al    | N      | Nb    | O     | B      |      |
| 0,02 | 0,038 | 0,0085 | 0,038 | 9 ppm | 0,0027 |      |

A tabela 3 representa a composição química deste aço determinada pelo Laboratório de Metalurgia Física (Lamef-UFRGS), feita apenas como complementar ao da AFP.

Tabela 3: Composição química do aço analisado pelo Lamef

| C      | Si    | Mn     | P     | S      | Cr    | Ni    |
|--------|-------|--------|-------|--------|-------|-------|
| 0,18   | 0,29  | 0,95   | 0,012 | 0,008  | 0,93  | 0,14  |
| Mo     | Al    | N      | Nb    | B      | Cu    | Ti    |
| 0,03   | 0,023 | 0,0085 | 0,037 | 0,0006 | 0,13  | 0,004 |
| V      | W     | Pb     | Sn    | CO     | Fe    |       |
| <0,001 | 0,011 | <0,002 | 0,009 | <0,01  | 97,23 |       |

Alguns lotes apresentavam estrutura bruta de laminação a quente e outros apresentavam estrutura esferoidizada obtidas em um ciclo de 14,8h em temperaturas indo de 760°C a 750°C. O processo de simulação de cementação em altas temperaturas partiu de amostras com diferentes bitolas. O critério utilizado foi o de simular tempos e temperaturas necessários para se obter uma camada cementada de profundidade mínima de 1,0mm, após as amostra foram resfriadas em água. A tabela 4 mostra as diferentes amostras e bitolas e as condições de simulação de cementação. Neste tabela estão indicados também, como será explicado no capítulo seguinte, as regiões de tamanho de grão uniforme e crescimento anormal.

Tabela 4: Diferentes amostras e condições de simulação térmica da cementação.

| Tempo (h) |            | 5     | 6 | 1      | 2 | 1      | 2 |
|-----------|------------|-------|---|--------|---|--------|---|
| Bitola    | Lote       | 950°C |   | 1000°C |   | 1050°C |   |
| 29,50     | 1467566-BL | N     | N | N      |   | N      |   |
|           | 1468631-BL | N     | N | N      | N | N      |   |
| 33,34     | 1472119-ES | N     | N |        |   |        |   |
| 29,50     | 1469662-ES | N     | N | N      |   |        |   |

BL: Amostra Bruto de Laminação

ES: Amostra Esferoidizada

N: Crescimento Normal do Grão Austenítico Prévio

A: Crescimento Anormal do Grão Austenítico Prévio



Amostras Analisadas por MET



Amostras em que ocorrem crescimento anormal do grão austenítico prévio

### 3.2. Microscopia Ótica

Para a análise microestrutural dos corpos de provas foi utilizado um microscópio ótico Olympus modelo BX60M, em amostras preparadas seguindo procedimento padrão de preparação conforme descrito a seguir:

- a) Embutimento a frio
- b) Lixamento (lixa #280, #400, #600 e # 1000)
- c) Polimento (pasta de diamante 1 e  $\frac{1}{2}$   $\mu\text{m}$ )
- d) Ataque químico ( nital 5%)

Para revelar os contornos de grão austenítico prévio o procedimento de preparo antes do ataque químico é o mesmo, mudando apenas o reagente utilizado e o procedimento de ataque que foram os seguintes:

- a) Reativo
  - 100 ml de água destilada
  - 3 g de ácido pícrico
  - 10 g de tenso ativo aniônico (Sódium Duodecilbenzeno)
  - 5 gotas de ácido clorídrico concentrado
- b) Procedimento do ataque
  - Imersão no reativo
  - Ultra-som (15 min.)
  - Polimento suave em pasta de diamante de  $1\mu\text{m}$
  - Visualização em microscópio ótico

Devido a instabilidade do reativo, em muitas situações foi necessário repetir a operação por mais de uma vez, polindo suavemente e atacando novamente por mais 5 minutos. Em outros casos foi necessário repetir todo o procedimento de preparação, iniciando pelo lixamento.

Para medidas de tamanho de grão o método empregado foi o de contagem de grão por área na foto da metalografia, seguindo as recomendações da Norma ASTM E112.

### **3.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão**

O Microscópio Eletrônico de Transmissão foi empregado para observar, identificar e quantificar nanopartículas de carbonitretos presentes no aço após a simulação de cementação em diferentes temperaturas. Portanto, constitui-se na principal técnica de investigação.

Para identificação dos carbonitretos foi feita difração em área selecionada, observação dos precipitados em campo claro e escuro. Também foi feita uma análise qualitativa por nanossonda EDS.

As medidas do tamanho e estimativa da fração volumétrica dos precipitados foram realizadas diretamente sobre as fotografias de réplicas, utilizando programa de análise de imagem.

No presente estudo, foi utilizado o microscópio eletrônico de transmissão JEOL 2010 de 200KV do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS, assim como o MET JEOL 2000FX de 200KV da COPPE/UFRJ.

Devido à dificuldade da preparação de amostras para o MET, e por se ter um grande número de condições, foi feita uma seleção prévia das mesmas em função dos resultados do tamanho do grão austenítico, objetivando aqueles amostras em situações limites para o aparecimento do grão anormal. Na tabela 5 são destacadas as amostras escolhidas como sendo representativas para a análise em questão.

Tabela 5: Condições e codificações das amostras analisadas

| t (h)      | 2        |          |          |          |
|------------|----------|----------|----------|----------|
| T(°C)      | 1000°C   |          | 1050°C   |          |
| T. Térmico | BL       | ESF      | BL       | ESF      |
| Ø29,50     | BL-29-00 | ES-29-00 | BL-29-50 | ES-29-50 |
| Ø33,34     |          | ES-33-00 |          |          |

Estas foram analisadas por lâminas finas para que se pudesse fazer uma análise com maior eficiência da distribuição das partículas em relação a matriz. Análises por extração de réplica foram feitas para se obter informações principalmente dos precipitados, como identificação, morfologia e tamanho. Uma descrição detalhada da preparação de amostras para o MET será feita no próximo item.

### 3.3.1. Preparação de Amostras para MET

A técnica de MET requer amostras de espessuras suficientemente finas para que sejam transparentes ao feixe de elétrons, essa condição é tratada aqui como área fina. A preparação de amostras é, portanto, crucial para o êxito de uma análise via MET.

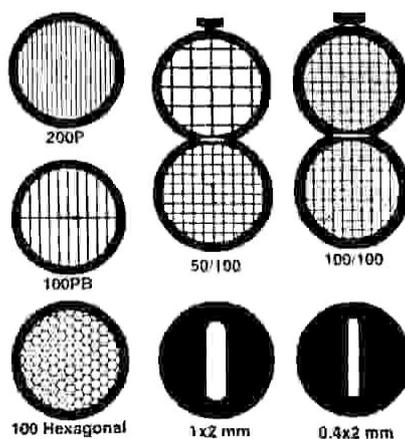
Existem diversas técnicas de preparação de amostra. A escolha do método utilizado depende do material e do que se deseja observar. No presente caso, onde se necessita analisar nano precipitados em amostras magnéticas, deve-se buscar técnicas que produzam uma grande área fina, sem inserir danos que possam vir a confundir a investigação. Além disso, é muito importante minimizar ao máximo a massa da amostra, para que não haja interferência com o feixe de elétrons durante a análise.

Nesta sessão apresenta-se uma descrição das várias etapas da preparação, bem como as diferentes técnicas utilizadas neste trabalho, para que se conseguisse amostras com áreas finas representativas.

### 3.3.1.1. Características Gerais das Amostras

A maioria dos MET admite amostras circulares (discos) com diâmetro máximo de 3mm (nominalmente 3,05mm, alguns equipamentos mais antigos utilizam 2,3mm), espessura (t) máxima de 0,3mm nas bordas e na parte central, área de interesse, a espessura máxima fica na ordem de 100 a 200 nm.

Uma amostra é dita autoportante quando ela possui estrutura para se colocada diretamente no porta amostra do equipamento. Quando a amostra é pequena ou frágil utiliza-se um disco com furo central ou uma grade fina para suporte mecânico à amostra. A figura 10 mostra algumas grades disponíveis comercialmente.



**Figura 10.** Diferentes tipos de telas (grids) utilizadas como suporte para amostras [27].

### 3.3.1.2. Técnicas Utilizadas

A preparação das amostras teve início no corte de pequenas chapas com espessura inferior a 500  $\mu\text{m}$ , de onde foram retirados discos de 3mm de diâmetro. Para estas etapas utilizou-se uma máquina de eletroerosão, com eletrodo de cobre, previamente confeccionado, por ser este um método que

introduz poucos danos ao material. Estes discos são então colados em um suporte com ajuste micrométrico (Disc Grinder) e afinados até uma espessura de aproximadamente 100 $\mu$ m em uma politriz comum com lixas que variam de #220 a #1000 em granulometria. O acabamento final é feito com pasta de diamante de 1/2 $\mu$ m. Este procedimento de desbaste é feito nas duas faces.

Uma vez obtidas amostras na condição ideal (disco com  $\varnothing=3$ mm e  $t=100\mu$ m) o afinamento na área de interesse para observação via MET por lâmina fina foi realizado empregando-se três métodos.

### **Polimento Eletrolítico**

Neste processo, usou-se o aparelho de polimento por jato de solução "TENUPOL" onde uma solução contendo ácido perclórico (10%) e metanol (90%) incide sobre a amostra enquanto uma tensão é aplicada entre a amostra, colocada sobre o ânodo, e o equipamento. A amostra fica sobre um sensor fotoelétrico, que desliga o equipamento no instante em que ela é furada. Todo o sistema deve ser mantido a temperatura constante, e a tensão aplicada deve ser controlada cuidadosamente. Neste trabalho utilizou-se o conjunto de polimento eletroquímico do (CME-UFRGS). A tabela 6 mostra os parâmetros típicos utilizados neste trabalho.

Tabela 6: Parâmetros utilizados no polimento eletroquímico em amostra MET.

|                      |                            |
|----------------------|----------------------------|
| Temperatura          | -40°C                      |
| Tensão               | 40-50 V                    |
| Corrente             | $\approx 75$ mA            |
| Distância da amostra | 2mm                        |
| Fluxo de solução     | $\approx 2,5$ (unid. Arb.) |

Os parâmetros indicados na tabela 6 foram os que apresentaram melhores resultados após uma série de testes com o aço em estudo.

Para controlar a temperatura durante o polimento, utilizou-se um equipamento de banho térmico. O líquido de resfriamento (20% Etilenoglicol + 80% Metanol) circula em uma serpentina de cobre adaptada a um recipiente termicamente isolado contendo o becker com a solução de polimento.

Esta técnica depende de condições de ajuste do equipamento, da solução química e da temperatura, que são obtidas empiricamente, conseqüentemente é de difícil reprodutibilidade e pode afetar quimicamente a superfície da amostra.

### **Afinamento Mecânico por Dimple Grinder**

Dimple Grinder é um equipamento comercial de desbaste mecânico. O equipamento utilizado neste trabalho pode ser visto na figura 11.



**Figura 11.** Dimple Grinder modelo 656 marca Gatan.

Neste equipamento a amostra é montada em um suporte que pode rodar em torno de seu eixo. Uma pequena ferramenta circular de cobre, que é apoiada perpendicularmente no centro da amostra, também roda em torno do seu eixo. Assim, utilizando pasta de diamante de 6 $\mu$ m, a ferramenta irá criar uma calota côncava na amostra. Posteriormente o afinamento é continuado utilizando-se uma ferramenta com feltro e pastas de 3 $\mu$ m e 1 $\mu$ m até que a

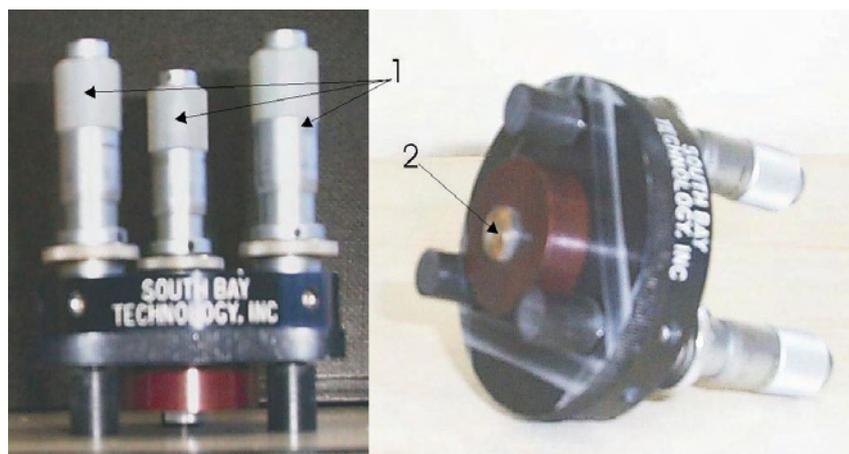
espessura no ponto crucial da calota chegue a  $20\mu\text{m}$ . É feito então um polimento, para a eliminação dos riscos provenientes de granulometrias maiores, com pastas de diamante de  $0,5\mu\text{m}$  e  $1/4\mu\text{m}$ . Acoplado ao braço da ferramenta está um micrômetro que servirá para controlar o avanço da ferramenta. Este equipamento permite ainda, o ajuste da carga mecânica aplicada pela ferramenta e as velocidades de rotação como forma de controlar o desgaste e minimizar os danos na estrutura da amostra.

### **Tripod Polisher**

Trata-se de um método mecânico onde pode-se reduzir significativamente a espessura e o tamanho das amostras. Partindo-se de um disco de  $\varnothing=3\text{mm}$  e  $t=100\mu\text{m}$  pode-se chegar numa amostra com áreas até 80% menores e com espessuras inferiores a  $10\mu\text{m}$ . Diferencia-se da técnica anterior por esta produzir um afinamento plano em toda a amostra, o que leva uma redução na massa do material. Esta é a grande vantagem na utilização desta técnica, pois terá uma menor massa para interagir com o feixe de elétrons no MET.

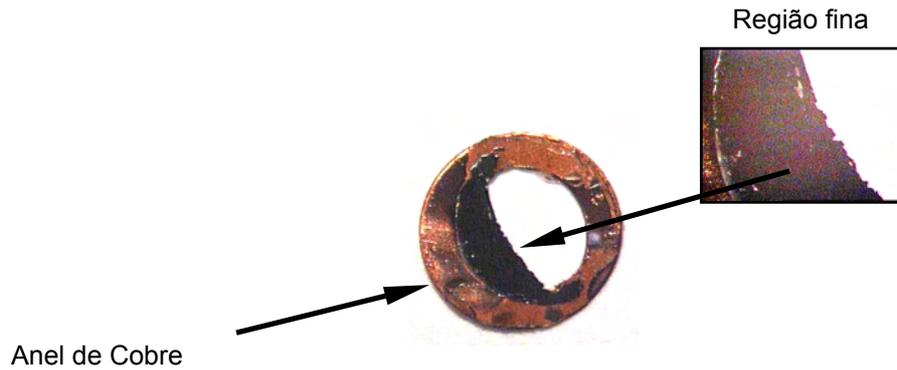
O tripod também é um equipamento comercial e consiste basicamente de um suporte, sustentado por três pés com micrômetros, e uma base central de acrílico onde a amostra é colada. Com o ajuste na altura dos pés e usando um suporte adequado pode-se fazer amostras em cunha ou planas. Neste trabalho utilizou-se apenas amostras planas, pois a intenção era minimizar ao máximo a massa do material.

A figura 12 apresenta uma visão geral do tripod polisher, utilizado neste trabalho, onde as setas anotadas com o número 1 indicam os micrômetros para ajuste da altura no tripod e a número 2 indica a região de posicionamento da amostra no suporte.



**Figura 12.** Visão geral do Tripod Polisher TM, modelo 590 da South Bay Technology Inc. 1-ajuste micrométrico individual e 2-suporte para polimento plano.

O disco pré-afinado é colado na base de acrílico do tripod utilizando uma cera de baixo ponto de fusão (MWH135 da South Bay Technology Inc.), de forma que não se formem bolhas de ar. Então é feito o desbaste do primeiro lado da amostra, em uma politriz de baixa rotação e alto torque (modelo 910 da South Bay Technology Inc.) em lixas de diamante com granulometrias de # 6, 3, 1 e  $1/2\mu\text{m}$ . Em geral foram utilizadas velocidades menores que 15 rpm e somente troca-se de lixas quando a amostra apresentar apenas as ranhuras produzidas pela própria lixa em uso. Após o polimento com a última lixa ( $1/2\mu\text{m}$ ) a amostra é levada, ainda no tripod, para uma politriz comum, onde é feito o polimento mecânico final, com pasta de diamante de  $1/4\mu\text{m}$  sobre um disco de feltro. Feito isto a amostra já possui um lado plano polido. A seguir a amostra é removida da base (mergulhada em acetona) e colada novamente para que seja preparado o outro lado. Neste segundo lado repete-se o procedimento do primeiro, porém deve-se tomar cuidado para que a amostra fique o mais fina possível, ou seja, o desbaste com as lixas de granulometria maior é mais intenso. A amostra estará fina o suficiente quando suas bordas estiverem se desmanchando e estiver com aproximadamente metade de seu tamanho original (meia-lua). Por esta amostra não ser muito pequena e para facilitar o manuseio ela é colada com cianocrilato em um disco de cobre, como mostra a figura 13.



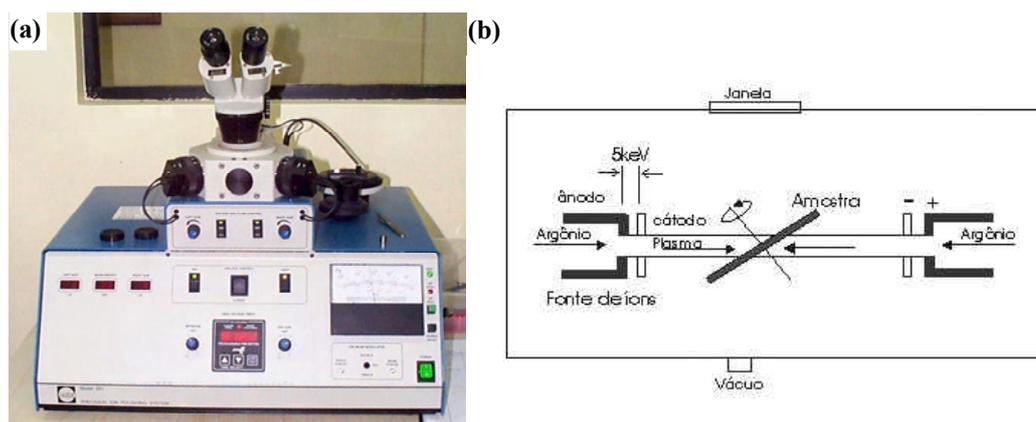
**Figura 13.** Estado final da amostra preparada por Tripod colada em anel de Cu. Detalhe da região analisada no MET.

O uso do tripod permite a obtenção de amostras com regiões finas bastante extensas se comparadas a outras técnicas, mas por ser um método mecânico, pode introduzir discordâncias no material. Também vale destacar, que possui um alto custo, tanto de equipamentos como de material de consumo, além do tempo.

### **Ion Milling**

Todas as amostras preparadas pelos métodos anteriores tiveram seu acabamento final no “Ion Milling”. A finalidade deste processo é aumentar a região transparente ao feixe de elétrons para observação no MET.

A figura 14 mostra o equipamento e um diagrama simplificado do seu funcionamento.



**Figura 14.** Equipamento sistema PIPSTM, modelo 691 fabricado pela Gatan Inc (a). Diagrama simplificado do sistema de desbaste iônico (b) [27].

A amostra pode ser bombardeada pelos dois lados, e o ângulo de incidência dos feixes de íons é variável. As variáveis que podem ser ajustadas neste procedimento são: o tipo de íon (tipicamente argônio), sua energia, o ângulo de incidência, o tempo, a temperatura e a velocidade de rotação da amostra.

Em amostras afinadas no dimple grinder, se realiza o desbaste iônico por dois canhões direcionados para o centro da amostra. A finalidade desta etapa é produzir um furo no centro da amostra. A região para a análise é junto às bordas do furo, ou seja, o local de menor espessura.

Neste trabalho foram utilizados:

- Íons de argônio bombardeando a amostra por cima e por baixo
- Com ângulo de incidência de  $6^\circ$
- Energia de 5 keV
- Corrente de 20 mA
- O tempo depende da condição que foi conseguida no polimento mecânico, porém, para os parâmetros citados anteriormente calcula-se uma média de 5h.

Durante o bombardeamento um feixe de laser é direcionado para o centro da amostra, assim que o furo é aberto, a luz irá atravessar o furo e atingir um sensor que cessará o bombardeamento. Logo, a amostra estará pronta para ser levada ao MET.

No caso de amostras afinadas pelo tripod, utilizam-se os mesmos parâmetros de trabalho, porém o objetivo é afinar uma borda da amostra que já

está muito próxima da espessura ideal para análise no microscópio, e não furá-la. Portanto, o tempo de permanência no Ion Milling é bem menor e o controle do acabamento da amostra é feito pela aparência da borda, que algumas vezes parece um “rendado” bastante fino quando observado pela lupa do aparelho, o tempo varia entre 20 minutos a 40 minutos.

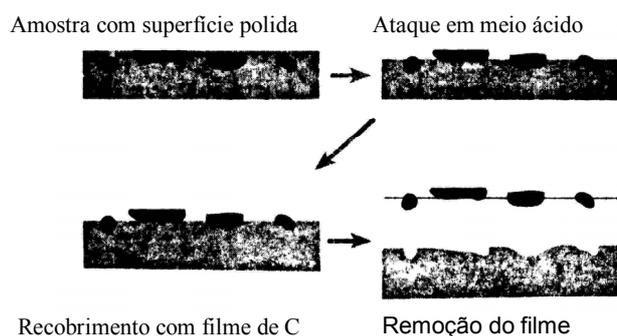
Nas amostras onde o furo é feito por polimento eletrolítico o tempo fica em torno de 30 minutos, variando conforme a amostra.

Este equipamento também é utilizado para fazer uma limpeza da amostra sempre que ela for ao MET, para retirada dos óxidos. Ficando de 2 a 5 minutos.

### **Extração de Réplica de Carbono**

É uma das técnicas mais antiga de preparação de amostra para MET. Usa-se a réplica para estudar superfícies de fraturas ou superfícies topográficas em geral e se beneficiam pela extração de partículas, neste caso carbonitreto, para posterior identificação da sua estrutura cristalina por difração.

A preparação de uma réplica de carbono começa com a deposição de uma camada fina de carbono sobre a superfície de interesse da amostra, previamente preparada com um polimento e ataque químico para revelar as partículas. O método utilizado é a evaporação de um fio de carbono em um evaporador comercial, cujo vácuo deve chegar a pelo menos  $10^{-4}$  mbar e cuja corrente elétrica atinge 60 A. O filme de carbono irá aderir a superfície, a qual está com suas partículas expostas devido ao ataque. Para uma melhor extração do filme de carbono são feitos cortes em forma de grade com o uso de estilete, então coloca-se a amostra imersa em meio ácido por alguns minutos, no caso foi usado nital a 5%. O ataque fará com que o filme de carbono se desprenda da superfície na forma de pequenas lâminas quadradas. Esta seqüência de preparação é mostrada na figura 15.



**Figura 15.** Seqüência para remoção de precipitados por réplica de carbono [27].

Juntamente ao filme virão fixadas as partículas (precipitados, inclusões ou até mesmo pedaços da matriz) exteriorizadas ao ataque prévio da matriz.

Ao se desprender da superfície o filme é então capturado por uma grade com dimensões padrão para o MET (figura 11). Neste trabalho as telas usadas foram de cobre de 50 e 100 mesh.

Normalmente utilizam-se réplicas pela maior rapidez e facilidade para produzir amostras. Isto se deve a possibilidade de extrair precipitados num filme de carbono de espessura conveniente e controlável, onde se podem obter figuras de difração e fazer EDS das fases extraídas sem interferência da matriz.

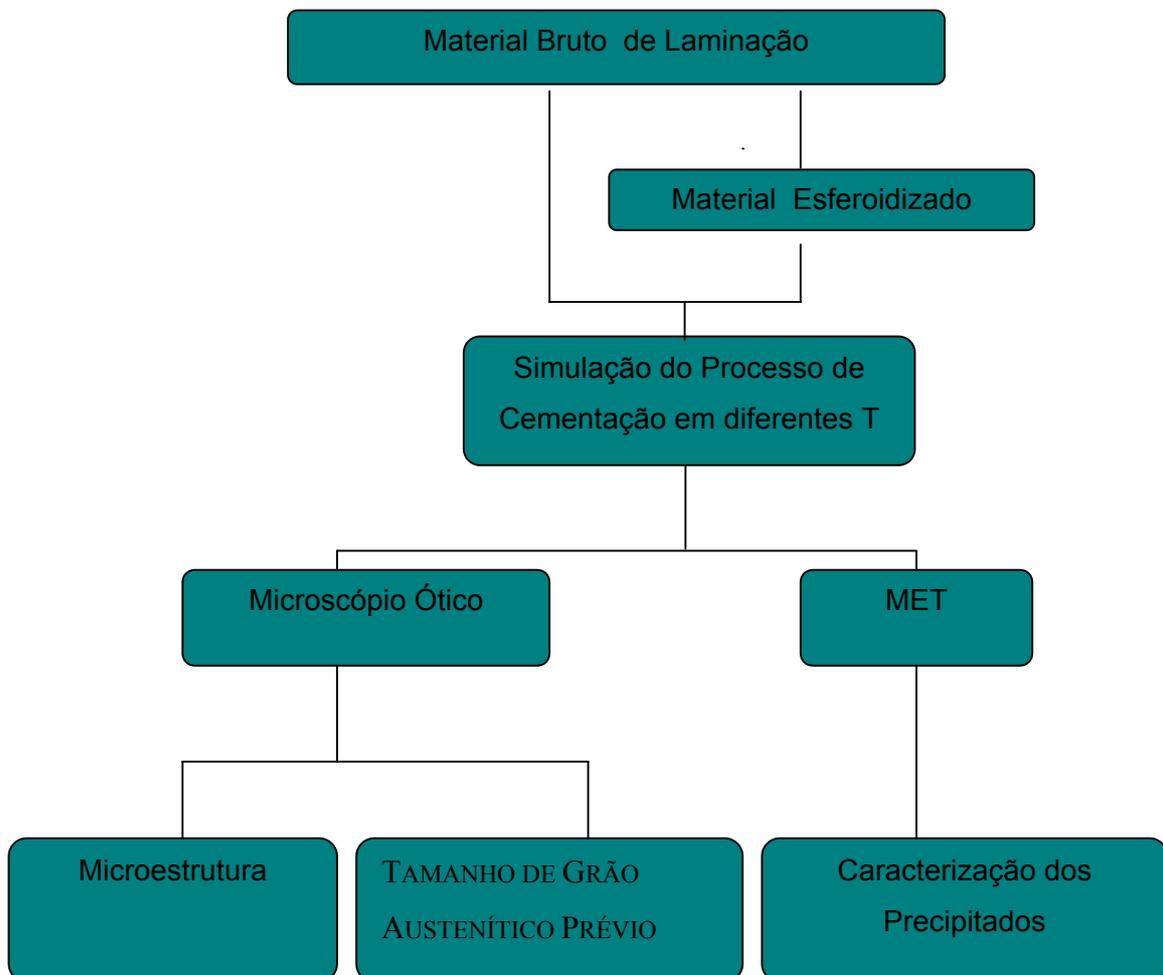
As informações obtidas no MET por réplica consistem no tipo de precipitado, sua geometria e tamanho. Outra grande vantagem deste método é decorrente do fato de que a amostra ao ser analisada no MET não apresenta domínios magnéticos que perturbem o trabalho ao microscópio. As desvantagens é que eventualmente nem todos os precipitados são extraídos.

Um resumo das vantagens e desvantagens dos métodos utilizados está apresentado na tabela 7.

Tabela 7: Técnicas de preparação de amostras

| <b>Método</b>                  | <b>Vantagem</b>   | <b>Desvantagem</b>  |
|--------------------------------|---|---|
| Polimento Eletrolítico         | Não introduz danos ao material. Rápido após determinado os parâmetros   | Pode alterar quimicamente a superfície da amostra, difícil reprodutibilidade  |
| “Dimple Grinder e Ion Milling” | Minimizar o tempo da amostra no “Ion Milling” e obtêm-se uma área fina maior em relação ao polimento eletrolítico | Fica com muita massa do material, atrapalhando a observação de amostras magnéticas no MET.                                  |
| “Tripod Polisher”              | Grande área fina e diminuição da massa, minimizando o efeito de desvio de feixe em amostras magnéticas.           | Introduz danos ao material, por ser um polimento mecânico. Alto custo de equipamento e material de consumo. Método demorado |
| Réplica de Carbono             | Baixo tempo de preparação, facilidade p/ observação dos ppts.   | Limita as informação quanto a distribuição, fração e relação dos ppt com a matriz   |

A abordagem do trabalho pode ser compreendida de melhor forma, analisando-se o esquema representado no diagrama da figura 16.

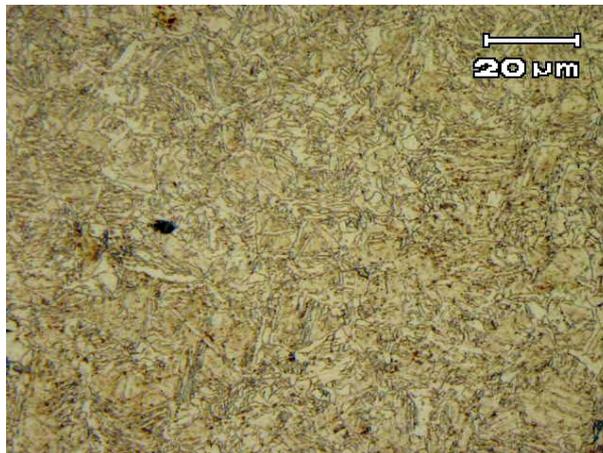


**Figura 16.** Fluxograma ilustrativo da metodologia utilizada na abordagem experimental do trabalho.

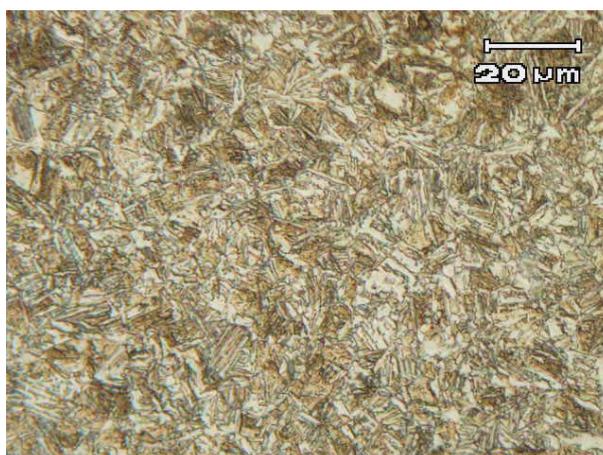
## 4. Resultados

### 4.1. Metalografia

A análise metalográfica foi realizada na região central da amostra, na medida que a microestrutura se apresentava uniforme ao longo de toda seção. As microestruturas do aço após simulação do processo de cementação e temperados em água podem ser vistas nas figuras, 17, 18, 19, 20 e 21. Observa-se uma microestrutura martensítica de baixo carbono em todas as amostras.



**Figura 17.** Amostra bruto de laminação  $\varnothing$  29,50, aquecida a 1000°C por 2h. BL-29-00



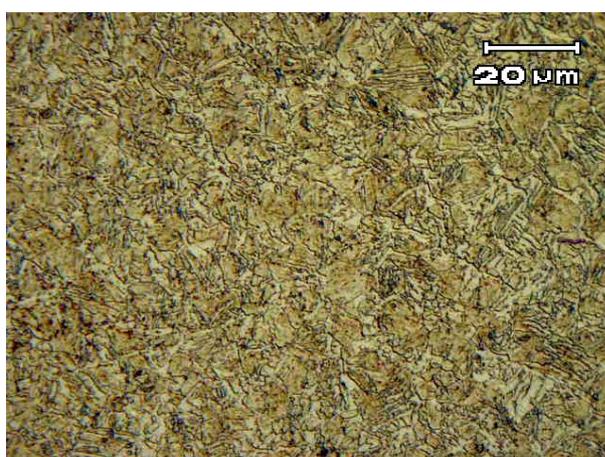
**Figura 18.** Amostra esferoidizada  $\varnothing$  29,50, aquecida a 1000°C por 2h. ES-29-00



**Figura 19.** Amostra bruto de laminação Ø29,50 aquecida a 1050°C por 2h. BL-29-50



**Figura 20.** Amostra esferoidizada Ø29,50 aquecida a 1050°C por 2horas. ES-29-50



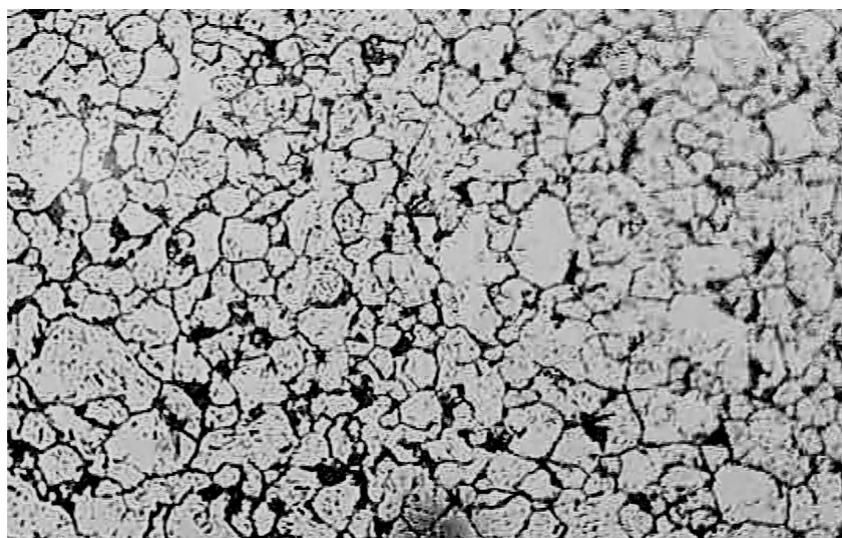
**Figura 21.** Amostra esferoidizada Ø 33,34 aquecida a 1000°C por 2 horas. BL-33-00

#### 4.2. Tamanho de Grão Austenítico Prévio

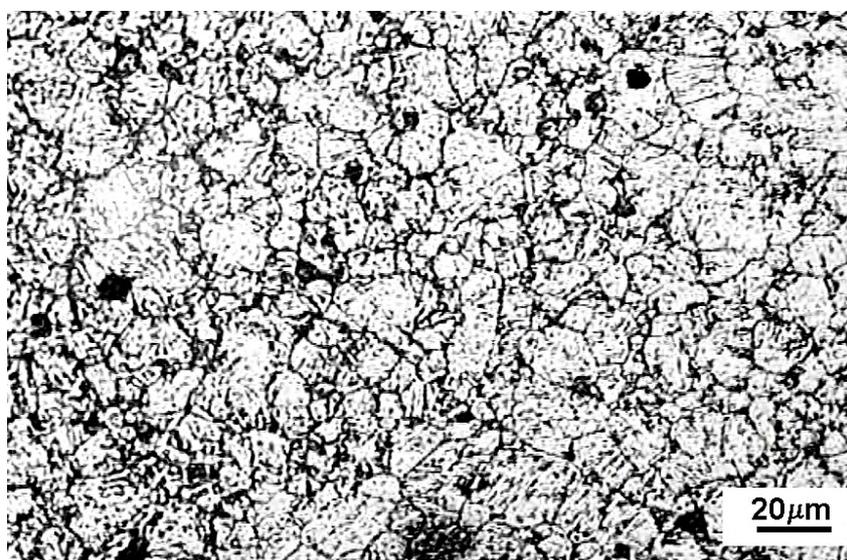
Os aspectos do tamanho do grão para as amostras estão representados nas micrografias das figuras 22 a 26. Observa-se que para as amostras de bitola de  $\varnothing 29,50$  para  $1000^{\circ}\text{C}$  ocorre crescimento normal tanto para a amostra bruta de laminação quanto para a esferoidizada (figuras 22 e 23 respectivamente). Na temperatura de  $1050^{\circ}\text{C}$  a amostra bruta de laminação continua com tamanho de grão normal (figura 24), enquanto a esferoidizada apresenta crescimento anormal (figura 25). Para a amostra de bitola de  $\varnothing 33,34$ , esferoidizada, constata-se o crescimento de grão anormal já na temperatura de  $1000^{\circ}\text{C}$  (figura 26).



**Figura 22.** Amostra bruta de laminação aquecida a  $1000^{\circ}\text{C}$  por 2h. BL-29-00. Tamanho de grão austenítico 10 ASTM



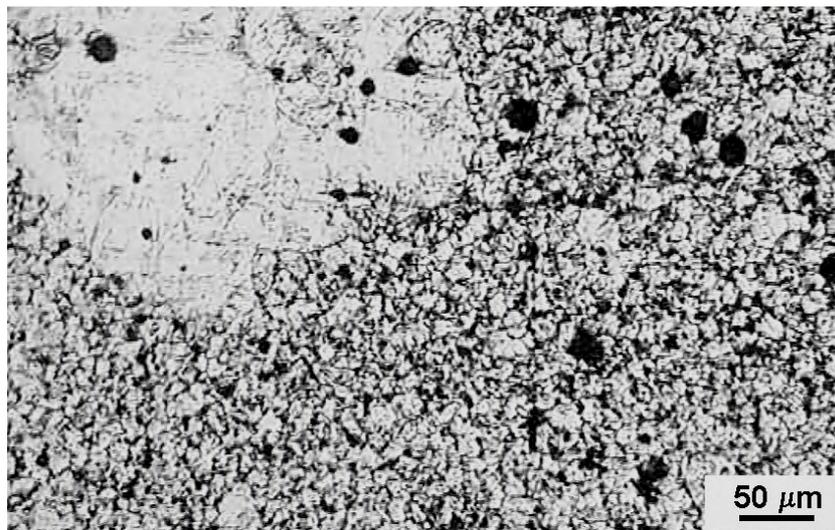
**Figura 23.** Amostra esferoidizada  $\varnothing$  29,50, aquecida a 1000°C por 2h. ES-29-00.  
Tamanho de grão austenítico 10 ASTM



**Figura 24.** Amostra bruto de laminação  $\varnothing$ 29,50 aquecida a 1050°C por 2h. BL-29-50.  
Tamanho de grão austenítico 10 ASTM



**Figura 25.** Amostra esferoidizada Ø29,50 aquecida a 1050°C por 2horas. ES-29-50. Grão anormal na matriz com tamanho de grão austenítico ASTM 10.

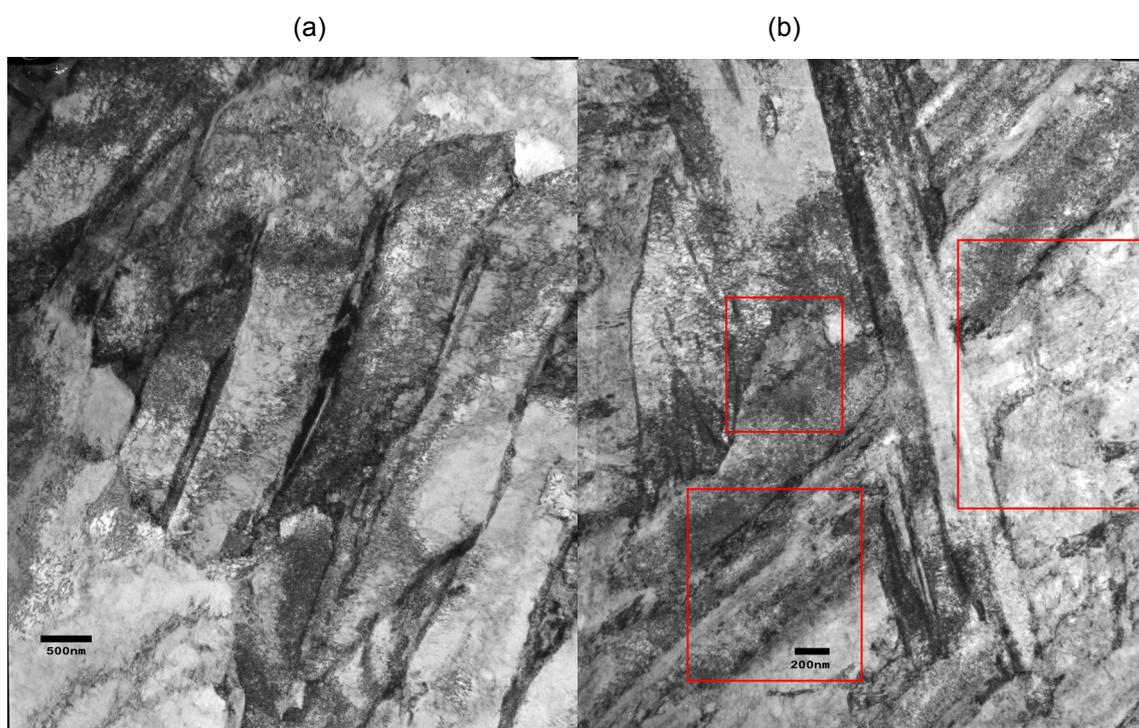


**Figura 26.** Amostra esferoidizada Ø33,34 aquecida a 1000°C por 2 horas. BL-33-00 Grão anormal. Grão anormal na matriz com tamanho de grão austenítico ASTM 10.

### 4.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão

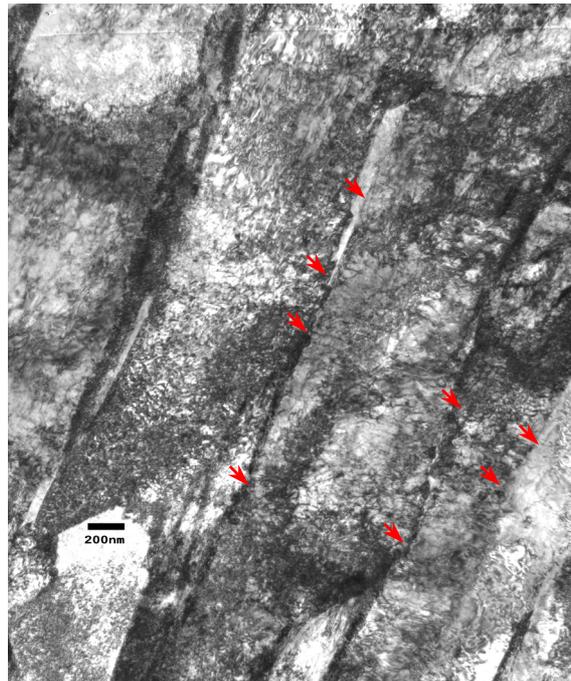
#### 4.3.1. Amostra Bruta de Laminação Aquecida a 1000°C (BL-29-00)

No material bruto de laminação aquecido a 1000°C por 2 horas e temperadas em água sua microestrutura martensítica pode ser vista nas figuras 27 a 29. Na figura 27, em menor aumento, observa-se às ripas da martensita destacando na 29(b) áreas onde melhor observa-se a precipitação.

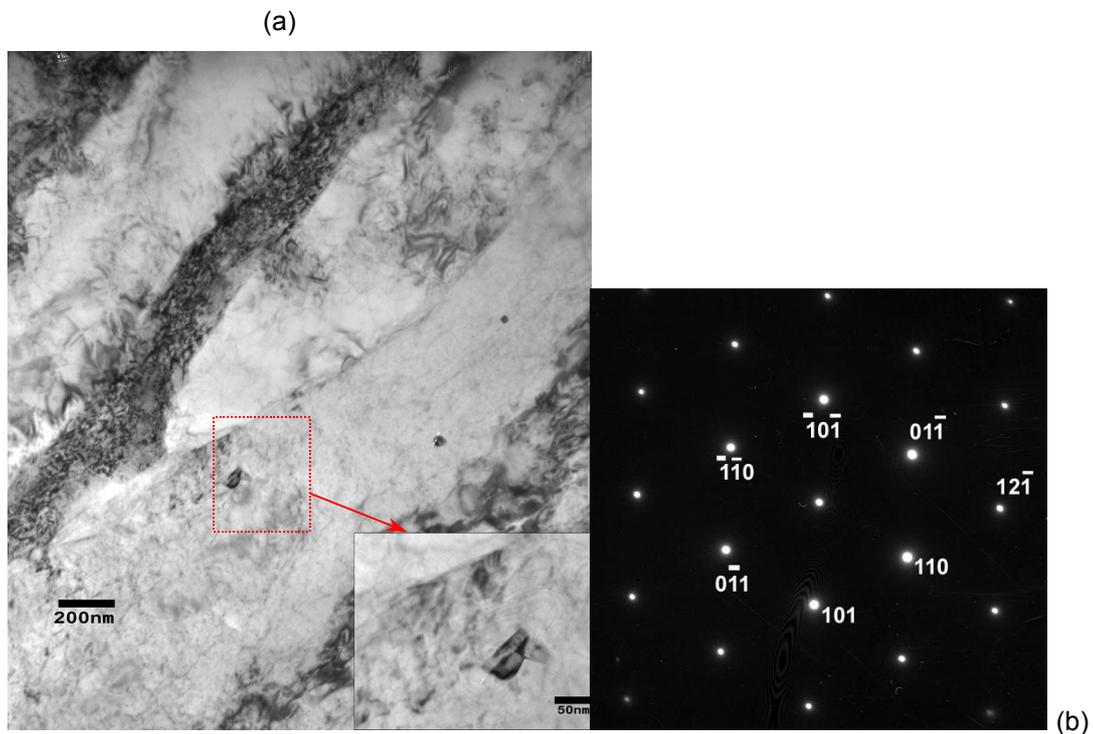


**Figura 27.** Micrografias obtidas por lâmina fina em campo claro, mostrando as ripas da martensita, destacando regiões com precipitação de partículas em (b). Amostra BL-29-00

A figura 28 mostra a presença de precipitados também nos contornos das ripas martensíticas, a figura 29(a) destaca a variação da morfologia dos precipitados e em 29(b) está representado o padrão de difração da matriz observado no eixo de zona  $[\bar{1}11]$ .

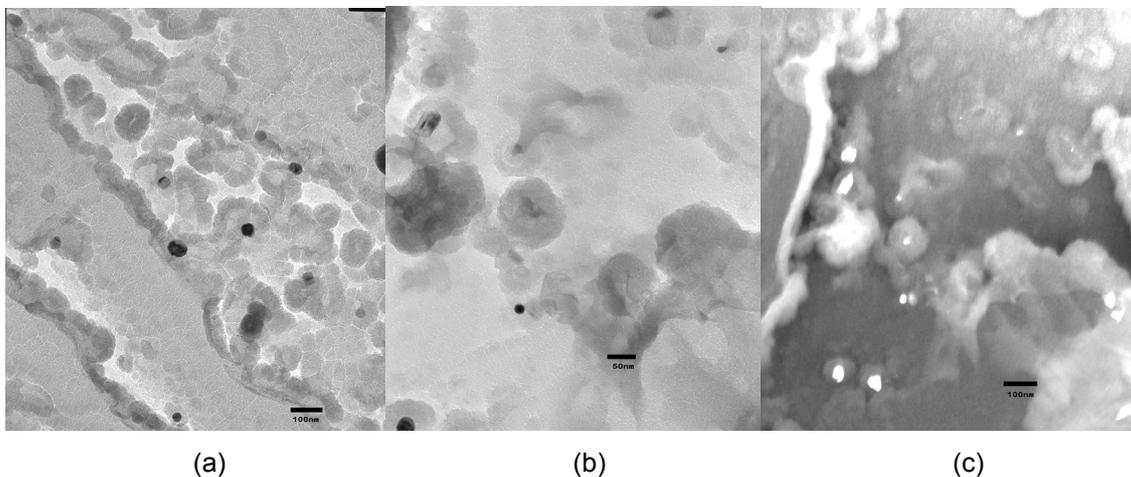


**Figura 28.** Micrografia obtida por lâmina fina em campo claro, destacando os precipitados alinhados nos contornos das ripas martensíticas. Amostra BL-29-00



**Figura 29.** Micrografia destacando as diferentes formas dos precipitação na matriz(a); diagrama da difração de elétrons na matriz, no eixo  $[\bar{1}11]$ . Amostra BL-29-00.

A precipitação das partículas foi observada em réplicas extraídas com filme de carbono. A figura 30 mostra micrografias em campo claro e escuro revelando precipitados na ordem de 30nm.



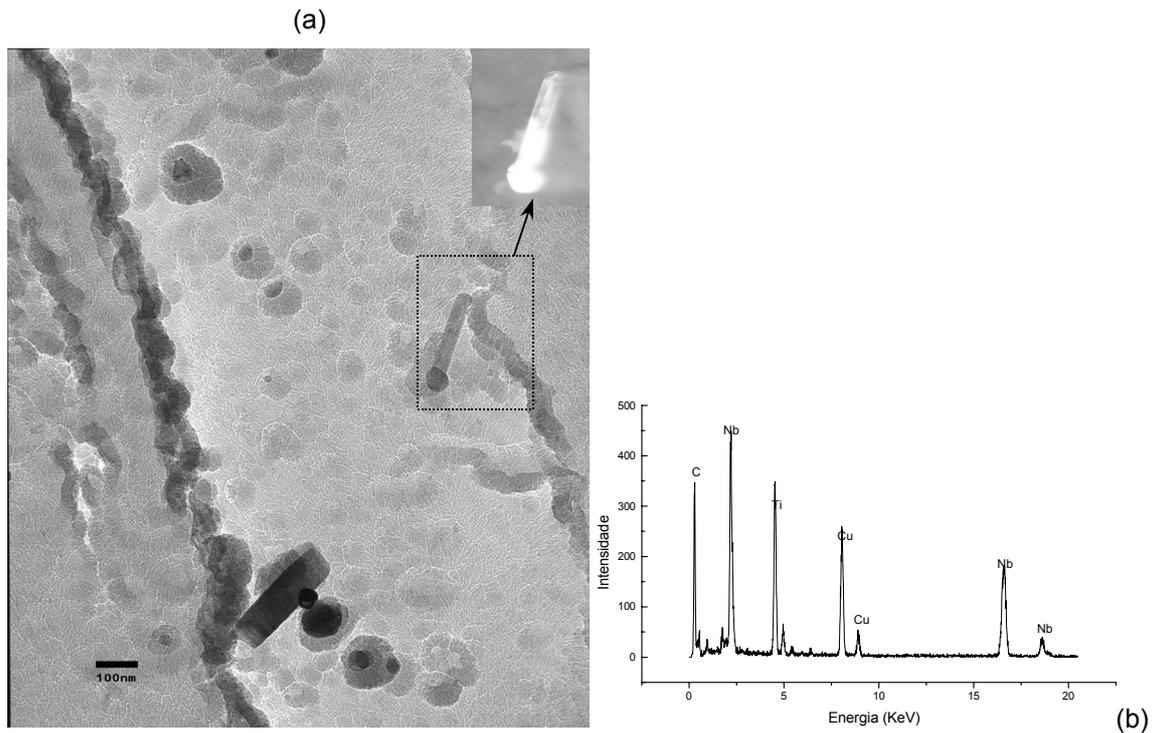
**Figura 30.** Imagens obtidas em réplicas de carbono, em campo claro em (a) e (b), em campo escuro em (c). Amostra BL-29-00.

As partículas, em sua maioria, apresentam a forma esférica, mas também tem a ocorrência em bastonetes e cubóide e aparecem nas réplicas distribuídas aleatoriamente, como pode ser visto na figura 31.

A utilização da nanossonda EDS para avaliação qualitativa das partículas revelou que estas, na sua maioria, são ricas em Nb, tendo quase sempre também picos de Ti. Em alguns casos, se observavam picos de Al. A largura do feixe nesta análise foi de 7nm para partículas maiores e de 4nm para as menores. Os picos de carbono são facilmente visíveis nos espectros de EDS em réplica, porém, em grande parte é devido ao filme de carbono. O alto pico de cobre é devido a grade de sustentação da réplica.

Os espectros de EDS característicos mostrados para algumas partículas, nas figuras apresentadas neste capítulo, seguem uma mesma tendência para as demais partículas presentes nas imagens, podendo apenas variar um pouco a intensidade dos picos.

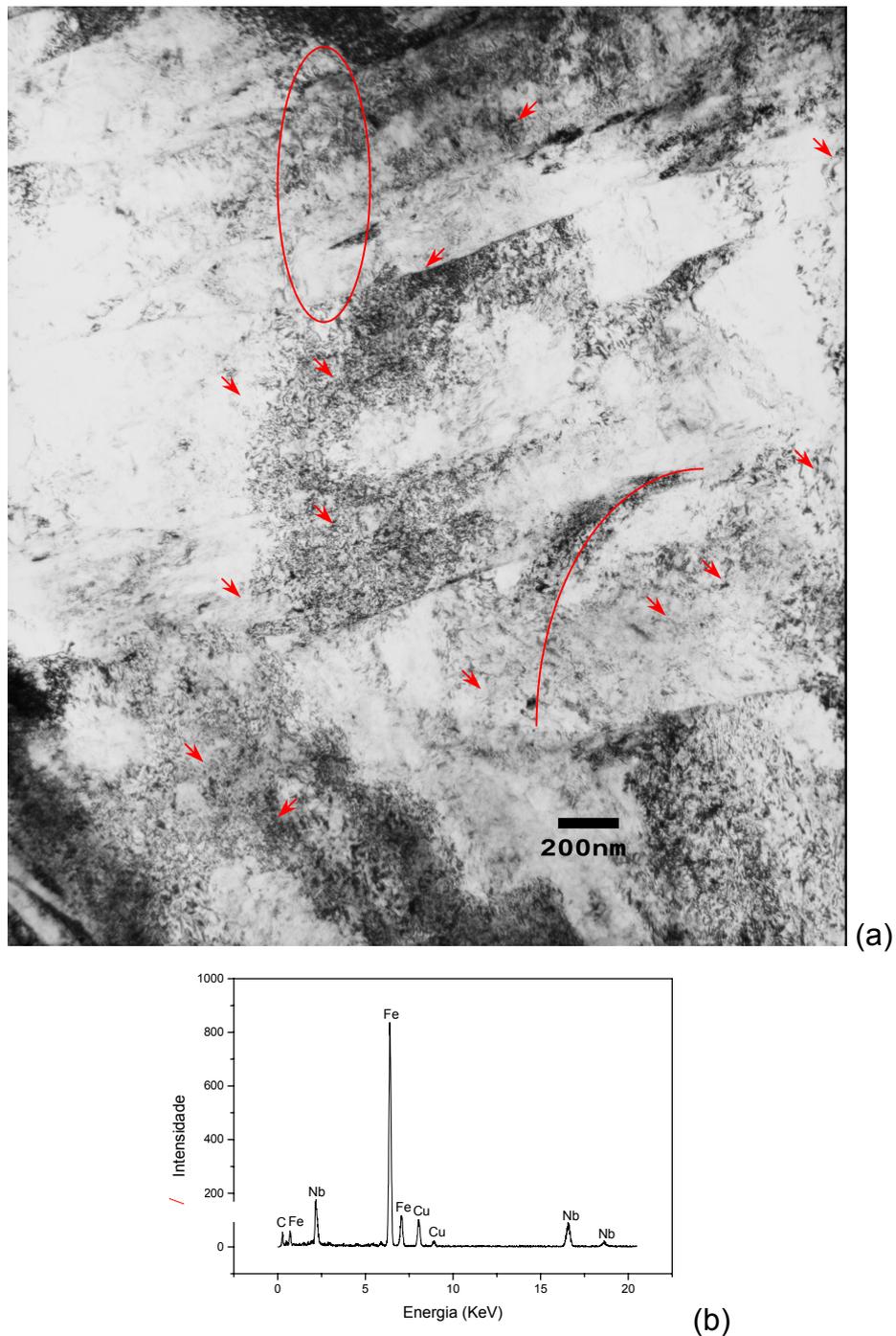
A figura 31(b) mostra um espectro de EDS característico para partículas encontradas nesta amostra BL-29-00.



**Figura 31.** Micrografia revelando precipitados na forma esférica e bastonetes com destaque para área demarcada mostrando os precipitados em campo escuro em (a); EDS característicos das partículas em (b) Amostra BL-29-00.

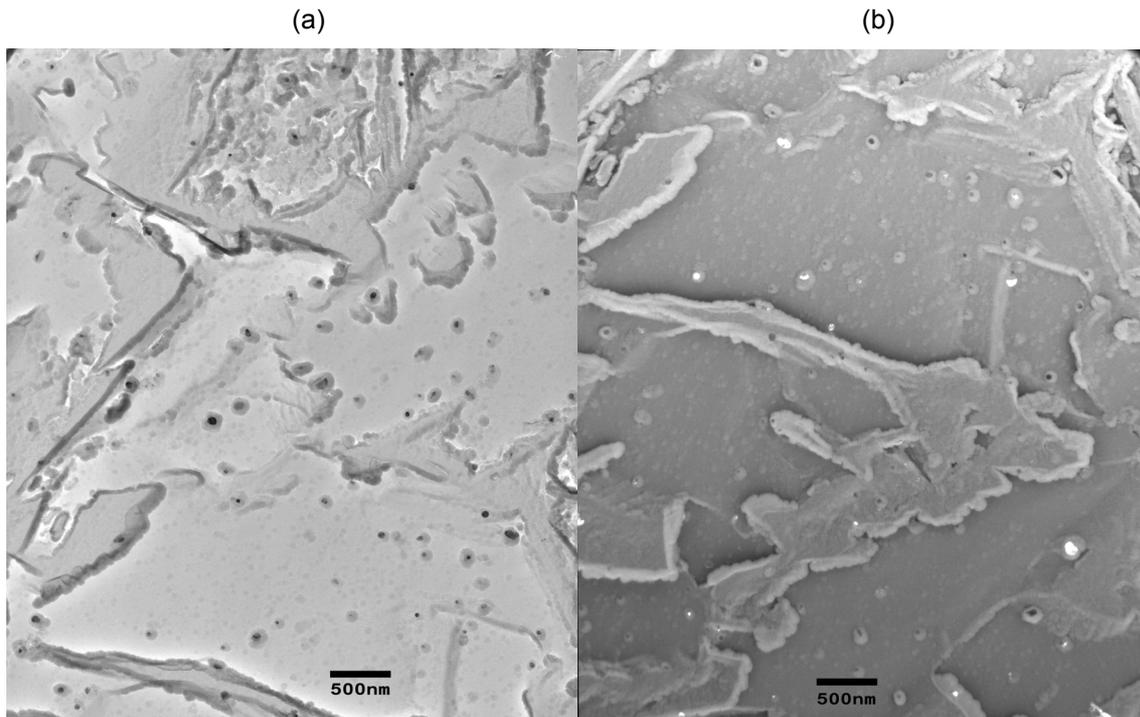
#### 4.3.2. Amostra Esferoidizada Aquecida a 1000°C (ES-29-00)

A figura 32 é uma micrografia em lâmina fina onde se observa a precipitação de partículas tanto aleatoriamente como com um certo alinhamento na matriz, mas não seguindo os contornos das ripas da martensita. Estes precipitados estão destacados na figura 32(a). Em 32(b) está representado um EDS dos precipitados, sendo esta amostra uma lâmina fina, tem-se muita influência da matriz na análise por EDS e obtém-se fortes picos de ferro em relação aos picos de nióbio.



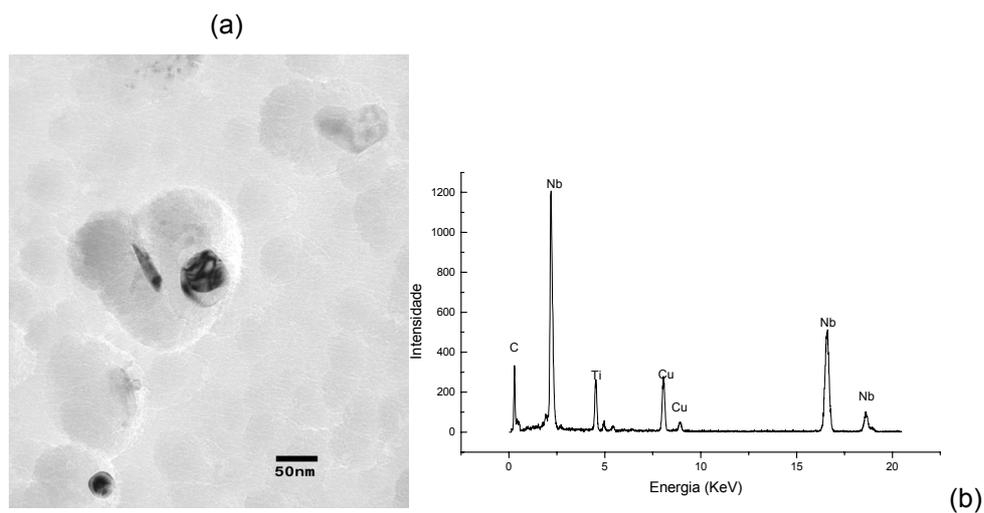
**Figura 32.** Micrografia por lâmina fina em campo claro, mostrando tanto a precipitação aleatória quanto a alinhada (a); EDS das partículas em (b). Amostra ES-29-00

Nas micrografias da figura 33 tem-se a distribuição dos precipitados extraídos por réplica e em 33(b) a técnica de campo escuro é utilizada para analisar as partículas orientadas na mesma direção.



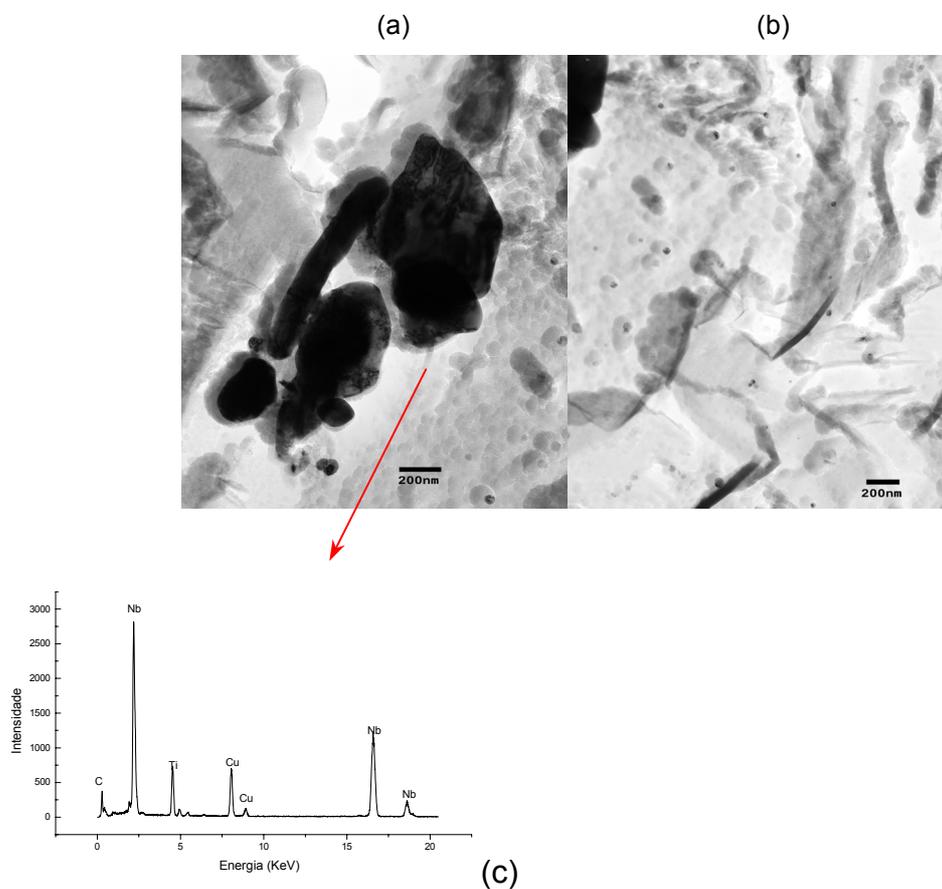
**Figura 33.** Micrografia em réplica de precipitados ricos em Nb oriundos da austenita; campo claro em (a) e campo escuro em (b). Amostra ES-29-00

A figura 34 apresenta partículas desta amostra junto com o espectro EDS das mesmas. Este espectro com o pico de Nb mais elevado que o do Ti representa a maioria dos precipitados em todas as amostras.



**Figura 34.** Micrografia mostrando carbonitretos de Nb em réplica por campo claro (a); espectro de EDS das partículas em (b). Amostra ES-29-00

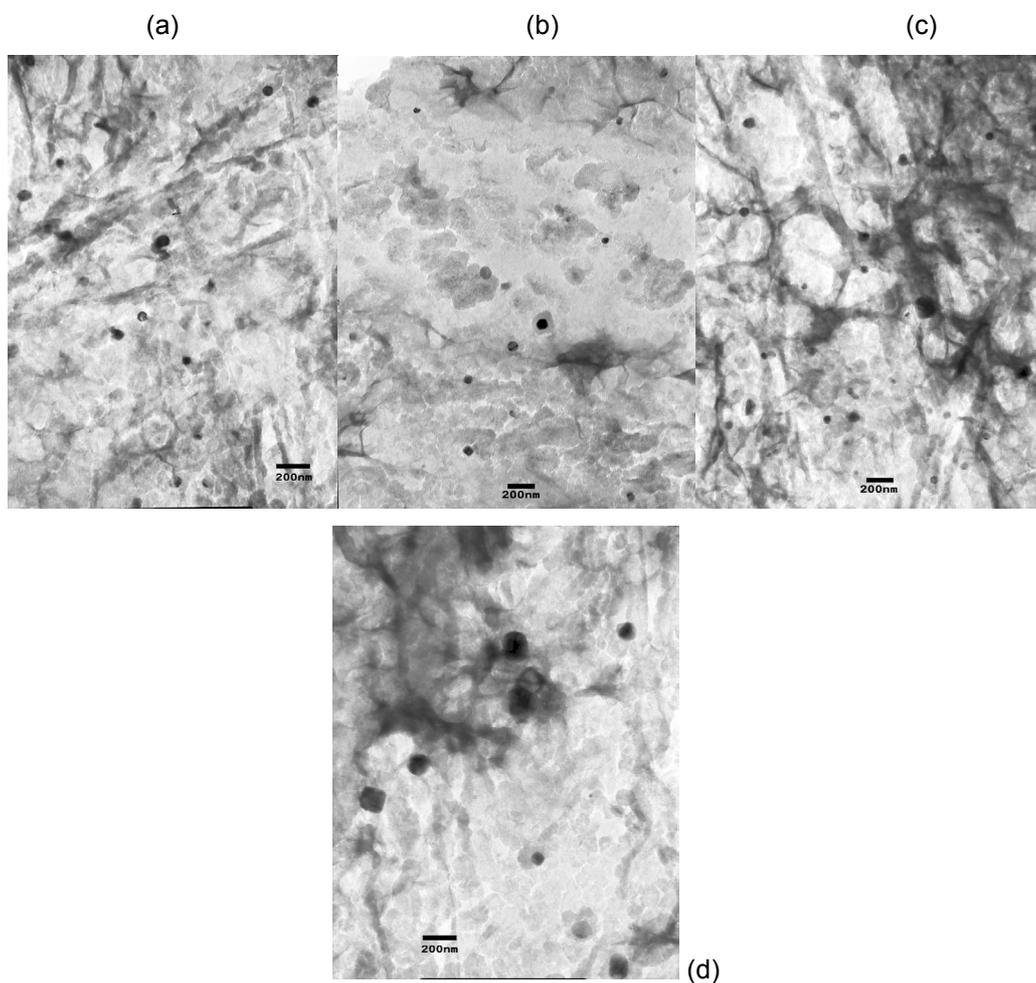
Nessa amostra já se pode observar a ocorrência do coalescimento dos carbonitreto. A figura 35(a) apresenta um aglomerado de precipitados com tamanhos muito acima da média, sendo que ao redor a precipitação continua fina como pode ser visto na figura 35(b) em região adjacente a esta última. Análise por EDS foi realizada nessas partículas revelando serem todas, finas ou grosseiras, com praticamente a mesma composição como pode ser visto em 35(c).



**Figura 35.** Precipitados coalescidos em (a), ao redor de precipitação fina (b); EDS das partículas que cresceram. Amostra ES-29-00.

### 4.3.3. Amostra Bruta de Laminação Aquecida a 1050°C

Na figura 36 estão representadas diferentes regiões de precipitação dos carbonitreto de Nb por réplica. Observa-se que os precipitados são maiores e que tem um certo alinhamento.

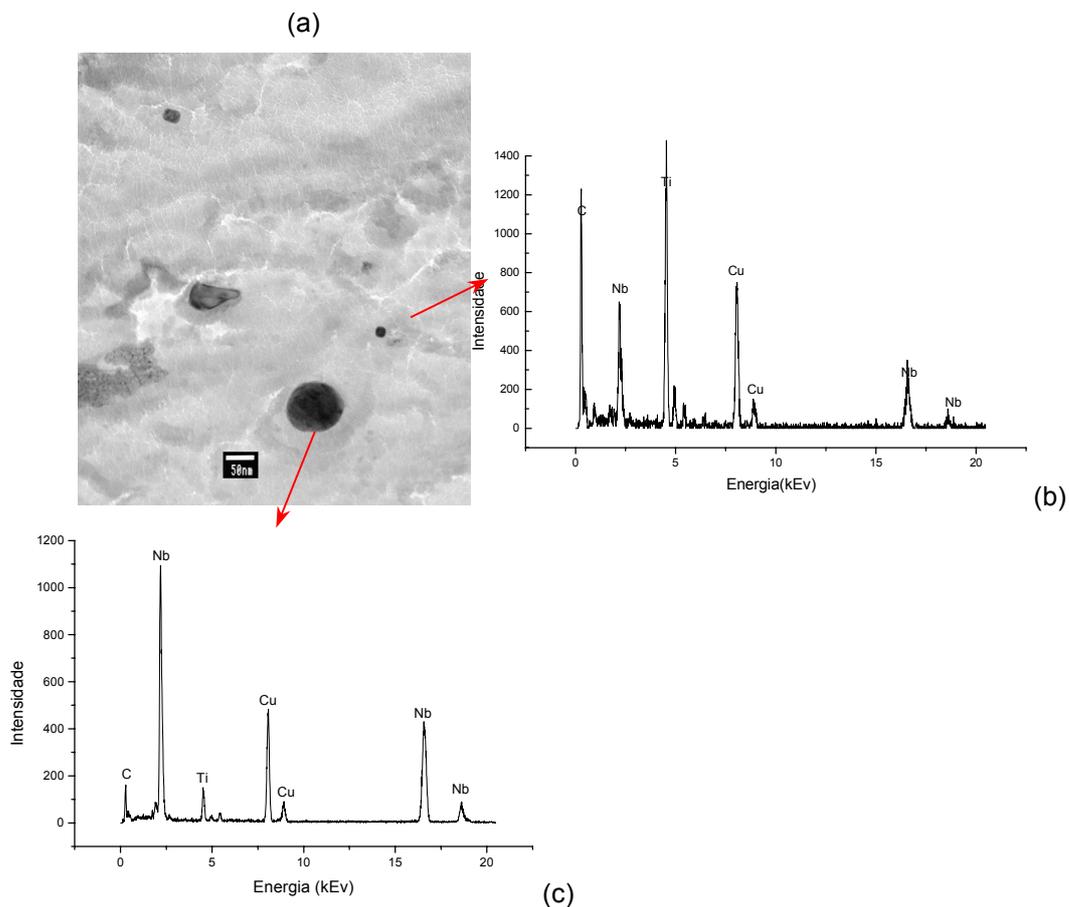


**Figura 36.** Micrografias de diferentes regiões da Amostra BL-29-50.

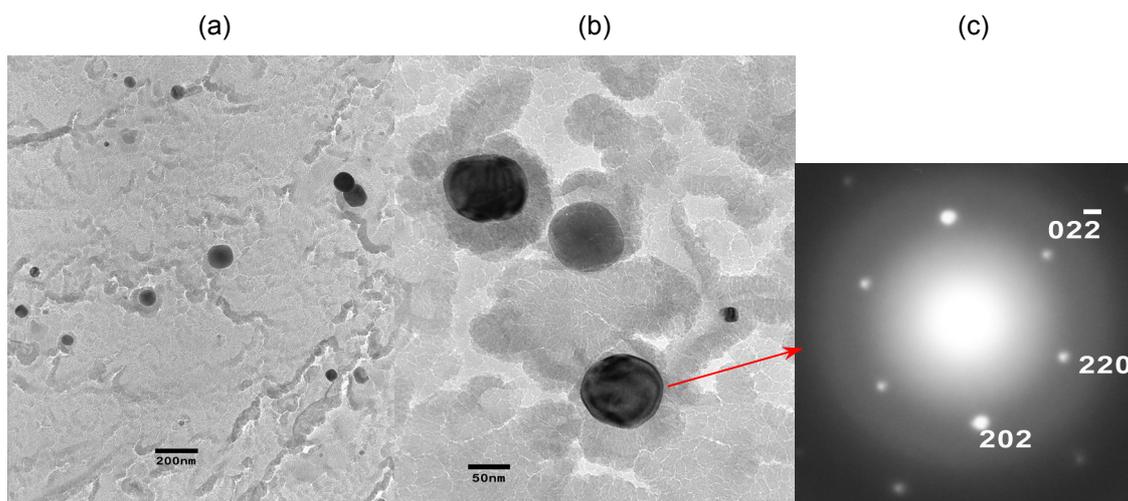
**4.3.4. Amostra Esferoidizada Aquecida a 1050°C (ES-29-50)**

Nesta amostra nota-se, como característica, a presença de partículas muito grandes em meio a partículas finas como pode ser visto nas figuras 37 e 38. Era comum também o aparecimento de regiões do filme de carbono da réplica sem precipitados.

A figura 37 mostra a diferença de tamanho de precipitados com seus respectivos EDS. A figura 38 mostra a figura de difração do precipitado apresentando o parâmetro do reticulado de  $a_0 = 0,439 \text{ nm}$ .

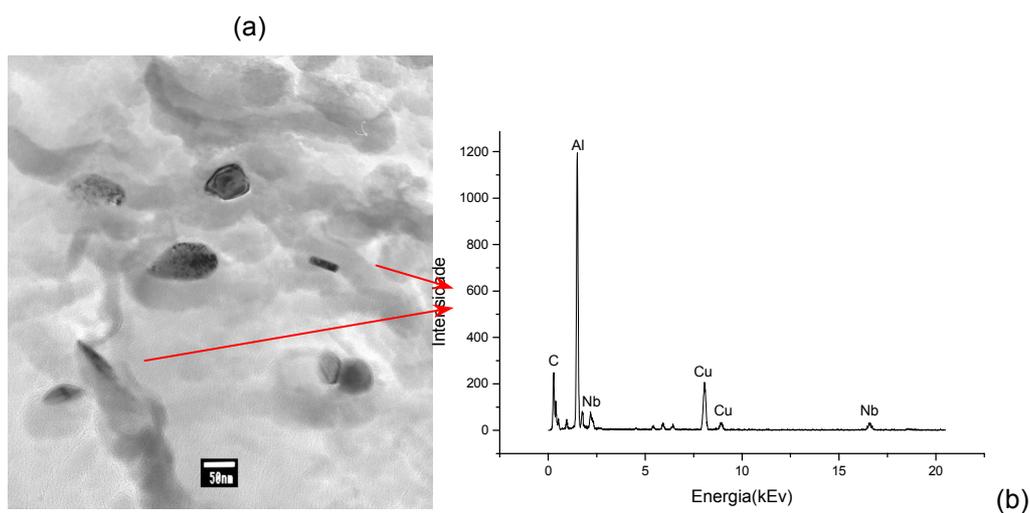


**Figura 37.** Micrografia em réplica de filme de carbono mostrando carbonitretos ricos em Nb e Ti em campo claro(a); espectros de EDS para as partículas indicadas. Amostra ES-29-50.



**Figura 38.** Micrografia de réplica em filme de C, mostrando a presença de carbonitreto de Nb coalescidos em meio a outros bem menores em (a) e (b); padrão de difração da partícula indicada no eixo de zona  $[\bar{1}11]$ . Amostra ES-29-50.

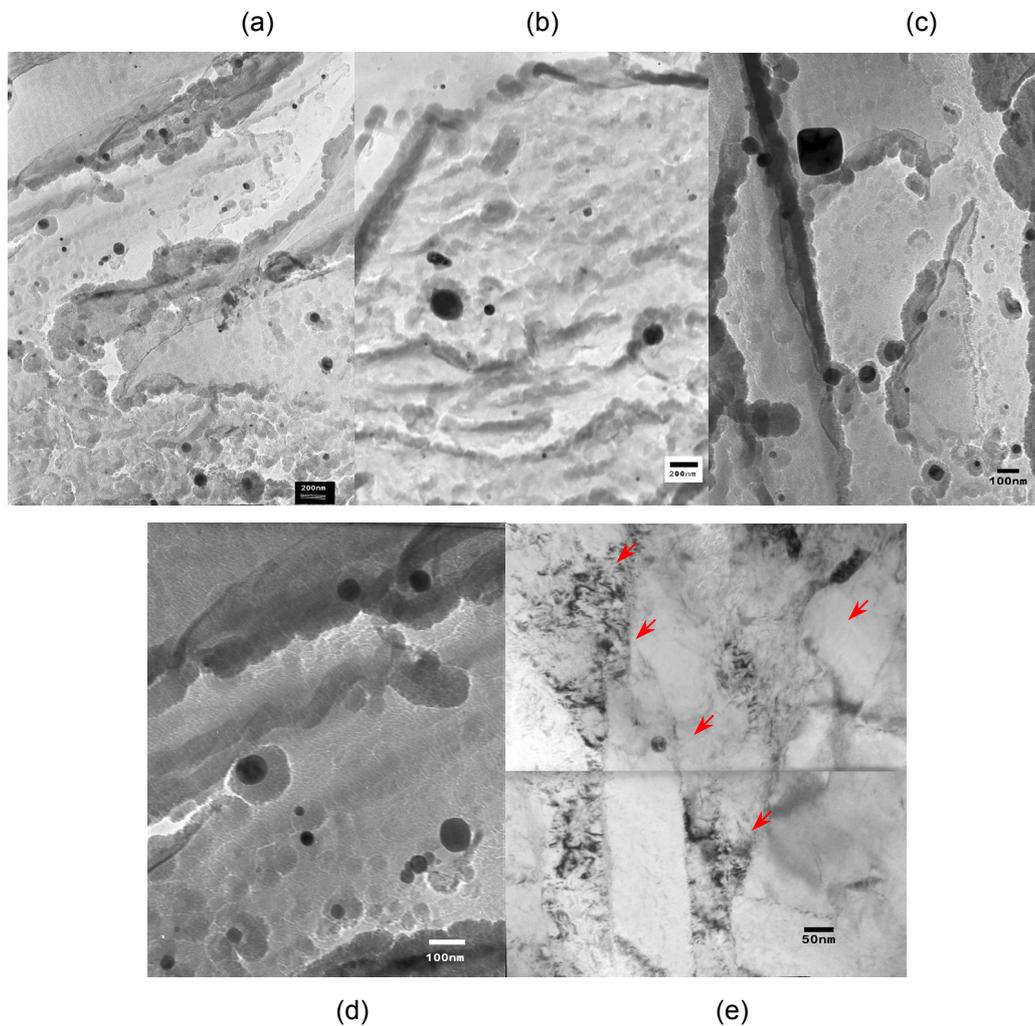
A figura 39(a) mostra a precipitação de partículas em forma de bastonetes, esféricos e alguns sem uma forma definida, em 39(b) mostra que os precipitados na forma de bastonetes tem um alto pico de Al pela análise de EDS.



**Figura 39.** Micrografia de precipitados coalescidos em (a) com análise EDS das partículas indicadas(b). Amostra ES-29-50.

#### 4.3.5. Amostra da Bitola de 33,34 Eferoidizada Aquecida a 1000°C (ES-33-00)

Nesta amostra, como na anterior, observou-se que em grandes regiões da réplica não foram extraídos precipitados, sendo que nas partes onde eram observados apresentava-se finos e em grande quantidade com alguns deles coalescidos, como pode ser visto na figura 40. A precipitação em lâmina fina está apresentada na figura 40(e).



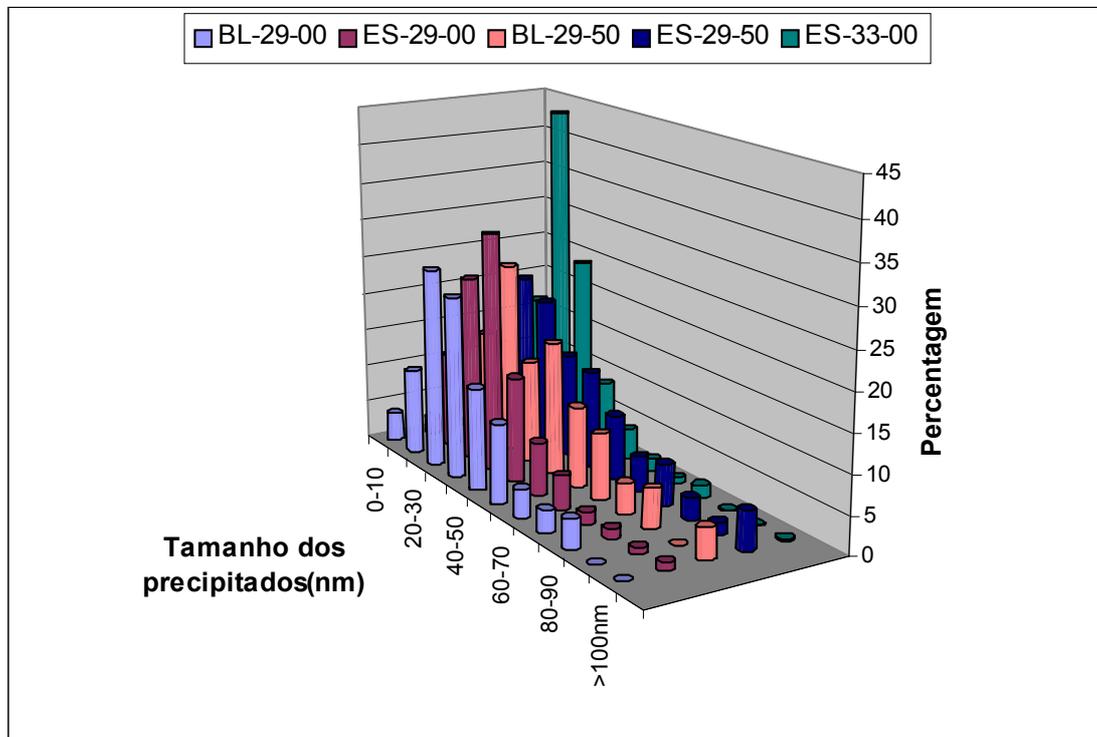
**Figura 40.** Micrografias mostrando a fina precipitação dos carbonitretos de Nb juntamente com a presença de carbonitretos coalescidos em réplica de carbono de (a) a (c); lâmina fina em (d). Amostra (ES-33-00).

A partir das micrografias obtidas pelo MET, para cada amostra, foram medidos individualmente os diâmetros dos precipitados em software para análise de imagem para diversas fotos obtidas em diferentes regiões. Os resultados obtidos e estão apresentados na tabela 8. Nesta tabela estão incluídos também uma descrição da morfologia dos precipitados e a condição do grão austenítico prévio.

Tabela 8: Morfologia e tamanho dos precipitados e condição do tamanho de grão austenítico prévio das amostras analisadas.

| Amostra  | Morfologia dos precipitados      | Faixa de tamanho (nm) | Tamanho médio (nm) | Grão austenítico prévio (ASTM) | Estimativa da fração volumétrica (%) | Distribuição dos precipitados |
|----------|----------------------------------|-----------------------|--------------------|--------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|
| BL-29-00 | Esféricos, bastonetes            | 8-89                  | 36                 | Normal                         | 0,70                                 | Homogênea                     |
| ES-29-00 | Esféricos, bastonetes e cubóides | 5-100                 | 36                 | Normal                         | 0,73                                 | Homogênea                     |
| BL-29-50 | Esféricos, bastonetes e cubóides | 7-156                 | 41                 | Normal                         | 0,71                                 | Homogênea                     |
| ES-29-50 | Esféricos, bastonetes e outros   | 6-135                 | 40                 | Anormal                        | 0,76                                 | Regiões sem precipitação      |
| ES-33-00 | Esféricos, bastonetes e cubóides | 6-139                 | 22                 | Anormal                        | 0,72                                 | Regiões sem precipitação      |

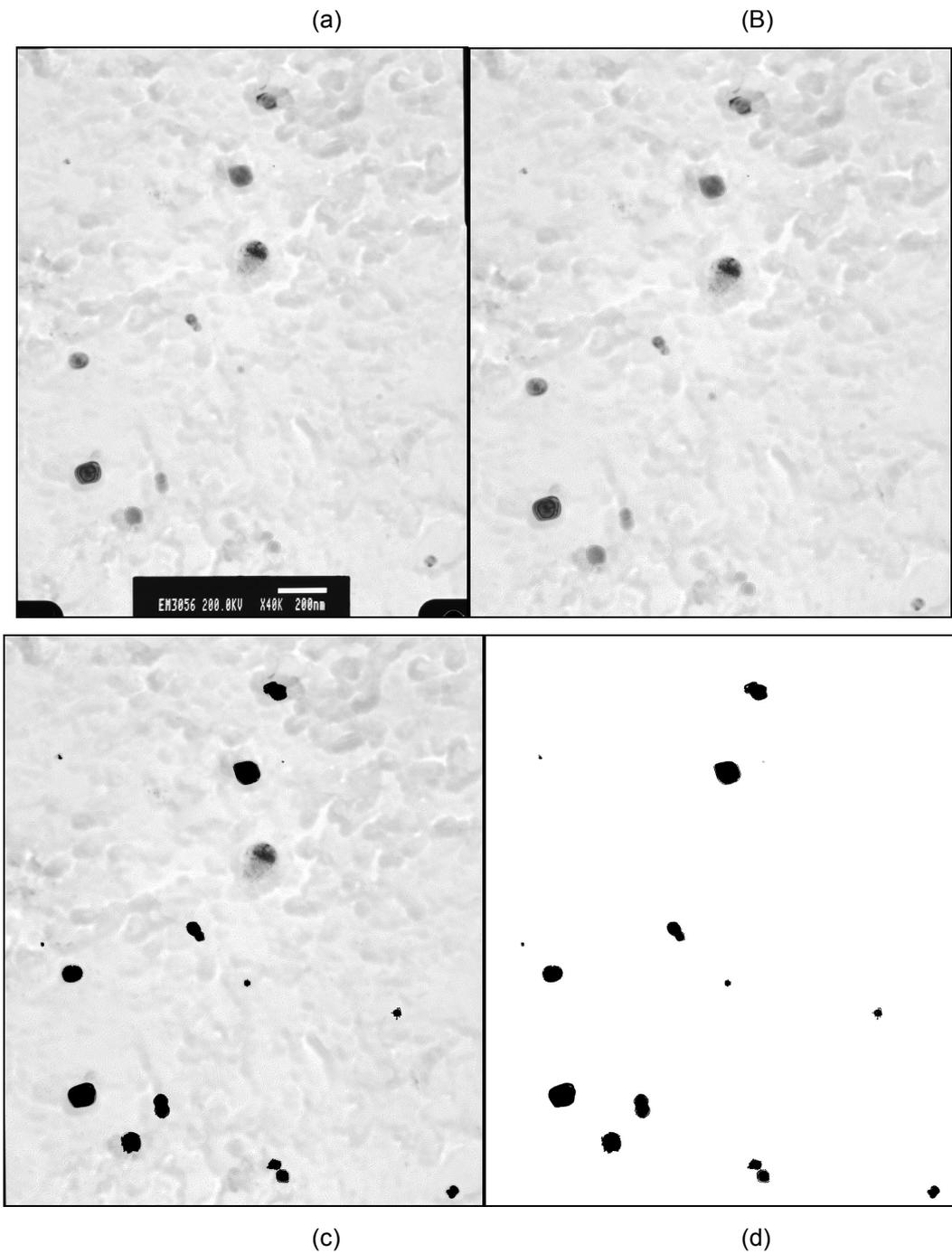
A figura 41 mostra um gráfico da percentagem do tamanho dos carbonitreos encontrados nas amostras.



**Figura 41.** Percentagem dos tamanhos dos precipitados encontrados nas amostras analisadas

Da mesma forma, foi calculada a fração volumétrica dos precipitados, tendo um valor aproximado para todas as amostras de 0,7%. Este cálculo foi realizado utilizando programa de análise de imagem, fazendo-se a proporção de áreas a partir de precipitados identificado individualmente para diversas fotos obtidas em diferentes regiões.

A figura 42 exemplifica uma seqüência de etapas utilizada para a avaliação das frações volumétricas, utilizando os filtros do programa Adobe Photoshop. Após as etapas mostradas utiliza-se o filtro para medida da fração volumétrica.



**Figura 42.** Micrografia original em (a); micrografia com corte em (b); precipitados destacados em (c); imagem ajustada para fazer a fração de precipitados em (d).

## 5. Discussão

A microestrutura encontrada após a simulação dos tratamentos térmicos de cementação em temperaturas elevadas (1000 e 1050°C) é a martensítica de aço baixo carbono. Observa-se que para a bitola de 29,50mm a microestrutura se apresentou mais grosseira com o aumento da temperatura ou com o tratamento de esferoidização. Para a bitola 33,34mm não observou-se esta tendência.

O ataque utilizado para revelar os contornos de grãos austeníticos prévios mostrou-se apropriado para esta microestrutura. Como mostra a tabela 8 houve o crescimento anormal do grão nas amostras esferoidizadas com bitola 29,50mm aquecida a 1050°C e na bitola 33,34mm aquecida a 1000°C. Sendo que o tamanho de grão em todas as amostras foi de 10 ASTM, mesmo na região estável daquelas com crescimento anormal. Cabe salientar que a amostra com bitola 29,50mm não esferoidizada, no estado bruto de laminação, tanto para cementação a 1000° e a 1050°C não apresentou crescimento de grão anormal.

Para análise por MET foram utilizadas apenas as amostras preparadas por lâmina fina do tripod polisher e por extração de réplica, por revelarem-se os mais adequados a este tipo de material metálico e magnético. O método de preparação de amostras por dimple grinder deixa a amostra com muita massa, dificultando a análise no microscópio, enquanto o método de polimento eletroquímico, além da espessura observou-se problemas na sua preparação com a oxidação das amostras.

Na caracterização dos precipitados na matriz através de lâmina fina observou-se tanto partículas distribuídas aleatoriamente quanto distribuídas alinhadas nos contornos das ripas martensíticas. Esta distribuição alinhada também foi observada na matriz não estando associada às ripas de martensita, como destacado nas figuras 27,28 e 32. Em algumas destas partículas associadas as ripas de martensita foram feitos espectros de EDS comprovando a presença de nióbio.

Na análise por extração de réplicas de carbono também se observa a presença das partículas maiores alinhadas. Este alinhamento de partículas indica que a precipitação ocorreu no campo austenítico, nos contornos de grão, atuando de forma efetiva no ancoramento dos mesmos. Estes precipitados aparecem juntos com precipitados menores distribuídos aleatoriamente e tendem a coalescer favorecidos pela difusão desta região. Esta forma de precipitação ficou bem pronunciada nas amostras em que não ocorreu o crescimento anormal.

A morfologia dos precipitados apresenta-se quase que homogênea para todas as amostras analisadas, sendo que em sua maioria apareciam na forma esférica, tendo também bastonetes e cubóides, como listado na tabela 8.

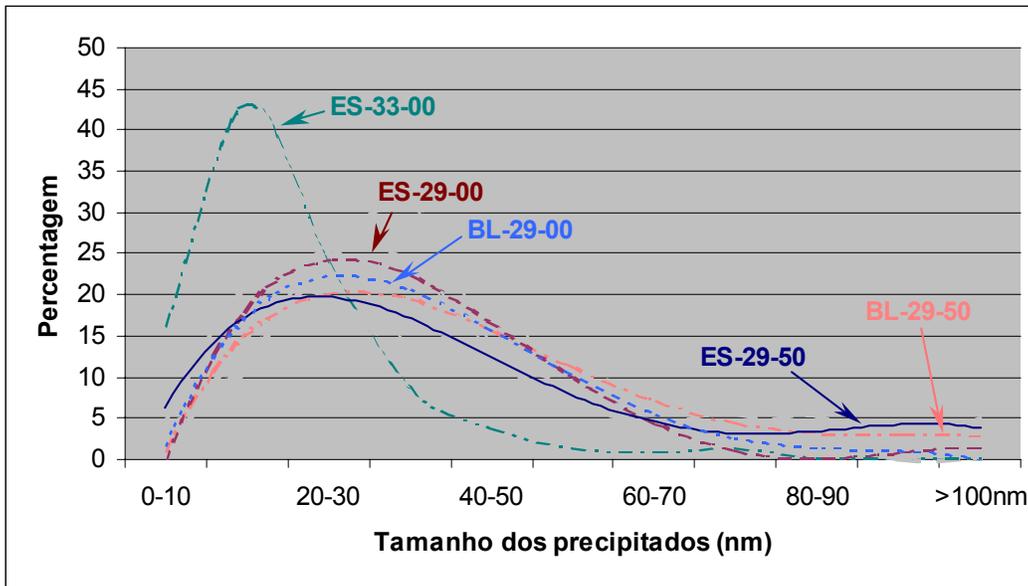
Os diagramas de solubilidade do  $NbxC$  e  $NbxN$  na austenita e as temperaturas de trabalho indicam que os precipitados são carbonitreto de Nb, pois a composição do aço tem teores tanto de C, N e Nb para que ocorra essa precipitação. Na análise por EDS não são verificados os picos característicos do N, mas como já foi explicado anteriormente, isso se deve ao fato deste elemento ser muito leve, portanto não detectável por EDS. Por outro lado também, o pico de C encontrado nas réplicas não servem para caracterizar o precipitado, pois é consequência também do filme de sustentação da réplica. Pela análise do padrão de difração essa identificação fica da mesma forma limitada, pois os valores do parâmetro de rede do NbC e NbN são muito próximos (NbC: 0,445/0,446 e do NbN: 0,438/0,439), sendo no caso do Nb(CN) esse valor fica intermediário entre eles. Existe também, a presença de picos intensos de Ti que junto com a variação da intensidade dos picos relativos destes com os de Nb mostra que ocorre a formação de carbonitreto complexos. Também foram observados picos de Al juntos com os de Nb, em intensidades variáveis, em precipitados normalmente na forma de bastonetes. Isso está sendo considerado como sendo a presença na mesma região de AlN e de Nb(CN).

Na análise por extração de réplica observou-se que as amostras com tamanho de grão austenítico prévio normal apresentaram uma extração de precipitados, com as características descritas acima, distribuídos homoganeamente ao longo do filme de carbono, enquanto nas amostras com

crescimento anormal ocorreram grandes regiões da réplica em que não havia precipitados.

As medidas da fração volumétrica apresentaram valores muito próximos para todas as amostras da bitola de 29mm, ficando em torno de 0.7%. A medida feita neste trabalho serve apenas como indicativo, não como valor absoluto, pois vários erros podem estar embutidos, como a escolha das partículas para contagem, bem como erros inerentes a própria análise de imagem. Outro fato, é que as análises foram realizadas em amostras extraídas por réplicas de filme de carbono, onde a extração de carbonitreto precipitados pode não ser total.

Apesar dos erros inerentes às medidas de tamanho de partículas, como comentado anteriormente, os resultados apresentados na figura 43 tem estreita relação com o histórico das amostras. Três distribuições podem ser identificadas pela figura



**Figura 43.** Percentagem dos tamanhos dos precipitados encontrados nas amostras analisadas ajustados pelo polinômio na quarta potência.

Para as amostras de bitola 29,50mm aquecidas a 1000°C o tamanho médio dos carbonitreto foi semelhante, tendo uma variação na distribuição de tamanhos, onde para a amostra esferoidizada (ES-29-00) a maior porcentagem ficou para os precipitados na faixa de 20 a 40nm, já apresentando uma tendência

ao aparecimento de precipitados coalescidos (figura 35), enquanto para a bruta de laminação (BL-29-00) a percentagem maior foi para o tamanho de partículas na faixa de 20 a 30nm.

Para as amostras de bitola 29,50mm, porém aquecidas a 1050°C, o tamanho médio se manteve semelhante para as amostras bruta de laminação e esferoidizada, entre 20 e 30nm. Entretanto apresentaram um maior número de partículas de grande tamanho, o que se justifica, pois com o aumento da temperatura a tendência de coalescimento dos carbonitretos é aumentada. É importante destacar que a amostra esferoidizada apresentou crescimento anormal de grão enquanto isso não acontece na bruta de laminação

Com os dados disponíveis neste trabalho não se pode tirar uma conclusão definitiva para explicar este crescimento anormal para a amostra esferoidizada. Mas cabe salientar, que provavelmente este tratamento tem alguma influência no coalescimento dos precipitados, haja visto que mesmo na amostra simulada a 1000°C uma certa quantidade de precipitados maiores se fez presente. É importante destacar que uma pequena percentagem de precipitados com tamanho da ordem de 100nm representa o “consumo” de um grande número de partículas mais finas.

A amostra de bitola de 33,34mm esferoidizada a 1000°C apresentou uma distribuição onde a maior percentagem de partículas entre 10 e 30nm sem partículas grosseiras, sendo que o tamanho médio foi de 22nm, significativamente menor que as demais condições. Não se conhece o histórico do fabricante que justifique essa distribuição mais fina. Entretanto, a justificativa para o crescimento anormal pode estar relacionada com o fato de não se ter atingido uma fração necessária de precipitados com o tamanho ideal.

Verificou-se então que o aço esferoidizado apresenta uma tendência mais acentuada ao crescimento anormal de grão austenítico se comparado com o aço na forma bruta de laminação.

## 6. Conclusões

1. Das técnicas de preparação de amostras para MET por lâmina fina o método utilizando o Tripod Polisher mostrou-se excelente para a preparação de amostras magnéticas, pois além de proporcionar uma região com grande área fina, ainda minimiza o efeito de desvio de feixe.
2. A técnica de caracterização por MET se mostrou eficaz na observação de precipitados alinhados naquelas amostras em que não ocorreu crescimento anormal de grão, mostrando uma estreita relação da resposta do material à simulação de cementação com o ancoramento do grão.
3. Nas amostras analisadas em que não ocorreu crescimento de grão anormal verificou-se que o tamanho de precipitados na faixa de 20 - 40nm é eficaz para o ancoramento do grão austenítico prévio. Já para as amostras esferoidizadas em que o grão cresceu, existem duas considerações a serem feitas: uma é o coalescimento dos carbonitretos devido à temperatura elevada e a outra é a ausência de precipitados de tamanho ideal para o ancoramento.
4. O aço bruto de laminação apresenta maior resistência ao crescimento do grão austenítico, quando comparado ao mesmo aço esferoidizado.
5. A partir de análises por EDS em conjunto com os diagramas de solubilidade conclui-se que as partículas precipitadas nas amostras são carbonitretos de Nb(CN), sendo também observada a precipitação de partículas ricas em Nb e Ti o que indica a presença de precipitados complexos de NbTi(CN).

## 7. Sugestões de Trabalho Futuros

1. Analisar as características nas etapas de fabricação, procurando determinar possíveis diferenças ou eventos que possam ter influenciado no resultado final nas amostras que sofreram o tratamento de esferoidização, uma vez que a análise do crescimento anormal do grão não pôde ser conclusiva pela ausência de dados comparativos.
2. Avaliação por MET da precipitação em material bruto de laminação para verificar o comportamento dos precipitados anteriormente aos processos de esferoidização e simulação térmica de cementação.
3. Analisar mais detalhadamente as frações volumétricas e os tamanhos dos precipitados.
4. Avaliar o comportamento de materiais com adição de Nb e Ti para aumento na resistência ao crescimento de grão.
5. Avaliar o comportamento em fadiga de componentes produzidos com aços ao Nb cementados e verificar relação com propriedades do componente em função da aplicação que lhe cabe.

## 8. Referências Bibliográficas

1. METALS HANDBOOK, Heat Treatment of Steels. ASTM, Vol.4, 10º edição, 1982.
2. LUTZ, JOHON A, Carburizing at High Temperatures, Advanced Material & Processes, ASM, Junho de 1997.
3. AKBEM, M. G.;WEISS, I. E JONAS, J. J.. Acta Metall, 29,p.111. 1981.
4. COHEN, M.; 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, pp. 34-52.
5. PAULES, J. R. Developments in HSLA Steel Products. JOM, janeiro 1991.
6. MATEUS, P; BERTRAND, C. Coniciones Óptimas de Fabricación y Transformación de los Aceros Microaleados. Aplicación a la Implantación y Utilización de Aceros Microaleados en Barra y Piezas Forjadas
7. TUKDOGAN, E. T. Causes and Effects of Nitride and Carbonitride Precipitation During Continuous Casting. 70<sup>TH</sup> Steelmaking Conference Proceedings, Pittsburgh, PA, pp. 61-75. Companhia Siderúrgica Belgo Mineira, Usina de Monlevade,1987.
8. NARITA K. Trans. Iron and Steel. Inst. of Japan, 1975, 15, p. 145.
9. HERNANDEZ, C. A., MEDINA, S. F., MANCILLA, J. E., BLAZQUEZ, V. Fundamentos metalúrgicos de los aceros microaleados. Metal Madrid, 28 (6), pp. 369-382. Dpto. de Metalurgia, Ciudad Universitaria, México. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), Madrid, Spain. Dpto. de Física UAP, Puebla, México. Dpto. de Siderurgia, Madrid, Spain, 1992.
10. GLADMAN, T. Microalloyed Forging Steels – Solubility Revisited. Fundamentals and Applications of Microalloying Forging Steels. Edited by

- C. J. Van Tyne, G. Krauss, and D. K. Matlock. The Minerals, Metals & Materials Society, 1996, pp. 3-16.
11. METALS HANDBOOK. Properties and Selection: Iron, Steels and High-Performance Alloys. ASM International, Vol. 1, 10<sup>o</sup> edition, 1990.
  12. NORDBERG, H. E. ARONSSON, B., j. Iron Steel Inst., 206, p. 1263, 1968.
  13. WATANABE, H., SMITH, Y. E. E PEHLKE, R. D., em Hot Deformation of Austenite, The Metallurgical Society of IME, Reimpressão M323 da Climax Molybdenium, p. 30, 1975.
  14. GLADMAN, T. The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels. The Institute of Materials, London, UK, 1997.
  15. ZAJAC, S. and JANSSON, B., Thermodynamics of the Fe-Nb-C-N System and the Solubility of Niobium Carbonitrides in Austenite. Metallurgical and Materials Transactions B, vol 29B, February 1998.
  16. CRAVEN, A. J., HE, K., GARVIE, A. J. AND BAKER, T. N.. Complex Heterogeneous Precipitation in Titanium- Niobium Microalloyed Al-Killed HSLA-II, Non-Titanium Based Particles. Acta Metallurgica 48- p.3869-3878, 2000
  17. POTHS, R. M., HIGGINSON, R. L., PALMIERE, E. J. Complex Precipitation Behavior in a Microalloyed Plate Steel. Department of Engineering Materials – The University of Sheffield, Sir Hadfield Building, Mapping Street, Sheffield, S1 3JD UK, 2000, pp. 147-151.
  18. KESTENBACH, H. J.; MORALES, E. V. Transmission Electron Microscopy of Carbonitride Precipitation in Microalloyed Steels. Acta Microscopica, Volume 7, Number 1. July, 1998, p.22 - 33.
  19. VALENCIA, E., KESTENBACH, H. J. Origen y endurecimiento por dispersión de carbonitruros en un acero comercial microaleado al niobio y laminado en caliente. Nota técnica, 1998.
  20. CAMPOS, S. da S. Precipitação Fina de Carbonetos em Aço Comercial Microligado ao Nióbio e Titânio, com processamento Industrial de

- Laminação Para Tiras a Quente. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais/UFSCAR, São Carlos, SP ,1998.
21. ZENER, C., J. App. Phys., 1949, 20, p.950.
  22. GLADMAN, and., PICKERING, F. B.. Journal of the Iron and Steels Institute, 205, pp. 653-664, June 1967.
  23. GLADMAN, T. Aluminium for Grain Size control, Hear Treatment of Metals, pp. 11-14, 01/1994.
  24. CUDDY, L. J. and RALEY, J. C.. Austenite Grain Coarsening in Microalloyed Steels. Metallurgical Transactions a, Vol.14A, October 1983.
  25. KESTENBACH, H. J.; BOTA, W. J.. Microscopia Eletrônica de Transmissão. ABM, 1994.
  26. CONNOR D.J., SEXTON B.A., SMART R.St.C. (EDS) Springer-Verlag Surface analysis method sin Materials Science, , New York, pg 90-96, 1992.
  27. WILLIAMS,D. B.; CARTER, C. B. Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science. Plenum Press, New York,1996.
  28. EDINGTON, J. W. Practical Electron Microscopy in Materials Science. Van Nostrand Reinhold Company, New York,1976.
  29. ANDREWS, K. W.; DYSON, D. J.;KEON,S. R. Interpretation of Electron Diffraction Patterns. 2<sup>nd</sup> Ed.Plenum Press, New York,1971.
  30. PADILHA, A. F.;AMBROZIO, F. F. Técnicas de Análise Microestrutural.