

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais
PPGE3M

Estudo Termodinâmico da Influência dos Microelementos (V, Nb, Al e
Ti) no Crescimento dos Grãos em Aços Forjados a Quente

Lauro Correa Romeiro

Porto Alegre
2013

LAURO CORREA ROMEIRO

Estudo Termodinâmico da Influência dos Microelementos (V, Nb, Al e Ti) no Crescimento dos Grãos em Aços Forjados a Quente

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Materiais e Metalurgia, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.
Orientação: Prof. Dr. Nestor Cezar Heck.

Porto Alegre
2013

LAURO CORREA ROMEIRO

Estudo Termodinâmico da Influência dos Microelementos (V, Nb, Al e Ti) no Crescimento dos Grãos em Aços Forjados a Quente

Esta dissertação de mestrado foi julgada adequada para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA, área de Minas, Materiais e Metalurgia, e aprovada em sua forma final pelo professor orientador e pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Porto Alegre, 31 de janeiro de 2013.

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker
Coordenador do PPGE3M

Prof. Dr. Nestor Cezar Heck
Orientador

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Magda Beatriz Galant François

Prof. Dr. Afonso Reguly

Profa. Dra. Iduvirges Lourdes Muller

Este trabalho é dedicado à minha esposa pela paciência, compreensão e respeito aos meus ideais; aos meus pais pela visão da importância da educação que foi transmitida desde minha infância; e aos meus filhos, servindo como exemplo de persistência, empenho e valorização da educação.

AGRADECIMENTOS

A satisfação por concluir esta etapa da minha formação, após muitos anos de vida profissional na indústria, é sem dúvida um motivo de comemoração e alegria que gostaria de dividir com as pessoas que me apoiaram e auxiliaram muito mais do que um aluno poderia imaginar.

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, que é fonte de inspiração e sabedoria, no qual tenho fé e convicção pelo seu apoio nesta empreitada.

Ao Professor Dr. Ing. Nestor Cezar Heck, que foi também meu colega no curso de Graduação, meu orientador de Mestrado e amigo, pela sua paciência, pelo empenho, pelo ensino e pela dedicação genuína.

Ao Professor Dr. Afonso Reguly, que mesmo distante do país, contribuiu com esclarecimentos e referências enriquecedoras para o estudo.

Aos demais colegas e professores das disciplinas do Mestrado, pelo ensino, pelas tarefas e pelo exemplo.

Aos amigos do LASID, pelas novas oportunidades de convívio que este projeto proporcionou.

À minha família, pela compreensão na ausência e reclusão que agora poderão ser recompensadas.

Muito obrigado a todos!

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Aumento da resistência do componente por meio de uma direção otimizada do fluxo de grãos.....	35
Figura 2: Orientação cristalográfica dos grãos e contornos de grão.....	40
Figura 3: Retículo usado para avaliar o tamanho de grão conforme norma ASTM.....	42
Figura 4: Efeito do tamanho de grão austenítico na tensão de escoamento da martensita	43
Figura 5: Crescimento anormal do grão caracterizado pela presença de grãos muito maiores que a matriz.....	46
Figura 6: Influência da temperatura e do tempo no tamanho de grão da austenita	46
Figura 7: Diagrama de energia de Gibbs mostrando de forma esquemática as fases termodinamicamente estáveis na temperatura T4.....	56
Figura 8: Relação entre a curva de energia de Gibbs para uma solução e o potencial químico dos componentes	56
Figura 9: Exemplo de construção de um diagrama de equilíbrio a partir dos diagramas de energia de Gibbs.....	57
Figura 10: Diagrama de equilíbrio ou de fases do sistema binário V-C.....	58
Figura 11: Diagrama ternário em formato tridimensional	59
Figura 12: Diagrama ternário Fe-V-C, para temperatura de 1100°C.....	60
Figura 13: (a) Diagrama ternário Fe-V-C à temperatura de 1100°C (b); O mesmo diagrama ternário Fe-V-C, apresentado em formato retangular, enfatizando a região do canto rico em ferro e a solubilidade do carbono e do vanádio na austenita – FactSage v.6.3.....	61
Figura 14: Diagrama quaternário em formato bidimensional (variação das concentrações de Ti e N, valor fixo de 0,4% de carbono e Fe como elemento majoritário), temperatura de 1250°C.	62
Figura 15: Relação da termodinâmica dos materiais com a previsão da dissolução de partículas na austenita e o controle do crescimento do grão em aços forjados	63
Figura 16: Desenvolvimento das atividades da termodinâmica computacional	64
Figura 17: Apresentação da página de rosto do FactSage versão 6.3.....	69
Figura 18: Informações do <i>software</i> relativo à presença do composto VN quando a atividade passa a ter o valor unitário para a liga ternária Fe-V-N à temperatura de 1250°C.	74

Figura 19: Modelo de verificação das concentrações de V e C para cálculo do produto de solubilidade do carboneto de vanádio	75
Figura 20: Produto de solubilidade do VN na austenita: curva (A) calculada por meio do FactSage, curva (B) apresentada por Gladman (1997), obtida pelo método de extração de precipitado, curva (C) apresentada por Gladman (1997) e Hernández <i>et al</i> (1992), obtida pelo método de equilíbrio gasoso, (D) apresentada por Gladman (1997), obtida por cálculo termodinâmico	79
Figura 21: Região do diagrama ternário Fe-V-N próximo ao canto rico em ferro, apresentando o limite de solubilidade do VN na austenita à temperatura de 1250°C	80
Figura 22: Verificação do percentual de V e de N e precipitação de VN na austenita a partir de uma composição de V e de N no aço, à temperatura de 1000°C	81
Figura 23: (a) Solubilidade do VN na austenita à temperatura de 1000°C. O ponto P representa a composição de V e de N no aço (pontos A e D). O ponto E (paralelo à linha de razão estequiométrica de V e N) indica as composições de V e de N dissolvidos na austenita (pontos B e C). (b) Cálculo dos valores de V e de N dissolvidos no aço e % de VN precipitado informados por meio de cálculo termodinâmico.....	81, 82
Figura 24: Produto de solubilidade do NbN na austenita: curvas (A) e (E) calculadas por meio do FactSage, curva (B) apresentada por Hernández <i>et al</i> (1992), curva (C) apresentada por Gladman (1997), obtida por meio do método do equilíbrio gasoso, (D) apresentada por Hernández <i>et al</i> (1992) e por Gladman (1997), obtida por meio do método do equilíbrio gasoso	83
Figura 25: Solubilidade em função da temperatura do NbN na austenita: calculado pelo FactSage, (b) calculado por outro método termodinâmico apresentado por Gorbachev <i>et al</i> (2010).....	83
Figura 26: Região do diagrama ternário Fe-Nb-N próximo ao canto rico em Fe, apresentando o cálculo do limite de solubilidade da solução de NbN na austenita à temperatura de 1250°C.....	84
Figura 27: Produto de solubilidade do AlN na austenita: curva (A) calculada por meio do FactSage, curva (B) apresentada por Gladman (1997), obtida pelo método de Beeghley – Técnica de éster-halogênio, curva (C) apresentada por Gladman (1997), obtida pelo método de Beeghley – Técnica de éster-halogênio e curva (D) apresentada por Gladman (1997), obtida pelo método de Sievert-equilíbrio gasoso	85

Figura 28: Região do diagrama ternário Fe-Al-N próximo ao canto rico em Fe, apresentando o cálculo do limite de solubilidade do AlN na austenita à temperatura de 1250°C.....	86
Figura 29: Produto de solubilidade do TiN na austenita: curva (A) calculada por meio do FactSage, curva (B) apresentada por Gladman (1997) e Hernández <i>et al</i> (1992), obtida pelo método do equilíbrio gasoso, curva (C) apresentada por Gladman (1997) e Hernández <i>et al</i> (1992), obtida pelo método de extração de precipitado, e curva (D) apresentada por Hernández <i>et al</i> (1992).	87
Figura 30: Região do diagrama ternário Fe-Ti-N próximo ao canto rico em Fe, apresentando o cálculo do limite de solubilidade do TiN na austenita à temperatura de 1250°C.....	88
Figura 31: Produto de solubilidade do VC na austenita: curva (A) calculada por meio do FactSage, curva (B) apresentada por Gladman (1997) e Hernández <i>et al</i> (1992), obtida pelo método do equilíbrio gasoso e curva (C) apresentada por Hernández <i>et al</i> (1992)	89
Figura 32: Região do diagrama ternário Fe-V-C próximo ao canto rico em Fe, apresentando o limite de solubilidade do VC na austenita a 1250°C.....	90
Figura 33: Produto de solubilidade do NbC na austenita: curva (A) calculada por meio do FactSage, curva (B) apresentada por Hernández <i>et al</i> (1992), curva (C) apresentada por Gladman (1997), obtida por meio de cálculo termodinâmico, e curva (D) apresentada por Gladman (1997) e Hernández <i>et al</i> (1992), obtida pelo método do equilíbrio gasoso	91
Figura 34: Região do diagrama ternário Fe-Nb-C próximo ao canto rico em Fe, apresentando o limite de solubilidade do NbC na austenita a 1250°C.....	92
Figura 35: Produto de solubilidade do TiC na austenita: curva (A) calculada por meio do FactSage, curva (B) apresentada por Gladman (1997), obtida pelo método de extração de precipitado, curva (C) apresentada por Gladman (1997) e Hernández <i>et al</i> (1992), obtida pelo método do equilíbrio gasoso, e curva (D) apresentada por Hernández <i>et al</i> (1992).	93
Figura 36: Região do diagrama ternário Fe-Ti-C próximo ao canto rico em Fe, apresentando o limite de solubilidade do TiC na austenita a 1250°C.....	94
Figura 37: Curva do limite de solubilidade do carbonitreto de vanádio na austenita a 1250°C com presença de 0,40% de carbono.	96
Figura 38: Efeito do porcentual de carbono na solubilidade do carbonitreto de vanádio, calculado por meio do FactSage.....	97

Figura 39: Efeito da temperatura na solubilidade do carbonitreto de vanádio com presença de 0,40% de C.	98
Figura 40: Curva do limite de solubilidade do carbonitreto de nióbio na austenita a 1250°C, com presença de 0,40% de carbono.	99
Figura 41: Efeito do porcentual de carbono na solubilidade do carbonitreto de nióbio, calculado por meio do FactSage.....	100
Figura 42: Efeito da temperatura na solubilidade do carbonitreto de nióbio com presença de 0,40% de C, calculado por meio do FactSage	101
Figura 43: Efeito do teor de carbono na solubilidade do AlN na austenita à temperatura de 1250°C, calculado pelo FactSage.....	102
Figura 44: Comportamento da solubilidade do carbonitreto de titânio Ti (C, N) na austenita, a 1250°C, com presença de 0,40% de carbono, calculado por meio do FactSage	103
Figura 45: Efeito do porcentual de carbono na solubilidade do carbonitreto de titânio, calculado por meio do FactSage.....	104
Figura 46: Efeito da temperatura na solubilidade do carbonitreto de titânio, no intervalo de 1150°C a 1350°C, calculado por meio do FactSage.....	105
Figura 47: Solubilidade na austenita quando há presença simultânea de Al e V à temperatura de 1250°C, com presença de 0,01% de N	106
Figura 48: Solubilidade na austenita quando há presença simultânea de V e de Al, à temperatura de 900°C e 0,01% de N. (a) Gladman (1997), (b) cálculo obtido por meio do FactSage ...	107, 108
Figura 49: Diagrama quaternário Fe-V-Al-N, mostrando as fases presentes à temperatura de 1250°C e o efeito do nitrogênio na solubilidade dos nitretos na austenita, calculado por meio do FactSage	109
Figura 50: Solubilidade na austenita quando há presença simultânea de Al e de Nb, à temperatura de 1250°C, com presença de 0,01% de N, calculado por meio do FactSage	110
Figura 51: Diagrama quaternário Fe-V-Al-N, mostrando as fases presentes à temperatura de 1250°C e o efeito do nitrogênio na solubilidade dos nitretos na austenita.....	111
Figura 52: Solubilidade na austenita quando há presença simultânea de Al e Ti, à temperatura de 1250°C e presença de 0,01% de N, cálculo realizado por meio do FactSage	112
Figura 53: Diagrama quaternário Fe-Ti-Al-N, mostrando as fases presentes à temperatura de 1250°C e o efeito do N na solubilidade na austenita, calculado por meio do FactSage	113

Figura 54: Solubilidade na austenita quando há presença simultânea de Nb e V, temperatura de 1250°C, presença de 0,01% de N, calculado por meio do FactSage.	114
Figura 55: Diagrama quaternário Fe-Ti-Al-N, mostrando as fases presentes à temperatura de 1250°C e o efeito do nitrogênio na solubilidade na austenita	115
Figura 56: Solubilidade do nitreto na austenita quando há presença simultânea de Ti e V, temperatura de 1250°C, presença de 0,01% de N, cálculo realizado por meio do FactSage.	116
Figura 57: Efeito do nitrogênio na solubilidade do nitreto, quando há presença simultânea de V e Ti, à temperatura de 1250°C.....	117
Figura 58: Solubilidade na austenita quando há presença simultânea de Ti e Nb, temperatura de 1250°C, presença de 0,01% de N, cálculo realizado por meio do FactSage	118
Figura 59: Efeito do nitrogênio na solubilidade do nitreto, quando há presença simultânea de Ti e Nb, à temperatura de 1250°C.....	119
Figura 60: Solubilidade na austenita quando há presença simultânea de Ti e Nb, temperatura de 1250°C, presença de 0,4% de C, cálculo realizado por meio do FactSage	120
Figura 61: Efeito do carbono na solubilidade, quando há presença simultânea de V e Nb no aço, à temperatura de 1250°C.	121
Figura 62: Solubilidade na austenita quando há presença simultânea de Ti e Nb, temperatura de 1250°C, presença de 0,4% de C, cálculo realizado por meio do FactSage	122
Figura 63: Efeito do carbono na solubilidade, quando há presença simultânea de V e Ti no aço, à temperatura de 1250°C.....	123
Figura 64: Solubilidade na austenita quando há presença simultânea de Ti e Nb, temperatura de 1250°C, presença de 0,4% de C, cálculo realizado por meio do FactSage	124
Figura 65: Efeito do carbono na solubilidade, quando há presença simultânea de Nb e Ti no aço, à temperatura de 1250°C.	125
Figura 66: Comparativo do produto de solubilidade dos nitretos dos microelementos V, Nb, Al e Ti entre o cálculo termodinâmico por meio do FactSage (linhas cheias) e os dados apresentados por Krauss (2005, p. 141) (linhas pontilhadas)	127
Figura 67: Comparativo do produto de solubilidade dos carbonetos dos microelementos V, Nb, e Ti entre o cálculo termodinâmico por meio do FactSage (linhas cheias) e os dados apresentados por Krauss (2005, p. 141) (linhas pontilhadas).	128

Figura 68: Diagrama quaternário Fe-Ti-Nb-N próximo ao canto rico em Fe, a 1250°C e 0,01% de N; (a) Limites de solubilidade quando consideradas três fases CFC imiscíveis possíveis; (b) Limites de solubilidade quando consideradas duas fases CFC imiscíveis possíveis.....	129
Figura 69: Esquema de verificação do produto de solubilidade: método da bissetriz (intersecção da linha estequiométrica do diagrama ternário com a curva de solubilidade)	130
Figura 70: Log de ks dos nitretos dos microelementos em função da temperatura, calculado por meio do FactSage.....	131
Figura 71: Comparativo das curvas de solubilidade a 1250°C entre os nitretos de V, Nb, Al e Ti, calculado por meio do FactSage.....	132
Figura 72: Log de ks dos carbonetos dos microelementos em função da temperatura, calculado por meio do FactSage.....	134
Figura 73: Comparativo da solubilidade na austenita a 1250°C e 0,4% de C, para os carbonetos de V, Nb e Ti	135
Figura 74: Curvas de solubilidade dos carbonitretos dos MEs à temperatura de 1250°C para 0,4% de C presente no aço, cálculo por meio do FactSage.....	137
Figura 75: Taxas de aumento de solubilidade dos carbonitretos de V, Nb e Ti.....	139
Figura 76: Comparativo da solubilidade entre o nitreto, carboneto e carbonitreto (para presença de 0,4% de C) de vanádio na austenita à temperatura 1250°C.....	140
Figura 77: Comparativo da solubilidade entre o nitreto, carboneto e carbonitreto (para presença de 0,4% de C) de titânio na austenita à temperatura 1250°C.	141
Figura 78: Log do produto de solubilidade do nitreto, carboneto e carbonitreto de nióbio (para presença de 0,4% de C no aço) na austenita em função da temperatura.....	142
Figura 79: Formatos de curvas de solubilidade de nitretos na austenita quando há presença simultânea de dois MEs (a) Formato retangular: os MEs são mutuamente independentes; (b) Formato triangular: os MEs são mutuamente dependentes; (c) Formato retangular parcial: MEs são dependentes unilateralmente	143, 144
Figura 80: Formatos de curvas de solubilidade de carbonetos na austenita quando há presença simultânea de dois MEs (a) Formato triangular: os MEs são mutuamente dependentes; (b) Formato retangular parcial: os MEs são independentes unilateralmente.....	145

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Intervalo de composição química (% em peso) de aços de baixa liga típicos de forjamento a quente.....	31
Tabela 2: Intervalo de composição química (% em peso) dos microelementos C e N em aços microligados	32
Tabela 3: Intervalo de composição química (% em peso) dos microelementos C e N em aços microligados.	32
Tabela 4: Temperaturas típicas de forjamento de alguns aços temperáveis	33
Tabela 5: Limite de composição química (% em peso) dos microelementos utilizados no estudo	70
Tabela 6: Limite de composição química (% em peso) do C e N (formadores de nitretos, carbonetos e carbonitretos) utilizados no estudo.	70
Tabela 7: Esquema dos testes realizados em função da composição e temperatura para cálculo dos produtos e limites de solubilidade	72
Tabela 8: Valor mínimo e máximo da composição química (% em peso) do nitreto de vanádio à temperatura de 1250°C para percentuais dos elementos que sejam capazes de precipitar a solução de VN.	80
Tabela 9: Valor mínimo e máximo da composição química (% em peso) do nitreto de nióbio à temperatura de 1250°C para percentuais dos elementos capazes de precipitar a solução de NbN	85
Tabela 10: Valor mínimo e máximo da composição química (% em peso) do nitreto de titânio à temperatura de 1250°C para até 0,04% de Ti e 0,02% de N presentes no aço.....	88
Tabela 11: Valor mínimo e máximo da composição química (% em peso) do carboneto de vanádio à temperatura de 1250°C, para percentuais no aço capazes de precipitar a solução de VC	91
Tabela 12: Valor mínimo e máximo da composição química (% em peso) do carboneto de nióbio à temperatura de 1250°C, para composição de Nb até 0,1% e de C até 0,4%.....	93
Tabela 13: Valor mínimo e máximo da composição química (% em peso) do carboneto de titânio à temperatura de 1250°C para percentuais de Ti e C capazes de precipitar o composto.....	95

Tabela 14: Valor mínimo e máximo da composição química (% em peso) do carbono nitreto de vanádio à temperatura de 1250°C com 0,4% de carbono no aço para presença de V e N capaz de precipitar o carbonitreto na austenita	97
Tabela 15: Valor mínimo e máximo da composição química (% em peso) do carbonitreto de Nb à temperatura de 1250°C com 0,4% de carbono e até 0,1% de Nb e 0,02% de N no aço.....	99
Tabela 16: Valor mínimo e máximo da variação da composição (% em peso) do carbonitreto de Ti à temperatura de 1250°C, com 0,4% de carbono e até 0,04% de Ti e 0,02% de N no aço.....	103
Tabela 17: Valor mínimo e máximo da composição (% em peso) do nitreto de vanádio na austenita, à temperatura de 1250°C, quando há presença de Al e 0,01% de N	107
Tabela 18: Valor mínimo e máximo da composição química (% em peso) do nitreto de nióbio à temperatura de 1250°C	110
Tabela 19: Valor mínimo e máximo da composição química (% em peso) do nitreto de titânio à temperatura de 1250°C	113
Tabela 20: Valor mínimo e máximo da composição química (% em peso) do nitreto de V e Nb, à temperatura de 1250°C e 0,01% de N, para percentuais de Nb e V capazes de precipitar na austenita na forma de nitretos.....	115
Tabela 21: Valor mínimo e máximo da composição (% em peso) do nitreto de Ti e V, à temperatura de 1250°C e 0,01% de N para percentuais de Ti e V dentro do intervalo de composição dos aços estudados.....	117
Tabela 22: Valor mínimo e máximo da composição (% em peso) do TiN e NbN, à temperatura de 1250°C e 0,01% de N para percentuais de Ti até 0,02% e 0,2% de Nb no aço.....	119
Tabela 23: Valor mínimo e máximo da composição química (% em peso) do carboneto de Nb e V à temperatura de 1250°C, para 0,4% de C e limite máximo de 0,1% de Nb e de 0,2% de V no aço	121
Tabela 24: Valor mínimo e máximo da composição química (% em peso) do carboneto de Ti e V à temperatura de 1250°C, para 0,4% de C e limite máximo de 0,2% de Ti e de 1% de V no aço	123
Tabela 25: Valor mínimo e máximo da composição química (% em peso) do carboneto de Ti e Nb à temperatura de 1250°C, para 0,4% de C e limite máximo de 0,04% de Ti e 0,1% de Nb no aço	124

Tabela 26: Variação da composição dos nitretos dos microelementos V, Nb, Al e Ti a 1250°C e 0,01% de N, para percentuais dos MEs capazes de precipitar na austenita.....	133
Tabela 27: Variação da composição dos nitretos dos microelementos V, Nb, Al e Ti a 1250°C e 0,4% de C para percentuais dos MEs capazes de precipitar na austenita.....	136
Tabela 28: Variação da composição dos carbonitreto dos MEs calculada por meio do FactSage, à temperatura de 1250°C e 0,4% de C no aço.	137
Tabela 29: Relação dos compostos que devem se encontrar dissolvidos ou precipitados na austenita, à temperatura de 1250°C para os MEs, conforme seu máximo percentual, nos aços estudados e 0,4% de C e 0,01% de N	146
Tabela 30: Percentual em peso dos compostos precipitados na austenita em função de sua adição nos aços, à temperatura de 1250°C, 0,4% de C e 0,01% de N	147

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Expressão para o cálculo do tamanho de grão conforme ASTM 112	41
Equação 2: Expressão matemática da equação de Hall-Petch.....	43
Equação 3: Expressão matemática da condição para o crescimento do grão.....	44
Equação 4: Relação entre o tamanho de grão com o tempo e a temperatura	45
Equação 5: Relação do tipo Arrhenius da constante K como função da temperatura associada ao crescimento do grão	45
Equação 6: Variante da equação de Zener para inibição do crescimento do grão	47
Equação 7: Expressão da inibição do crescimento do grão para distribuição aleatória de partículas no contorno de grão	49
Equação 8: Taxa de coalescimento de partículas	49
Equação 9: Variação da energia de Gibbs de uma reação	52
Equação 10: Variação da energia de Gibbs no estado padrão de uma reação.....	52
Equação 11: Relação entre atividade e concentração	53
Equação 12: Reação de dissolução do nitreto de titânio	54
Equação 13: Produto de solubilidade em função da concentração.....	54
Equação 14: Logaritmo natural do produto de solubilidade	54
Equação 15: Logaritmo do produto de solubilidade na base 10.....	54
Equação 16: Potencial químico de um componente	57
Equação 17: Relação do potencial químico de um componente em diferentes fases.....	57

LISTA DE ABREVIACOES

Al	alumínio
[i]	concentrao do soluto i em soluço
a	atividade
C	carbono
CFC	estrutura cristalina cúbica de face centrada
D	diâmetro do grão
d	diâmetro médio do grão
D_f	difusividade do soluto na matriz
D_o	diâmetro inicial do gro em um tempo t
E	energia
Fe	ferro
f_v	frao volumétrica da partícula
g	unidade de peso em gramas
G	energia de Gibbs
G°	energia de Gibbs no estado padrão
H	entalpia
K	constante de equilíbrio de uma reao
k	coeficiente de resistência
K_c	constante de proporcionalidade
K_o	constante na situao inicial
K_s	produto de solubilidade
LASID	laboratório de siderurgia

ME	microelemento (V, Nb, Al ou Ti)
MEs	microelementos (V, Nb, Al e Ti)
N	nitrogênio
n	número de grãos por polegada quadrada em aumento de 100 x
Nb	nióbio
n_i	número de mols de um elemento específico em um grupo de elementos
NTCm	Núcleo de Termodinâmica Computacional para a Metalurgia
p	pressão
Q	energia de ativação
Q_a	quociente de relação: quociente entre o produtório das atividades dos produtos pelo produtório das atividades dos reagentes
r	raio da partícula de segunda fase
R	constante dos gases
R	raio do grão
R_c	raio de curvatura crítico de um grão
r_o	raio inicial da partícula
R_o	raio dos grãos vizinhos
S	entropia
T	temperatura
t	tempo
TG	tamanho de grão
Ti	titânio
V	volume molar da partícula
V	vanádio

x	fração molar
γ	coeficiente de atividade
γ_ε	energia do contorno de grão
σ_i	tensão de fricção
σ_y	tensão de escoamento
μ	potencial químico

RESUMO

ROMEIRO, L. C. **Estudo termodinâmico da influência dos microelementos (V, Nb, Al e Ti) no crescimento dos grãos em aços forjados a quente.** 2013. 164 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Materiais e Metalurgia, UFRGS, Porto Alegre.

São realizados estudos termodinâmicos de nitretos, carbonetos e carbonitretos dos microelementos V, Nb, Al e Ti, utilizando bancos de dados computacionais do programa FactSage, com finalidade de verificar seus potenciais como inibidores do crescimento do grão na faixa de temperatura do processo de forjamento a quente dos aços. Um procedimento para verificação da solubilidade dos compostos dos microelementos por meio do FactSage foi desenvolvido e foram estudadas situações mais complexas e menos abordadas na literatura, tais como o efeito combinado de dois microelementos no aço e o estudo do comportamento dos carbonitretos em altas temperaturas com variantes do percentual de carbono e nitrogênio. Os estudos demonstraram que os nitretos com presença de titânio possuem elevada estabilidade em altas temperaturas e, por isso, são potencialmente muito efetivos no controle do crescimento do grão. Alguns carbonetos com presença de nióbio apresentam também uma boa estabilidade em altas temperaturas, assim como os carbonitretos desses dois elementos. Foi verificada uma boa correlação dos produtos de solubilidade obtidos tanto por métodos experimentais como por cálculos termodinâmicos apresentados pela literatura, bem como a valiosa contribuição do *software* para estudos de precipitação e dissolução de carbonetos, nitretos e carbonitretos na austenita, permitindo auxiliar na seleção de aços e/ou modificação da composição de aços convencionais por meio da adição de microelementos juntamente com uma escolha apropriada de percentuais de nitrogênio e/ou carbono, quando se busca controlar o crescimento do grão em altas temperaturas. Os resultados obtidos podem auxiliar de forma indireta nos estudos de eliminação de tratamentos térmicos convencionais, seja pelo uso de aços microligados com resfriamento controlado, seja pelo uso de aços convencionais de baixa liga temperados logo após forjamento, permitindo, assim, uma redução dos custos globais das peças. Além dessas considerações, os resultados apresentados e a técnica desenvolvida podem também ser úteis em outras áreas em que seja importante o controle do crescimento do grão, tais como laminação a quente e cementação em alta temperatura.

Palavras-chave: Termodinâmica computacional; crescimento de grão; forjamento a quente; microelementos V, Nb, Al e Ti.

ABSTRACT

ROMEIRO, L. C. **Thermodynamics studies of the influence of the micro alloying elements (V, Nb, Al e Ti) on grain growth in hot forging steels.** 2013. 164 f. Dissertation (Master in Engineering) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Materiais e Metalurgia, UFRGS, Porto Alegre.

Thermodynamics studies of nitrides, carbides and carbonitrides of the micro elements V, Nb, Al and Ti were performed using the FactSage program databases, in order to verify their potential for grain growth inhibition in a range of temperatures of hot forged steels. A procedure to verify the solubility of compounds of the micro elements was developed by means of FactSage, and it was studied complex states less discussed in literature, such as the combined effect of two micro elements in steel and the behavior of carbonitrides at high temperatures, varying carbon and nitrogen contents. The studies demonstrate that the nitrides with Titanium have high stability in austenite at elevated temperatures: therefore they are potentially highly effective in grain size control. Carbides with Niobium also present effective stability at high temperatures, as well as the carbonitrides of these two elements. A good correlation was verified between the solubility product obtained either by experimental methods, or by thermodynamics calculation presented by literature. Also, a valuable contribution is made by the software in the studies of precipitation and dissolution of nitrides, carbides and carbonitrides in austenite; thus aiding the selection of steels, and/or modification of the chemical composition of standardized steels, by means of adding micro elements; and providing a suitable choice of carbon and nitrogen content when one seeks to control the grain growth at elevated temperatures. Such results can help indirectly in the studies eliminating conventional heat treatment methods, by using micro alloyed steels with controlled cooling and low alloy steels quenched after forging, with overall reducing costs. Besides these considerations, the results presented and the developed procedure can be useful in other areas where grain growth is an important factor, such as in hot rolling and carburizing at high temperature.

Keywords: Computational thermodynamics; grain growth; hot forging steels; micro elements V, Nb, Al, and Ti.

SUMÁRIO

PREFÁCIO	25
1 INTRODUÇÃO	26
2 OBJETIVOS	28
2.1 OBJETIVO GERAL.....	28
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	28
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
3.1 O PROCESSO DE FORJAMENTO DOS AÇOS.....	29
3.1.1 Conceituação e classificação	29
3.1.2 Aços para forjamento a quente	31
3.1.3 Temperatura no forjamento a quente	33
3.1.4 Alterações da microestrutura no forjamento	35
3.1.5 A questão do custo do processo de forjamento e alternativas para redução.....	36
3.1.6 Os processos de redução de custos de forjados a quente com eliminação do tratamento térmico convencional.....	38
3.1.6.1 Têmpera direta aproveitando calor da peça forjada.....	38
3.1.6.2 Resfriamento controlado de aços microligados.....	39
3.2 CRESCIMENTO DO GRÃO	40
3.2.1 O grão	40
3.2.2 Tamanho do grão.....	41
3.2.3 Influência do tamanho do grão nas propriedades mecânicas	42
3.2.4 Crescimento do grão.....	44
3.2.5 Inibição do crescimento do grão	47
3.2.6 Estabilidade, precipitação e coalescimento das partículas	48

3.3	TERMODINÂMICA DE MATERIAIS	50
3.3.1	Fundamentos de termodinâmica relevantes para o estudo	50
3.3.1.1	Estado de equilíbrio	51
3.3.1.2	Energia de GIBBS	52
3.3.1.3	Atividade	53
3.3.1.4	Produto de solubilidade.....	53
3.3.2	Diagramas de equilíbrio.....	55
3.3.2.1	Diagramas de equilíbrio de energia de Gibbs	55
3.3.2.2	Diagramas binários	57
3.3.2.3	Diagramas ternários	59
3.3.2.4	Diagramas quaternários.....	62
3.3.2.5	Construção de diagramas de equilíbrio a partir de métodos termodinâmicos	62
3.4	TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL	64
3.4.1	Programa FactSage versão 6.3	65
3.4.2	Apoio da termodinâmica assistida por computador.....	66
4	MÉTODO	68
4.1	EXECUÇÃO DOS CÁLCULOS TERMODINÂMICOS	68
4.2	ESCOPO DOS EXPERIMENTOS	69
4.2.1	Intervalo de composição dos elementos no estudo	70
4.2.2	Compostos/soluções estudados	70
4.2.3	Temperatura	71
4.2.4	Objeto dos experimentos	71
4.3	PLANEJAMENTO DOS CÁLCULOS	72
4.4	PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DOS PRODUTOS E LIMITES DE SOLUBILIDADE.....	72
4.5	COMPARAÇÃO COM DADOS DE LITERATURA	76
5	RESULTADOS	77

5.1 LIGAS TERNÁRIAS	78
5.1.1 Nitretos.....	78
5.1.1.1 Nitreto de vanádio.....	78
5.1.1.2 Nitreto de nióbio	82
5.1.1.3 Nitreto de alumínio	85
5.1.1.4 Nitreto de titânio	87
5.1.2 Carbonetos	89
5.1.2.1 Carboneto de vanádio	89
5.1.2.2 Carboneto de nióbio	91
5.1.2.3 Carboneto de titânio	93
5.1.2.4 Carboneto de alumínio	95
5.2 LIGAS QUATERNÁRIAS	95
5.2.1 Carbonitretos	95
5.2.1.1 Carbonitreto de vanádio	96
5.2.1.2 Carbonitreto de nióbio	98
5.2.1.3 Carbonitreto de alumínio	101
5.2.1.4 Carbonitreto de titânio	102
5.2.2 Nitretos com presença de dois microelementos	105
5.2.2.1 Nitretos com presença de alumínio e vanádio.....	105
5.2.2.2 Nitreto de alumínio e nióbio.....	109
5.2.2.3 Nitreto de alumínio e titânio.....	111
5.2.2.4 Nitreto de vanádio e nióbio	114
5.2.2.5 Nitreto de vanádio e titânio	116
5.2.2.6 Nitreto de nióbio e titânio	118
5.2.3 Carbonetos com presença de dois microelementos	120
5.2.3.1 Carboneto de V e Nb	120
5.2.3.2 Carboneto de V e Ti.....	122
5.2.3.3 Carboneto de Ti e Nb.....	123
6 ANÁLISE DOS RESULTADOS	126
6.1 ANÁLISE COMPARATIVA COM A LITERATURA	127

6.2 ANÁLISE DOS PROCEDIMENTOS DESENVOLVIDOS	128
6.3 ANÁLISE COMPARATIVA DA SOLUBILIDADE PARA OS COMPOSTOS FORMADOS	130
6.3.1 Análise dos nitretos dos microelementos	130
6.3.1.1 Solubilidade em função da temperatura.....	131
6.3.1.2 Solubilidade à temperatura de 1250°C.....	132
6.3.1.3 Composição dos nitretos à temperatura de 1250°C	132
6.3.1.4 Análises complementares.....	133
6.3.2 Análise dos carbonetos dos microelementos	133
6.3.2.1 Solubilidade em função da temperatura.....	134
6.3.2.2 Solubilidade à temperatura de 1250°C.....	134
6.3.2.3 Composição dos carbonetos à temperatura de 1250°C.....	135
6.3.2.4 Análises complementares.....	136
6.3.3 Análise dos carbonitretos dos microelementos.....	136
6.3.3.1 Solubilidade à temperatura de 1250°C com presença de 0,4% de C	136
6.3.3.2 Composição do carbonitreto à temperatura de 1250°C com presença de 0,4% de C no aço	137
6.3.3.3 Influência do C e do N na solubilidade do carbonitreto	138
6.3.3.4 Influência da temperatura na solubilidade do carbonitreto	138
6.4 ANÁLISE COMPARATIVA DA SOLUBILIDADE SOB A ÓTICA DOS MEs	139
6.4.1 Vanádio	139
6.4.2 Titânio	140
6.4.3 Nióbio	141
6.5 ANÁLISE SOB A ÓTICA DA PRESENÇA DE DOIS MICROELEMENTOS E RESPECTIVOS COMPOSTOS	142
6.5.1 Nitretos com presença de dois microelementos	142
6.5.2 Carbonetos com presença de dois microelementos	144

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	146
8 CONCLUSÕES.....	150
9 ESTUDOS FUTUROS	151
REFERÊNCIAS.....	152
ANEXO A – RELAÇÃO ENTRE DIFERENTES TIPOS DE AVALIAÇÃO DO TAMANHO DO GRÃO	157
ANEXO B – BANCO DE DADOS DE LIGAS DE AÇO – FACTSAGE FSSTEL	158
ANEXO C – DIAGRAMAS BINÁRIOS DOS MICROELEMENTOS	161

PREFÁCIO

O estímulo para o presente estudo é proveniente do fato de durante minha vida profissional, quando trabalhava na indústria de fabricação de peças forjadas a quente para os setores automobilístico e agrícola, ter-me deparado inúmeras vezes com o fato do tamanho do grão se encontrar fora da especificação exigida pelo cliente. A solução para tais problemas era buscada parte no aumento da deformação em determinadas regiões da peça e parte nos seus aspectos metalúrgicos. No entanto, jamais consegui realizar um estudo aprofundado do assunto em função do pequeno tempo disponível naquela época.

Ao mudar minha condição de profissional da indústria para a área acadêmica, o assunto permaneceu vivo em minha mente. Ao mesmo tempo, uma vez tendo conhecimento do desenvolvimento de *softwares* cada vez melhores que auxiliam os profissionais por meio de simulações teóricas que se aproximam cada vez mais dos casos reais nas diversas áreas técnicas da engenharia, acabei por encontrar no *software* de termodinâmica computacional um grande apoio para auxiliar na solução daquele velho problema do crescimento do grão, que tantas vezes havia enfrentado. Decidi, então, aprofundar-me no assunto por meio de estudos termodinâmicos que auxiliassem e direcionassem quanto aos aspectos metalúrgicos relativos à inibição do crescimento do grão em aços forjados a quente.

1 INTRODUÇÃO

A utilização de peças obtidas por meio do processo de forjamento tem sido largamente empregada na indústria, principalmente devido às suas características singulares, como as de resistência e tenacidade em aplicações em que a segurança e a confiabilidade são fatores cruciais.

O grande desafio para as indústrias de forjamento é atender as altas exigências quanto as característica mecânicas requeridas pelos clientes e ao mesmo tempo reduzir os custos de fabricação em função da alta competitividade do mercado.

Uma das opções que têm sido praticadas para atender essa busca incessante pela redução de custos tem sido a eliminação do tratamento térmico de normalização e/ou têmpera convencional, os quais são utilizados com objetivo de melhorar as características mecânicas dos componentes, seja por intermédio do refino do grão, seja pela transformação de fase martensítica. A opção de eliminar o tratamento térmico convencional ocorre pelo empenho de aços microligados com tratamento de resfriamento controlado logo após o forjamento ou por meio da utilização de têmpera direta em aços de médio carbono e de baixa liga, aproveitado o calor do processo de forjamento e com isso permitindo a redução de custos por meio da eliminação de despesas com o reaquecimento das peças para realização dos tratamentos térmicos convencionais.

Esses dois procedimentos têm sido aplicados com sucesso por muitas indústrias, mas em detrimento de certa redução da resistência/tenacidade do material devido à microestrutura apresentar-se mais grosseira quando comparado com os procedimentos tradicionais pós-forjamento (RONCHIATO; CASTAGNA; COLOMBO, 1985).

Para evitar o crescimento do grão, têm sido utilizadas de forma muito efetiva partículas de segunda fase ou precipitados que atuam como “barreiras”, impedindo ou reduzindo o crescimento dos grãos (KRAUSS, 2005). Os compostos que mais têm sido empregados nos aços com tais finalidades são os nitretos, os carbonetos e/ou os carbonitretos formados com os elementos Ti, V, Al e/ou Nb. No entanto, a atuação desses compostos, para tal finalidade, depende de alguns fatores como o seu teor e a temperatura, de modo que seu efeito será diferente conforme a

temperatura do forjamento ou trabalho a quente e o seu porcentual presente. O conhecimento das características termodinâmicas de precipitação e dissolução das partículas formadas por cada um desses microelementos se faz necessário para a previsão de sua influência como inibidores do crescimento do grão, seja de forma individual ou combinada (GLADMAN, 1997).

Nesse contexto, a dissertação se propõe a desenvolver um procedimento para cálculo dos produtos de solubilidade dos microelementos na forma de nitretos, carbonetos e/ou carbonitretos na austenita do aço, focando as temperaturas usuais do forjamento a quente e verificando sua influência potencial no mecanismo de inibição do crescimento do grão, dentro do campo da termodinâmica, não levando em consideração os aspectos cinéticos envolvidos nem a presença dos demais elementos usualmente presentes no aço, seguindo os mesmos critérios apresentados por outros estudos contemplados na literatura.

Para os cálculos, lança-se mão da termodinâmica computacional e do *software* FactSage versão 6.3. Os resultados são comparados com os obtidos por métodos experimentais e outros métodos de cálculos termodinâmicos bem difundidos na literatura sobre o assunto, proporcionando uma apreciação do procedimento desenvolvido, mas sem objetivo específico de confirmá-lo.

O estudo também fornece um aprofundamento de temas menos explorados na literatura, como a solubilidade dos diferentes carbonetos e nitretos, quando mais de um microelemento está presente no aço, sua solubilidade em altas temperaturas, os efeitos dos percentuais de carbono e do nitrogênio, bem como sua composição, permitindo verificar seu potencial para um amplo espectro de situações relativas ao controle do crescimento do grão.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- Desenvolver uma metodologia/procedimento para cálculo dos produtos de solubilidade de nitretos, carbonetos e carbonitretos dos microelementos Ti, Nb, V e Al na fase austenítica do aço por meio do programa FactSage, permitindo identificar quais compostos estarão precipitados na austenita e em qual quantidade, e com isso prever seu potencial para inibir o crescimento do grão nas altas temperaturas utilizadas para o forjamento a quente dos aços.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Comparar os resultados da solubilidade levantados por meio do Programa FactSage com os obtidos por métodos experimentais e outros cálculos termodinâmicos apresentados na literatura, possibilitando analisar e cruzar os dados entre os diferentes meios de obtenção;
- Estudar o comportamento dos nitretos e carbonetos dos microelementos Ti, Nb, V e Al em função da temperatura, sua solubilidade e composição a 1250°C, que é a temperatura próxima do limite usualmente utilizado nos aços em geral quando do forjamento a quente;
- Estudar o comportamento quanto à solubilidade dos carbonitretos dos microelementos na austenita à temperatura de 1250°C, os efeitos dos percentuais de carbono e de nitrogênio, e composição;
- Estudar o comportamento de nitretos e carbonetos quando há presença simultânea de mais de um microelemento presente no aço, ocorrência ou não de miscibilidade, entre eles e seu comportamento quanto à solubilidade a 1250°C.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O PROCESSO DE FORJAMENTO DOS AÇOS

3.1.1 Conceituação e classificação

O processo de forjamento é um processo de fabricação em que o metal é conformado por meio de deformação plástica sob grande pressão quando assume a forma do molde ou da matriz, obtendo-se peças com alta resistência. Não há nenhuma fusão e em consequência nenhuma solidificação envolvida. De modo geral, a pressão aplicada pode ser por meio de golpes (uso de equipamento denominado martelo) ou pressão prolongada e contínua (prensa). Esse processo de conformação apresenta enorme aplicação na indústria (produção mundial aproximada de 12 milhões de toneladas) (SCHAEFFER, 2012), principalmente pelo fato de que as peças obtidas são as que apresentam a maior resistência e tenacidade quando comparadas com outros processos mecânico-metalúrgicos de conformação, e por isso apresentam ampla aplicação na fabricação de componentes que requerem grande confiabilidade funcional, ou por motivos de segurança¹.

O forjamento pode ser classificado sob vários aspectos, entre os quais é destacada, para a presente pesquisa, a temperatura na qual a conformação é realizada, podendo ser: a frio, a morno ou a quente (RONCHIATO; CASTAGNA; COLOMBO, 1985).

No forjamento a frio, a peça é conformada à temperatura ambiente sob esforços de compressão maiores que a tensão de escoamento do aço e inferior ao seu limite de resistência. As vantagens do forjamento a frio são a precisão dimensional e o acabamento da peça, e o fato de não haver necessidade de aquecimento do *blanque*, e em consequência de instalações para realizar esse aquecimento. As peças forjadas a frio aumentam sua resistência por meio do encruamento que ocorre durante a conformação. As desvantagens do forjamento a frio são as limitações quanto ao grau de deformação, pois, se a tensão for muito elevada, a peça se rompe

¹ Forging Industry Association. Disponível em: <<https://www.forging.org/forging-facts#2>>. Acesso em: 30 ago. 2012.

devido à elevada energia necessária para conformar; e o tipo de material deve ser de elevada ductilidade.

O forjamento a morno procura aliar algumas vantagens do forjamento a frio e a quente, ou seja, maior facilidade na conformação devido à temperatura (usualmente entre 450°C e 900°C para os aços) e uma maior precisão dimensional e acabamento das peças. A desvantagem da conformação a morno com relação ao processo a quente é o aumento do limite de escoamento que ocorre com o decréscimo da temperatura de deformação, implicando a necessidade de empregarem-se prensas mais potentes e ferramentas mais resistentes. Os *blanques* para a conformação, por sua vez, podem requerer decapagem para remoção de carepa e utilização de lubrificantes durante o processo. Em relação ao trabalho a frio, o processo a morno apresenta redução dos esforços de deformação, o que permite a conformação mais fácil de peças com formatos de maior complexidade, principalmente em materiais com alta resistência. A conformação a morno melhora ainda a ductilidade do material e elimina a necessidade de recozimentos intermediários, que consomem muita energia e tempo.

O forjamento a quente, entre essas três possibilidades, é o processo mais utilizado para aços por vários motivos:

- O aço exige alta energia para conformar, sendo assim, ao serem utilizadas altas temperaturas (na ordem de 1100°C a 1280°C) (DOEGE; BOHNSACK, 2000), a tensão de escoamento é menor, exigindo menor esforço para a conformação, facilitando o preenchimento completo da peça;
- Durante o forjamento a quente, o endurecimento e a deformação estrutural dos grãos são rapidamente eliminados pela formação de grãos recristalizados livres de deformação, proporcionando melhoria nas propriedades mecânicas.

Quando comparado com outros processos de conformação, como, por exemplo, metalurgia do pó e fundição, o forjamento a quente em especial apresenta grandes vantagens pelo fato de se obter peças com características mecânicas (resistência à tração, ao impacto e à tenacidade) bem superiores. Justamente essa vantagem é que faz com que peças produzidas por forjamento sejam especificadas quando tais características são importantes ou quando se trata de peças críticas ou de segurança². Além do que, as peças forjadas apresentam melhor confiabilidade

² Forging Industry Association. Disponível em: <<https://www.forging.org/forging-facts#2>>. Acesso em: 30 ago. 2012.

pelo fato de serem isentas de defeitos, tais como porosidades, rechupes, etc., que seriam catastróficos quando se trata de peças com função de segurança.

Outro aspecto positivo do produto forjado quando comparado com outros processos de conformação é o controle da orientação do fluxo das fibras, permitindo uma orientação nas direções em que há maior sollicitação do material, propiciando maior resistência justamente nessas direções preferenciais.

Além disso, o produto forjado apresenta melhor resposta ao tratamento térmico posterior quando comparado com o produto fundido, visto que é menos sensível a problemas dimensionais como empenamentos, por exemplo.

3.1.2 Aços para forjamento a quente

Quase todos os tipos de aço são passíveis de forjamento, apresentando diversas aplicações. Entre esses, são destacados a seguir alguns aços típicos para fabricação de peças forjadas obtidos a partir de normas específicas de montadoras do ramo automotivo e por meio de minha própria experiência de oito anos de trabalho em empresa fornecedora de componentes forjados para os ramos automotivo e agrícola:

- Aços comuns ao carbono: SAE 1040, 1045, 1050;
- Aços de baixa liga: SAE 1541, 5140, 4140, 4340; DIN 41Cr4;
- Aços microligados: DIN 19MnVS6, 30MnVS6, 38MnVS6, 46MnVS6, 46MnVS3.

Observação: tanto os aços comuns ao carbono como os de baixa liga podem ser modificados pela adição dos microelementos Ti, V, Nb e Al com objetivos específicos como, por exemplo, o de refinar o grão. Tais adições constam eventualmente em norma específica do cliente ou são efetuadas de comum acordo entre fornecedor e cliente.

A composição química dos aços típicos de forjamento a quente, portanto, pode variar de modo bastante significativo. A Tabela 1 a seguir apresenta o intervalo de composição dos elementos químicos usualmente presentes nos aços temperáveis mais utilizados no forjamento a quente, entre os anteriormente mencionados.

Tabela 1: Intervalo de composição química (% em peso) de aços de baixa liga típicos de forjamento a quente (GERDAU, 2011).

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
Mínimo	0,36	0,15	0,60	–	–	–	–	–
Máximo	0,55	0,35	1,65	0,040	0,050	1,10	2,00	0,30

Quando microelementos estão presentes para formar nitretos ou carbonetos intencionalmente para refinar o grão ou para endurecimento por precipitação, como o caso dos aços microligados, os teores dos elementos variam, conforme demonstram as Tabelas 2 e 3 a seguir.

Tabela 2: Intervalo de composição química (% em peso) dos microelementos C e N em aços microligados (ASTM A909/A909M, 2011).

Elemento	C	N	Al	Nb	Ti	V
Mínimo	0,15	-	0,02	0,004	-	0,01
Máximo	0,49	0,02	0,05	0,08	0,04	0,21

Tabela 3: Intervalo de composição química (% em peso) dos microelementos C e N em aços microligados.

Elemento	C	N	Nb	Ti	V
Mínimo	0,15	0,005	0,004	-	0,04
Máximo	0,57	0,02	0,10	0,04	0,20

Fonte: Catálogo de aços microligados da Timken³

Esses aços têm ampla aplicação em inúmeras peças, nas quais os aspectos de segurança e funcionais são críticos e, por isso, o processo de forjamento é escolhido como uma das etapas para sua fabricação. Aplicações típicas desses componentes são descritas a seguir conforme o segmento industrial, evidenciando o caráter crítico de sua função:

- Indústria automobilística e de tratores em aplicações em que a resistência e a confiabilidade são necessárias como peças que sofrem impactos e elevados esforços de tensão, tais como componentes para o sistema de transmissão (cubo da roda, flanges, *yokes*, braços de ligação e de direção, bielas e virabrequins, engrenagens), sistema de freio (Eixos S), vigas, eixos, pinhões, pinos bola, etc.;
- Indústria agrícola em aplicações em que resistência e tenacidade são relevantes: componentes do motor e transmissão, peças que sofrem impactos e fadiga, como engrenagens, alavancas, eixos da roda, fusos, implementos agrícolas e cravadores;
- Indústria de petróleo e gás: componentes, tubos e acessórios para perfuração de rochas, válvulas de alta pressão, fixadores, componentes de união, etc.

³ Catálogo Timken: Practical Data for metallurgists, p. 30, edição 17, 2011, USA. Disponível em: <http://www.timken.com/enUS/Knowledge/engineers/handbook/Documents/Timken_Practical_Data_For_Metallurgists.pdf>. Acesso em: 5 set. 2012.

- Indústria aeronáutica: na qual a proporção peso/alta resistência e confiabilidade são fundamentais: peças para helicópteros, aviões comerciais e para fins militares, como anteparos, partes das asas, articulações, balancim, eixos, peças do mecanismo de aterrissagem, rodas, transportadores de freio, pratos/discos ganchos de suspensão, pás de hélice, engates, anéis, etc.;

3.1.3 Temperatura no forjamento a quente

O processo de forjamento a quente geralmente começa pelo corte das barras, em guilhotina ou serra, para obtenção dos *blanques*. Os *blanques* são aquecidos por indução ou passam por um forno contínuo e posteriormente são forjados em prensas ou martelo. O forjamento, propriamente dito, usualmente ocorre em duas ou mais etapas, que permitem o preenchimento adequado das matrizes. As rebarbas do forjado são retiradas em uma operação de corte imediatamente após o forjamento. Após o corte, os forjados são usualmente tratados termicamente para obter-se uma microestrutura adequada à usinagem ou à especificação do cliente.

As temperaturas típicas de aços temperáveis para forjamento a quente variam entre 1100°C e 1280°C (DOEGE; BOHNSACK, 2000). Valores típicos estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4: Temperaturas típicas de forjamento de alguns aços temperáveis.

Aço (SAE)	1040	1050	4130	4140	4340	5160
Temperatura de forjamento (°C)	1260	1260	1205	1230	1290	1205

Fonte: Handbook of Workability and Process Design (DIETER; KUHN; SEMIATIN, 2003).

Quanto à temperatura do forjamento, dois aspectos têm de ser considerados: o aquecimento para o forjamento em si e a geração de calor devido à conformação.

O aquecimento dos *blanques* para o forjamento é um aspecto relevante para as características finais do produto, visto que a conformabilidade do material e a energia necessária para sua conformação, preenchimento do molde, aparecimento de trincas etc. estão diretamente relacionados com a temperatura, além é claro das reações e transformações metalúrgicas que ocorrem e que afetam as propriedades dos componentes. O aquecimento pode ser realizado por meio de sistemas indutivos, ou em fornos elétricos, ou a combustível. O aquecimento indutivo é

preferível quando há uma produção seriada de peças de tamanho pequeno e médio em função de fatores:

- Alta eficiência na transferência de energia: o processo de indução focaliza o aquecimento na peça, e não na atmosfera a sua volta como os fornos convencionais;
- A temperatura nas peças é alcançada de forma bem rápida, com menor formação de carepa;
- O *blanque* é aquecido de forma bastante uniforme, facilitando o processo de forjamento;
- Em casos de interrupções no processo de forjamento, o sistema de aquecimento pode ser desligado rapidamente, economizando energia e reduzindo a formação de carepa nos blanques.

O aquecimento indutivo inicia pela periferia da peça e diminui conforme o aumento da distância em relação à superfície. No projeto do indutor, esse fator tem de ser considerado, e mesmo com um correto dimensionamento da potência/frequência do indutor, deve ser concedido o tempo necessário para condução da temperatura das camadas superficiais até o centro da peça. A diferença de temperatura entre a superfície e o centro da peça dependerá do tempo de aquecimento, o qual será fundamental para que o processo de deformação seja bem-sucedido.

No caso do aquecimento em fornos, seja por resistência ou combustível, o tempo necessário para o aquecimento por condução até o centro da peça é muito maior, pois o aquecimento depende da irradiação e convecção na superfície da peça.

Esse fator tempo exerce influência na microestrutura final do forjado, visto que o tempo é uma das variáveis principais no crescimento do grão, como será visto mais adiante.

O outro aspecto a ser considerado durante o forjamento das peças é a geração de calor devido à conformação mecânica que proporciona um aumento da temperatura devido ao trabalho de conformação e ao atrito com a matriz. Parte do calor é dissipada na transferência para a atmosfera ou para a matriz de forja, mas o restante permanece na peça elevando a temperatura, a qual, conforme a peça, o tipo de deformação e velocidade de forjamento, pode aumentar de algumas dezenas até centenas de graus (ALTAN *et al*, 2005, p. 59-64). Na prática, em função das perdas térmicas que também ocorrem no processo de forjamento, como perda de calor para o ferramental e meio ambiente e perdas por irradiação, não se observam aumentos muito superiores

a 50°C. No processo de forjamento de extrusão a quente, devido ao atrito ser muito elevado, o aumento da temperatura pode ser um pouco maior.

3.1.4 Alterações da microestrutura no forjamento

O processo de forjamento a quente proporciona alterações na microestrutura do material que de modo geral são muito benéficas na melhoria de suas propriedades mecânicas e responsáveis pela maior resistência que esse processo de conformação possibilita. As principais alterações que ocorrem durante o forjamento são (CAMPBELL, 2008):

- formação de uma estrutura fibrosa devido ao fluxo de grãos que são direcionados conforme o processo de conformação. Essa estrutura possibilita melhores propriedades mecânicas no plano da máxima deformação (sentido da deformação) e uma redução no sentido transversal. Caso a direção das fibras seja favorável com relação às tensões na peça, ocorre uma considerável melhoria nas propriedades mecânicas, como tenacidade e resistência à fadiga. A Figura 1 apresenta um exemplo de estrutura de fibras adequadas aos esforços a que o componente é submetido.

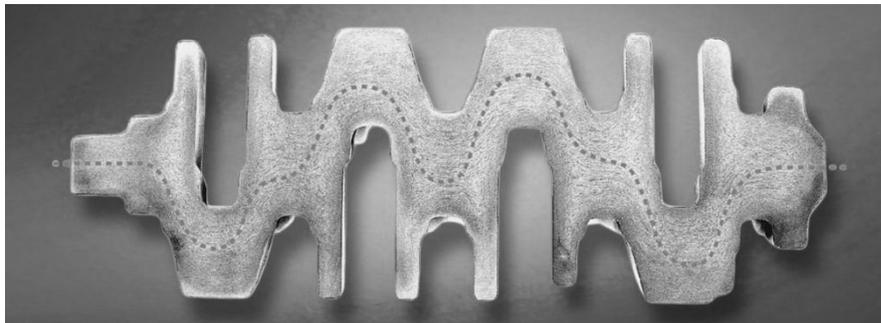


Figura 1: Aumento da resistência do componente por meio de uma direção otimizada do fluxo de grãos (Material de treinamento – Professor Dr. Lírío Schaeffer⁴).

- alterações no tamanho do grão que ocorrem em função da conformação e recristalização. As etapas pelas quais a microestrutura passa podem ser divididas de forma didática em quatro estágios:

⁴ SCHAEFFER, L. Material de treinamento do curso: Forjamento – Introdução ao Processo de Forjamento realizado em 12-13 de abril de 2012. Porto Alegre/RS – Brasil.

- Estágio 1: austenitização do aço e crescimento do grão devido à alta temperatura de aquecimento. Nessa temperatura, de modo geral, ocorre também a solubilização de muitos dos elementos de liga presentes;
- Estágio 2: alteração da forma dos grãos de austenita como resultado da deformação plástica;
- Estágio 3: início da recristalização dos grãos deformados;
- Estágio 4: crescimento dos grãos de austenita.

Essencialmente, a melhoria na estrutura ocorre nos estágios 2 e 3 com a deformação dos grãos e recristalização. O estágio 4 de crescimento do grão deveria ocorrer no menor tempo e temperatura possíveis a fim de evitar um crescimento exagerado dos grãos, conforme será abordado no item 3.2 com maior profundidade.

- Ocorrência de diferenças no grau de deformação entre regiões da peça: em função da geometria da peça, a deformação não é igual em todas as regiões. A superfície sofre, por exemplo, maior deformação que o núcleo e por isso terá uma granulometria mais refinada. Pelo fato de o núcleo ficar em temperaturas mais altas até o resfriamento por um tempo mais longo, o tamanho de grão nessa região tenderá a ser maior quanto maior for a secção da peça. O fato das deformações serem diferentes conforme a região da peça pode acarretar também tensões residuais diferentes e em consequência variações dimensionais, como empenamentos que são verificados após o resfriamento.
- redistribuição de inclusões e partículas: conforme a resistência das inclusões ou partículas, estas podem ser alongadas, ou romperem-se em fragmentos paralelos ao sentido da deformação, ou simplesmente não serem deformadas.

3.1.5 A questão do custo do processo de forjamento e alternativas para redução

Os produtos forjados, conforme abordado até o momento, são altamente confiáveis e permitem as melhores propriedades mecânicas entre os processos de conformação. No entanto, os custos são altos em função de vários aspectos inerentes ao processo, envolvendo um significativo capital para sua execução, tais como: equipamento de forjamento (prensas, martelo), ferramental (matrizes, punções, rebarbadores), estrutura civil e acessórios necessários (elétrica, ar comprimido, hidráulica, etc.), equipamentos periféricos ou complementares (corte, sistema de lubrificação).

Além dos custos envolvidos com infraestrutura no forjamento a quente, um custo muito significativo é o que envolve a matéria-prima (representa em média aproximadamente 55% do custo de uma peça (SCHAEFFER, 2012), na qual o peso de um *blanque* é de 20% a 40% superior ao peso da peça na condição forjada devido à rebarba gerada, acarretando assim um custo adicional do processo.

O alto consumo de energia utilizado no aquecimento do material a ser conformado também é representativo nos custos do processo. A Alemanha, que é um dos países com mais alta produção de forjados (2,3 milhões de toneladas ao ano), gasta o equivalente a 1248 GWh/ano em energia para o aquecimento, representando um custo de 330 milhões R\$/ano ou de R\$ 143 por tonelada (SCHAEFFER, 2012).

Além dos custos mencionados, devem ser considerados os custos necessários adicionais para fabricação do produto, como as operações de tratamentos térmicos, usinagem, investimentos com pessoal técnico especializado e em segurança devido ao trabalho em altas temperaturas, ruído gerado e eventuais acidentes devido a operações e manutenções.

Embora muitos tipos de componentes sejam cativos do processo de forjamento, a evolução dos processos que competem com ele, como o de fundição, que também vem evoluindo tecnicamente, e o surgimento de novos materiais e ligas, somado à alta competitividade do mercado tanto a nível nacional quanto internacional, tem pressionado as forjarias para redução dos seus custos. No plano nacional, muitas forjarias são pressionadas pelos clientes por meio de contratos anuais de redução de custos, alteração na fonte de aquisição de produtos forjados por empresa concorrente ou até mesmo por intermédio de importações. Esse cenário tem obrigado essas indústrias a trabalhar constantemente na redução dos custos para conseguirem sobreviver no mercado.

Nesse contexto, alternativas têm sido buscadas pelas forjarias, tais como aquisição de prensas mais produtivas, utilização de técnicas de fabricação mais eficientes com redução de rebarbas, redução de desperdícios como refugos e retrabalhos, redução de tempos de *set up*, redução de consumo de energia e insumos produtivos, além da eliminação de operações.

Quanto à eliminação das operações, uma delas, muito representativa na redução dos custos, tem sido a eliminação do tratamento térmico convencional de têmpera e revenimento, pelo aproveitamento do calor da peça forjada para execução de têmpera direta ou pela utilização

de aços microligados com resfriamento controlado (BLACK, 2012, p. 410). Essa redução do custo no produto final tem representado valores na ordem de 10% e tem sido praticada por alguma forjarias brasileiras. Conforme Funatani (2003), da Nihon Parkerizing Co. Ltda.:

Os componentes mecânicos feitos de aço são geralmente forjados, e então temperados e revenidos ou sofrem recozimento isotérmico, usinados, e depois cementados para dar resistência, durabilidade e vida em fadiga, para componentes automotivos. No entanto, esses processos repetem ciclos de aquecimento e resfriamento que consomem uma quantidade considerável de energia. Desde os anos 1960, métodos de forjamento seguidos por têmpera têm sido aplicados conservando energia pela eliminação de operações de reaquecimento. A têmpera direta junto com o resfriamento controlado após forjamento contribuiu para uma enorme redução do consumo de energia térmica. A têmpera direta pode reduzir próximo de 80% do consumo de energia térmica comparado com os métodos tradicionais de tratamento térmico que necessitam repetição no aquecimento e resfriamento e é um sistema muito eficiente para conservação de energia.

3.1.6 Os processos de redução de custos de forjados a quente com eliminação do tratamento térmico convencional

3.1.6.1 Têmpera direta aproveitando calor da peça forjada

O processo de têmpera direta aproveitando o calor da peça, que ocorre durante forjamento a quente, tem sido aplicado há muito tempo no Japão; e um número crescente de forjarias em outras partes do mundo e recentemente no Brasil já utilizam esse processo com sucesso.

O procedimento essencialmente consiste em, logo após a última etapa do forjamento da peça, proceder-se ao resfriamento desta em uma velocidade rápida o suficiente para haver formação de martensita. Para que esse procedimento seja bem-sucedido, alguns cuidados especiais devem ser observados:

- Como a temperatura da peça após a última etapa de forjamento pode ser muito alta (na ordem de 1100°C a 1280°C), normalmente há um tempo de espera para que a peça atinja uma temperatura mais próxima dos valores utilizados na têmpera convencional para evitar um choque térmico excessivo e em consequência a ocorrência de trinca na peça. Alguns processos utilizam um forno de homogeneização para que a temperatura em diversos pontos das peças seja uniformizada antes do resfriamento;
- O resfriamento deve ser o mais brando possível desde que se obtenha a estrutura martensítica. Assim como o processo convencional de tempera, deve ser observado um conjunto de detalhes, tais como as dimensões da peça, o tipo de aço, o meio de

resfriamento e a agitação. A fim de que se obtenha uma têmpera completa, o meio de resfriamento pode variar desde os óleos convencionais de têmpera até o uso de água com determinadas concentrações de polímeros por meio de imersão da peça ou *spray*.

No período de espera entre a temperatura da última etapa de forjamento e o resfriamento até a temperatura de têmpera, há ocorrência nociva do crescimento do grão, reduzindo de forma moderada a tenacidade e as propriedades de resistência à fadiga de baixo ciclo (RONCHIATO; CASTAGNA; COLOMBO, 1985).

A têmpera direta a partir do forjamento produz uma boa uniformidade de dureza na têmpera com polímeros, possibilitando desse modo o uso de aços com menor temperabilidade e em consequência menor preço para o produto final, tornando ainda mais relevante a questão do controle eficaz do tamanho de grão quando da aplicação desse processo.

3.1.6.2 Resfriamento controlado de aços microligados

O processo de resfriamento controlado seguido do forjamento tem sido cada vez mais aplicado na indústria automotiva, proporcionando a economia do tratamento térmico posterior que a peça sofreria, bem como economia de tempo, *lead time*, flexibilizando o processo produtivo, além de evitar distorções e reduzir tensões residuais características do processo de têmpera (KASPAR, R. *et al*, 1998).

O processo denominado resfriamento controlado basicamente consiste em: após a etapa de forjamento a quente, resfriar a peça sob condições controladas capazes de imprimir uma taxa de resfriamento tal que ocorram transformações microestruturais desejadas e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas requeridas pelo projeto.

As transformações desejadas ocorrem entre a temperatura do forjamento e aproximadamente 600°C, e consistem basicamente na dissolução dos elementos microligantes (geralmente nióbio, vanádio ou titânio adicionados individualmente ou de forma combinada), no período de aquecimento do aço e precipitação na forma de carbonetos, nitretos ou carbonitretos, na fase austenítica, durante a transformação da austenita para ferrita e/ou ainda na ferrita totalmente transformada (GLADMAN, 1997). Os carbonetos e nitretos que precipitam atuam como obstáculos para o movimento das discordâncias, conferindo maior resistência à peça. Durante o resfriamento da temperatura de forjamento, pode ocorrer o crescimento do grão.

De forma resumida, nas duas opções de eliminação da têmpera convencional, por meio da têmpera direta ou do resfriamento controlado, ocorre o indesejável crescimento do grão e, por

isso, o controle do seu tamanho por meio da adição de elementos capazes de formar partículas que inibam seu crescimento é extremamente importante para viabilizar essas boas opções de redução de custos de produtos forjados. O controle do crescimento do grão e o uso de partículas que inibam seu crescimento são abordados no item 3.2.

3.2 CRESCIMENTO DO GRÃO

3.2.1 O grão

O grão caracteriza-se por ser uma fase cristalina contínua presente nos metais, o qual possui a mesma orientação cristalográfica. A orientação cristalográfica do grão é de modo geral obtida aleatoriamente a partir da nucleação deste devido à solidificação ou uma transformação de fase. Esse núcleo cresce com determinada orientação até encontrar-se com demais grãos que, por sua vez, possuem a sua própria orientação. A superfície ou interface entre um e outro grão denomina-se de contorno de grão. A Figura 2 ilustra de forma esquemática a orientação cristalográfica e o encontro dos grãos, formando o contorno do grão.

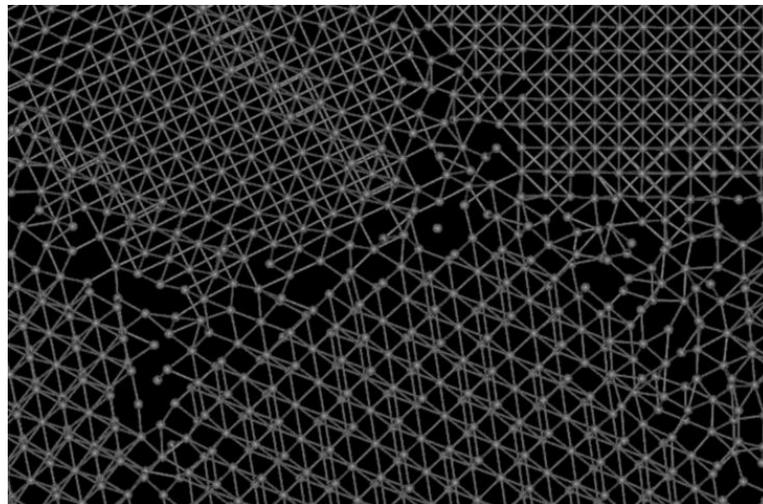


Figura 2: Orientação cristalográfica dos grãos e contornos de grão⁵.

A região do contorno de grão possui alta energia superficial, podendo chegar a valores de energia na ordem de 20 x ou mais que as regiões do grão. Por isso, essa região serve como um local para ocorrência de reações de transformação de fase, difusão e reações de precipitação

⁵ BURDETTE, Jason A. Crystal Structures and Lattice Symmetries. Disponível em: <<http://www.sv.vt.edu/crcd/cbouthie/assignment.html>>. Acesso em: 11 abr. 2012.

(DIETER, 1981). A alta energia do contorno de grão geralmente resulta em uma maior concentração de átomos do soluto quando comparada com o interior do grão.

3.2.2 Tamanho do grão

O tamanho do grão exerce uma enorme influência nas propriedades mecânicas dos aços, e por isso essa característica está presente em praticamente todas as especificações de produtos quer seja na forma de produto acabados ou semiacabados (GORNIO, 2008). Tal é a sua importância que algumas especificações exigem não somente uma medida média do tamanho dos grãos como também o valor máximo observado para o tamanho individual de um grão. A origem dos valores especificados está baseada em cálculos de projeto e testes de fadiga dos componentes.

Por todas essas razões, existe uma padronização de medidas do tamanho de grão. O padrão utilizado pela maioria das especificações e muito difundido no Brasil segue a norma ASTM E 112⁶, a qual indica o tamanho do grão conforme a equação:

$$n = 2^{TG-1} \text{ ou } TG = (\log n / \log 2) + 1 \quad (\text{Eq. 1})$$

onde n é o número de grãos por polegada quadrada em um aumento de 100 x, e TG é o tamanho de grão ASTM. Nessa escala, quanto maior o valor do tamanho de grão TG, menor é o grão, ou seja, existe um maior número de grãos em uma polegada quadrada no aumento de 100 x.

Conforme norma ASTM E112, o tamanho de grão também pode ser caracterizado de outras maneiras, tais como o número de grãos por unidade de área, área média do grão, diâmetro médio, entre outros, os quais estão de certa forma inter-relacionados. Essa relação pode ser observada no ANEXO A – Relação entre diferentes tipos de avaliação do tamanho do grão.

Uma técnica muito prática utilizada para avaliação do tamanho de grão, a qual não requer a contagem dos grãos, tem sido a comparativa, na qual, por meio da verificação por um técnico especializado, é avaliado o tamanho de grão de uma amostra ao compará-la com as indicações presentes na ocular do microscópio em um aumento de 100 x, conforme mostrado na Figura 3.

Atualmente, com o desenvolvimento de processadores de imagem, a avaliação é realizada de forma muito precisa, na qual uma verificação quantitativa é realizada baseada em metodologias de contagem dos grãos, como, por exemplo, o método planimétrico desenvolvido

⁶ Standart Test Methods for determining Average Grain Size – ASTM E112-10.

por Jeffries, no qual, por meio de círculos de uma polegada quadrada no aumento de 100 x, o programa do processador realiza a contagem do número de grãos presentes dentro do círculo e do número de grãos interceptados pelos círculos (estes contados à metade). Outros programas de análise de imagem quantitativos podem também ser utilizados baseados em outros métodos de avaliação do tamanho do grão, tais como o Método de interceptação de Heyn ou o Método de interceptação de Snyder-Graff (VOORT, 2007). O método de análise de imagem é normatizado por meio da norma ASTM E 1382 (*Standard Test Methods for determining average grain size using semiautomatic and automatic image analysis*).

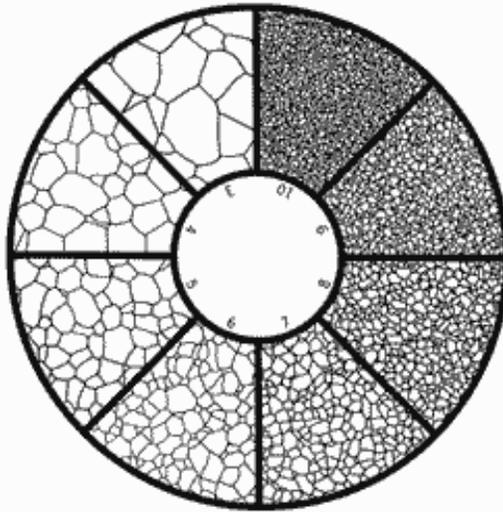


Figura 3: Retículo usado para avaliar o tamanho de grão conforme norma ASTM⁷.

3.2.3 Influência do tamanho do grão nas propriedades mecânicas

Entre todos os mecanismos de aumento da resistência mecânica do aço, o único que melhora de forma simultânea tanto a resistência mecânica quanto a tenacidade dos metais é o refino do grão. Por essa razão, uma granulação fina é sempre desejável (COUTINHO, 1992).

O aumento da resistência pelo refino do grão está baseado na observação que os contornos de grão impedem o movimento das discordâncias, atuando como uma barreira (*pinning point*) à sua movimentação. Na realidade, para que o material se deforme, deve haver um movimento das discordâncias. Ao passar de um grão para outro, a movimentação da discordância

⁷ Disponível em: <http://www.microscopeworld.com/ASTM_E112_Grain_Counting_Reticles.aspx>.

precisa alterar a direção do seu deslocamento, o qual fica cada vez mais difícil à medida que as desorientações aumentam. Assim, um material com grãos mais finos possui maior dureza e resistência mecânica do que um material com grãos grosseiros, pois os primeiros possuem maior número de contornos de grão (AGRAWAL. 2008, p. 147).

A relação entre a resistência e o tamanho de grão foi observada inicialmente por Hall e complementada por Petch, que publicaram material sobre o assunto de forma independente na década de 1950, mas chegaram à mesma conclusão por meio de uma equação que relaciona a tensão do escoamento do material com o tamanho de grão. A expressão matemática da equação conhecida como Hall-Petch é descrita a seguir (DIETER, 1981):

$$\sigma_y = \sigma_i + k d^{-1/2} \quad (\text{Eq. 2})$$

onde σ_y é a tensão de escoamento ou resistência ao escoamento do aço; σ_i é a tensão de fricção, que representa a resistência total da rede cristalina ao movimento da discordância, o valor de σ_i depende da temperatura, da deformação, do conteúdo de liga e da impureza; k é o coeficiente de resistência (mede a contribuição relativa do endurecimento dos contornos de grão); e d é o diâmetro médio do grão em mm. A Figura 4 apresenta os valores da resistência da martensita em função do tamanho de grão austenítico prévio (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006), exemplificando a enorme influência do tamanho do grão nas propriedades mecânicas do aço.

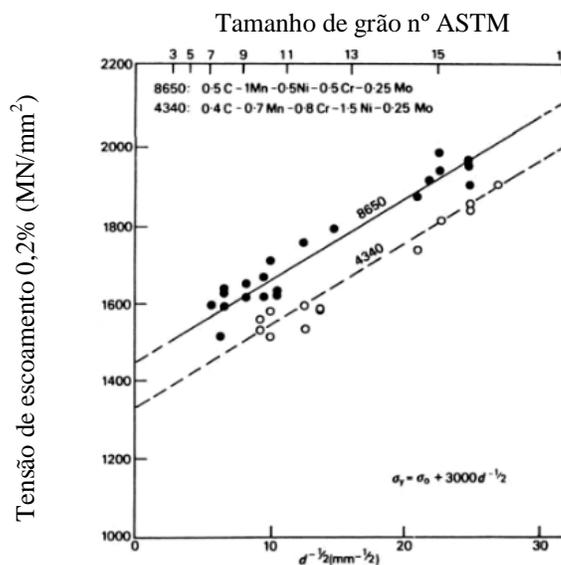


Figura 4: Efeito do tamanho de grão austenítico na tensão de escoamento da martensita (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006).

Muitas outras propriedades mecânicas, além da resistência ao escoamento como dureza, temperatura de transição dúctil-frágil, suscetibilidade à fragilidade ao meio ambiente, resistência à fadiga etc., podem ser melhoradas por meio do refino do grão. Essas melhorias podem ser quantificadas em variantes da equação de Hall-Petch, nas quais a propriedade mecânica está sempre diretamente relacionada com o inverso da raiz quadrada do tamanho do grão (MORRIS, 2001).

3.2.4 Crescimento do grão

O crescimento do grão é o aumento do seu tamanho, e a taxa desse crescimento depende do material e da temperatura. É um processo natural termodinâmico que está associado à redução da energia de superfície dos contornos de grão: o aumento do grão propicia uma redução da área total dos contornos, tendo como resultado uma redução da energia superficial.

Quando o aço é forjado a quente, os grãos deformados são rapidamente eliminados pelo fenômeno da recristalização que ocorre nessas altas temperaturas. Uma vez que o grão esteja livre de deformação, inicia-se o processo de crescimento do grão. Esse crescimento ocorre pela migração dos contornos de grão maiores a expensas de grãos menores, conforme o modelo proposto por Hillert (1965), o qual postula que a força motriz para que um grão cresça é dependente da curvatura do seu contorno, sendo nesse caso equivalente ao raio do grão. Segundo essa lógica, nem todos os grãos crescerão, mas somente aqueles que atingirem um raio de curvatura crítico R_c , conforme equação 3:

$$dE/dR = K_c (1/R - 1/R_c) \quad (\text{Eq. 3})$$

onde dE/dR é variação da energia em relação ao raio, e K_c é uma constante de proporcionalidade: quando R for maior que R_c , o valor do lado direito da equação será negativo, de modo que a variação da energia é também negativa, a qual favorece o crescimento do grão (redução da energia); por outro lado, quando R é maior que R_c , o lado direito da equação será positivo, a variação da energia será positiva, não havendo então o crescimento desses grãos.

Gladman (1994) propôs um modelo mais aperfeiçoado, considerando uma geometria do grão mais próxima da realidade como tendo um raio R , o qual está inserido em uma matriz com grãos vizinhos menores (de raio R_0). Nesse caso, a variação da energia será negativa somente quando o raio for superior a $4/3 R_0$. Tanto o modelo de Hillert quando o de Gladman concordam

com o conceito geral de que os grãos crescem a partir de determinado tamanho, enquanto os grãos menores vão sendo absorvidos.

O fenômeno do crescimento do grão é dependente das variáveis tempo e temperatura, conforme as Equações 4 e 5 (KHZOUZ, 2011):

$$D^2 - D_0^2 = Kt \quad (\text{Eq. 4})$$

onde D é o tamanho de grão em um tempo t após o grão ter iniciado seu crescimento, D_0 é o tamanho de grão no momento em que inicia seu crescimento, K é uma constante que depende da temperatura e está relacionada à difusão ativada termicamente associada com o crescimento de grão e apresenta um comportamento exponencial do tipo Arrhenius, conforme expressão:

$$K = K_0 \exp^{(-Q/RT)} \quad (\text{Eq. 5})$$

onde K_0 é uma constante, Q é a energia de ativação (kJ/mol), T é a temperatura em K e R é a constante dos gases (8,314 J/molK). Observa-se que, quanto mais alta a temperatura maior será o valor de K, e em consequência maior será o aumento do tamanho do grão. Como as temperaturas do forjamento a quente são muito altas, conforme descrito no item 3.1.3, o crescimento do grão é muito elevado. Os valores de K, Q e K_0 dependem do tipo de aço e podem ser calculados experimentalmente (KHZOUZ, 2011).

O tipo de crescimento descrito até o momento é denominado de crescimento normal do grão e ocorre de forma contínua e gradual, na qual a distribuição do tamanho do grão tende a se manter com certa homogeneidade. O crescimento do grão pode também ocorrer de forma anormal, também denominada de recristalização secundária. Nesse caso, há um crescimento muito rápido de determinados grãos com taxas bem superiores do que as apresentadas nas Equações 4 e 5. Tal crescimento torna a distribuição do tamanho dos grãos altamente heterogênea, conforme mostra a Figura 5.

Aços com adições de microelementos, tais como aços microligados, podem apresentar crescimento anormal do grão, estando esse fato associado ao material que foi submetido à alta temperatura, na qual as partículas formadas pelos MEs se dissolvem na austenita, liberando a movimentação dos contornos de grão. A influência da temperatura ou do tempo no crescimento

anormal dos grãos associada à dissolução das partículas dos microelementos é exemplificada por meio da Figura 6 (KRAUSS, 2005), na qual, devido à presença de AlN, até a temperatura de 1000°C, o crescimento é discreto, aumentando intensamente nas temperaturas de 1100°C e 1200°C quando ocorre elevada dissolução dessas partículas na austenita.

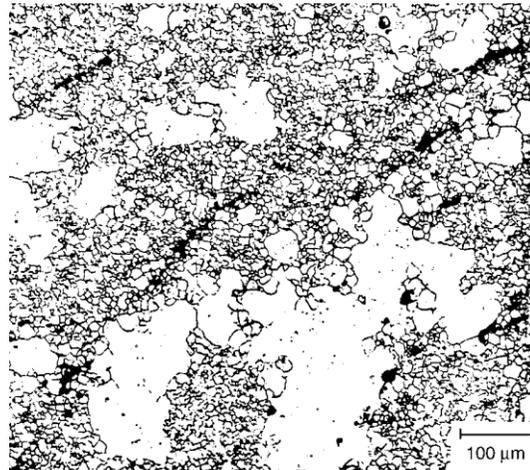


Figura 5: Crescimento anormal do grão caracterizado pela presença de grãos muito maiores que a matriz (KRAUSS, 2005, p. 138).

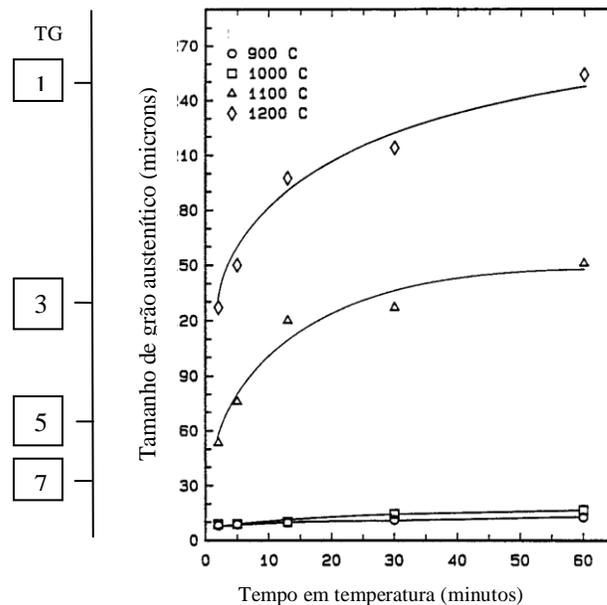


Figura 6: Influência da temperatura e do tempo no tamanho de grão da austenita – Aço comum ao carbono com 0,22% de C e 0,016% de Al (KRAUSS, 2005, p. 132); acrescentada escala do TG ASTM.

A temperatura limite acima da qual inicia o crescimento do grão devido ao fato que as partículas não dissolvidas não são mais capazes de evitar o crescimento do grão é denominada de temperatura de crescimento do grão.

Além da dissolução das partículas, outra causa para o crescimento anormal do grão está relacionada ao coalescimento dos precipitados, já que isso diminui o efeito do ancoramento. Essas duas causas serão abordadas com maior profundidade nos itens 3.2.5 e 3.2.6.

3.2.5 Inibição do crescimento do grão

Uma vez que o tamanho de grão tem enorme influência nas propriedades mecânicas do material, controlar o seu tamanho passa a ser essencial.

“A medida mais eficaz para controle do crescimento do grão austenítico é o uso de uma dispersão fina de partículas de segunda fase. A interação entre as partículas e os contornos de grão gera uma reação à força motriz para o crescimento dos grãos” (COLPAERT, 2008). Esse fenômeno de inibição do crescimento do grão é conhecido pelo termo *pinning force*, significando energia de ancoramento ou de interrupção do movimento de crescimento do grão.

Quando um contorno de grão se depara com uma partícula de segunda fase, para que o contorno cresça além da partícula, uma área equivalente à ocupada por ela deve ser criada, o que significa uma energia adicional necessária para englobá-la, que funciona, então, como uma energia de travamento ao crescimento do grão. As partículas de segunda fase são tão efetivas que mesmo com partículas muito finas presentes em frações de volume baixos e partículas grosseiras em altas frações de volume são capazes de exercer um bom resultado no controle do crescimento do grão (KRAUSS, 2005). Essa conclusão é proveniente de estudos iniciados por Zener e posteriormente desenvolvidos por vários pesquisadores, formulando uma equação que relaciona o raio médio do grão na matriz, o raio da partícula e a fração volumétrica capazes de travar o crescimento do grão para uma distribuição aleatória de partículas, conforme segue (GLADMAN, 1997):

$$R = (1 - 4 / 3Z) * r/f_v \quad (\text{Eq. 6})$$

sendo R o raio médio do grão na matriz e Z a variável física que representa a vantagem em crescimento no tamanho de um grão com relação aos seus vizinhos (GLADMAN, 1997). Um valor apropriado para Z, como limitante do crescimento do grão e determinado por métodos

experimentais é de aproximadamente “2”, r é o raio da partícula e f_v é a fração volumétrica da partícula (produto entre o número de partículas por unidade de volume e o volume da partícula, considerando esta de formato esférico), que estaria distribuída aleatoriamente, significando tanto a presença na matriz quanto no contorno do grão. Fica claro pela equação que quanto menor o valor da relação r/f_v menor o raio do grão e maior o efeito do travamento no seu crescimento.

A adição de pequena quantidade de determinados elementos de liga ao aço possibilita a formação dessas partículas de segunda fase com importante benefício no controle do crescimento de grão. Como a adição desses elementos é bem pequena, na ordem de 0,1%, normalmente se aplica a eles o termo microelemento de liga ou microligantes, separando assim do termo usual elementos de liga que são adicionados em quantidades maiores ao aço (KRAUSS, 2005).

Os principais elementos microligantes são o nióbio, o titânio e o vanádio, por sua capacidade de formar nitretos, carbonetos e em alguns casos carbonitretos que precipitam preferencialmente nos contornos de grão (GAVRILJUK *et al*, 1999, p. 243), impedindo assim sua mobilidade. Para efeitos do presente estudo, o alumínio será tratado também como elemento microligante, por apresentar alguns efeitos semelhantes aos elementos citados, embora na literatura de modo geral o alumínio não seja referido como tal.

3.2.6 Estabilidade, precipitação e coalescimento das partículas

A estabilidade da partícula de segunda fase influencia fortemente o controle do crescimento anormal do grão, uma vez que, se a partícula permanece na condição precipitada (não dissolvida) até determinada temperatura, significa que ela continua a inibir o crescimento do grão nessa temperatura (PALMIERE; GARCIA; DEARDO, 1994). Essa questão é particularmente importante, visto que, caso as partículas vierem a se dissolver, ocorrerá o indesejado crescimento rápido e descontínuo do grão (COLPAERT, 2008).

A precipitação das partículas pode ocorrer tanto na fase austenítica como durante a transformação austenita-ferrita, ou mesmo após a transformação ferrítica. Para o presente estudo, a formação na fase austenítica é de particular interesse, visto que se está pesquisando o crescimento do grão na fase austenítica que corresponde à condição do aço durante o forjamento a quente.

Quando ocorre deformação a quente, como é o caso do forjamento devido à introdução de discordâncias e formação de novos contornos de grão, essas regiões proporcionam numerosos sítios para a ocorrência da precipitação dos carbonetos, nitretos e carbonitretos no resfriamento.

Para tal situação, estudos efetuados por Honeycombe (1976) demonstraram também que não somente os contornos de grão, de subgrãos e as discordâncias são sítios de nucleação altamente preferenciais para a precipitação, mas também que estas são raras na matriz.

A Equação 6, que relaciona o raio do grão, o raio da partícula e a fração volumétrica capazes de travar o crescimento do grão, considera uma distribuição totalmente aleatória das partículas, que não é o que geralmente acontece, de modo que a equação a seguir é mais apropriada, representando o efeito das partículas no travamento do grão quando distribuídas aleatoriamente no contorno do grão (GLADMAN, 1997, p. 180).

$$R = (3 - 4/Z)^{1/2} \cdot r / f_v^{1/2} \quad (\text{Eq. 7})$$

Foi verificado experimentalmente que, na ausência de deformação, a cinética de precipitação é muito demorada (horas), e a quantidade de precipitado pode ser considerada estável durante a redução da temperatura na fase austenítica (GLADMAN, 1997). Por meio dessa observação, conclui-se que, logo após o forjamento a quente, tanto no processo de resfriamento para a têmpera direta como no resfriamento controlado até determinada temperatura, não há ocorrência elevada de precipitação e, portanto, não há considerável inibição do crescimento do grão.

As partículas mais eficientes em inibir o crescimento do grão são aquelas que têm os menores tamanhos e a maior fração volumétrica. Como consequência, a maior eficiência está com as partículas que possuem maior estabilidade (mais baixa solubilidade) na austenita e que coalesçam vagarosamente. Estudos realizados por Lifshitz e Wagner chegaram a uma equação para a taxa de coalescimento, conforme segue (LIFSHITZ; SLYOZOV, 1961; WAGNER, 1961):

$$r^3 - r_o^3 = (8\gamma_e D_f [i] V) / (9RT) \cdot t \quad (\text{Eq. 8})$$

onde r é o raio médio final da partícula para um tempo t de coalescimento, r_o é o raio médio inicial da partícula, γ_e é a energia do contorno de grão, V é o volume molar da partícula, D_f é a difusividade do soluto na matriz, $[i]$ é a concentração do soluto em solução, R é a constante dos gases e T a temperatura absoluta. De acordo com a equação, a taxa de coalescimento será menor quanto menor for o volume molar “ V ” da partícula e menor for o valor de $[i]$. Para reduzir o valor de $[i]$, é necessário um baixo produto de solubilidade da partícula na austenita, de modo que

materiais com baixas frações volumétricas de partículas e baixos produtos de solubilidade apresentarão baixas taxas de coalescimento (LIFSHITZ; SLYOZOV, 1961; WAGNER, 1961).

De forma resumida, quanto à inibição do crescimento do grão, pode-se afirmar:

- A medida mais eficaz para controle do crescimento do grão austenítico é o uso de uma dispersão fina de partículas de segunda fase;
- Os principais elementos formadores das partículas de segunda fase são o nióbio, o titânio, o vanádio e o alumínio, por sua capacidade de formar nitretos, carbonetos e em alguns casos carbonitretos;
- Quanto maior a estabilidade da partícula de segunda fase na austenita (menor o produto de solubilidade-mais difícil dissolução), maior capacidade para inibir o crescimento do grão em altas temperaturas e evitar o crescimento anormal do grão;
- Além da estabilidade da partícula como fator relevante na inibição do crescimento do grão, o seu menor tamanho e sua maior fração volumétrica também cooperam no mesmo sentido da inibição do crescimento do grão.

O conhecimento da estabilidade das partículas de segunda fase, seu tamanho e sua fração volumétrica são fundamentais, portanto, na previsão de sua capacidade de inibição do crescimento do grão. A estabilidade das partículas e a fração em peso são obtidas por meio da termodinâmica dos materiais, a qual é abordada no item seguinte desta revisão bibliográfica. Conforme Colpaert (2008, p. 219):

A temperatura em que os precipitados se dissolvem completamente depende da composição do aço e pode ser calculada a partir de dados termodinâmicos. A termodinâmica computacional permite calcular os produtos de solubilidade em função da temperatura de modo a se conhecer em qual temperatura o precipitado estará dissolvido ou se ainda tem efeito no retardamento do crescimento do grão.

3.3 TERMODINÂMICA DE MATERIAIS

3.3.1 Fundamentos de termodinâmica relevantes para o estudo

A termodinâmica é um ramo da ciência que estuda os sistemas macroscópicos e está baseada em um conjunto de princípios e leis, obtidos a partir da observação experimental, da qual se extraem as consequências lógicas. É possível explicar grande parte dos comportamentos dos

sistemas a partir desse pequeno conjunto de princípios. Essa possibilidade constitui um dos principais atrativos da termodinâmica (FIOLHAIS; FIOLHAIS; GUÉMEZ, 1998).

É importante ressaltar que a termodinâmica clássica é essencialmente macroscópica e empírica, ou seja, não se preocupa com o aspecto microscópico fenomenológico da natureza, e os dados são baseados em experiências reais, os quais, uma vez obtidos, servem de base para estudos e simulações, possibilitando a previsão do que acontecerá com o sistema em estudo. Outro aspecto a considerar é que a termodinâmica não envolve a variável tempo, que é objeto de outra área da ciência relacionada com a cinética e os fenômenos de transporte: o caminho em que a reação química acontece não pertence ao escopo da termodinâmica (KLEIN *et al*, 2012).

A termodinâmica apresenta inúmeras aplicações em vários campos da ciência, com cada um deles enfatizando determinadas particularidades. No presente estudo, o interesse é pela termodinâmica dos materiais, com ênfase além das reações estequiométricas clássicas e respectivas constantes de equilíbrio/produtos de solubilidade, o equilíbrio entre fases e correspondentes limites de solubilidade a partir de diagramas de equilíbrio.

A seguir é apresentado um resumo dos conceitos relevantes de termodinâmica dos materiais aplicados no presente estudo.

3.3.1.1 Estado de equilíbrio

Um dos objetivos principais da termodinâmica é a determinação dos efeitos que levam o sistema ao seu estado de equilíbrio (ANDERSON, 2005). Qualquer sistema que troque ou não energia ou matéria com o ambiente exterior (vizinhança) tenderá a um estado dito de equilíbrio, que poderá ser descrito pelo valor das suas propriedades termodinâmicas, tais como pressão, temperatura e composição química. Se as limitações externas se modificarem e se o sistema não estiver isolado, então essas propriedades também se modificarão.

O conhecimento do estado de equilíbrio é de extrema importância, pois, uma vez conhecido, pode-se modificá-lo por meio da variação da temperatura, pressão ou concentração dos elementos: “A termodinâmica não somente informa o estado de equilíbrio de uma reação química, mas, além disso, mostra a influência das condições externas – temperatura, pressão e concentrações sobre o estado de equilíbrio” (LÚCIO, 1981, p. 314-315).

3.3.1.2 Energia de GIBBS

Um sistema está em equilíbrio quando ele se encontra na condição mais estável, ou seja, não tem tendência a mudar sua condição. Termodinamicamente falando, isso significa que, em uma determinada temperatura e pressão, um sistema sem variação de massa está em equilíbrio quando ele possui o menor valor para a energia de Gibbs (G). Essa afirmativa pode ser resumida por meio da fórmula matemática dada por $\Delta G = 0$, significando que a energia de Gibbs não tem variação quando se está no equilíbrio.

A “distância” em relação ao equilíbrio é dada por $G_2 - G_1$, ou seja, a energia de Gibbs no estado 2 em relação ao estado 1. A fórmula $G = H - TS$ significa que o sistema em equilíbrio apresenta a melhor relação entre a mais baixa entalpia e a maior entropia.

Para uma mesma pressão (é o caso do forjamento a quente), a energia de Gibbs varia conforme o valor da entalpia e da entropia que essencialmente variam como função do calor específico a pressão constante, e por isso o valor de G pode ser calculado experimentalmente (medições calorimétricas) e tabulado na forma de dados.

Por meio da energia de Gibbs é possível determinar o estado de equilíbrio de uma reação que se passa à temperatura e pressão constantes, e conseqüentemente se pode conhecer a “direção” da reação química mediante a comparação do estado de equilíbrio com as condições iniciais que forem determinadas para o sistema (LÚCIO, 1981).

A variação da energia de Gibbs de uma reação é descrita na equação a seguir:

$$\Delta G = (G_{\text{produtos}} - G_{\text{reagentes}}) = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q_a \quad (\text{Eq. 9})$$

onde o valor de Q_a é o quociente de reação dado pelo produto da atividade dos produtos pelo produto da atividade dos reagentes e ΔG° é a variação da energia de Gibbs no estado padrão. A reação acontecerá de forma espontânea na direção em que houver um decréscimo da energia de Gibbs. O valor de ΔG será negativo conforme o valor do balanço entre ΔG° e $RT \ln Q_a$.

Quando o equilíbrio é estabelecido, o valor da variação da energia de Gibbs (ΔG) é igual zero, e a Equação 9 pode ser reescrita na seguinte forma:

$$\Delta G^{\circ} = (G^{\circ}_{\text{produtos}} - G^{\circ}_{\text{reagentes}}) = - RT \ln K \quad (\text{Eq. 10})$$

onde K é a constante de equilíbrio (o valor de Q_a assume um valor especial, correspondendo à constante de equilíbrio), R é a constante universal dos gases (1,987 cal/K.mol) e T a temperatura na escala Kelvin.

3.3.1.3 Atividade

A atividade é um conceito termodinâmico referente ao fato de que, quando um elemento está presente em uma solução, o seu efeito não é o mesmo como se ele estivesse isolado, ou seja, o efeito desse elemento nessa solução é diferente da sua concentração devido às interações tanto de caráter eletrostático como referente às diferentes ligações nas quais esse elemento está inserido. A atividade (a) de um soluto é proporcional à sua concentração na solução (fração molar ou ponderal “ x ”), a qual pode ser descrita conforme equação:

$$a = \gamma \cdot x \quad (\text{Eq. 11})$$

O coeficiente de proporcionalidade é denominado de coeficiente de atividade, γ , que leva em consideração o contexto no qual o elemento está inserido na solução.

Quando $\gamma = 1$, a solução é denominada *ideal* ou *raoultina*. Para soluções diluídas (baixas concentrações de soluto), os valores de γ algumas vezes são consideravelmente diferentes da unidade (solução henriana). Esse coeficiente é difícil de determinar na maioria das vezes e é obtido para sistemas binários ou ternários específicos (ANDERSON, 2005).

Nesses casos, é conveniente alterar a escala de fração molar para concentração ponderal e adotar-se a atividade como igual à unidade para a concentração ponderal ou em massa de 1% (denominada de *solução a 1%*). Essa alteração é muito prática, visto que, para concentrações diluídas, a atividade pode ser tomada como sendo igual à concentração ponderal.

Atualmente, cálculos feitos por meio de programas termodinâmicos computacionais, como o caso da presente pesquisa, dispensam a preocupação com os coeficientes de atividade, uma vez que os dados da energia de Gibbs já levam em conta seus efeitos.

3.3.1.4 Produto de solubilidade

A solubilidade é a propriedade que um solvente apresenta de dissolver um soluto/composto. Teoricamente, no momento em que o solvente não consegue mais dissolver o composto (saturação), pode-se dizer que o produto de solubilidade dos solutos que o constituem

foi atingido. O produto de solubilidade é muito utilizado quando se deseja saber as quantidades necessárias dos solutos para haver precipitação do composto.

Em termos de valores, o produto de solubilidade (K_s) corresponde ao inverso da constante de equilíbrio (GLADMAN, 1997), ou à própria constante, mas com a equação da reação descrita a partir do precipitado como reagente e os elementos ou compostos como os produtos, conforme exemplo que segue:

$$\text{TiN} = [\text{Ti}] + [\text{N}] \quad (\text{Eq. 12})$$

Para a reação descrita dessa forma, o produto de solubilidade é, então, igual à razão entre o produto das atividades (henrianas, estado padrão: solução 1%) do titânio e do nitrogênio (produtos) e a atividade do nitreto de titânio (reagente). Os elementos Ti e N encontram-se entre colchetes, indicando que ambos estão dissolvidos na austenita.

Por ser um composto sólido puro, a atividade do TiN é igual à unidade (GLADMAN, 1997), de modo que o valor de produto de solubilidade K_s para essa situação corresponde ao produto das atividades do Ti e do N. Como a concentração de ambos é muito pequena no aço, o valor do coeficiente de atividade aproxima-se da unidade, de modo que, nos cálculos realizados de forma tradicional, considera-se a atividade como igual à sua concentração (porcentual dissolvido do elemento), ou seja:

$$K_s \approx [\text{Ti}] * [\text{N}] \quad (\text{Eq. 13})$$

Relacionando as Equações 10 e 13:

$$\ln K_s = - \Delta G^\circ / RT \approx \ln [\text{Ti}] + \ln [\text{N}] \quad (\text{Eq. 14})$$

Observa-se que, conhecendo os valores da energia de Gibbs ΔG° e a temperatura, pode-se obter o valor de K_s , ou seja, o porcentual dos elementos capazes de manter a reação em equilíbrio. Para facilitar a visualização e interpretação de resultados, a literatura fornece o valor de $\ln K_s$ em logaritmo de base 10, ou seja:

$$\log K_s = - \Delta G^\circ / 2,303 .RT \quad (\text{Eq. 15})$$

O valor de K_s permite antever para que lado o equilíbrio da reação se desloque. Um baixo valor de K_s significa que uma baixa concentração dos elementos estará em equilíbrio e qualquer valor adicional será capaz de precipitar o composto. Por sua vez, um alto valor de K_s significará que uma maior concentração dos elementos estará em equilíbrio, ou seja, um alto percentual deles será necessário para que ocorra a precipitação.

O valor de K_s aumenta com a temperatura, significando que maior concentração dos elementos será necessária para ser atingida a condição de equilíbrio entre a solução e o composto.

É importante lembrar que, quando o produto das concentrações dos elementos ultrapassa o valor de K_s , significa que termodinamicamente o sistema está em condições de precipitar uma nova fase, porém ela somente precipitará se houver condições cinéticas para tal.

3.3.2 Diagramas de equilíbrio

Os diagramas de equilíbrio mostram quais as fases são estáveis em determinadas condições do sistema, usualmente temperatura, pressão e composição. O diagrama é construído quando várias combinações desses parâmetros são colocadas de forma gráfica. Como no forjamento a quente e para a maioria das aplicações o sistema se mantém à pressão atmosférica constante, os diagramas apresentados serão apenas em função da composição e temperatura.

3.3.2.1 Diagramas de equilíbrio de energia de Gibbs

A base para a construção dos diagramas de equilíbrio são os diagramas isotérmicos e isobáricos de energia de Gibbs. Os diagramas de energia de Gibbs mostram a propriedade da energia de Gibbs em função da composição para cada temperatura. A composição do sistema é mostrada no eixo das abcissas, e a energia de Gibbs, no eixo das ordenadas para ligas binárias. Para uma solução, os pontos em cada extremidade correspondem aos respectivos valores da energia de Gibbs de cada componente puro, e entre cada um deles está o valor correspondente à solução formada. Entre as várias fases possíveis, a estável será aquela que apresentar o menor valor de energia de Gibbs. A Figura 7 apresenta, de forma esquemática, essa condição, na qual, para a temperatura T_4 , as fases de menor energia de Gibbs são a α para uma composição entre 70% e 100% de A; a fase β para uma composição entre 75% e 100% do componente B; no intervalo entre 70% e 25% do componente A, uma combinação da fase α com a fase β é que apresenta a menor energia de Gibbs, por isso as duas fases estarão presentes. No estado de

equilíbrio, a fase líquida não estará presente por possuir na temperatura T_4 uma maior energia de Gibbs que a fase ou as fases sólidas estáveis para todas as composições.

Para efeitos termodinâmicos, “A” pode ser tanto um elemento quanto uma substância, por isso se utiliza o termo componente.

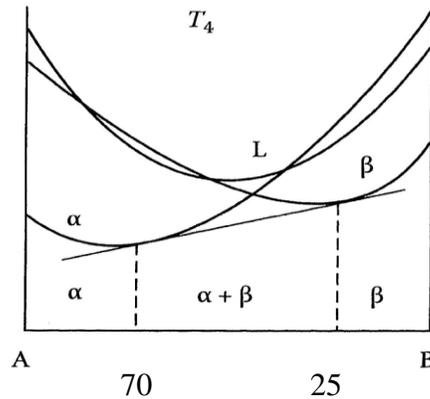


Figura 7: Diagrama de energia de Gibbs mostrando de forma esquemática as fases termodinamicamente estáveis na temperatura T_4 (PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2008, p. 37 – Figura 1.33).

Os potenciais químicos para uma determinada composição de uma liga binária (Eq. 16) podem ser visualizados por meio do diagrama de energia de Gibbs, conforme Figura 8. Nesta figura, observa-se que, na composição X_B , o potencial químico do componente A na liga é μ_A ; e nessa mesma liga, o potencial químico do componente B é μ_B . O potencial químico ou energia de Gibbs parcial molar dos componentes correspondem à intersecção da derivada da curva G na composição X_B , com o eixo das ordenadas.

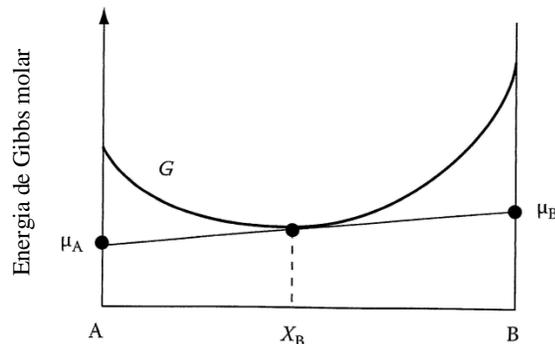


Figura 8: Relação entre a curva de energia de Gibbs para uma solução e o potencial químico dos componentes (PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2008, p. 17).

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln a_A \quad (\text{Eq. 16})$$

Em um sistema fechado em equilíbrio sob condições de pressão e temperatura constantes, o potencial químico do composto “A” é o mesmo em todas as fases nas quais “A” existe (COTTRELL, 1993, p. 362), conforme representado pela Equação 17:

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta \quad (\text{Eq. 17})$$

A energia de Gibbs é dada pela soma ponderada dos potenciais químicos de cada componente presente no sistema.

3.3.2.2 Diagramas binários

A energia de Gibbs em seu valor mínimo quando se está no estado de equilíbrio e a igualdade do potencial químico de um constituinte que se reparte entre duas ou mais fases em equilíbrio são a base para a relação entre os diagramas de energia de Gibbs-composição e os diagramas de fases (Figura 9). E, conhecendo-se as fases, tem-se uma base para a previsão das características do material na condição de equilíbrio termodinâmico.

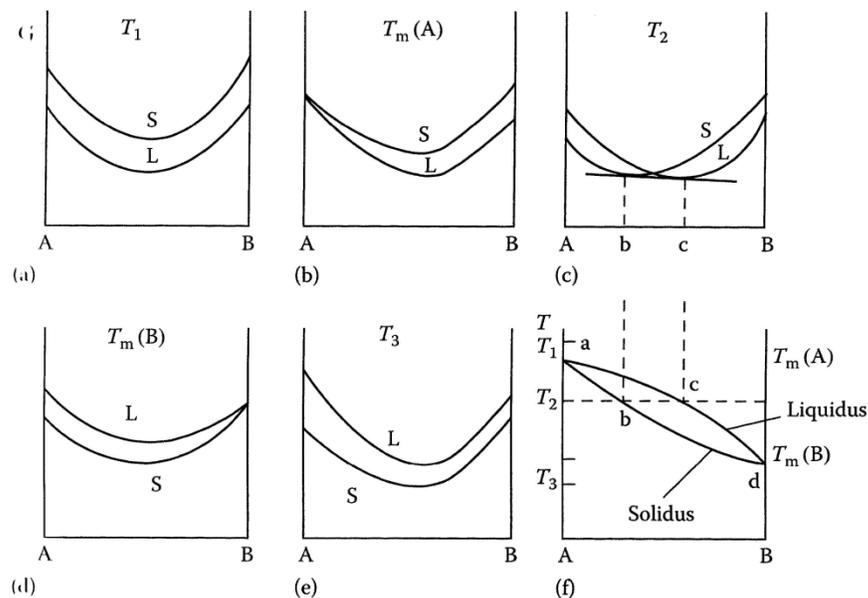


Figura 9: Exemplo de construção de um diagrama de equilíbrio a partir dos diagramas de energia de Gibbs (PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2008, p. 33 – Figura 1.29).

O valor de G mínimo é facilmente obtido quando se trata de ligas simples com dois componentes, no entanto é muito complexo encontrá-lo quando se tratar de muitos componentes, como o presente estudo. Para tais situações, somente por meio de cálculos matemáticos é possível se determinar as condições de equilíbrio (LÚCIO, 1981).

Os diagramas de fases ou de equilíbrio que serão apresentados nos itens que seguem são construídos fundamentalmente a partir da combinação de diagramas de energia de Gibbs, visto que estes permitem determinar as composições para as quais as diversas fases, ou misturas de fases, são estáveis a uma dada temperatura. Na prática, muitos desses diagramas de equilíbrio são realizados de forma experimental, mas atualmente, por meio dos bancos de dados das propriedades termodinâmicas das diversas fases e com auxílio de soluções de equações matemáticas por meio do computador, os diagramas de equilíbrio de uma infinidade de sistemas podem ser previstos com grande assertividade, aumentando as possibilidades de análise e estudos de ligas mais complexas (SAUNDERS; MIODOWNICK; 1998).

Os diagramas de equilíbrio binários apresentam as fases do estado de equilíbrio em função da composição com dois componentes, considerando sempre a pressão constante, usualmente explicitada como $p = 1$ atm. A Figura 10 apresenta um exemplo de diagrama de equilíbrio binário.

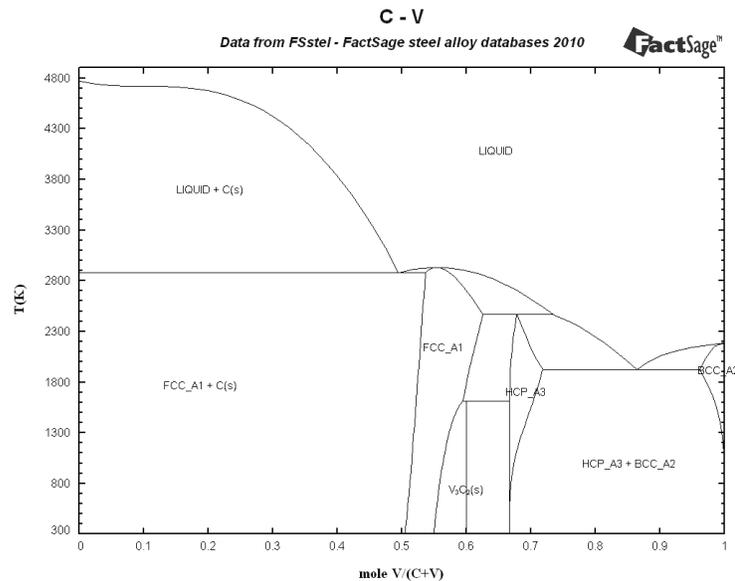


Figura 10: Diagrama de equilíbrio ou de fases do sistema binário V-C (FactSage v.6.2 – Data base documentation – [FSstel] Phase Diagrams, 2010).

As linhas do diagrama representam os limites de solubilidade entre as diversas fases. O limite de solubilidade corresponde à concentração máxima de átomos de soluto que pode ser dissolvida no solvente para formar uma solução sólida em uma dada temperatura. A adição em excesso desse soluto resulta na formação de outra fase sólida ou de um composto que possui uma composição marcadamente diferente da inicial (CALLISTER, 2008). As linhas dos diagramas de equilíbrio correspondem basicamente aos valores do limite de solubilidade para cada temperatura e composição.

Em resumo, a passagem entre as diferentes fases de um diagrama de equilíbrio ocorre em função da composição e da temperatura às quais o sistema binário está submetido, mas essencialmente porque o estado em que se encontrava (inicial) é instável em relação ao estado seguinte (final). Ou seja, o estudo da estabilidade das fases é de grande importância na previsão das fases e em consequência nas características e propriedades do material, que é justamente uma das preocupações da termodinâmica dos materiais (PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2008).

3.3.2.3 Diagramas ternários

Quando ocorre a mistura de três componentes para formar uma liga ternária, a construção do respectivo diagrama exige um espaço de três dimensões, em virtude de existirem duas variáveis independentes para a composição e uma terceira que é a temperatura (também se admitindo a pressão como constante) (COTTRELL, 1993). O diagrama toma uma forma tridimensional bem mais complexa, conforme mostrado na Figura 11. Observa-se que, nas três faces do prisma triangular, estão traçados três diagramas de equilíbrio binários: A-B, B-C e C-A.

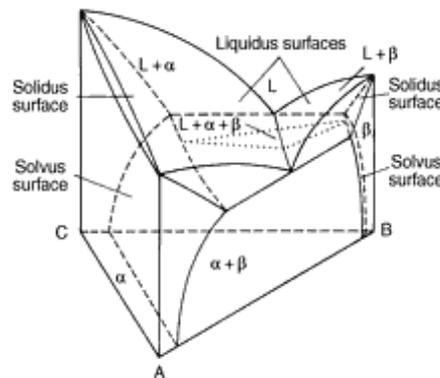


Figura 11: Diagrama ternário em formato tridimensional⁸.

⁸ Alloy Phase Diagram and Microstructure, Metals Handbook-Desk Edition. 2ª edition. Editor: J. R. Davis, ASM International, p. 95-112, 1998.

Os diagramas ternários apresentam semelhanças com os binários, mas com um grau de liberdade suplementar que corresponde a mais de uma dimensão na respectiva representação geométrica. Assim, as linhas de solubilidade convertem-se em superfícies de solubilidade, normalmente de forma côncava, que se assentam a planos tangentes de energia de Gibbs. O domínio de existência de uma fase, que em um diagrama binário é uma área, corresponde a um volume no caso de diagramas ternários (COTTRELL, 1993).

Para representar composições de ligas ternárias, em um plano com duas dimensões, utiliza-se um triângulo equilátero, para uma temperatura fixa (corte horizontal do diagrama em formato tridimensional), colocando-se em cada vértice os componentes puros (Figura 12).

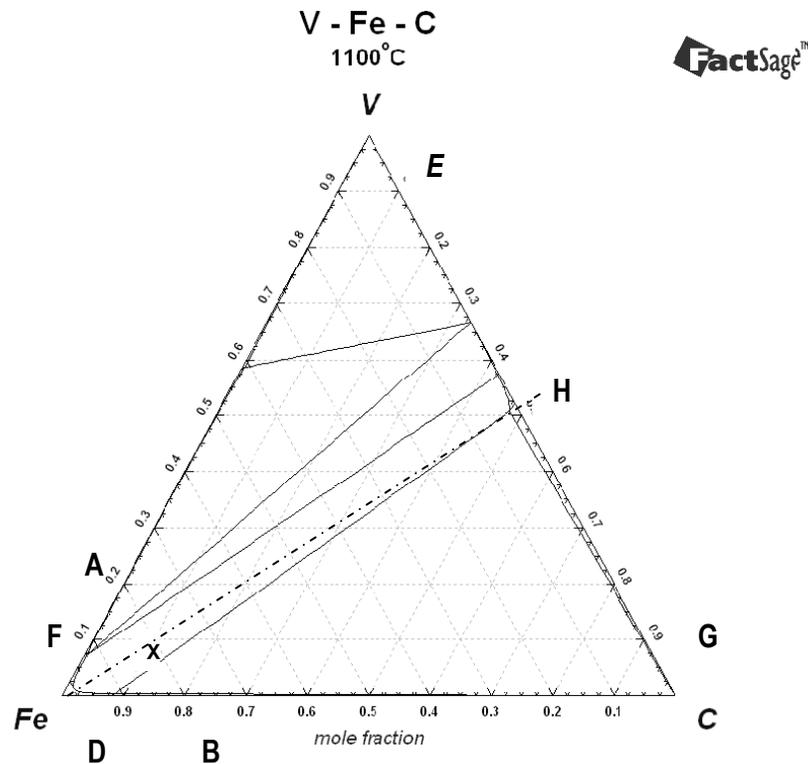


Figura 12: Diagrama ternário Fe-V-C, para temperatura de 1100°C (FactSage v.6.2 – Data base documentation – [FSstel] Phase Diagrams, 2010).

O diagrama ternário representado dessa forma apresenta uma série de informações importantes às quais convém chamar a atenção:

- Os lados de comprimento unitário representam os três sistemas binários: Fe-C, V-C e Fe-V: qualquer ponto nessas linhas apresenta a composição da liga binária correspondente;

- Pontos no interior do triângulo representarão uma liga ternária. E a composição de cada componente da liga, por exemplo, no ponto “X”, é dada conforme segue: percentual de ferro por meio dos pontos A ou B (80%), percentual de carbono por meio dos pontos D ou E (10%) e percentual de vanádio por meio dos pontos F ou G (10%);
- Os pontos de uma reta paralela a um dos lados do triângulo representam ligas com teor constante do componente situado no vértice oposto (por exemplo, a composição de vanádio é constante ao longo de toda linha F até G);
- Os pontos de uma reta que passa por um vértice do triângulo representam ligas nas quais é constante a proporção entre os componentes relativos aos outros dois vértices (por exemplo: a relação percentual de C / percentual de V é constante ao longo da linha Fe-X-H);
- Observa-se muitas vezes, nos diagramas ternários, que próximo aos vértices há a formação de soluções sólidas com uma única fase presente. Em tal condição, essa região (representada por meio de um diagrama no qual a fração molar ou os percentuais dos dois elementos minoritários são representados graficamente nas abscissas e ordenadas com um formato do tipo bidimensional em função de suas concentrações) terá o aspecto mostrado na Figura 13.

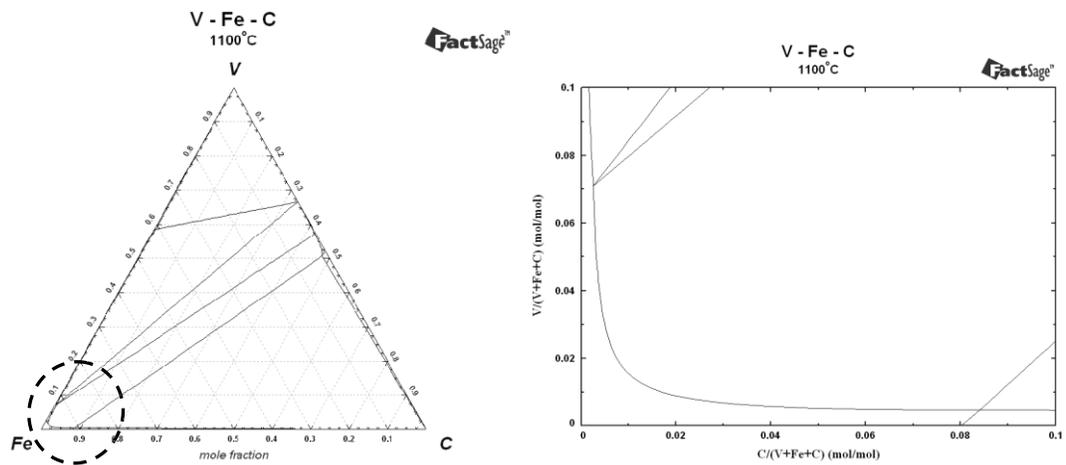


Figura 13: (a) Diagrama ternário Fe-V-C à temperatura de 1100°C (b); O mesmo diagrama ternário Fe-V-C, apresentado em formato retangular, enfatizando a região do canto rico em ferro e a solubilidade do carbono e do vanádio na austenita – FactSage v.6.3.

3.3.2.4 Diagramas quaternários

Os diagramas quaternários (mistura de quatro componentes) são muito complexos, e poucos são encontrados na literatura em geral. Para sua representação, são necessários espaços a quatro ou mais dimensões, e, portanto, a apresentação gráfica de tais sistemas só é possível quando se atribui um valor fixo para algumas variáveis, como, por exemplo, a temperatura e a composição de pelo menos um dos quatro componentes (considerando é claro a pressão como constante), vindo a se assemelhar nessa condição a um diagrama ternário. Segue um exemplo de um diagrama quaternário: Fe-Ti-C-N (Figura 14), em que foi fixada a composição do carbono, e a temperatura de 1250°C. O diagrama é apresentado no formato bidimensional (tipo X-Y), tendo o Fe como elemento majoritário (“canto rico em ferro”).

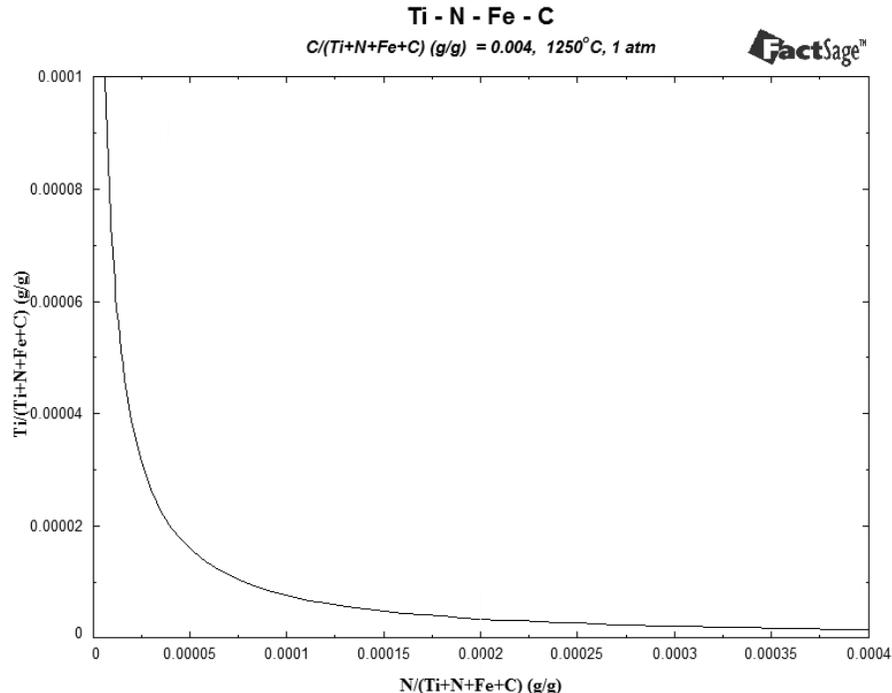


Figura 14: Diagrama quaternário em formato bidimensional (variação das concentrações de Ti e N, valor fixo de 0,4% de carbono e Fe como elemento majoritário), temperatura de 1250°C.

3.3.2.5 Construção de diagramas de equilíbrio a partir de métodos termodinâmicos

À medida que o número de ordem de componentes dos diagramas aumenta, aumenta a complexidade: para diagramas ternários, considerando um número de 70 elementos haveria a possibilidade de serem formados 54.740 sistemas ternários e 916.895 sistemas quaternários, o que representa uma quantidade enorme de trabalho envolvido até mesmo para medição de uma

isoterma relativamente simples de um diagrama ternário. Sendo assim, é muito importante ter um meio para estimar diagramas de terceira, ou de quarta ordem, ou mais. A abordagem mais produtiva para tais previsões é via método *Calphad*, e grandes avanços tem sido feitos nessa área. A construção de um diagrama ternário, por exemplo, segue as seguintes etapas:

- Realização de uma análise crítica entre o diagrama de fases obtido experimentalmente e os dados termodinâmicos para os três subsistemas binários a fim de obter um conjunto de expressões matemáticas para as energias de Gibbs das fases binárias;
- Utilização de procedimentos de interpolação para estimar a energia de Gibbs das fases ternárias a partir das energias de Gibbs das fases binárias baseado em modelos de soluções;
- Cálculo dos diagramas de fase ternários por meio de computador a partir desses valores estimados de energia de Gibbs ternários por meio de um plano tangente comum ou por meio de algoritmos de minimização da energia de Gibbs total (PELTON, 2001, p. 72).

Dessa forma, consegue-se uma descrição da matéria em termos de energia de Gibbs, que apresenta um uso genérico com várias aplicações, como a determinação de precipitados em aços e verificações da solubilidade de compostos – como é o caso do presente estudo.

A Figura 15 ilustra de forma esquemática o contexto no qual a termodinâmica de materiais está inserida no presente estudo.

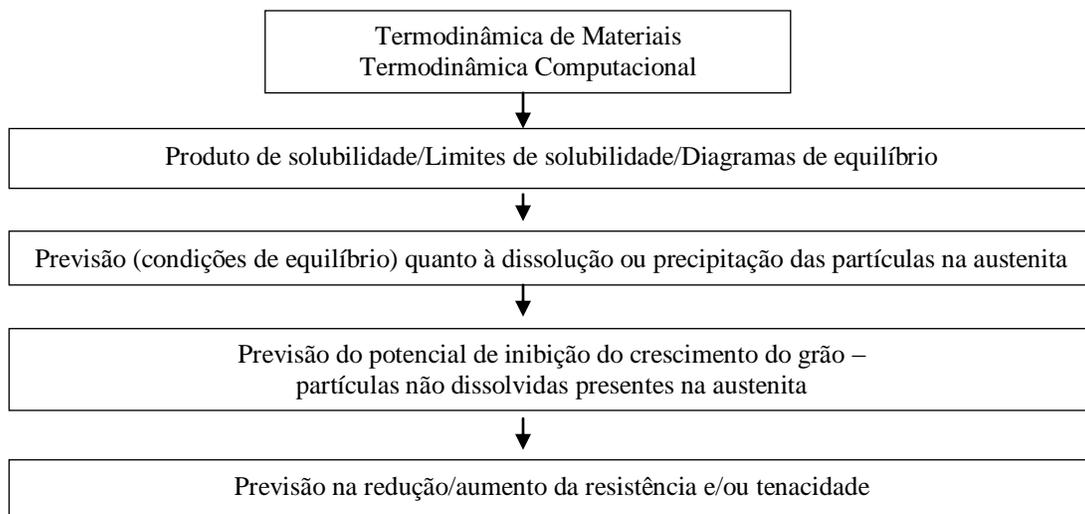


Figura 15: Relação da termodinâmica dos materiais com a previsão da dissolução de partículas na austenita e o controle do crescimento do grão em aços forjados.

3.4 TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL

Termodinâmica computacional é o nome dado a uma parte da termodinâmica aplicada que começou a se desenvolver em 1970, com o trabalho pioneiro de Larry Kaufman (SAUNDERS; MIODOWNICK, 1998). Ao contrário do que o nome sugere, a termodinâmica computacional não se restringe apenas ao uso de computadores. Na realidade, boa parte dos trabalhos desenvolvidos se ocupa do desenvolvimento de bancos de dados a partir de dados experimentais, com objetivo de proporcionar uma base para estudos e pesquisa com aplicações tecnológicas e industriais (HACK *et al*, 2008).

A termodinâmica computacional ganha cada vez maior importância devido à sua crescente aplicação em questões tecnológicas dos materiais, visto que uma das utilizações da termodinâmica é justamente na construção de simulações matemáticas de sistemas reais, auxiliando no acesso a muitos conceitos abstratos (ANDERSON, 2005).

A Figura 16 apresenta de forma esquemática como são desenvolvidos os trabalhos da termodinâmica computacional.

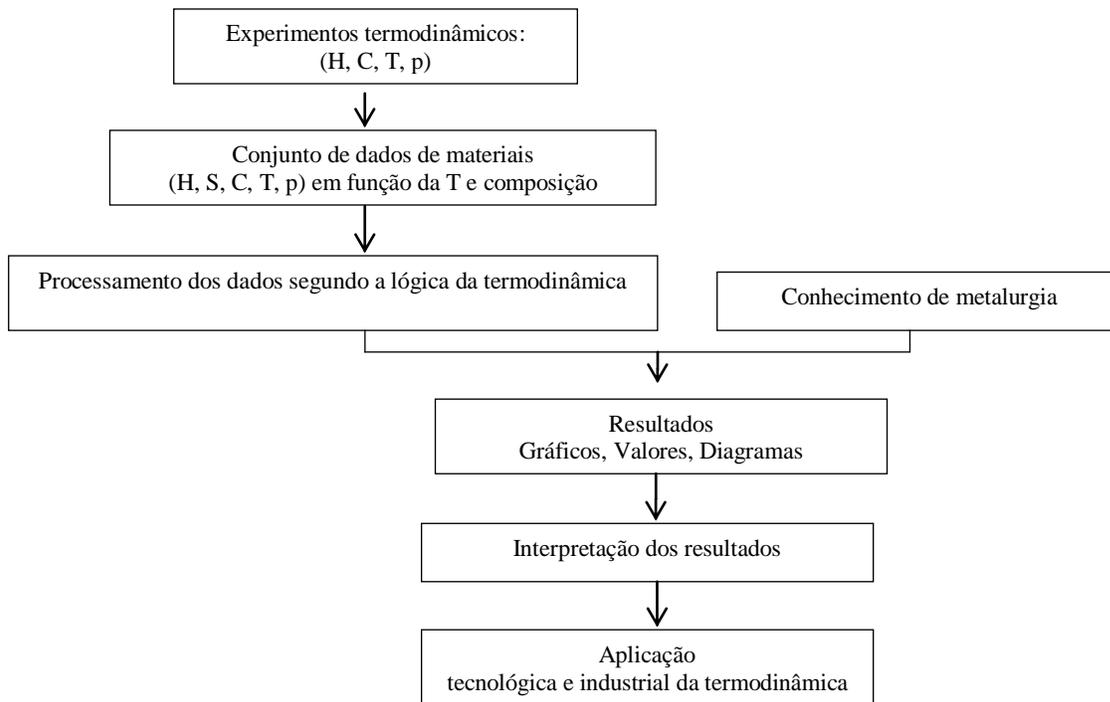


Figura 16: Desenvolvimento das atividades da termodinâmica computacional.

Quando estudos são realizados em sistemas complexos com muitos componentes contendo soluções, como é a situação do presente estudo, torna-se necessário o uso de métodos numéricos (sistemas de equações, com origem nas equações de G em função da temperatura e da composição combinados com as equações das restrições da conservação da matéria minimizados por meio do método de Lagrange), os quais somente podem ser resolvidos por meios computacionais (HACK *et al.*, 2008).

3.4.1 Programa FactSage versão 6.3

O FactSage é um dos mais completos sistemas computacionais, integrando bancos de dados com um programa de cálculos no campo da termodinâmica dos materiais. Esse sistema foi introduzido em 2001, a partir da fusão dos pacotes termoquímicos FACT-Win/F*A*C*T e ChemSage/SOLGASMIX⁹.

Ele é o resultado de mais de 20 anos de esforços colaborativos entre os Institutos Thermfact/CRCT (Centre de Recherche en Calcul Thermochemique) de Montreal, Canadá, (www.crct.polymtl.ca) e o GTT (Gesellschaft für Technische Thermochemie und -physik mbH) – Technologies de Aachen na Alemanha (www.gtt-technologies.de) e disponibiliza acesso a uma série de bancos de dados de milhares de compostos e soluções metálicas, tanto no estado sólido quanto no estado líquido.

O FactSage faz parte de um grupo seletivo dos principais *softwares* no campo da termodinâmica existentes no mundo atualmente, entre os quais se destacam também: o ThermoCalc (<http://www.thermocalc.com/index.php>, Suécia), o Pandat (<http://www.computherm.com> – USA) e o MTDATA (<http://www.npl.co.uk/npl/cmmt/mtdata/>, Inglaterra).

Por meio do FactSage, pode-se calcular as condições de equilíbrio para sistemas multifásicos e multicomponentes, conforme interesse do usuário. O programa na versão 6.3 de maio de 2012 está dividido em vários módulos, dos quais os de equilíbrio e diagramas de fases foram utilizados na presente pesquisa.

O módulo de equilíbrio usa os dados de energia de Gibbs e outras funções termoquímicas como a temperatura, a pressão, o volume, a entalpia e a entropia. Neste módulo, para as soluções sólidas, os valores da energia de Gibbs de excesso são retirados das informações do número de

⁹ FactSage Family of Products and Services; Database Documentation. Disponível em: <<http://www.factsage.com>>. May 2012.

coordenação e energia de ligação entre os vizinhos mais próximos das estruturas cristalinas clássicas das soluções sólidas substitucionais das fases metálicas ccc, cfc ou hc. Adicionalmente, dependendo do caso, duas ou mais sub-redes podem ser necessárias para descrever a fase adequadamente. Soluções sólidas intersticiais como, por exemplo, a presença de carbono e de nitrogênio, também são consideradas. As soluções sólidas cristalinas são tratadas pela abordagem de sub-redes múltiplas, também chamada de “Formalismo da Energia do Composto”, a qual permite um modelamento de fases que juntamente com os valores da energia de Gibbs de excesso permitem a obtenção de resultados finais mais realistas¹⁰. O modelo de sub-redes leva em consideração que determinada estrutura cristalina de uma solução é tratada como se fosse um conjunto de redes cristalinas (sub-redes) que podem ser substitucionais, intersticiais ou iônicas, etc., facilitando a descrição matemática da energia de Gibbs dessa estrutura, por estar baseada em equações de G de cada sub-rede que a compõe (HILLERT, 2001). No estudo, por exemplo, dos nitretos e carbonetos, a sua estrutura real é expressa na forma de duas sub-redes, uma para elementos substitucionais e outra para os elementos intersticiais. Muitas das posições intersticiais são geralmente vacâncias, que, neste caso, são tratadas como um elemento adicional (LAGNEBORG *et al*, 1999).

3.4.2 Apoio da termodinâmica assistida por computador

O uso de programas computacionais permite, além da utilização prática de uma série de dados que demandariam um tempo muito longo para sua manipulação, a realização de cálculos matemáticos complexos, facilitando estudos e simulações de diversas ordens, os quais seriam impossíveis de serem obtidos. A seguir estão alguns exemplos de cálculos matemáticos termodinâmicos que somente são permitidos por meio do uso de computador (HACK, 2012):

- Cálculos de potenciais químicos termodinâmicos, que usam a energia de Gibbs como uma função da T, p e n_i , por meio das transformações de Legendre;
- Cálculo de todos os valores parciais ou integrais da energia de Gibbs, entropia e capacidade calorífica de uma fase por meio da utilização das derivadas da energia de Gibbs com relação a T, p e n_i ;
- Cálculos envolvendo sistemas de multicomponentes e multifases pela aplicação do uso do método de multiplicadores não determinados de Lagrange, que requerem o uso

¹⁰ FactSage Family of Products and Services; Database Documentation. Disponível em: <<http://www.factsage.com>>. May 2012.

de procedimentos numéricos e computacionais em *softwares* específicos ou genéricos;

- Obtenção de “relações” em sistemas multicomponentes, com geração de secções de duas dimensões em cálculos de equilíbrio e diagramas de fases por meio da equação de Gibbs-Duhem, a qual permite calcular a atividade desconhecida de um determinado componente a partir do conhecimento das atividades dos demais componentes do sistema;
- Construção de diagramas de fases multicomponentes que, na prática, correspondem a quase todos os materiais reais e a predição de fases (SAUNDERS; MIODOWNICK, 1998).

4 MÉTODO

Para entender o efeito da inibição do crescimento de grão por partículas de segunda fase, é necessário compreender os fatores de dissolução desses compostos na austenita: o tamanho de grão dos produtos finais de aço é essencialmente proveniente do tamanho de grão austenítico anterior a sua transformação; e a fim de manter um tamanho de grão austenítico fino em altas temperaturas, é necessário que existam partículas finas não dissolvidas. Para tal, deve-se conhecer em detalhes a solubilidade dessas partículas.

Na presente pesquisa, é abordado o estudo da solubilidade dos nitretos, carbonetos e carbonitretos de Al, Ti, V e Nb, que correspondem aos principais elementos adicionados ao aço com finalidade de inibir o crescimento do grão durante processos de conformação e/ou tratamentos térmicos (KRAUSS, 2005; GLADMAN, 1997).

Para a realização dos estudos, foram calculados os produtos e os limites de solubilidade dos nitretos, carbonetos ou carbonitretos de cada um dos microelementos individualmente ou quando mais de um deles está presente no aço.

4.1 EXECUÇÃO DOS CÁLCULOS TERMODINÂMICOS

Os cálculos termodinâmicos computacionais foram realizados no Núcleo de Termodinâmica Computacional para a Metalurgia (NTCm), instalado no Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, utilizando o *software* FactSage versão 6.3 de 2012.

Esse *software* está subdividido em três grandes blocos: o bloco da esquerda (Figura 17) denota o grupo de módulos de visualização e informação de dados de compostos, soluções, diagramas etc., os quais podem receber também dados específicos da matéria por um pesquisador; o bloco central é composto por um grupo de módulos direcionados para a execução de cálculos ou determinações e o bloco da direita é composto por módulos destinados à manipulação de resultados.

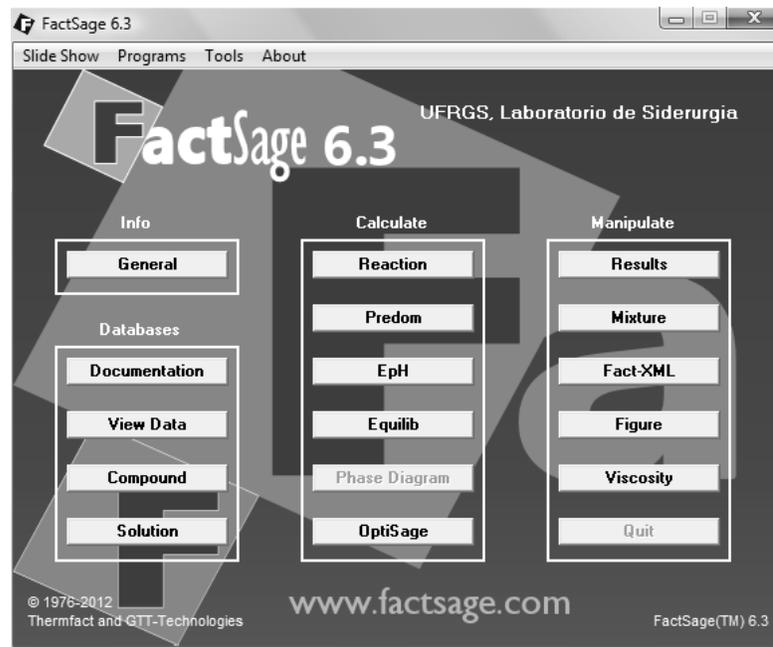


Figura 17: Apresentação da página de rosto do FactSage versão 6.3.

Para a verificação da solubilidade, foi necessário primeiro o desenvolvimento de um procedimento adequado, levando em consideração:

- Estudo de metalurgia quanto às fases e soluções formadas pela combinação dos diversos componentes;
- Construção de diagramas ternários e quaternários com os elementos envolvidos;
- Cálculos de concentrações e produtos de solubilidade.

Para realização dos cálculos, foram utilizados os módulos de equilíbrio e de diagramas de fases e o banco de dados FSstel (*The FactSage FSstel steel alloy database*), o qual corresponde ao banco de dados termodinâmicos do FactSage para ligas de aço com intervalos de composições ricas em ferro e para temperaturas entre 400°C e 1800°C. Um detalhamento completo desse banco de dados é apresentado no ANEXO B.

4.2 ESCOPO DOS EXPERIMENTOS

Os cálculos termodinâmicos foram efetuados para verificar a solubilidade dos nitretos, carbonetos e carbonitretos no aço em altas temperaturas, com ênfase no intervalo utilizado para o forjamento a quente.

O termo carbonitreto se refere ao fato de os carbonetos e os nitretos dos microelementos Ti, V e Nb possuírem solubilidade mútua, resultando em apenas uma solução sólida que apresentará tanto o carbono quanto o nitrogênio em diferentes quantidades quando ligados ao respectivo microelemento (GLADMAN, 1997).

4.2.1 Intervalo de composição dos elementos no estudo

- Microelementos: Ti, Nb, V e Al. As composições dos microelementos nos estudos da solubilidade variaram até o limite de seus valores máximos quando adicionados intencionalmente nos aços microligados ou aços de baixa liga típicos de forjamento a quente, conforme descrito na Tabela 5. Somente quando os produtos de solubilidade apresentavam um valor muito alto, foram testadas composições acima desses limites, a fim de que o respectivo valor pudesse ser encontrado.

Tabela 5: Limite de composição química (% em peso) dos microelementos utilizados no estudo.

Elemento	Al	Nb	Ti	V
Máximo	0,05	0,1	0,04	0,20

- Elementos intersticiais (formadores dos nitretos, carbonetos e carbonitretos com os microelementos): carbono e nitrogênio. A composição do nitrogênio variou até o limite de 0,02% (valor máximo usual em aços), e o carbono variou até 0,8%, com ênfase no percentual de 0,4%, por ser um valor representativo em aços forjados a quente microligados e/ou de baixa liga. A Tabela 6 apresenta de forma resumida o intervalo de percentuais utilizados.

Tabela 6: Limite de composição química (% em peso) do C e N (formadores de nitretos, carbonetos e carbonitretos) utilizados no estudo.

Elemento	C	N
Máximo	0,80	0,02

4.2.2 Compostos/soluções estudados

Foram testados os seguintes compostos ou soluções:

- Os nitretos individuais de cada microelemento AlN, TiN, VN e Nb, N e os nitretos formados quando dois microelementos estão presentes simultaneamente;

- Os carbonetos individuais de cada microelemento Al_4C_3 , TiC, VC, e NbC e os carbonetos formados quando dois microelementos estão presentes simultaneamente. Embora seja amplamente conhecido que o Al não é um elemento formador de carboneto no aço, é realizado o estudo para comparação com os demais microelementos, além de serem pesquisadas as condições para sua formação;
- Os carbonitretos de cada microelemento Al (C, N), Ti (C, N), Nb (C, N), V (C, N).

Observação: O termo composto se refere à entidade química estequiométrica, como o caso dos intermetálicos. O termo solução se refere a um composto, mas admitindo que apresente composição variável dentro de certos limites.

4.2.3 Temperatura

As temperaturas utilizadas nos estudos corresponderam ao intervalo de temperatura entre 950°C e 1400°C (com acréscimos de 50 em 50°C) para os cálculos dos produtos de solubilidade quando de ligas ternárias (carbonetos ou nitretos de um microelemento). A temperatura de 1250°C é enfatizada, pelo fato de estar próxima da temperatura limite utilizada no forjamento a quente em geral. Essa temperatura também é foco quando os estudos se referem às ligas quaternárias (carbonetos ou nitretos de dois microelementos ou carbonitretos). Outras temperaturas específicas são apresentadas para casos particulares e serão comparadas com valores da literatura.

4.2.4 Objeto dos experimentos

O objeto dos experimentos foi focalizado na verificação dos produtos e/ou limites de solubilidade na austenita de nitretos, carbonetos e carbonitretos formados pelos microelementos Al, V, Nb e Ti em função da temperatura.

À temperatura de 1250°C, além da ênfase na solubilidade dos compostos formados, é verificada também:

- a composição das soluções ou compostos formados (quais elementos e em qual porcentual estão presentes);
- a ocorrência de miscibilidade ou não entre nitretos e carbonetos quando dois microelementos estão presentes;

- a influência do porcentual de carbono e do nitrogênio na solubilidade dos carbonitretos e dos carbonetos e nitretos quando mais de um microelemento está presente.

4.3 PLANEJAMENTO DOS CÁLCULOS

A Tabela 7 apresenta um resumo do planejamento dos cálculos da solubilidade realizados conforme comentado anteriormente.

Tabela 7: Esquema dos testes realizados em função da composição e temperatura para cálculo dos produtos e limites de solubilidade.

Tipo de liga	Composto	Descrição da liga	Variação da Temperatura (°C)	Variação da composição do ME (%)	Variação da composição do C (%)	Variação da composição do N (%)	Observação
Ternária	Nitreto (um microelemento)	Fe-V-N	950 – 1400	Até 0,20	-	Até 0,02	Ênfase T de 1250°C
		Fe-Al-N	950 – 1400	Até 0,05	-		
		Fe-Nb-N	950 – 1400	Até 0,1	-		
		Fe-Ti-N	950 – 1400	Até 0,04	-		
	Carboneto (um microelemento)	Fe-V-C	950 – 1400	Até 0,20	Até 0,8	-	Ênfase T de 1250°C 0,4% de C
		Fe-Al-C	950 – 1400	Até 0,05	Até 0,8	-	
Fe-Nb-C		950 – 1400	Até 0,1	Até 0,8	-		
Quaternária	Nitretos (dois microelementos)	Fe-V-Al-N	1250	V 0,20 – Al 0,05	-	0,005 a 0,02	
		Fe-V-Nb-N	1250	V 0,20 – Nb 0,1	-		
		Fe-V-Ti-N	1250	V 0,20 – Ti 0,04	-		
		Fe-Al-Nb-N	1250	Al 0,05 – Nb 0,1	-		
		Fe-Al-Ti-N	1250	Al 0,05 – Ti 0,04	-		
		Fe-Nb-Ti-N	1250	Nb 0,1 – Ti 0,04	-		
	Carbonetos (dois microelementos)	Fe-V-Nb-C	1250	V 0,20 – Nb 0,1	0,2 a 0,8	-	Ênfase 0,4% de C
		Fe-V-Ti-C	1250	V 0,20 – Ti 0,04		-	
		Fe-Nb-Ti-C	1250	Nb 0,1 – Ti 0,04		-	
	Carbonitreto	Fe-V-C-N	950 – 1350	Até 0,20	Até 0,8	Até 0,02	Ênfase 0,4% de C
		Fe-Al-C-N	950 – 1350	Até 0,05	Até 0,8	Até 0,02	
		Fe-Nb-C-N	950 – 1350	Até 0,1	Até 0,8	Até 0,02	
		Fe-Ti-C-N	950 – 1350	Até 0,04	Até 0,8	Até 0,02	

Observações:

- Composições superiores às indicadas foram utilizadas em situações específicas para ser encontrado o limite de solubilidade.
- Temperaturas adicionais foram utilizadas somente para efeito de comparação com valores apresentados na literatura.

4.4 PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DOS PRODUTOS E LIMITES DE SOLUBILIDADE

Foram desenvolvidos dois procedimentos termodinâmicos para verificação da solubilidade dos compostos:

Procedimento A: utilização do módulo *Equilib*, tendo como base a concentração dos solutos na austenita. Com esse procedimento, foram calculados os produtos de solubilidade de nitretos e carbonetos; sendo que não foi conseguido determinar os produtos de solubilidade para as ligas quaternárias.

Procedimento B: utilização do módulo *Phase Diagram*, tendo como base a elaboração de diagramas de equilíbrio ternários ou quaternários. Com esse procedimento foi possível calcular os produtos de solubilidade tanto para ligas ternárias quanto para as quaternárias.

Em virtude das informações obtidas pelos cálculos termodinâmicos com o FactSage, observou-se que, além da abordagem clássica de cálculos do produto de solubilidade dos compostos apresentados na literatura, é possível calcular e realizar gráficos completos desses produtos de solubilidade para várias composições e temperaturas, ou seja, curvas de limites de solubilidade, permitindo muito maior compreensão do comportamento da solubilidade dos compostos.

Para as situações em que os dois procedimentos descritos permitiam o cálculo termodinâmico, este foi efetuado, e se obteve os mesmos resultados. É feito a seguir um resumo das etapas de cada um dos procedimentos para verificação da solubilidade.

Procedimento A: Etapas para levantamento do produto de solubilidade K_s por meio da atividade do composto:

- Escolha do módulo do programa: *Equilib*;
- Seleção do banco de dados apropriado: FSstel;
- Seleção apropriada das unidades das funções termodinâmicas: temperatura, pressão;
- Seleção das massas dos elementos: ferro, nitrogênio e/ou carbono, microelemento (Al, V, Nb, Ti);
- Seleção de compostos: conforme conhecimento metalúrgico e estudos dos diagramas de equilíbrio binários e ternários;
- Seleção das fases apropriadas (conforme conhecimento metalúrgico e estudo de diagramas de equilíbrio);
- Seleção das temperaturas apropriadas, incluindo a faixa usual do forjamento a quente – 1100°C a 1250°C;

- Verificação da concentração do nitrogênio e do microelemento na austenita quando a atividade do composto ou solução que o representa passa a ter o valor unitário (Figura 18);
- Determinação de K_s para a temperatura selecionada (produto das concentrações do microelemento pelo elemento intersticial – carbono ou nitrogênio);
- Execução das curvas: K_s em função da temperatura.

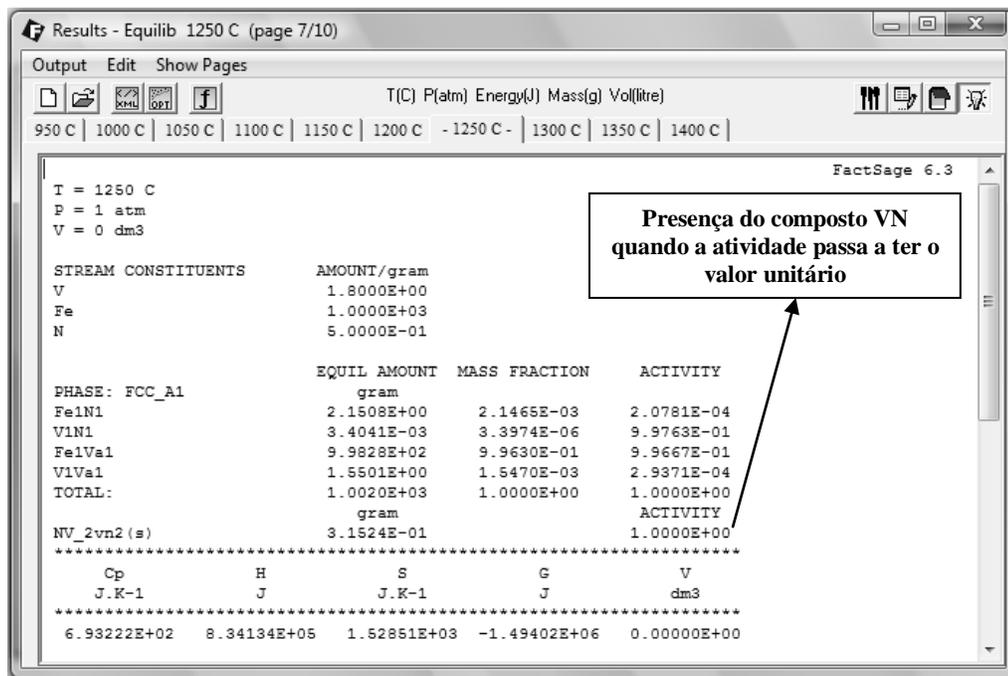


Figura 18: Informações do *software* relativo à presença do composto VN quando a atividade passa a ter o valor unitário para a liga ternária Fe-V-N à temperatura de 1250°C.

Procedimento B: Etapas para levantamento dos limites de solubilidade por meio dos diagramas de equilíbrio ternários e quaternários construídos por meio do FactSage e calculados por meio de valores de energia de Gibbs, potenciais químicos/atividade:

- Escolha do módulo do programa: *Phase Diagram*;
- Seleção do banco de dados apropriado: FSstel;
- Seleção apropriada das unidades das funções termodinâmicas;

- Seleção das massas dos elementos: ferro, nitrogênio e/ou carbono, microelemento (Al, V, Nb, Ti), respeitando a estequiometria dos compostos em presença elevada de ferro;
- Seleção da temperatura apropriada;
- Seleção de compostos e fases apropriadas, conforme conhecimento metalúrgico e estudos dos diagramas de equilíbrio binários (ANEXO C);
- Construção do diagrama apropriado (ternário ou quaternário no formato bidimensional) com composições convenientes, obtido por método termodinâmico conforme descrito no item 3.3.2.5;
- Verificação das concentrações dos elementos em estudo (intersecção entre a curva do limite de solubilidade e a linha correspondente à estequiometria prevista/esperada para o composto, partindo do vértice do diagrama (Figura 19));
- Determinação de K_s na austenita para a temperatura selecionada e composição fixada de um dos componentes quando liga quaternária;
- Execução das curvas dos produtos de solubilidade em função da temperatura.

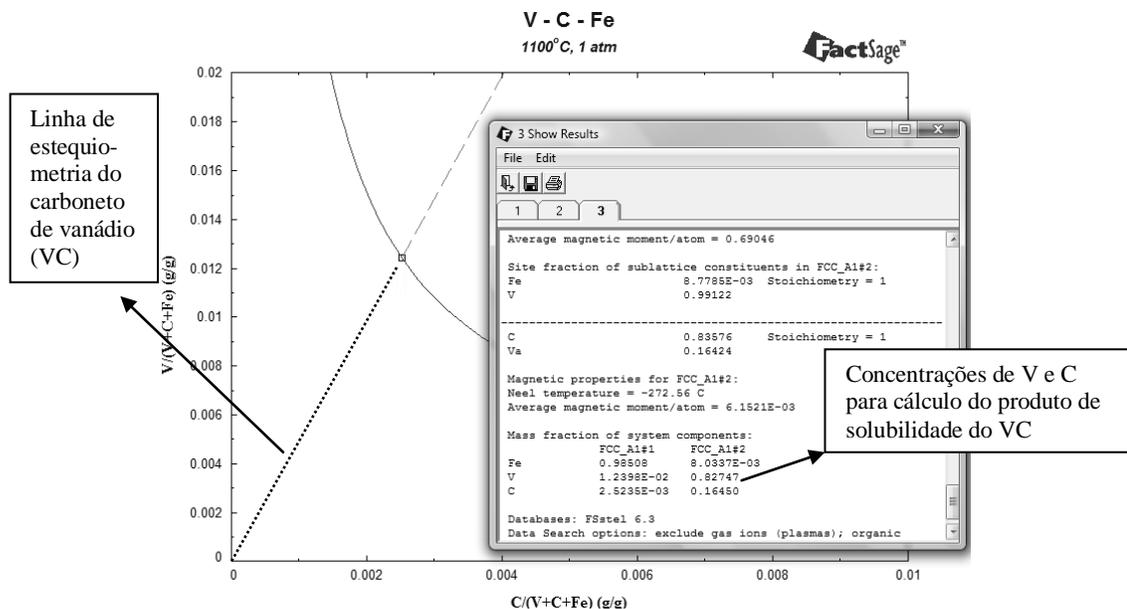


Figura 19: Modelo de verificação das concentrações de V e C para cálculo do produto de solubilidade do carboneto de vanádio.

4.5 COMPARAÇÃO COM DADOS DE LITERATURA

Os resultados encontrados para os produtos de solubilidade de cada nitreto, carboneto ou carbonitreto de cada um dos microelementos estudados são comparados com resultados apresentados na literatura, obtidos a partir de métodos experimentais e/ou por meio de outros cálculos termodinâmicos apresentados na literatura sobre o assunto, proporcionando uma apreciação do procedimento desenvolvido, mas sem objetivo específico de confirmá-lo, embora essa questão tenha relevância no sentido de apontar o grau de alinhamento do procedimento desenvolvido com relação aos valores calculados por outros autores e seja possível inferir que os resultados verificados e não contemplados na literatura são coerentes e podem ser úteis aos interessados no assunto.

Para o caso de ligas quaternárias, em que se necessita fixar duas variáveis, foram realizadas comparações para situações específicas existentes na literatura, visto a multiplicidade de temperaturas e composições possíveis.

5 RESULTADOS

Os resultados são apresentados conforme a sequência apresentada no item 4.3 (Planejamento dos cálculos).

Os dados dos produtos de solubilidade são apresentados em logaritmo de base 10, visto que é a forma encontrada na literatura e por também ser de mais fácil visualização e comparação.

A composição do composto formado seja um nitreto, carboneto ou carbonitreto do ME é apresentada na forma resumida dos valores máximos e mínimos de cada componente e obtida conforme a seguinte descrição:

- a) Para compostos nos quais há precipitação na austenita para a temperatura estudada quando os componentes estão dentro dos limites de composição dos aços no presente estudo: verificação da variação de composição do composto para todo o intervalo de percentuais dos componentes: ME/elemento intersticial (C e/ou N) no aço desde seus valores mínimos capazes de precipitar na austenita até os seus valores máximos conforme presente estudo. Uma vez registrados tais valores, eles foram resumidos no formato do máximo e mínimo dos componentes, mas não significando necessariamente que o aumento de um corresponda à redução do outro, ou outros elementos do composto;
- b) Para compostos nos quais não há precipitação na austenita para a temperatura estudada quando os componentes estão dentro dos limites de composição dos aços no presente estudo: verificação da variação de composição do composto quando o ME estivesse com o percentual máximo para o presente estudo e o elemento intersticial com um percentual capaz de precipitar o composto, percentual este superior ao seu máximo valor no presente estudo e vice-versa. Uma vez determinados, tais valores foram resumidos no formato do máximo e mínimo dos componentes, não significando necessariamente que o aumento de um corresponda à redução do outro, ou outros elementos do composto.

5.1 LIGAS TERNÁRIAS

5.1.1 Nitretos

Os dados de solubilidade dos nitretos de cada um dos microelementos são apresentados em função da temperatura a cada 50°C no intervalo de 950°C a 1400°C, sendo que os valores são comparados com os dados apresentados na literatura calculados por métodos experimentais ou cálculos termodinâmicos.

É realizado um aprofundamento do estudo para a solubilidade à temperatura de 1250°C por se tratar da temperatura próxima ao limite do forjamento a quente, no qual também é verificada a composição do nitreto.

A nomenclatura utilizada para os compostos VN, TiN, NbN, e AlN se refere ao nitreto desses elementos, mas não indica que estes são necessariamente compostos puros e estequiométricos. Por exemplo: por meio dos cálculos realizados, foi observado que apenas o AlN corresponde efetivamente a um composto estequiométrico, os demais nitretos de fato são soluções sólidas que apresentam certo percentual de ferro e uma pequena variação em sua estequiometria. Essas composições serão abordadas caso a caso e posteriormente comparadas entre si no item 6 (Análise de resultados).

5.1.1.1 Nitreto de vanádio

a) Produto de solubilidade em função da temperatura

Os resultados para $\log K_s$, obtidos por meio de cálculos termodinâmicos em função da temperatura, são apresentados na Figura 20 e comparados com os de outros autores obtidos por meio de métodos experimentais e/ou outros cálculos termodinâmicos.

Foi observada uma boa correspondência entre os valores fornecidos pela literatura, tanto por meio de verificações experimentais quanto relativo aos cálculos termodinâmicos efetuados por outros autores, principalmente nas temperaturas mais altas.

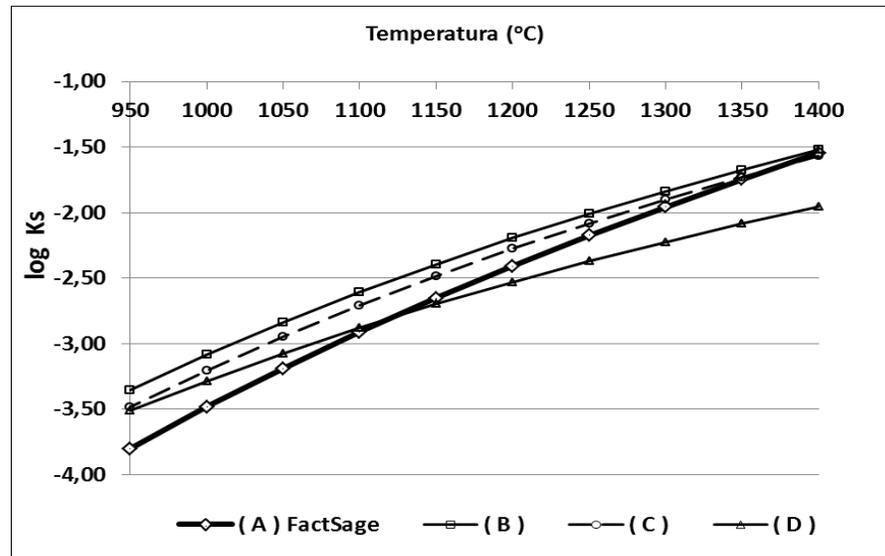


Figura 20: Produto de solubilidade do VN na austenita: curva (A) calculada por meio do FactSage, curva (B) apresentada por Gladman (1997), obtida pelo método de extração de precipitado, curva (C) apresentada por Gladman (1997) e Hernández *et al* (1992), obtida pelo método de equilíbrio gasoso, (D) apresentada por Gladman (1997), obtida por cálculo termodinâmico.

b) Solubilidade do VN na austenita a 1250°C

A Figura 21 apresenta os resultados do comportamento da solubilidade do VN na austenita a 1250°C. O encontro das linhas tracejadas indicado pela letra “x” no gráfico mostra a composição na qual tanto o V quanto o N encontram-se com seus valores máximos no aço, conforme escopo do presente estudo (0,2% V e 0,02% de N – Tabelas 5 e 6). Essa região encontra-se totalmente dentro do campo austenítico e, portanto, indica que não há nenhum precipitado de VN presente e nenhum efeito para atuar na inibição do crescimento do grão.

Por meio do FactSage, foi calculada a composição do VN (Tabela 8), na qual foi verificado que esta não é constante, conforme relação estequiométrica de 1:1 (fração molar de 0,5 por elemento ou 78,4% em peso de V e 21,6% em peso de N), como poderia ser eventualmente imaginado. Foi verificado que o VN admite um percentual de Fe em torno de 3%.

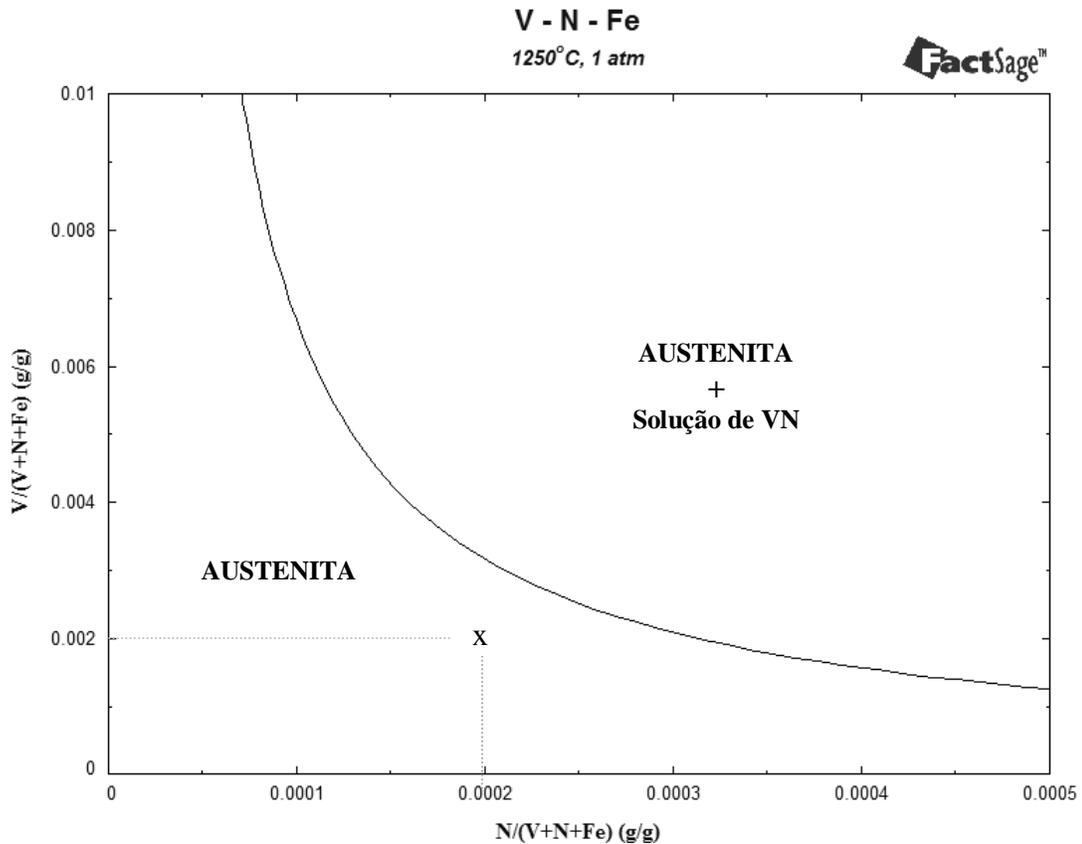


Figura 21: Região do diagrama ternário Fe-V-N próximo ao canto rico em ferro, apresentando o limite de solubilidade do VN na austenita à temperatura de 1250°C.

Tabela 8: Valor mínimo e máximo da composição química (% em peso) do nitreto de vanádio à temperatura de 1250°C para percentuais dos elementos que sejam capazes de precipitar a solução de VN.

Elemento	V	N	Fe
Mínimo	75,6	19,6	2,3
Máximo	78	20,8	3,6

c) Solubilidade do VN na austenita a 1000°C

A Figura 22 apresenta a solubilidade do VN à temperatura de 1000°C, indicando como calcular graficamente os percentuais de V e de N dissolvidos na austenita, a partir de um determinado percentual de V e de N no aço, conforme apresentado pela literatura.

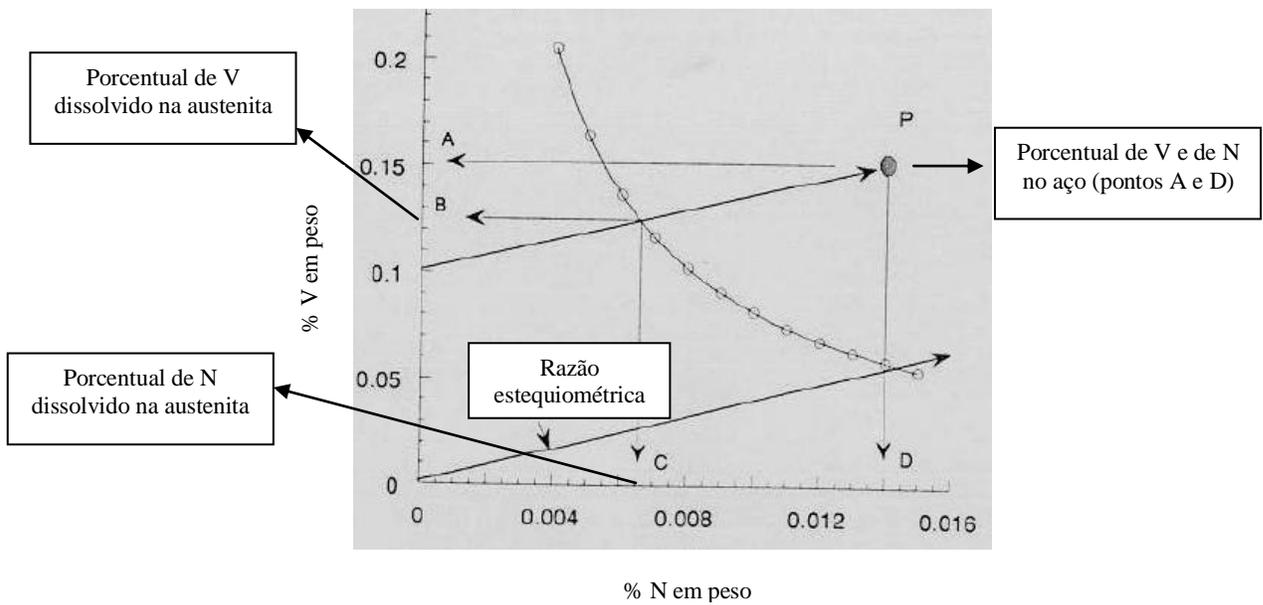
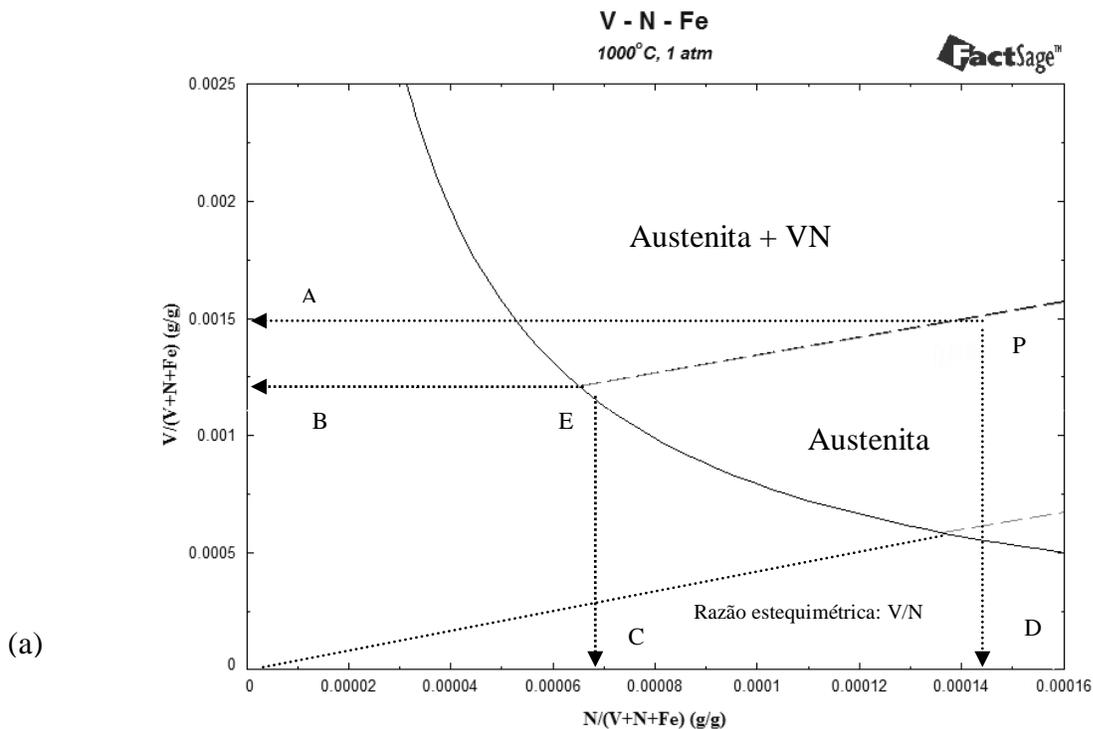


Figura 22: Verificação do percentual de V e de N e precipitação de VN na austenita a partir de uma composição de V e de N no aço, à temperatura de 1000°C (GLADMAN, 1997, p. 84).

Por meio de cálculos termodinâmicos efetuados com o FactSage, foram obtidos resultados similares, conforme gráfico mostrado na Figura 23.a. O programa permite também verificar de forma direta o percentual de composto que se encontra precipitado (Figura 23.b).



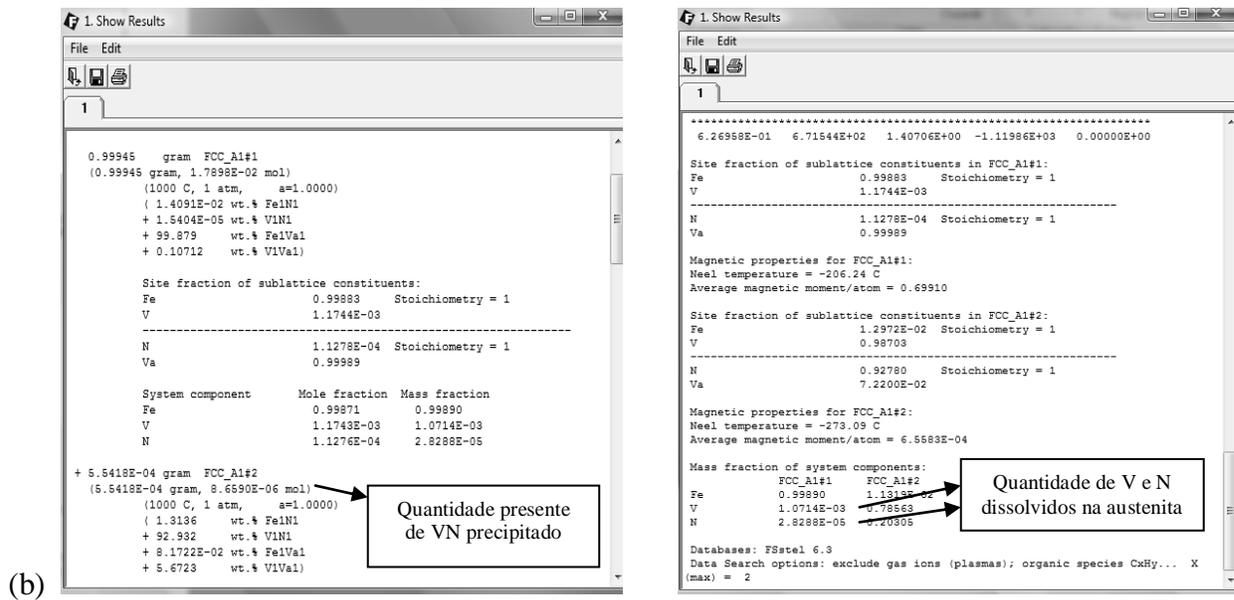


Figura 23: (a) Solubilidade do VN na austenita à temperatura de 1000°C. O ponto P representa a composição de V e de N no aço (pontos A e D). O ponto E (paralelo à linha de razão estequiométrica de V e N) indica as composições de V e de N dissolvidos na austenita (pontos B e C). (b) Cálculo dos valores de V e de N dissolvidos no aço e % de VN precipitado informados por meio de cálculo termodinâmico.

5.1.1.2 Nitreto de nióbio

a) Produto de solubilidade em função da temperatura

Os resultados obtidos para o log K_s , por meio dos cálculos termodinâmicos em função da temperatura, são apresentados na Figura 24 e comparados com os obtidos por outros autores por meio de métodos experimentais. São apresentados dois cálculos por meio do FactSage, visto que para o nióbio, quando calculado por meio do composto NbN, encontra-se valores ligeiramente diferentes comparado com o cálculo da solução CFC formada entre nióbio e nitrogênio. Para ambas as situações, observou-se uma correspondência muito grande com os dados da literatura.

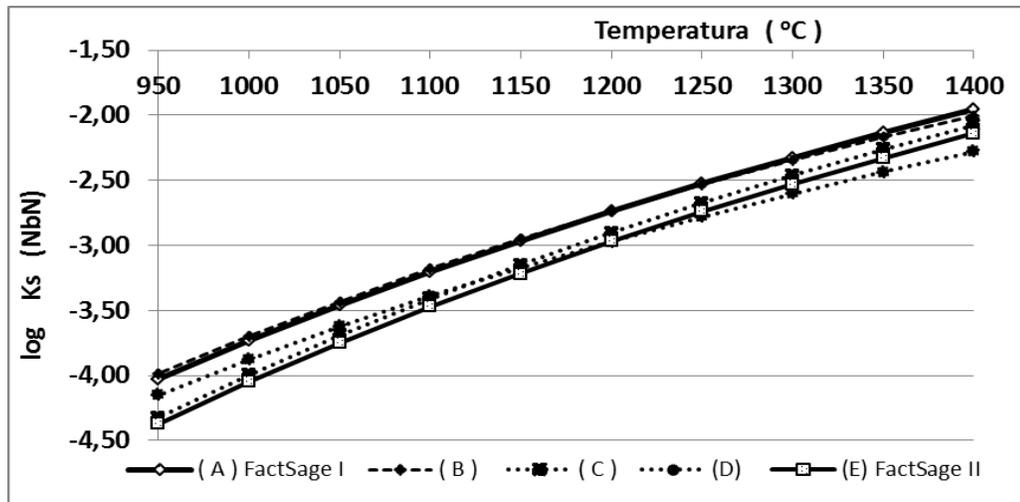


Figura 24: Produto de solubilidade do NbN na austenita: curvas (A) e (E) calculadas por meio do FactSage, curva (B) apresentada por Hernández *et al* (1992), curva (C) apresentada por Gladman (1997), obtida por meio do método do equilíbrio gasoso, (D) apresentada por Hernández *et al* (1992) e por Gladman (1997), obtida por meio do método do equilíbrio gasoso.

É interessante também acrescentar comparação dos resultados de solubilidade em função da temperatura obtidos mais recentemente por GORBACHEV *et al* (2010), os quais também se valeram do método termodinâmico no cálculo das fases de equilíbrio (método *Calphad*) e que está apresentada na Figura 25, na qual foram observados resultados similares.

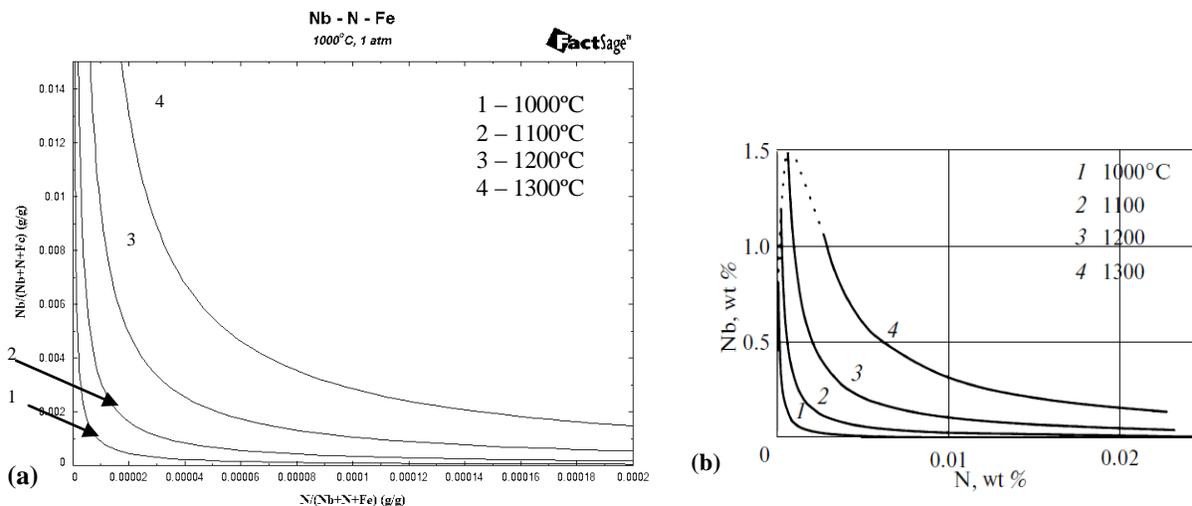


Figura 25: Solubilidade em função da temperatura do NbN na austenita: calculado pelo FactSage, (b) calculado por outro método termodinâmico apresentado por Gorbachev *et al* (2010, p. 58).

b) Solubilidade do NbN na austenita a 1250°C

A Figura 26 apresenta a solubilidade do NbN na austenita. O encontro das linhas tracejadas indicado pela letra “x” do gráfico mostra a composição na qual tanto o Nb quanto o N encontram-se com seus valores máximos dentro do escopo do presente estudo (0,1% de Nb; 0,02% de N). Essa região encontra-se dentro da região austenítica e, portanto, indica que não haverá nenhum precipitado de NbN presente e nenhum efeito haverá para inibição do crescimento do grão.

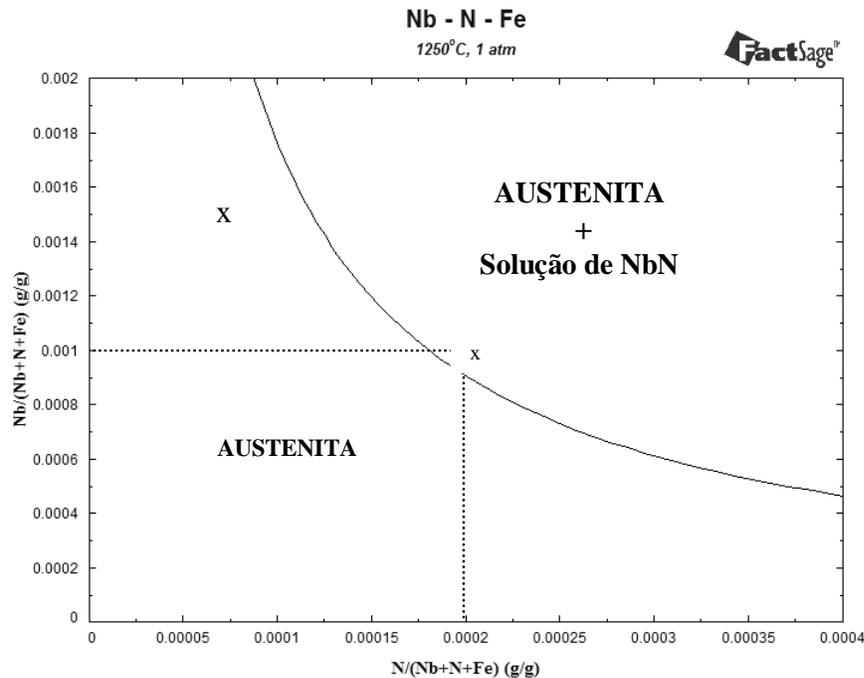


Figura 26: Região do diagrama ternário Fe-Nb-N próximo ao canto rico em Fe, apresentando o cálculo do limite de solubilidade da solução de NbN na austenita à temperatura de 1250°C.

Por meio dos dados calculados por meio do FactSage, foi verificado que a composição do NbN não é uma constante com relação estequiométrica de 1:1 (fração molar de 0,5 por elemento ou 86,9% em peso de Nb e 13,1% em peso de N), apresentando uma pequena variação, conforme mostrado na Tabela 9. A presença de ferro no nitreto é muito baixa.

Tabela 9: Valor mínimo e máximo da composição química (% em peso) do nitreto de nióbio à temperatura de 1250°C para percentuais dos elementos capazes de precipitar a solução de NbN.

Elemento	Nb	N	Fe
Mínimo	87	12,4	0
Máximo	87,6	13	0,003

5.1.1.3 Nitreto de alumínio

a) Produto de solubilidade em função da temperatura

Os resultados obtidos para o log Ks, por meio dos cálculos termodinâmicos em função da temperatura, são apresentados na Figura 27 e comparados com os obtidos por outros autores por meio de métodos experimentais.

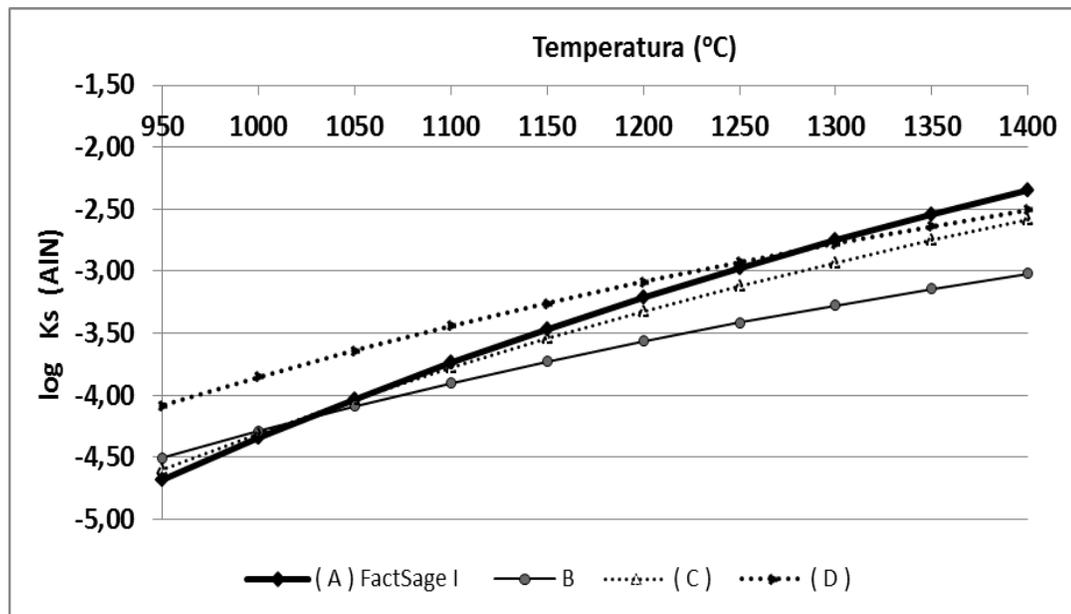


Figura 27: Produto de solubilidade do AlN na austenita: curva (A) calculada por meio do FactSage, curva (B) apresentada por Gladman (1997), obtida pelo método de Beeghley – Técnica de éster-halogênio, curva (C) apresentada por Gladman (1997), obtida pelo método de Beeghley – Técnica de éster-halogênio e curva (D) apresentada por Gladman (1997), obtida pelo método de Sievert-equilíbrio gasoso.

Observa-se que os resultados dos cálculos termodinâmicos ficaram basicamente entre os intervalos das curvas obtidas pelos métodos experimentais apresentados na literatura.

b) Solubilidade do AlN na austenita a 1250°C

A Figura 28 apresenta a solubilidade do AlN na austenita a 1250°C. O encontro das linhas tracejadas indicado pela letra “x” corresponde aos valores máximos de Al e de N para o aço dentro do escopo do presente estudo (0,05% Al; 0,02% de N). Verifica-se que está dentro da região austenítica e, portanto, indica que não haverá nenhum precipitado de AlN presente e, assim, nenhum efeito para atuar como inibidor do crescimento do grão.

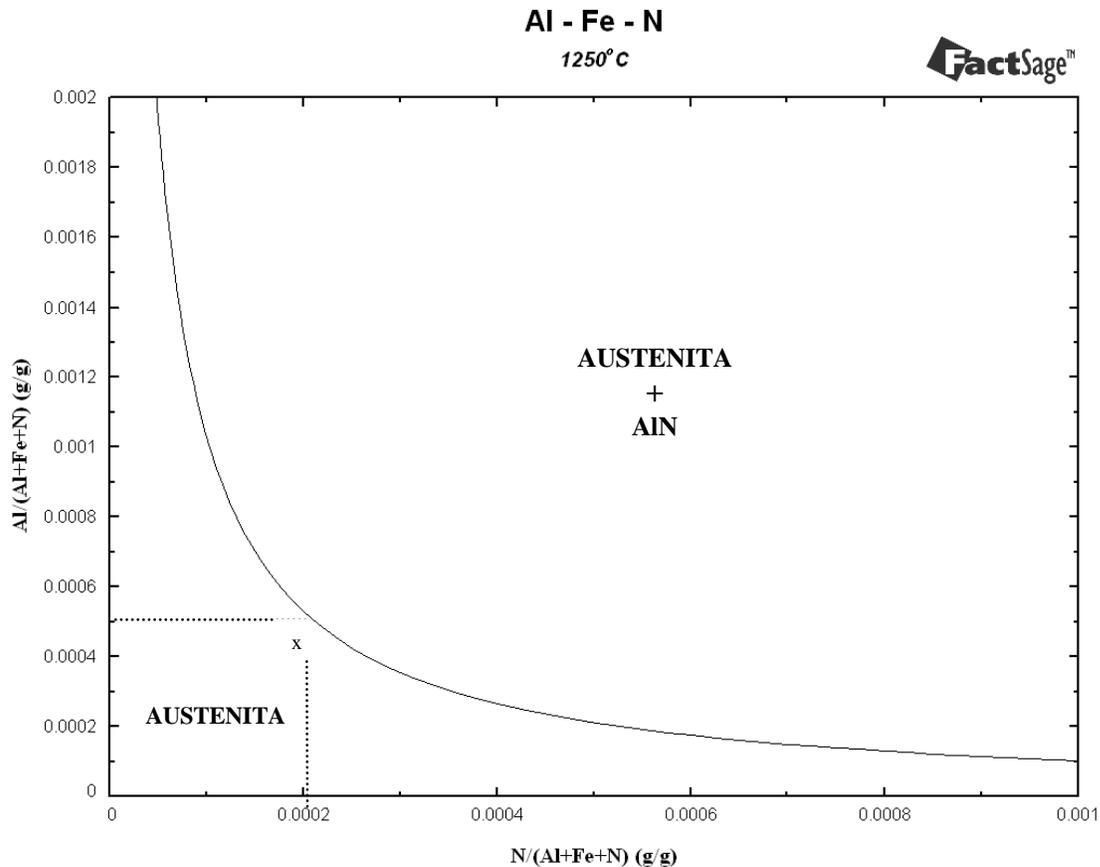


Figura 28: Região do diagrama ternário Fe-Al-N próximo ao canto rico em Fe, apresentando o cálculo do limite de solubilidade do AlN na austenita à temperatura de 1250°C.

A composição do AlN é sempre constante, visto tratar-se de um composto estequiométrico, não variando os percentuais do microelemento e do nitrogênio. Não há presença de ferro no nitreto.

5.1.1.4 Nitreto de titânio

a) Produto de solubilidade em função da temperatura

Os resultados obtidos para o $\log K_s$, por meio dos cálculos termodinâmicos em função da temperatura são apresentados na Figura 29 e comparados com os obtidos por outros autores por meio de métodos experimentais.

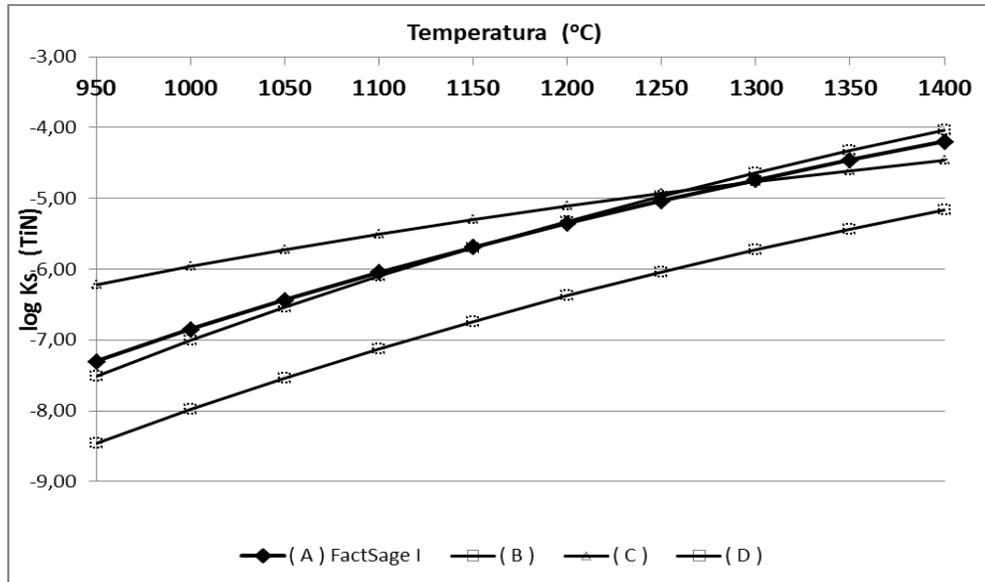


Figura 29: Produto de solubilidade do TiN na austenita: curva (A) calculada por meio do FactSage, curva (B) apresentada por Gladman (1997) e Hernández *et al* (1992), obtida pelo método do equilíbrio gasoso, curva (C) apresentada por Gladman (1997) e Hernández *et al* (1992), obtida pelo método de extração de precipitado, e curva (D) apresentada por Hernández *et al* (1992).

Observa-se que os resultados dos cálculos termodinâmicos ficaram basicamente entre as curvas obtidas pelos métodos experimentais apresentados na literatura e basicamente iguais ao apresentado por Hernández *et al* (1992). Os valores de K_s calculados pelo FactSage foram obtidos a partir da solução de TiN.

b) Solubilidade do TiN na austenita a 1250°C

A Figura 30 apresenta a solubilidade do TiN na austenita a 1250°C. O encontro das linhas tracejadas indicado pela letra “x”, que corresponde aos valores mínimos de Ti e de N para os aços dentro do escopo do presente estudo (0,01% Ti e 0,005% de N) aparece na região de precipitação, indicando que, nessa temperatura, mesmo com os valores mínimos dos elementos, há previsão

termodinâmica para a presença de partículas de TiN (não há dissolução completa dos elementos Ti e N na austenita), e, portanto, essas partículas são capazes de contribuir na inibição do crescimento do grão.

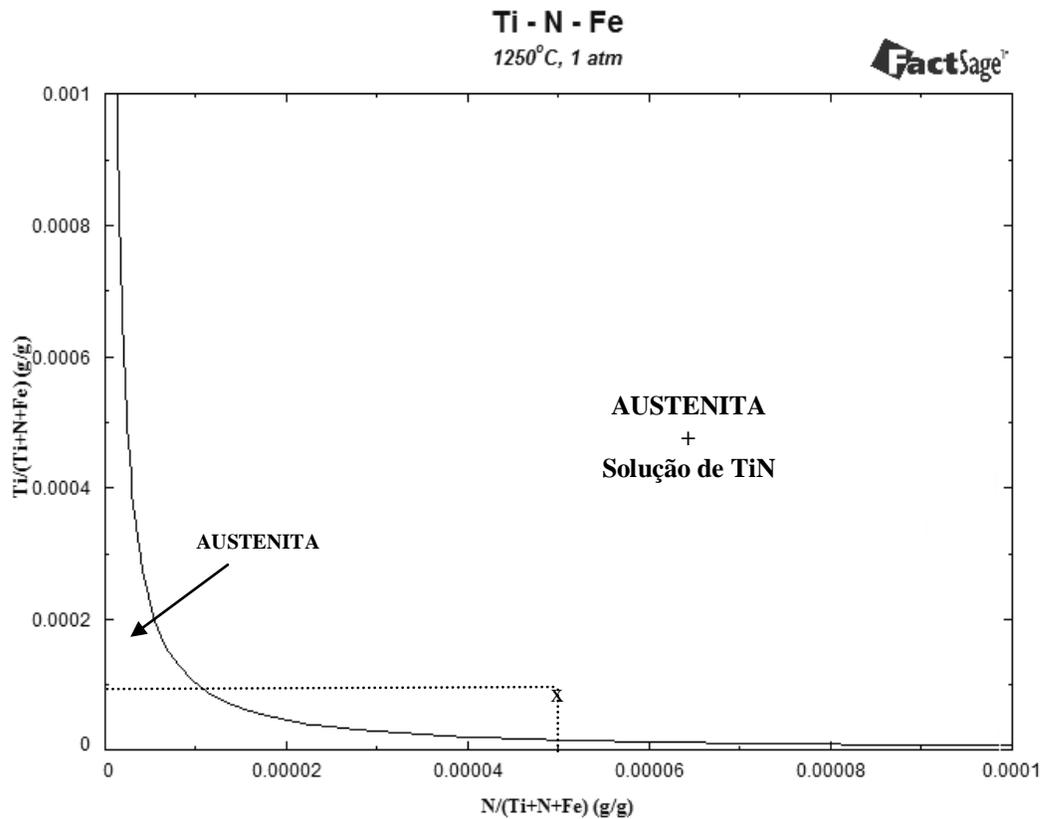


Figura 30: Região do diagrama ternário Fe-Ti-N próximo ao canto rico em Fe, apresentando o cálculo do limite de solubilidade do TiN na austenita à temperatura de 1250°C.

Por meio dos dados calculados pelo FactSage, foi verificado que a composição da solução sólida TiN não é exatamente uma constante com relação estequiométrica de 1:1 (fração molar de 0,5 por elemento ou 77,36% em peso de Ti e 22,6% em peso de N), apresentando variações de composição, conforme Tabela 10. A solução de TiN apresenta um elevado percentual de Fe.

Tabela 10: Valor mínimo e máximo da composição química (% em peso) do nitreto de titânio à temperatura de 1250°C para até 0,04% de Ti e 0,02% de N presentes no aço

Elemento	Ti	N	Fe
Mínimo	60,4	21,8	9,5
Máximo	68,5	22,0	21,6

5.1.2 Carbonetos

Os carbonetos de cada um dos microelementos são estudados quanto à solubilidade em função da temperatura a cada 50°C no intervalo de 950°C a 1400°C, sendo que os valores são comparados com os dados apresentados na literatura obtidos por métodos experimentais ou cálculos termodinâmicos.

É realizado um aprofundamento do estudo para a solubilidade à temperatura de 1250°C, por se tratar da temperatura próxima ao limite do forjamento a quente. A composição dos carbonetos é também verificada nessa temperatura. Embora seja amplamente conhecido que o Al não é um elemento formador de carboneto no aço, é realizado o estudo para comparação com os demais microelementos, além de serem pesquisadas quais as condições para sua formação.

5.1.2.1 Carboneto de vanádio

a) Produto de solubilidade em função da temperatura

Os resultados obtidos para o log Ks, por meio dos cálculos termodinâmicos em função da temperatura, são apresentados na Figura 31 e comparados com os obtidos por outros autores por meio de métodos experimentais.

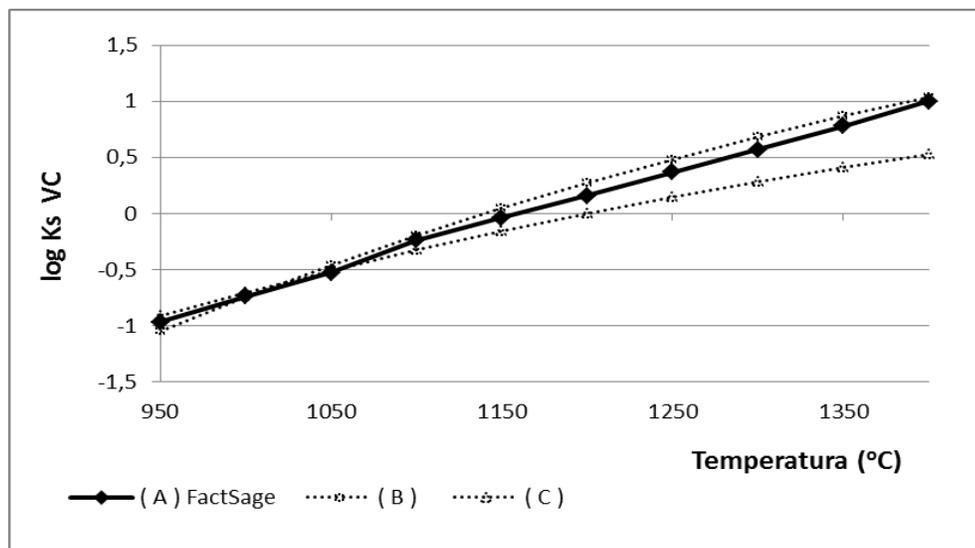


Figura 31: Produto de solubilidade do VC na austenita: curva (A) calculada por meio do FactSage, curva (B) apresentada por Gladman (1997) e Hernández *et al* (1992), obtida pelo método do equilíbrio gasoso e curva (C) apresentada por Hernández *et al* (1992).

Foi observado que os resultados ficaram praticamente conforme os apresentados pela literatura. A curva de solubilidade “C” e outros dados da literatura não apresentados na Figura 31 são calculados por meio do composto V_4C_3 (GLADMAN, 1997; HERNÁNDEZ *et al*, 1992). O cálculo efetuado pelo FactSage (curva A) e a curva B que apresentam basicamente valores iguais foram calculados por meio do composto VC. Com o banco de dados FSstel do FactSage não foi possível calcular o valor de K_s a partir do composto V_4C_3 . O produto de solubilidade calculado tanto para a solução quanto para o composto VC apresentou praticamente os mesmos resultados.

b) Solubilidade do VC na austenita a 1250°C

A Figura 32 apresenta a solubilidade do VC na austenita a 1250°C. A linha tracejada “y” refere-se ao percentual máximo de V no aço dentro do escopo do presente estudo (0,2%). Observa-se que, ao longo de toda essa linha, a única fase presente é de austenita, indicando que não há nenhum precipitado de VC e, portanto, nenhum efeito para atuar na inibição do crescimento do grão. Para haver precipitação de VC a 1250°C, seriam necessários valores da ordem de 0,8% de C e 1,8% de V.

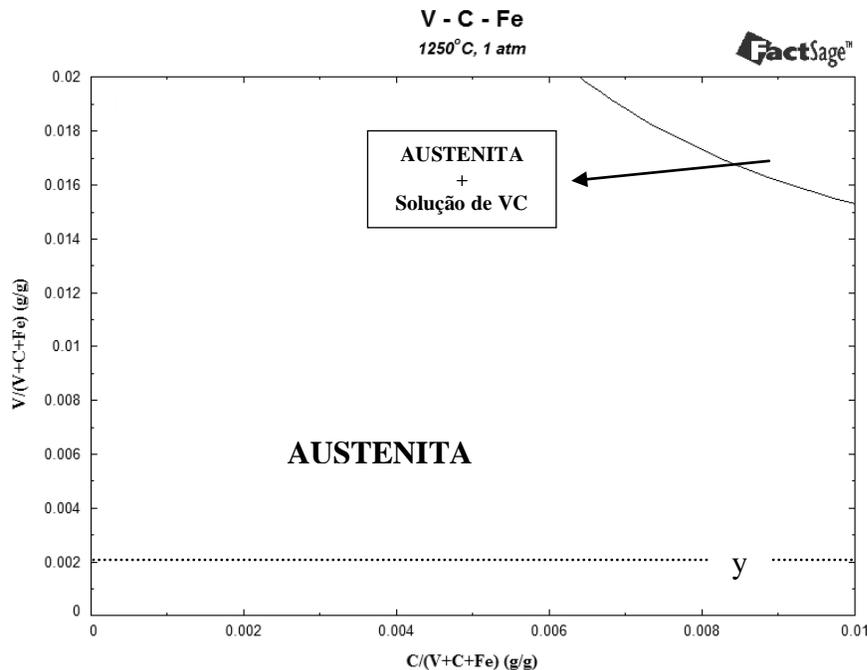


Figura 32: Região do diagrama ternário Fe-V-C próximo ao canto rico em Fe, apresentando o limite de solubilidade do VC na austenita a 1250°C.

A variação da composição do VC, descrita na Tabela 11, foi calculada somente para efeitos comparativos, visto que o composto somente estaria presente para valores muito elevados, conforme mencionado. Observa-se que a composição do VC não é constante, mas varia em torno do valor da relação estequiométrica de 1:1 (fração molar de 0,5 por elemento ou 80,92% em peso de V e 19,08% em peso de C). O VC admite um percentual de Fe da ordem de 1,3% a 4,5%.

Tabela 11: Valor mínimo e máximo da composição química (% em peso) do carboneto de vanádio à temperatura de 1250°C, para percentuais no aço capazes de precipitar a solução de VC.

Elemento	V	C	Fe
Mínimo	79,9	15,5	1,3
Máximo	83,2	17,1	4,5

5.1.2.2 Carboneto de nióbio

a) Produto de solubilidade em função da temperatura

Os resultados obtidos para o log Ks, por meio dos cálculos termodinâmicos em função da temperatura, são apresentados na Figura 33, na qual é observado que estão praticamente conforme os apresentados na literatura por meio de métodos experimentais. Os cálculos do produto de solubilidade referem-se a uma solução.

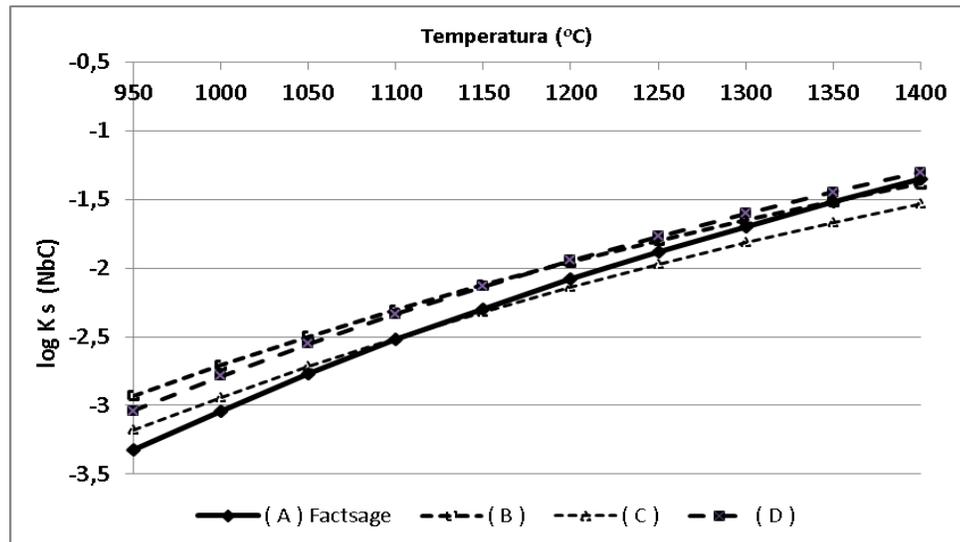


Figura 33: Produto de solubilidade do NbC na austenita: curva (A) calculada por meio do FactSage, curva (B) apresentada por Hernández *et al* (1992), curva (C) apresentada por Gladman (1997), obtida por meio de cálculo termodinâmico, e curva (D) apresentada por Gladman (1997) e Hernández *et al* (1992), obtida pelo método do equilíbrio gasoso.

b) Solubilidade do NbC na austenita a 1250°C

A Figura 34 apresenta a solubilidade da solução do NbC na austenita a 1250°C. Observa-se que, para os níveis de 0,4% de C e 0,1% de Nb (valor máximo no aço para o escopo do presente estudo) indicado pelo encontro das linhas tracejadas – letra “x”, há presença de precipitado de NbC, indicando um efeito potencial de inibição do crescimento do grão.

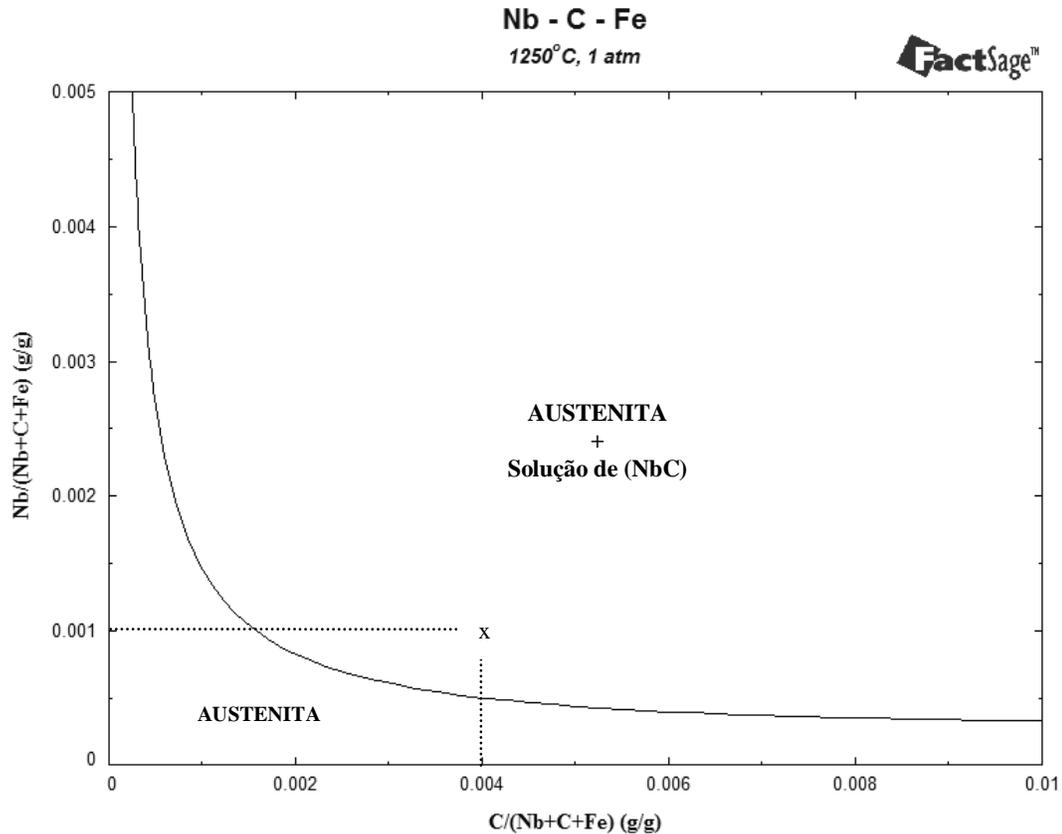


Figura 34: Região do diagrama ternário Fe-Nb-C próximo ao canto rico em Fe, apresentando o limite de solubilidade do NbC na austenita a 1250°C.

A Tabela 12 apresenta a variação de composição da solução de NbC, na qual se observa que esta não é constante, ficando o percentual de Nb ligeiramente inferior ao da relação estequiométrica de 1:1 (fração molar de 0,5 por elemento, ou seja, 88,55% em peso de Nb e 11,45% em peso de C). A presença de Fe no NbC é mínima.

Tabela 12: Valor mínimo e máximo da composição química (% em peso) do carboneto de nióbio à temperatura de 1250°C, para composição de Nb até 0,1% e de C até 0,4%.

Elemento	Nb	C	Fe
Mínimo	88,5	10,8	0,08
Máximo	89,1	11,2	0,3

5.1.2.3 Carboneto de titânio

a) Produto de solubilidade em função da temperatura

Os resultados obtidos para o log Ks, por meio dos cálculos termodinâmicos em função da temperatura, são apresentados na Figura 35 e comparados com os que são apresentados por outros autores por meio de métodos experimentais. Os resultados do FactSage foram muito consistentes com os da literatura, sendo praticamente iguais aos apresentados por Gladman, obtidos por meio do método de equilíbrio gasoso. O produto de solubilidade calculado pelo FactSage foi obtido por meio do composto TiC.

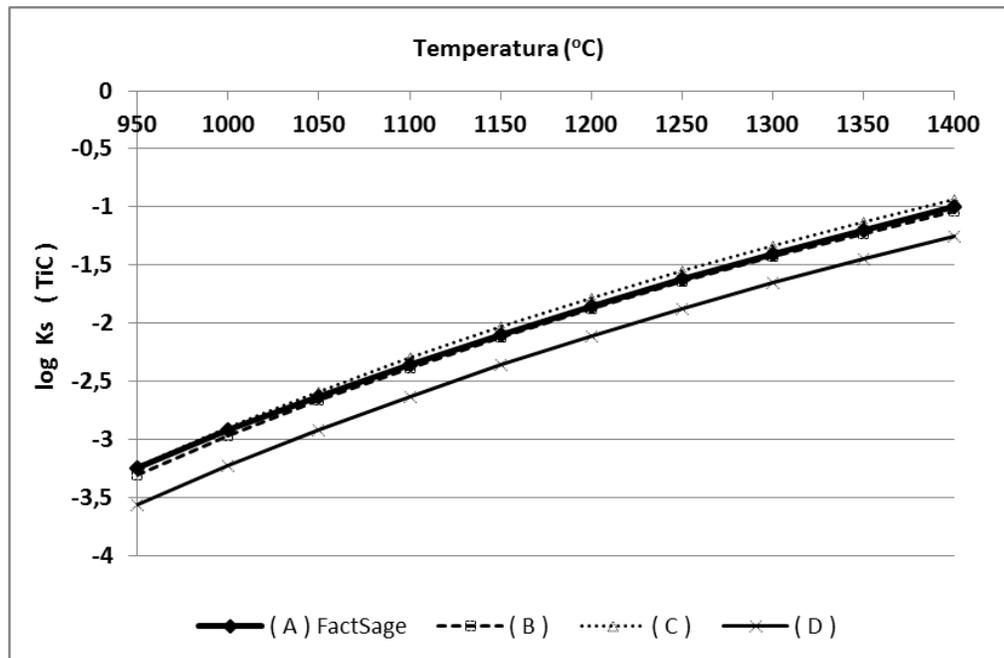


Figura 35: Produto de solubilidade do TiC na austenita: curva (A) calculada por meio do FactSage, curva (B) apresentada por Gladman (1997), obtida pelo método de extração de precipitado, curva (C) apresentada por Gladman (1997) e Hernández *et al* (1992), obtida pelo método do equilíbrio gasoso, e curva (D) apresentada por Hernández *et al* (1992).

b) Solubilidade do TiC na austenita a 1250°C

A Figura 36 apresenta a solubilidade do TiC na austenita a 1250°C. Observa-se que, mesmo para níveis de carbono da ordem de 0,4% e 0,04% de Ti (valor máximo no aço dentro do escopo do presente estudo) indicado pelo encontro das linhas tracejadas – letra “x”, não há presença de precipitado de Ti, indicando que o TiC não apresenta potencial para inibir o crescimento do grão à temperatura de 1250°C, mesmo na presença de 0,4% de C. O TiC estaria presente nessa temperatura somente com percentuais superiores a 0,6% de C e 0,06% de Ti.

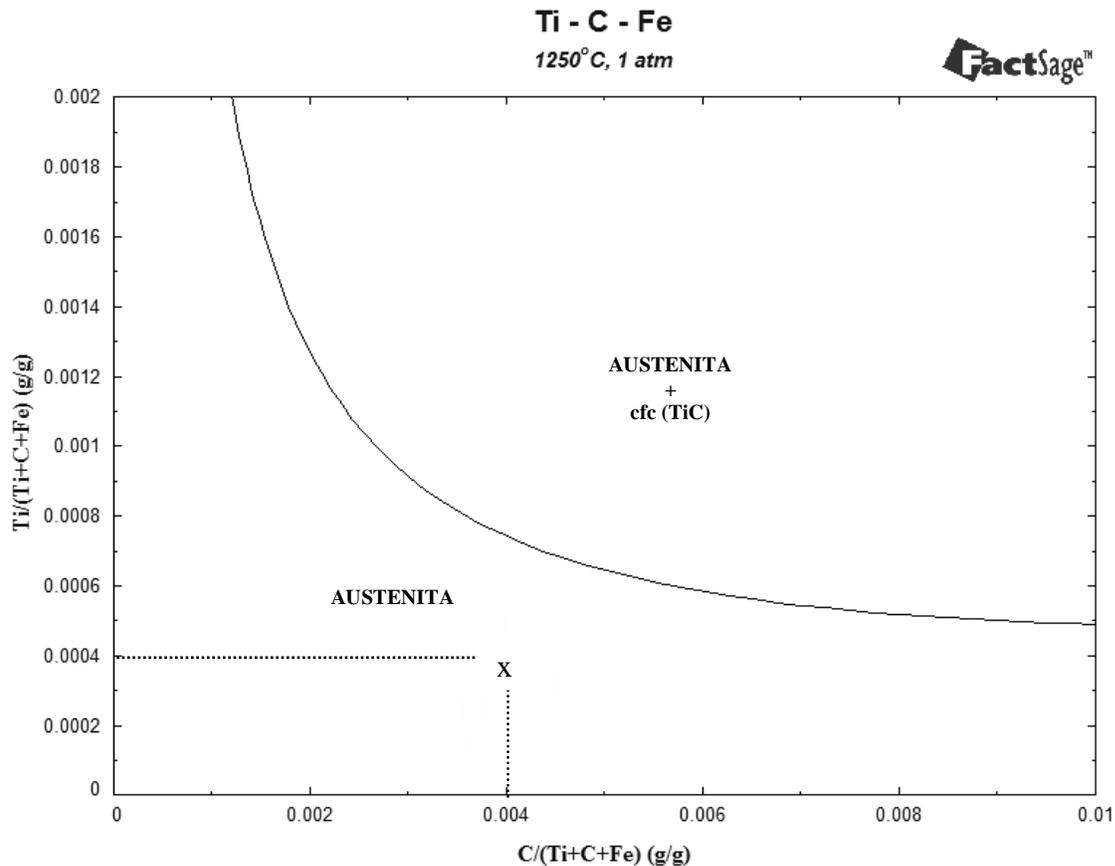


Figura 36: Região do diagrama ternário Fe-Ti-C próximo ao canto rico em Fe, apresentando o limite de solubilidade do TiC na austenita a 1250°C.

A variação na composição da solução de TiC é apresentada na Tabela 13, na qual é observado que sua composição não é constante, embora se aproxime de sua relação estequiométrica de 1:1 (fração molar de 0,5 por elemento ou 79,95% em peso de Ti e 20,05% em peso de C). O percentual de Fe presente variou entre 0,4% e 2,1%.

Tabela 13: Valor mínimo e máximo da composição química (% em peso) do carboneto de titânio à temperatura de 1250°C para percentuais de Ti e C capazes de precipitar o composto.

Elemento	Ti	C	Fe
Mínimo	79	17,6	0,4
Máximo	80	18,9	2,1

5.1.2.4 Carboneto de alumínio

O carboneto de alumínio é de composição Al_4C_3 (composto estequiométrico), conforme mostrado no diagrama de equilíbrio binário dos dois elementos (ANEXO C). Os cálculos realizados demonstraram que esse carboneto somente seria estável na austenita à temperatura de 950°C com teores de Al e de C extremamente altos, muito acima dos limites máximos desses elementos no aço: 11% de Al e 4% de C. Essa verificação é confirmada também por Gladman (1997), indicando que o carboneto de Al é extremamente solúvel no aço, muito maior que qualquer outro microelemento. Em função desses resultados, não houve aprofundamento nos estudos desse carboneto.

5.2 LIGAS QUATERNÁRIAS

Foi essencialmente estudada a solubilidade na austenita de três tipos de ligas quaternárias:

- Ligas Fe-microelemento-C-N, ou seja, os carbonitretos;
- Ligas Fe-dois microelementos-N, ou seja, solubilidade de nitretos na austenita quando há presença de dois microelementos no aço;
- Ligas Fe-dois microelementos-C, ou seja, solubilidade de carbonetos na austenita quando há presença de dois microelementos no aço.

5.2.1 Carbonitretos

Como em ligas quaternárias é necessário fixar duas variáveis além da pressão para efetuar a análise, neste estudo foram fixadas a temperatura e o percentual de carbono.

Foram realizados cálculos termodinâmicos para temperatura no intervalo entre 950°C e 1350°C, para verificação do seu efeito na solubilidade do carbonitreto, sendo dada ênfase para a temperatura de 1250°C, pelo fato de estar próxima do limite de temperatura indicado para o

forjamento a quente. O carbono foi estudado com uma variação entre 0,0% e 0,8%, com o objetivo de verificar o efeito do seu percentual na solubilidade do carbonitreto, sendo dada ênfase ao teor de 0,4% por ser um valor médio e representativo do carbono presente no aço, além de ser também um valor típico dos aços forjados a quente usados para têmpera direta ou tratamento de resfriamento controlado.

Por meio de cálculos adequados pelo FactSage, foi obtida também a composição do carbonitreto quando precipitado na austenita com relação aos percentuais de Fe, C, N e do microelemento.

5.2.1.1 Carbonitreto de vanádio

a) Solubilidade do carbonitreto a 1250°C

A Figura 37 apresenta a solubilidade do carbonitreto de vanádio – V(C, N) na austenita a 1250°C com presença de 0,40% de carbono. Observa-se que o encontro das linhas tracejadas indicado pela letra “x” (correspondente aos valores máximos de vanádio e de nitrogênio para aços dentro do escopo do presente estudo – 0,2% de V e 0,02% de N) encontra-se dentro do campo austenítico, caracterizando completa solubilidade e ausência de precipitado.

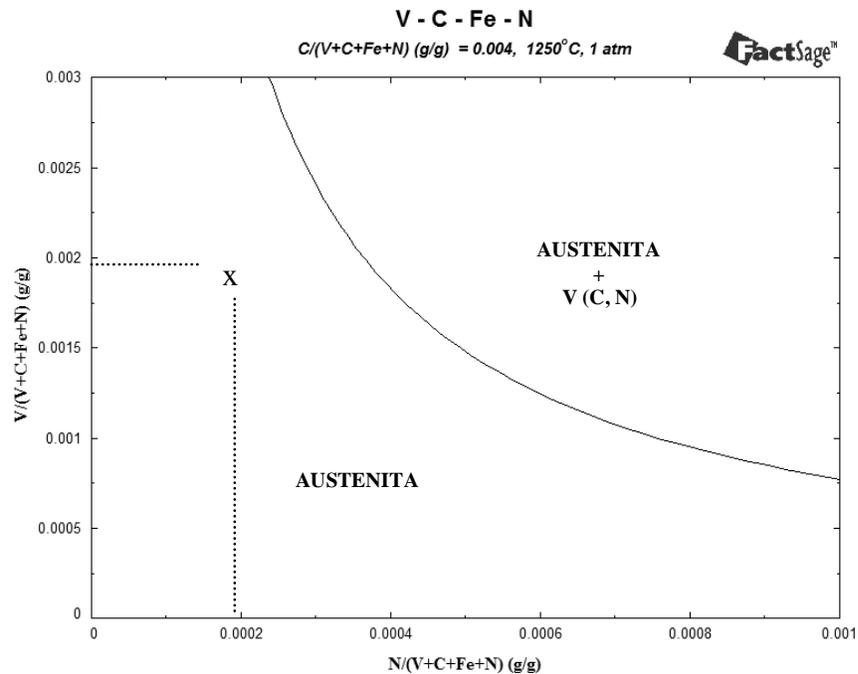


Figura 37: Curva do limite de solubilidade do carbonitreto de vanádio na austenita a 1250°C, com presença de 0,40% de carbono.

A Tabela 14 apresenta a variação da composição do carbonitreto de vanádio para a temperatura de 1250°C e 0,4% de carbono calculados por meio do FactSage. Observa-se que a presença de nitrogênio no carbonitreto é bem mais elevada que a de carbono e que há presença de Fe, variando entre 3,7% e 5,4%.

Tabela 14: Valor mínimo e máximo da composição química (% em peso) do carbonitreto de vanádio à temperatura de 1250°C com 0,4% de carbono no aço para presença de V e N capaz de precipitar o carbonitreto na austenita.

Elemento	V	N	Fe	C
Mínimo	73,7	19,6	3,7	0,5
Máximo	75,7	20,4	5,4	1,0

b) Influência do porcentual de carbono na solubilidade do carbonitreto de vanádio

A Figura 38 apresenta o efeito do porcentual de carbono na solubilidade do carbonitreto de vanádio, desde sua completa ausência até a presença de 0,8%.

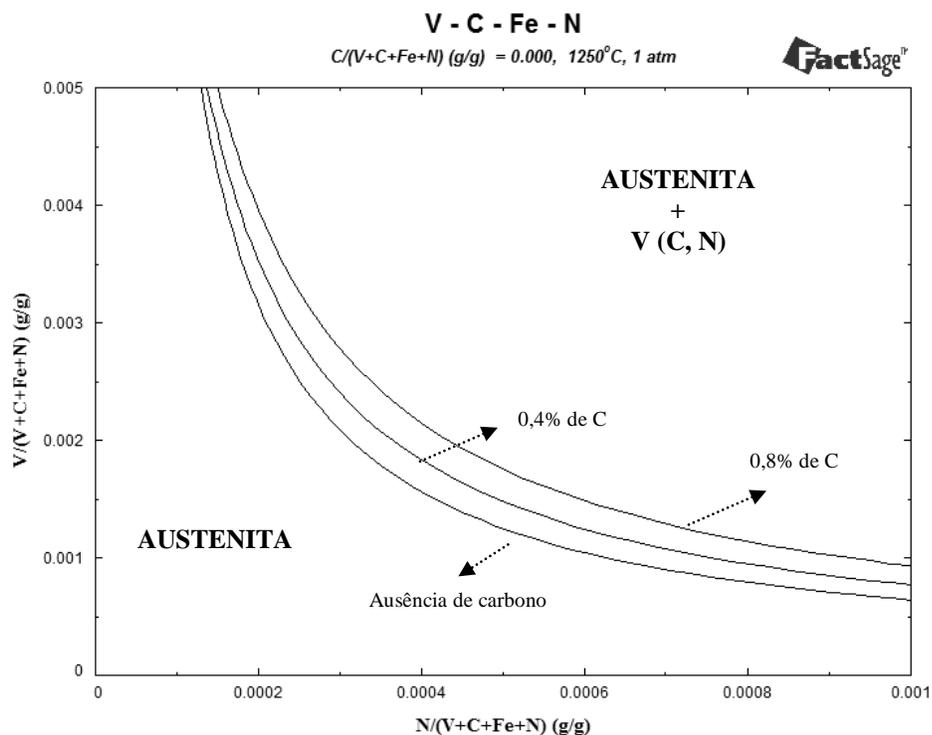


Figura 38: Efeito do porcentual de carbono na solubilidade do carbonitreto de vanádio, calculado por meio do FactSage.

Foi observado que o carbono apresenta uma influência muito pequena na solubilidade do carbonitreto, sendo que, com o aumento do seu porcentual, observa-se um ligeiro aumento na solubilidade do carbonitreto.

c) Influência da temperatura na solubilidade do carbonitreto de vanádio

A Figura 39 apresenta o efeito da temperatura no aumento da solubilidade do carbonitreto de vanádio, no intervalo de 950°C a 1350°C. Observa-se que, na composição máxima de V e de N para os aços do presente estudo (0,2% de V e 0,02% de N), indicado pelo encontro das linhas tracejadas – letra “x”, a partir de uma temperatura próxima a 1150°, o carbonitreto estará totalmente dissolvido na austenita.

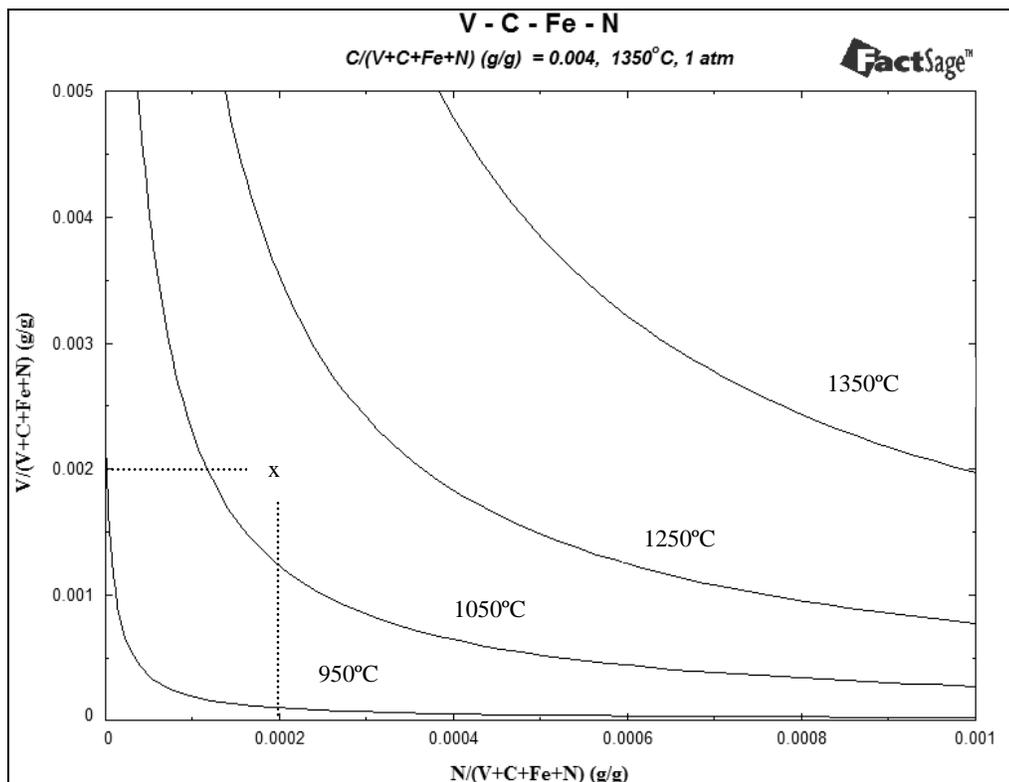


Figura 39: Efeito da temperatura na solubilidade do carbonitreto de vanádio com presença de 0,40% de C.

5.2.1.2 Carbonitreto de nióbio

a) Solubilidade do carbonitreto a 1250°C

A Figura 40 apresenta a solubilidade do carbonitreto de nióbio – Nb (C, N) na austenita a 1250°C, com presença de 0,40% de carbono no aço.

Observa-se que o encontro das linhas tracejadas indicado pela letra “x” (correspondente aos valores máximos de nióbio e de nitrogênio para aços dentro do escopo do presente estudo – 0,1% de Nb e 0,02% de N) encontra-se na região em que há precipitação do carbonitreto, ou seja, o composto tem potencial para inibir o crescimento do grão.

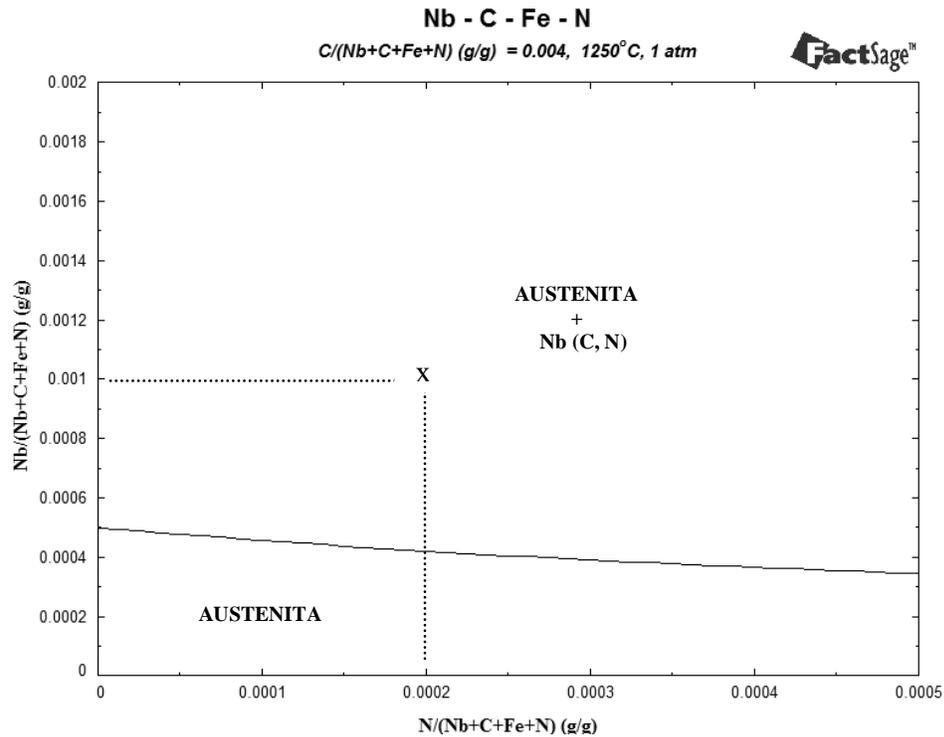


Figura 40: Curva do limite de solubilidade do carbonitreto de nióbio na austenita a 1250°C, com presença de 0,40% de carbono.

A Tabela 15 apresenta a variação da composição do carbonitreto de Nb a 1250°C com 0,4% de carbono calculados por meio do FactSage para os limites de 0,1% de Nb e 0,02% de N (valores máximos no aço do presente estudo). Observa-se que há uma presença bem maior de carbono em relação ao nitrogênio e que a presença de ferro é muito pequena no carbonitreto.

Tabela 15: Valor mínimo e máximo da composição química (% em peso) do carbonitreto de nióbio à temperatura de 1250°C com 0,4% de carbono e até 0,1% de Nb e 0,02% de N no aço.

Elemento	Nb	N	Fe	C
Mínimo	88,7	0,02	0,1	8,8
Máximo	88,8	2,22	0,3	10,9

b) Influência do percentual de carbono na solubilidade do carbonitreto de nióbio

A Figura 41 apresenta o efeito do carbono na solubilidade do carbonitreto de nióbio, até 0,8% de C. Observa-se que o carbono exerce grande influência na solubilidade do carbonitreto de nióbio: com ausência de carbono, o composto de nióbio fica dentro da região austenítica, mas, à medida que o carbono é adicionado, o carbonitreto passa a aparecer em forma de precipitado em quantidades cada vez maiores, tendente a um limite em torno de 0,8% de carbono.

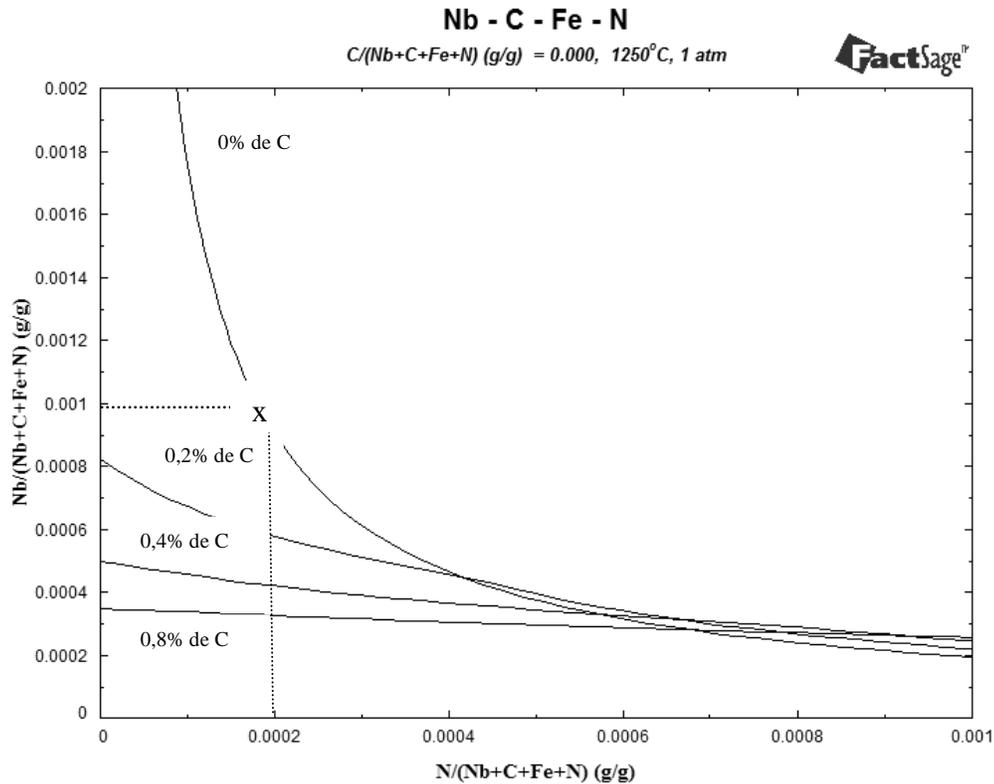


Figura 41: Efeito do percentual de carbono na solubilidade do carbonitreto de nióbio, calculado por meio do FactSage.

c) Influência da temperatura na solubilidade do carbonitreto de nióbio

A Figura 42 apresenta o efeito da temperatura no aumento da solubilidade do carbonitreto de nióbio, no intervalo de 950°C a 1350°C. Observa-se que, na composição de 0,02% de N, com a presença de pouco mais de 0,04% de Nb (encontro das linhas tracejadas indicado pela letra “x”), já é capaz de haver precipitação do carbonitreto a 1250°C. Os resultados são convergentes com a conclusão apresentada por San Martín *et al* (2004, p. 2799), na qual é verificado que quanto maior o teor de Nb presente no aço tanto maior é a temperatura de crescimento do grão desde que haja C e N em quantidades suficientes.

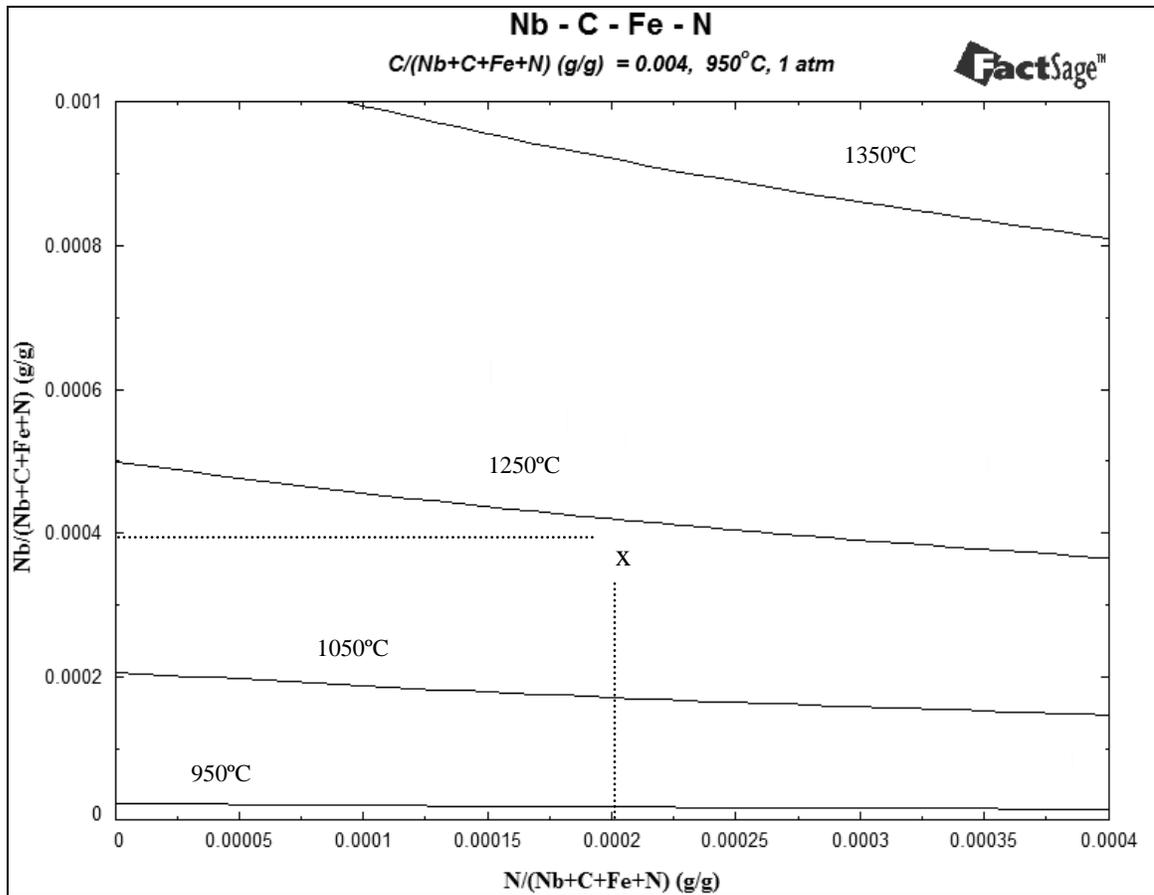


Figura 42: Efeito da temperatura na solubilidade do carbonitreto de nióbio com presença de 0,40% de C, calculado por meio do FactSage.

5.2.1.3 Carbonitreto de alumínio

a) Solubilidade a 1250°C

Não há formação de carbonitreto de alumínio, apenas a formação de uma fase intermetálica de AlN, que apresenta uma composição estequiométrica de Al e de N. Todo o carbono presente no aço estará dissolvido na austenita, de forma que o comportamento da precipitação do AlN é praticamente constante independentemente do valor do percentual de carbono. Na realidade, observa-se uma redução da solubilidade extremamente pequena, conforme mostrado na Figura 43, de modo que o comportamento é basicamente o mesmo já mostrado para o nitreto de alumínio apresentado no item 5.1.1.3.

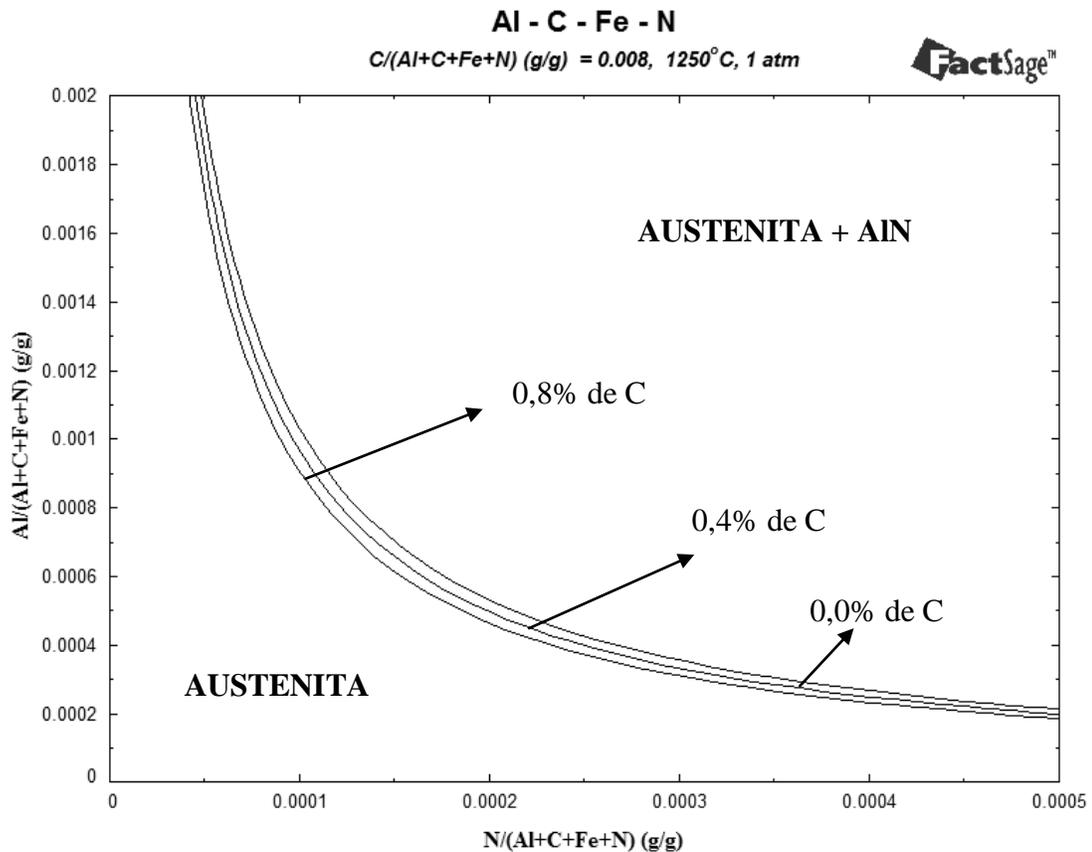


Figura 43: Efeito do teor de carbono na solubilidade do AlN na austenita à temperatura de 1250°C, calculado pelo FactSage.

5.2.1.4 Carbonitreto de titânio

a) Solubilidade do carbonitreto a 1250°C

A Figura 44 apresenta a solubilidade do carbonitreto de titânio – Ti (C, N) na austenita a 1250°C, com presença de 0,40% de carbono no aço. Observa-se, por meio da linha “y” correspondente a 0,005% de N, que com um pouco menos que 0,002% de Ti já ocorre a precipitação do carbonitreto.

A Tabela 16 apresenta a variação de composição do Ti (C, N) à temperatura de 1250°C, com presença de 0,4% de C no aço, calculado por meio do FactSage. Observa-se que o percentual de C apresenta uma composição bem inferior comparado com o nitrogênio no carbonitreto. A presença de Fe é bem elevada, ficando na ordem de: 11,2% a 21,8%.

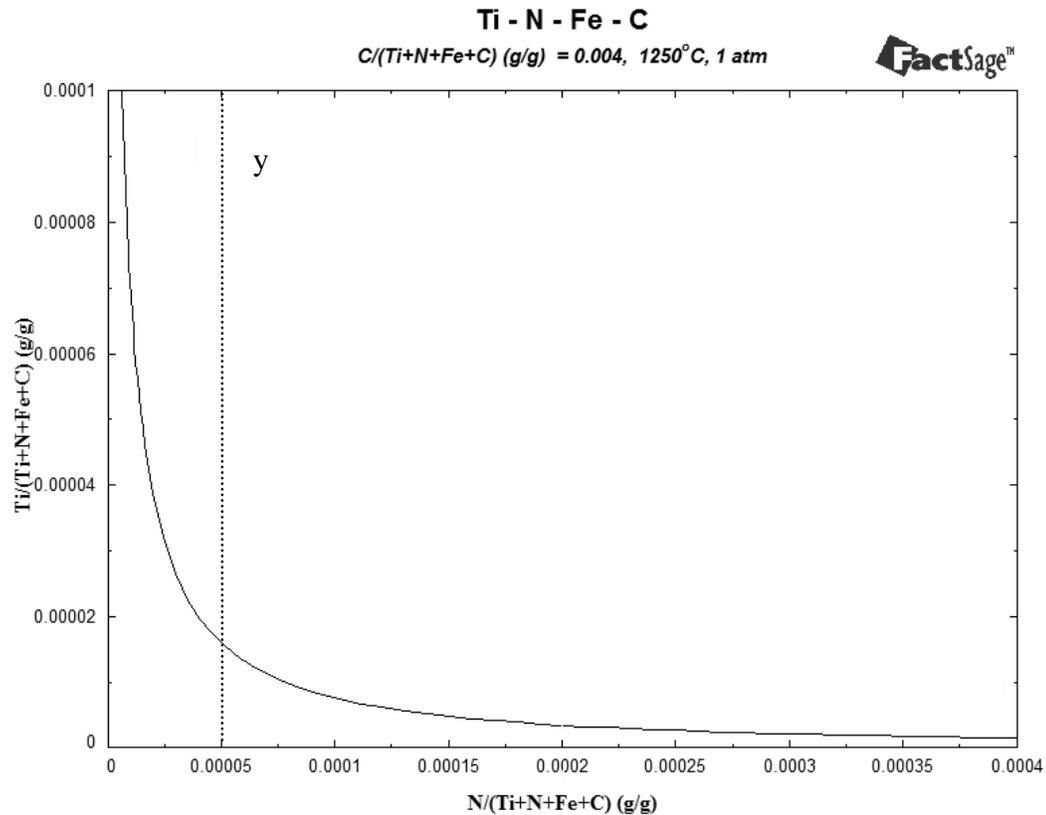


Figura 44: Comportamento da solubilidade do carbonitreto de titânio Ti (C, N) na austenita, a 1250°C, com presença de 0,40% de carbono, calculado por meio do FactSage.

Tabela 16: Valor mínimo e máximo da variação da composição (% em peso) do carbonitreto de titânio à temperatura de 1250°C, com 0,4% de carbono e até 0,04% de Ti e 0,02% de N no aço.

Elemento	Ti	N	Fe	C
Mínimo	56,6	14,7	11,2	1,3
Máximo	67,7	20,3	21,8	2,9

b) Influência do percentual de carbono na solubilidade do carbonitreto de Ti

A Figura 45 apresenta o efeito do percentual de carbono na solubilidade do carbonitreto de titânio, para a presença de 0,4% de C. Observa-se que o carbono diminui a solubilidade do carbonitreto somente quando a presença de titânio é superior a do nitrogênio, ou seja, há Ti disponível (não combinado com o nitrogênio) para combinar-se com o C. Esse fato foi também observado nos estudos termodinâmicos de Gorbachev *et al* (2009).

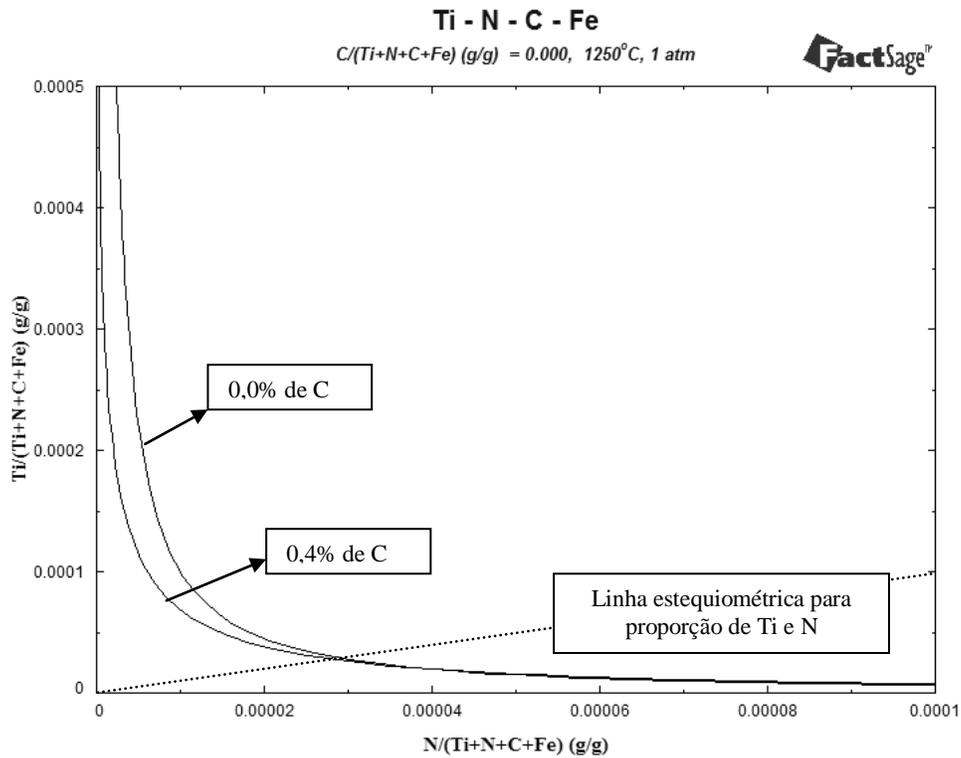


Figura 45: Efeito do percentual de carbono na solubilidade do carbonitreto de titânio, calculado por meio do FactSage.

c) Influência da temperatura na solubilidade do carbonitreto de Ti

A Figura 46 apresenta o efeito da temperatura na solubilidade do carbonitreto de titânio, no intervalo de 1150°C a 1350°C . Observa-se que, mesmo em temperaturas muito altas como 1350°C , com teores muito baixos de N e Ti, não há dissolução completa do carbonitreto, indicando que este é bem estável e estará presente dentro do intervalo de temperaturas do forjamento a quente, sendo, portanto, potencialmente capaz de inibir o crescimento do grão.

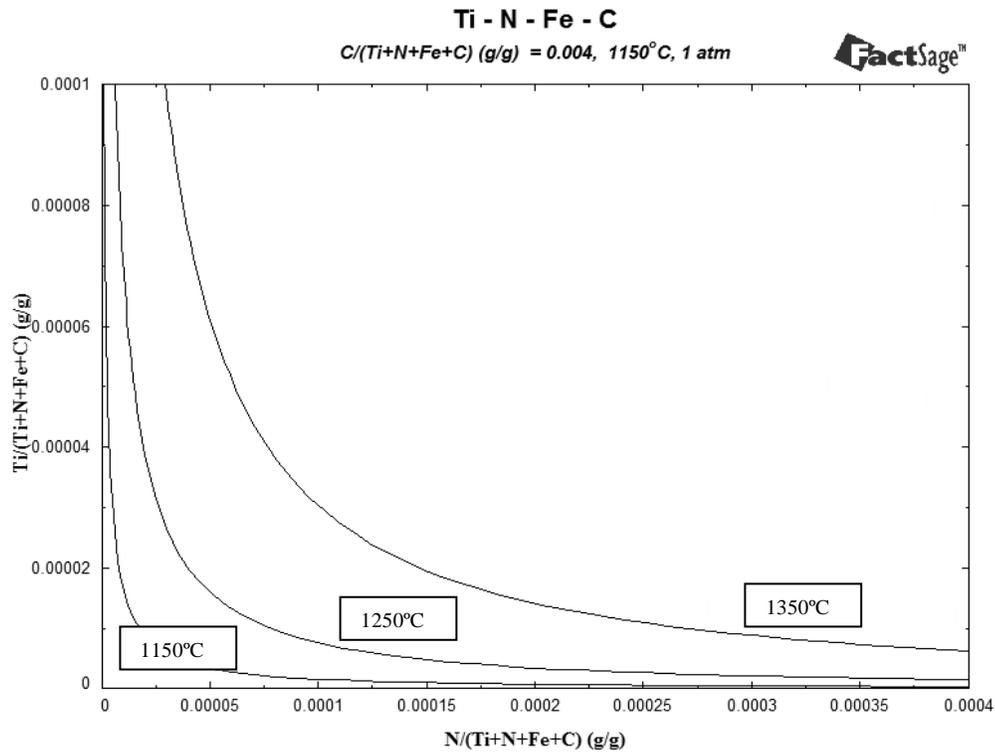


Figura 46: Efeito da temperatura na solubilidade do carbonitreto de titânio, no intervalo de 1150°C a 1350°C, calculado por meio do FactSage.

5.2.2 Nitretos com presença de dois microelementos

Neste item relativo aos diagramas quaternários, são apresentados os resultados da solubilidade dos nitretos em aços quando há presença de dois microelementos. Por se tratar da presença de quatro elementos, foi fixada a temperatura em 1250°C e o percentual de nitrogênio em 0,01%, tendo como variáveis os percentuais dos dois microelementos. A fim de ser verificado o efeito do N na solubilidade, os estudos incluem os percentuais de 0,005% e 0,02%, que estão no intervalo do percentual de N para os aços pesquisados no presente trabalho.

5.2.2.1 Nitretos com presença de alumínio e vanádio

a) Solubilidade a 1250°C

A Figura 47 apresenta a solubilidade na austenita quando há a presença simultânea dos microelementos V e Al à temperatura de 1250°C e 0,01% de N. Observa-se que, mesmo com valores máximos de V (0,2%) e de Al (0,05%) – encontro das linhas tracejadas indicado pela letra “x” – relativo aos aços do presente estudo, não há presença de nenhuma precipitação de

nitreto, o que indica que não há potencial para inibição do crescimento do grão nessa temperatura.

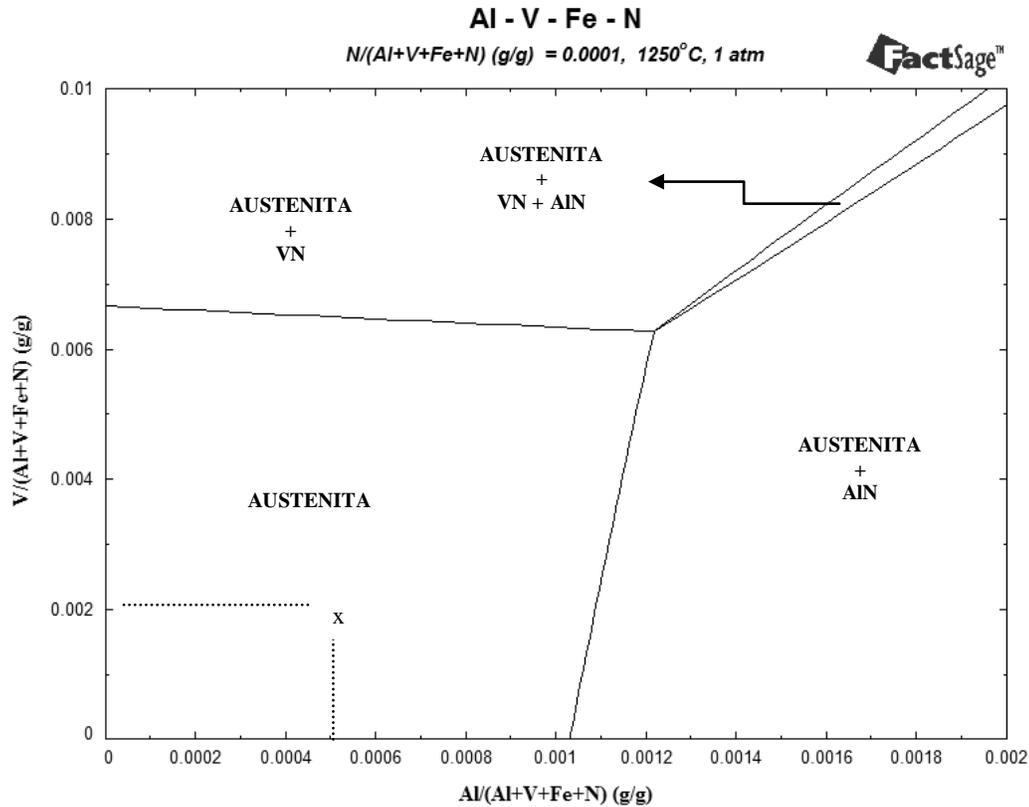


Figura 47: Solubilidade na austenita quando há presença simultânea de Al e V à temperatura de 1250°C, com presença de 0,01% de N.

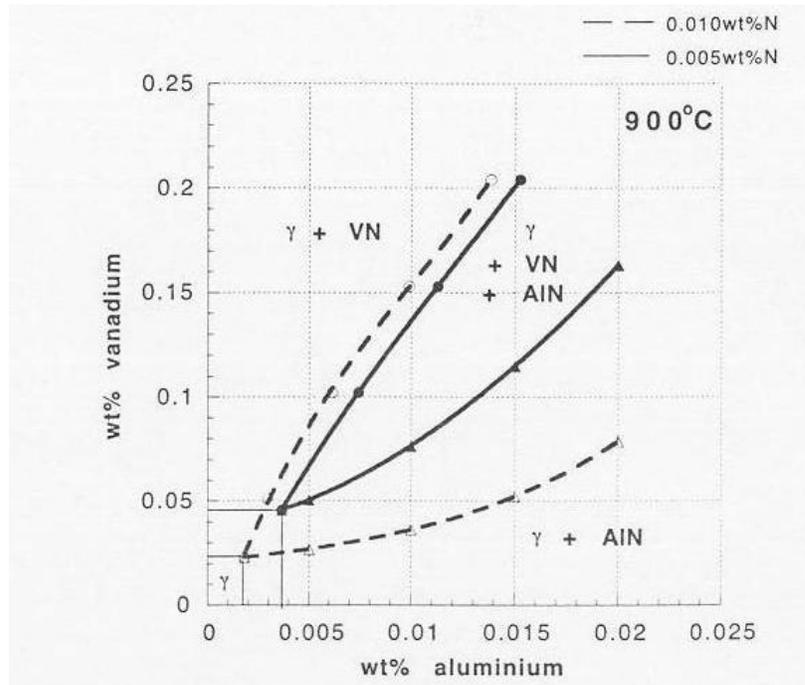
Outro ponto a ser observado é a presença de quatro regiões: uma região com a presença apenas da fase austenítica, em que todos os elementos encontram-se dissolvidos; uma região com a presença de austenita e nitreto de vanádio; outra região com presença de austenita e nitreto de Al e, entre estas, uma região de austenita com a presença de dois precipitados: o VN e o AlN. Ao se verificar as composições dos precipitados em cada região, verifica-se que, na região em que há apenas a precipitação do AlN, a composição desse nitreto é basicamente de Al e de N, o que seria esperado, visto que o AlN é um composto estequiométrico. Na região em que há apenas a precipitação do VN, este apresenta uma variação de composição conforme Tabela 17, na qual é percebido que a presença de Al é praticamente nula, concluindo-se que o VN e o AlN não são miscíveis entre si, razão pela qual aparece uma região em que há dois nitretos presentes precipitados: o AlN e o VN.

Tabela 17: Valor mínimo e máximo da composição (% em peso) do nitreto de vanádio na austenita, à temperatura de 1250°C, quando há presença de Al e V suficientes para haver precipitação e 0,01% de N.

Elemento	V	Al	Fe	N
Mínimo	77,4	2 E-13	0,7	19,5
Máximo	79,6	2 E-11	1,5	21,1

b) Solubilidade a 900°C

A solubilidade à temperatura de 900°C é apresentada a fim de ser comparada com os poucos dados encontrados na literatura para nitretos com presença simultânea de dois microelementos. A Figura 48.a apresenta os resultados apresentados por Gladman (1997), e a Figura 48.b apresenta curvas similares calculadas por meio do procedimento desenvolvido pelo FactSage. Pela análise das duas figuras, percebe-se que há uma boa concordância nos resultados, assim como a verificação da falta de miscibilidade entre os nitretos de V e de Al.



(a)

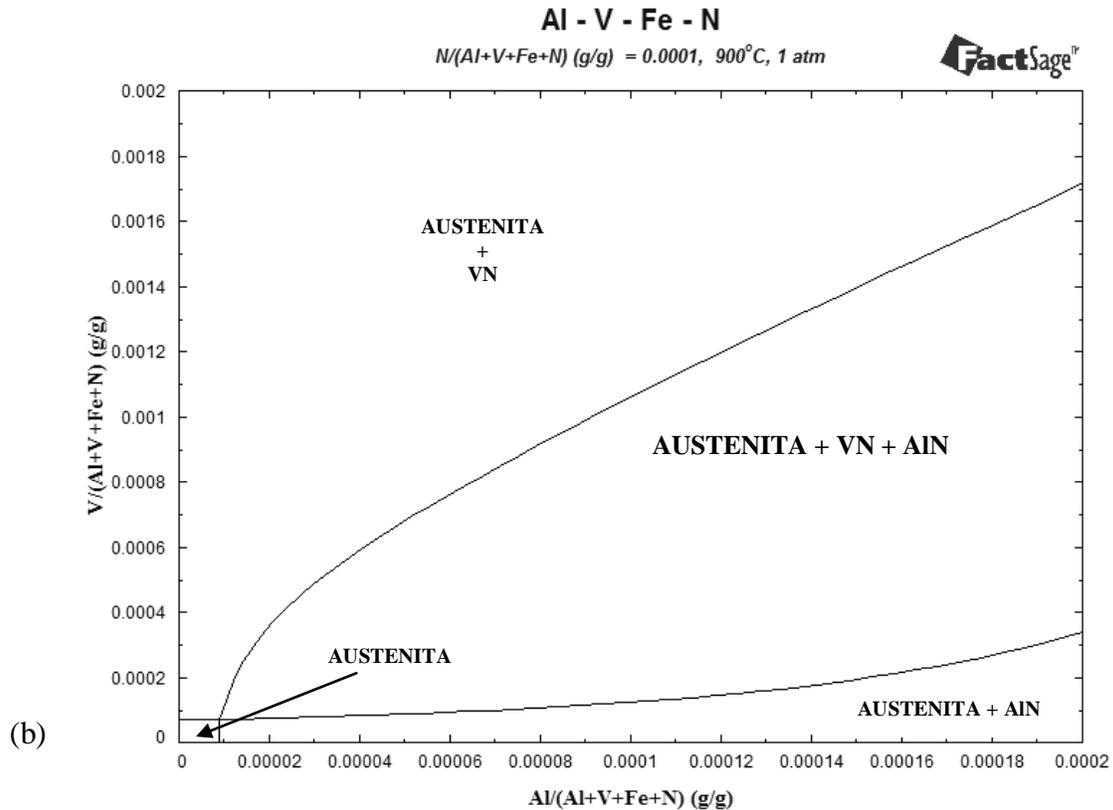


Figura 48: Solubilidade na austenita quando há presença simultânea de V e de Al, à temperatura de 900°C e 0,01% de N. (a) Gladman (1997), (b) cálculo obtido por meio do FactSage.

c) Influência do nitrogênio

A Figura 49 apresenta a variação da solubilidade do nitreto quando há presença simultânea de Al e V no aço, em função da presença de nitrogênio. Percebe-se claramente que o aumento do percentual de nitrogênio reduz muito a solubilidade dos nitretos formados. No entanto, para os valores máximos de N, V e Al para os aços dentro do escopo da presente pesquisa (0,02% de N, 0,2% de V e 0,05% de Al), não há precipitação de nenhum nitreto.

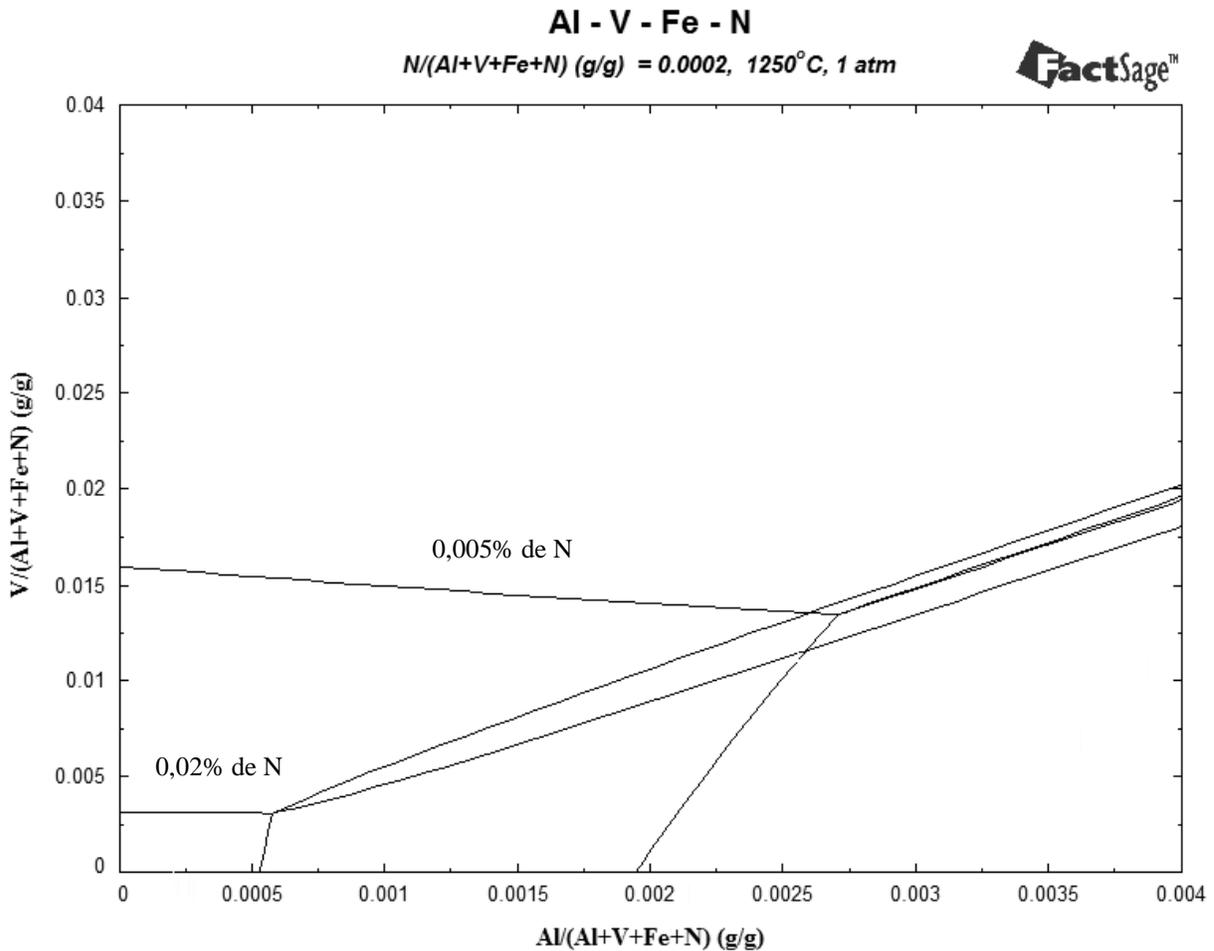


Figura 49: Diagrama quaternário Fe-V-Al-N, mostrando as fases presentes à temperatura de 1250°C e o efeito do nitrogênio na solubilidade dos nitretos na austenita, calculado por meio do FactSage.

5.2.2.2 Nitreto de alumínio e nióbio

a) Solubilidade a 1250°C

A Figura 50 apresenta a solubilidade na austenita quando há presença simultânea dos microelementos Nb e Al, à temperatura de 1250°C e 0,01% de N. Da mesma forma como para os microelementos Al e V, observa-se a presença de quatro regiões: uma região com a presença apenas da fase austenítica, em que todos os elementos encontram-se dissolvidos; uma região com a presença de austenita e de nitreto de nióbio; outra região com presença de austenita e nitreto de Al e, entre estas, uma região de austenita com a presença de dois precipitados: NbN e AlN.

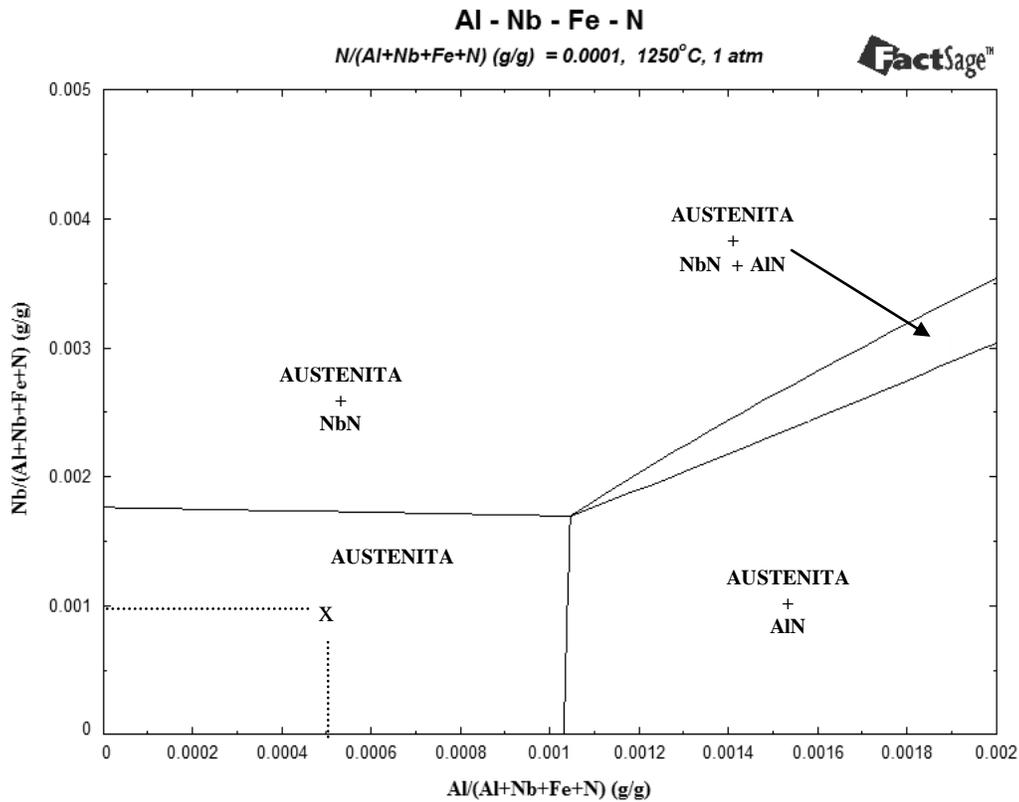


Figura 50: Solubilidade na austenita quando há presença simultânea de Al e de Nb, à temperatura de 1250°C, com presença de 0,01% de N, calculado por meio do FactSage.

O encontro das linhas tracejadas indicado pela letra “x” corresponde aos valores máximos de Nb e de Al para os aços estudados (0,1% de Nb e 0,05% de Al) e se encontra na região austenítica, demonstrando que não há nenhuma precipitação de nitreto. Percebe-se, por meio do diagrama da Figura 51 e da Tabela 18, que o NbN e o AlN também não são miscíveis. A composição do NbN apresenta pequena variação, mas sempre com o percentual de Al praticamente nulo. O AlN não varia de composição por se tratar de um intermetálico.

Tabela 18: Valor mínimo e máximo da composição química (% em peso) do nitreto de nióbio à temperatura de 1250°C.

Elemento	Nb	Al	Fe	N
Mínimo	87,5	1,3 E-8	3,4 E-3	12,2
Máximo	87,8	3,7 E-12	4,2 E-3	12,5

b) Influência do nitrogênio

A Figura 51 apresenta a variação da solubilidade do nitreto quando há presença simultânea de Al e Nb no aço, em função da presença de nitrogênio. Percebe-se claramente que o aumento do porcentual de nitrogênio reduz muito a solubilidade dos nitretos formados. Conforme mostrado pelo encontro das linhas tracejadas, para valores máximos de N, Nb e Al relativos aos aços estudados (0,02% de N, 0,1% de Nb e 0,05% de Al), haverá apenas uma mínima precipitação de NbN na austenita, pois o ponto “x” encontra-se muito próximo da região do limite de solubilidade.

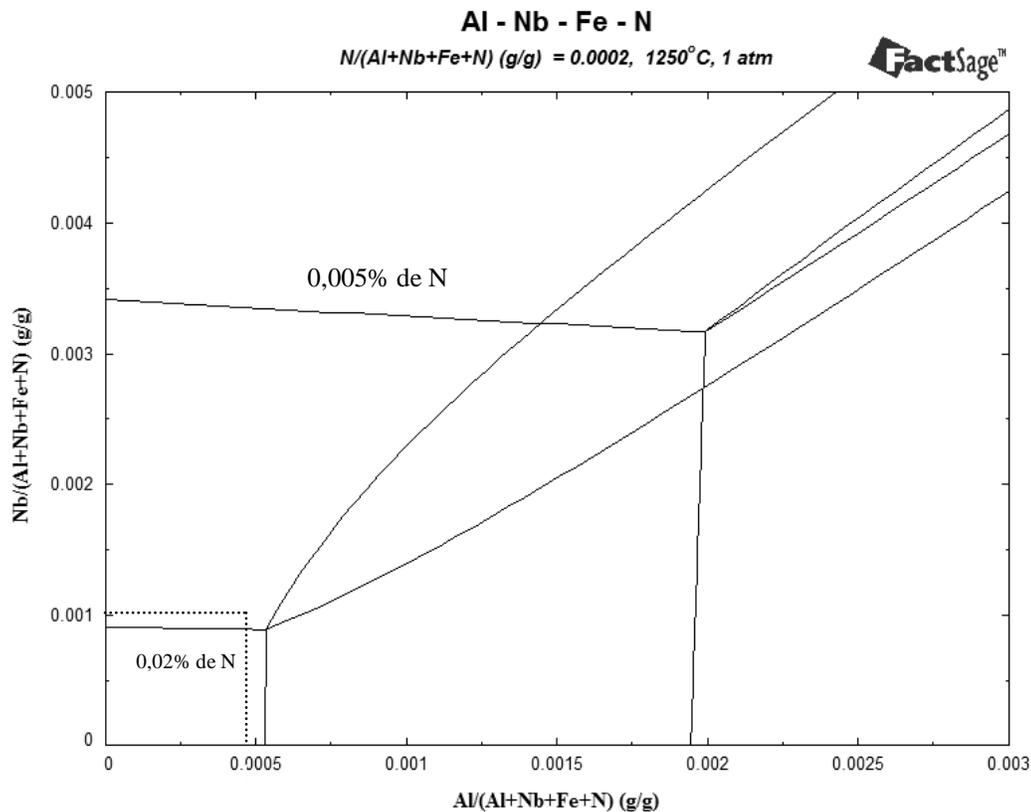


Figura 51: Diagrama quaternário Fe-V-Al-N, mostrando as fases presentes à temperatura de 1250°C e o efeito do nitrogênio na solubilidade dos nitretos na austenita.

5.2.2.3 Nitreto de alumínio e titânio

a) Solubilidade a 1250°C

A Figura 52 apresenta a solubilidade na austenita quando há presença simultânea dos microelementos Ti e Al, à temperatura de 1250°C e 0,01% de N. Da mesma forma como para os

microelementos Al-V e Al-Nb, observa-se a presença de quatro regiões: uma região com a presença apenas da fase austenítica, em que todos os elementos encontram-se dissolvidos; uma região com a presença de austenita e de nitreto de Ti; outra região com presença de austenita e nitreto de Al e, entre estas, uma região de austenita com a presença de precipitados tanto de TiN quanto de AlN.

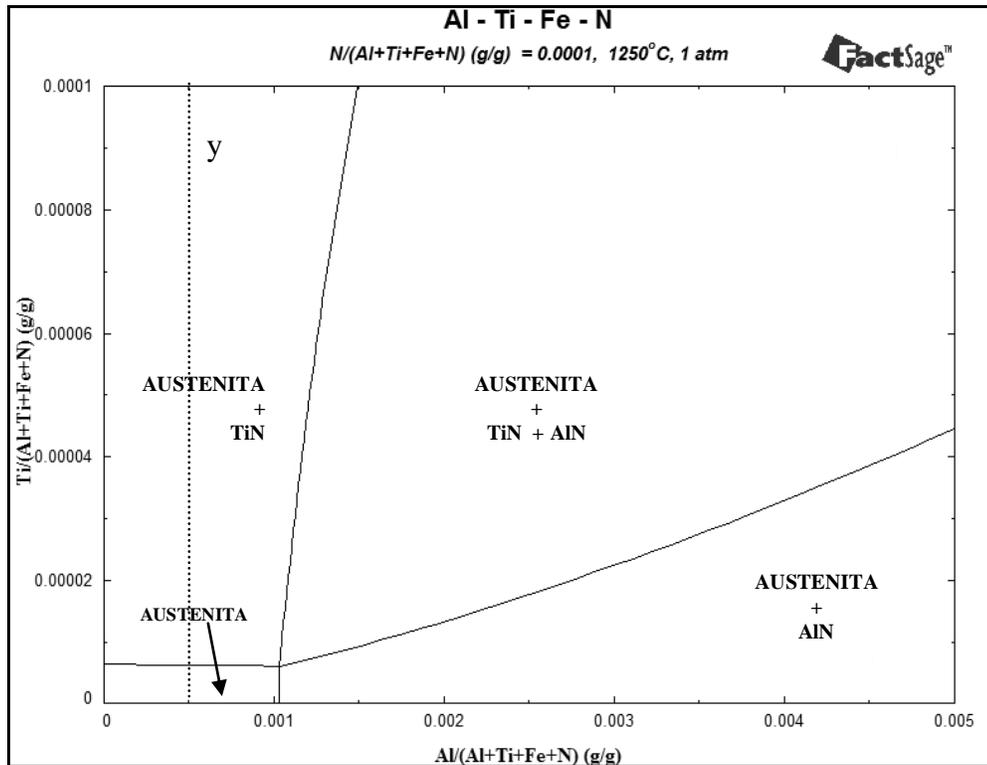


Figura 52: Solubilidade na austenita quando há presença simultânea de Al e Ti, à temperatura de 1250°C e presença de 0,01% de N, cálculo realizado por meio do FactSage.

A linha tracejada “y” indica o percentual máximo de Al nos aços estudados (0,05%), mostrando que haverá apenas a precipitação de nitreto de titânio na austenita, visto que, com percentuais somente da ordem de 0,001% de Ti, já é possível que essa precipitação ocorra.

Percebe-se, por meio do diagrama da Figura 52, que o TiN e o AlN não são miscíveis. A composição do TiN apresenta uma variação elevada, mas sempre com o percentual de Al praticamente nulo (Tabela 19). O AlN não varia sua composição por se tratar de um composto estequiométrico.

Tabela 19: Valor mínimo e máximo da composição química (% em peso) do nitreto de titânio à temperatura de 1250°C.

Elemento	Ti	Al	Fe	N
Mínimo	58,7	1,7 E-9	14,3	21,8
Máximo	63,7	6,4 E-11	19,4	22,0

b) Influência do nitrogênio

A Figura 53 apresenta a variação da solubilidade do nitreto, em função do porcentual de nitrogênio, quando há presença simultânea de Al e Ti no aço para uma temperatura de 1250°C. Como seria de esperar, o aumento do porcentual de nitrogênio reduz a solubilidade dos nitretos formados. Mesmo com a composição tão baixa quanto 0,005% de N, há precipitação de TiN para porcentuais inferiores a 0,002% de Ti. Observa-se que, para porcentuais elevados de Al de até 0,05% (máximo porcentual de Al para os aços estudados), a adição desse elemento não favorece a precipitação de nitretos, e, portanto, nessa condição sua adição não auxilia na inibição do crescimento do grão.

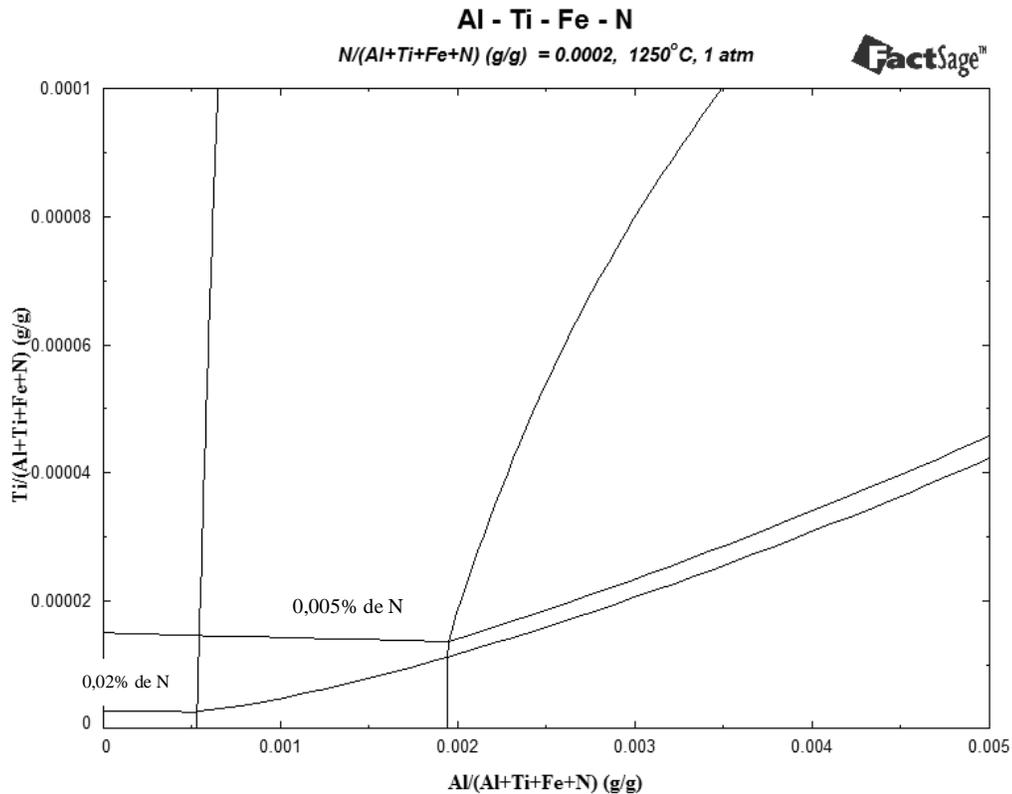


Figura 53: Diagrama quaternário Fe-Ti-Al-N, mostrando as fases presentes à temperatura de 1250°C e o efeito do N na solubilidade na austenita, calculado por meio do FactSage.

5.2.2.4 Nitreto de vanádio e nióbio

a) Solubilidade a 1250°C

A Figura 54 apresenta a solubilidade na austenita quando há presença simultânea dos microelementos V e Nb, à temperatura de 1250°C e 0,01% de N. Observa-se que, mesmo com valores máximos de V e Nb para os aços estudados (0,2% de V e 0,1% de Nb), caracterizado pelo encontro das linhas tracejadas indicado pela letra “x”, não há presença de nenhuma precipitação de nitreto, o que indica que não há potencial para inibição do crescimento do grão nessa temperatura.

Outro ponto a ser observado é que, diferentemente da situação quando um dos microelementos é o Al, não houve formação de dois tipos de nitretos, e sim apenas uma solução de nitreto na qual as composições de Nb e de V variam de forma inversa, conforme mostrado na Tabela 20.

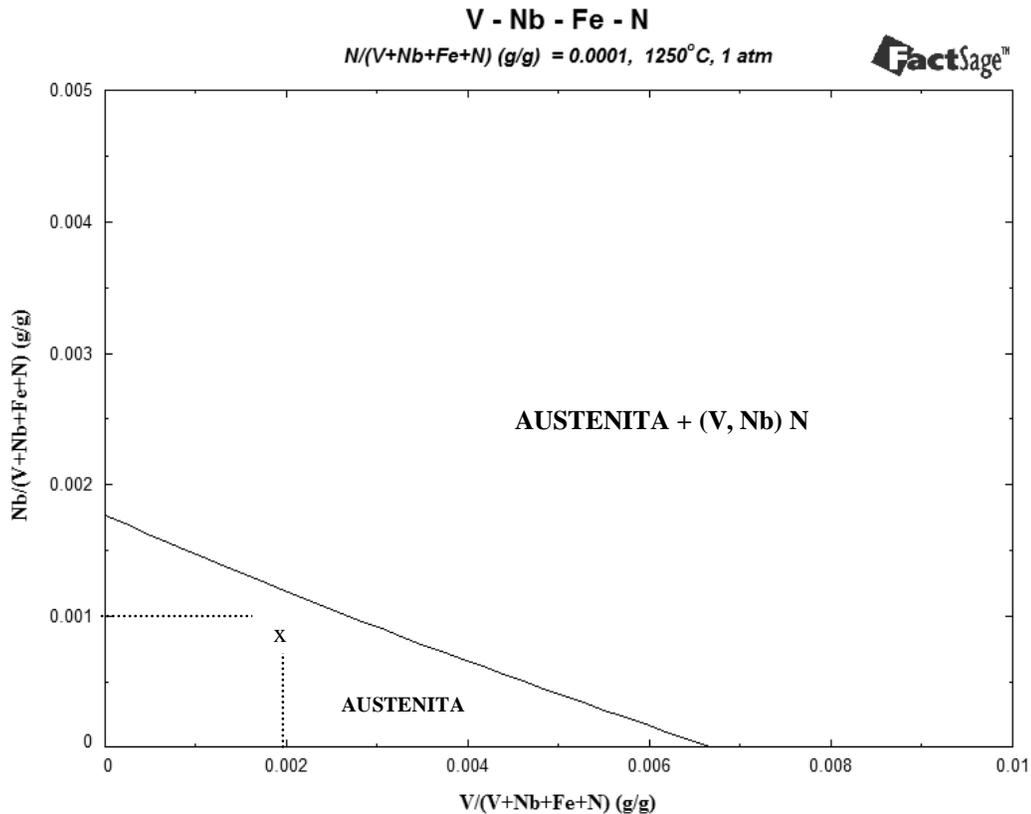


Figura 54: Solubilidade na austenita quando há presença simultânea de Nb e V, temperatura de 1250°C, presença de 0,01% de N, calculado por meio do FactSage.

Tabela 20: Valor mínimo e máximo da composição química (% em peso) do nitreto de V e Nb, à temperatura de 1250°C e 0,01% de N, para percentuais de Nb e V capazes de precipitar na austenita na forma de nitretos.

Elemento	Nb	V	Fe	N
Mínimo	2,3	0,6	0,004	12,1
Máximo	87,5	76,3	2,1	19,3

b) Influência do nitrogênio

A Figura 55 apresenta a solubilidade do nitreto, em função do percentual de nitrogênio, quando há presença simultânea de V e Nb, à temperatura de 1250°C. Observa-se que, para os valores máximos de V e Nb para os aços estudados (0,2% de V e 0,1% de Nb), caracterizado pelo encontro das linhas tracejadas indicadas pela letra “x”, há presença de nitretos precipitados, fato que não ocorre quando o percentual de N é de 0,01%. A adição tanto de Nb quanto de V auxilia na redução da solubilidade do nitreto formado.

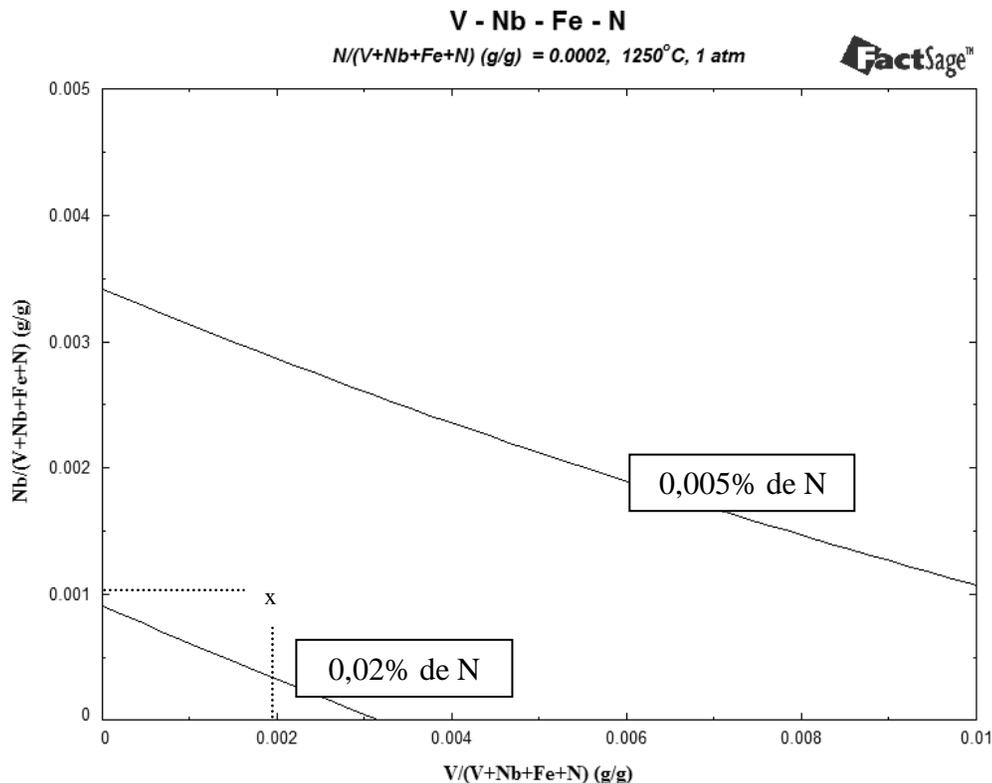


Figura 55: Diagrama quaternário Fe-Ti-Al-N, mostrando as fases presentes à temperatura de 1250°C e o efeito do nitrogênio na solubilidade na austenita.

5.2.2.5 Nitreto de vanádio e titânio

a) Solubilidade a 1250°C

A Figura 56 apresenta a solubilidade na austenita quando há presença simultânea dos microelementos V e Ti, à temperatura de 1250°C e 0,01% de N. Segue um resumo das principais verificações por meio da figura:

- Porcentuais muito baixos de Ti (0,0006%): já ocorre precipitação de nitreto;
- Para porcentual de V de até 0,2% (valor máximo para os aços estudados), sua adição altera muito pouco a solubilidade do nitreto. Não há formação de dois tipos de nitretos, e sim apenas uma solução de nitreto basicamente com presença de Ti e muito pouco de V quando este elemento está dentro dos limites dos aços estudados (0,2% de V).

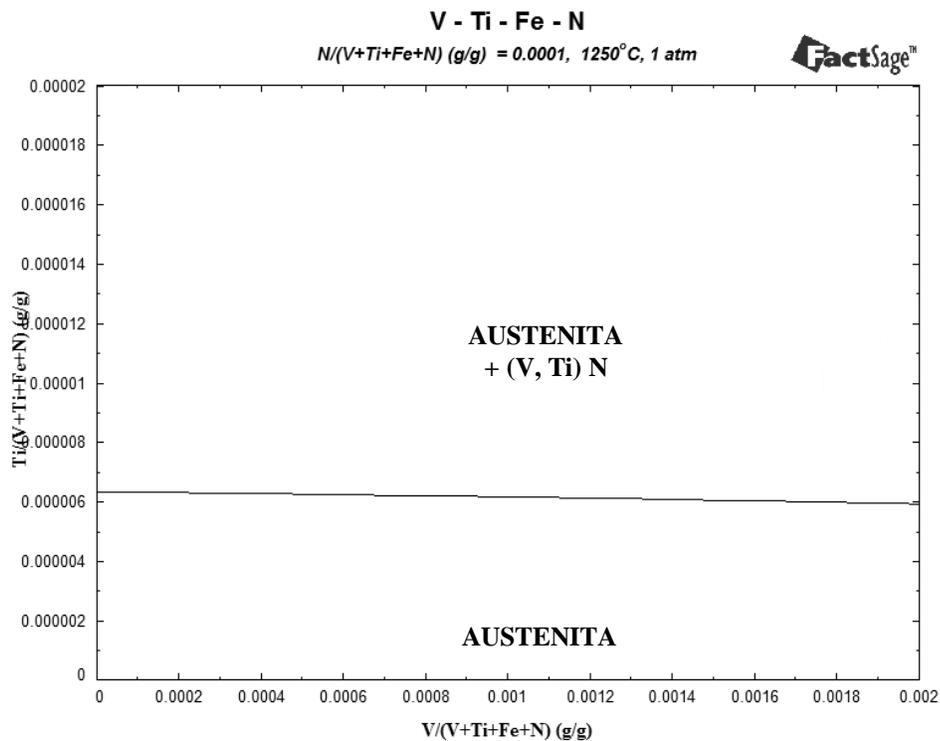


Figura 56: Solubilidade do nitreto na austenita quando há presença simultânea de Ti e V, temperatura de 1250°C, presença de 0,01% de N, cálculo realizado por meio do FactSage.

A Tabela 21 apresenta os valores máximos e mínimos dos componentes do nitreto, na qual se observa maior presença de Ti em relação ao V quando se varia a adição de V e Ti até seus valores máximos conforme o presente estudo.

Tabela 21: Valor mínimo e máximo da composição (% em peso) do nitreto de Ti e V, à temperatura de 1250°C e 0,01% de N para percentuais de Ti e V dentro do intervalo de composição dos aços estudados.

Elemento	Ti	V	Fe	N
Mínimo	34,5	0,01	12,7	21,6
Máximo	60,4	29,2	21,6	21,9

b) Influência do nitrogênio

A Figura 57 apresenta o efeito do nitrogênio na solubilidade na austenita, quando há presença simultânea de V e Ti, à temperatura de 1250°C. Observa-se que, mesmo para quantidades bem pequenas de N como 0,005%, já ocorre precipitação de nitreto para percentuais de Ti na ordem de 0,0015%. O aumento de N evidentemente reduz a solubilidade do nitreto: para um aumento de quatro vezes de N, aumenta a solubilidade em aproximadamente cinco.

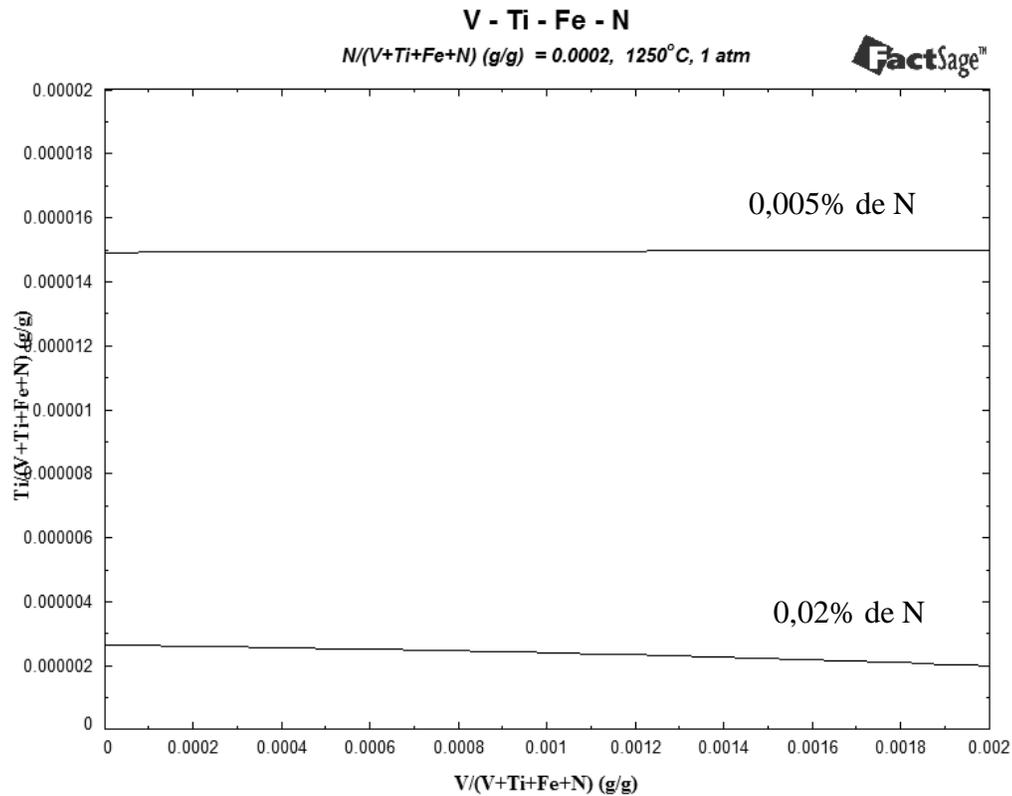


Figura 57: Efeito do nitrogênio na solubilidade do nitreto, quando há presença simultânea de V e Ti, à temperatura de 1250°C.

5.2.2.6 Nitreto de nióbio e titânio

a) Solubilidade a 1250°C

A Figura 58 apresenta a solubilidade na austenita quando há presença simultânea dos microelementos Ti e Nb, à temperatura de 1250°C e 0,01% de N. Segue um resumo das principais verificações por meio da figura:

- Em percentuais de Ti inferiores a 0,001%, já ocorre precipitação de nitreto, ou seja, há grande potencial para inibição do crescimento do grão;
- Para percentual de Nb até 0,1% (valor máximo para os aços estudados), sua adição altera muito pouco a solubilidade do nitreto;
- Não há formação de dois tipos de nitratos para percentuais de até 0,1% de Nb. No entanto, quando esse percentual é ultrapassado (acima do intervalo dos aços estudados), há a formação de duas fases diferentes de nitratos com composições, conforme Tabela 22, na qual se percebe com clareza a distinção entre as duas fases de nitratos, uma à base de Ti e a outra à base de Nb.

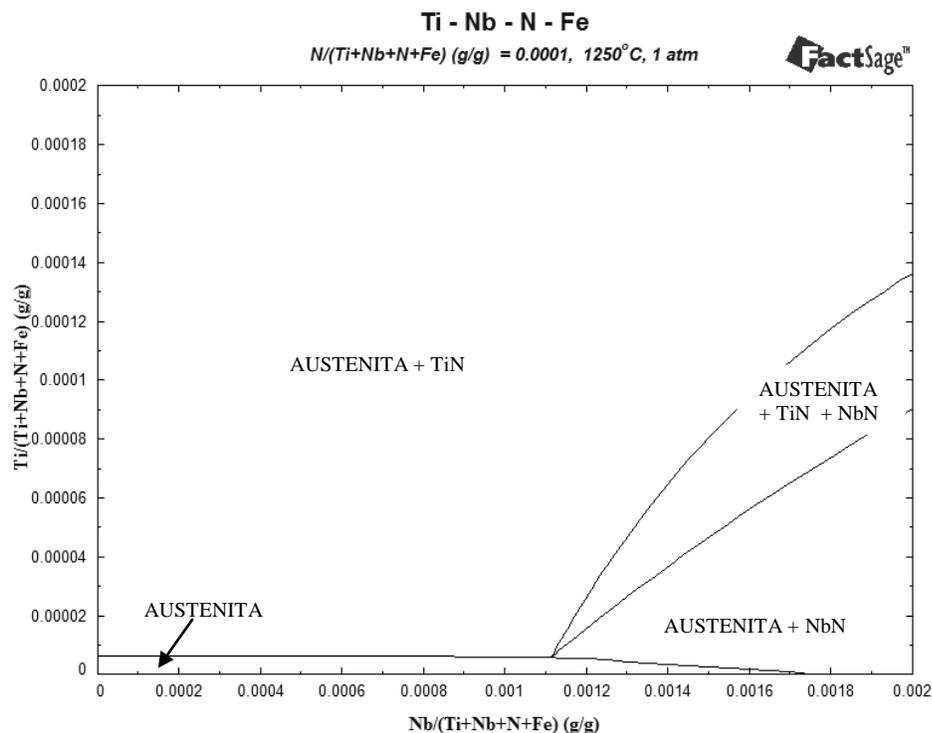


Figura 58: Solubilidade na austenita quando há presença simultânea de Ti e Nb, temperatura de 1250°C, presença de 0,01% de N, cálculo realizado por meio do FactSage.

Tabela 22: Valor mínimo e máximo da composição (% em peso) do TiN e NbN, à temperatura de 1250°C e 0,01% de N para porcentuais de Ti até 0,02% e 0,2% de Nb no aço.

Nitreto	Elemento	Ti	Nb	Fe	N
TiN	Mínimo	50,8	-	14,1	20,4
	Máximo	61,8	14,1	19,3	21,9
NbN	Mínimo	20,7	60,7	0,5	15,6
	Máximo	22,7	63,2	0,7	15,8

b) Influência do nitrogênio

A Figura 59 apresenta o efeito do nitrogênio na solubilidade na austenita, quando há presença simultânea de Ti e Nb, à temperatura de 1250°C. O aumento de N evidentemente reduz a solubilidade. Essa proporção é de um aumento de quatro vezes de N, para um aumento na solubilidade em aproximadamente cinco. Observa-se que, mesmo para quantidades bem pequenas de N como 0,005%, já ocorre precipitação de nitreto para porcentuais de Ti na ordem de 0,0015%.

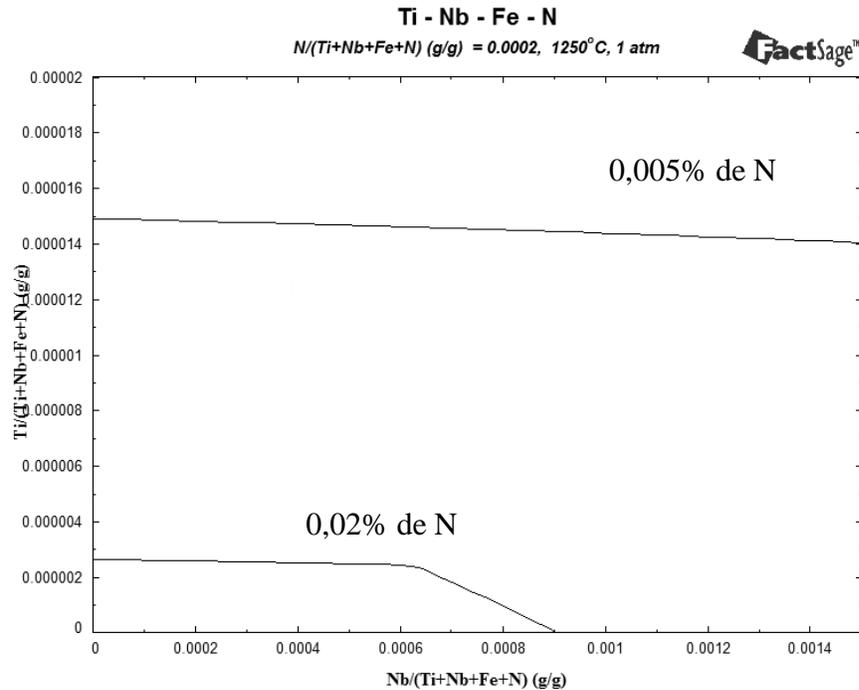


Figura 59: Efeito do nitrogênio na solubilidade do nitreto, quando há presença simultânea de Ti e Nb, à temperatura de 1250°C.

5.2.3 Carbonetos com presença de dois microelementos

Neste item relativo aos diagramas quaternários, são apresentados os resultados da solubilidade dos carbonetos em aços quando há presença de dois microelementos. Por se tratar da presença de quatro elementos, foi fixada a temperatura em 1250°C e o percentual de carbono em 0,4%, tendo como variáveis os percentuais dos dois microelementos. A fim de ser verificado o efeito do C na solubilidade, os estudos incluem percentuais de 0,2% até 0,8%. Como o Al não é formador de carbonetos, conforme já verificado, esse elemento não é estudado neste item.

5.2.3.1 Carboneto de V e Nb

a) Solubilidade a 1250°C

A Figura 60 apresenta a solubilidade na austenita quando há presença simultânea dos microelementos V e Nb, à temperatura de 1250°C e 0,4% de C.

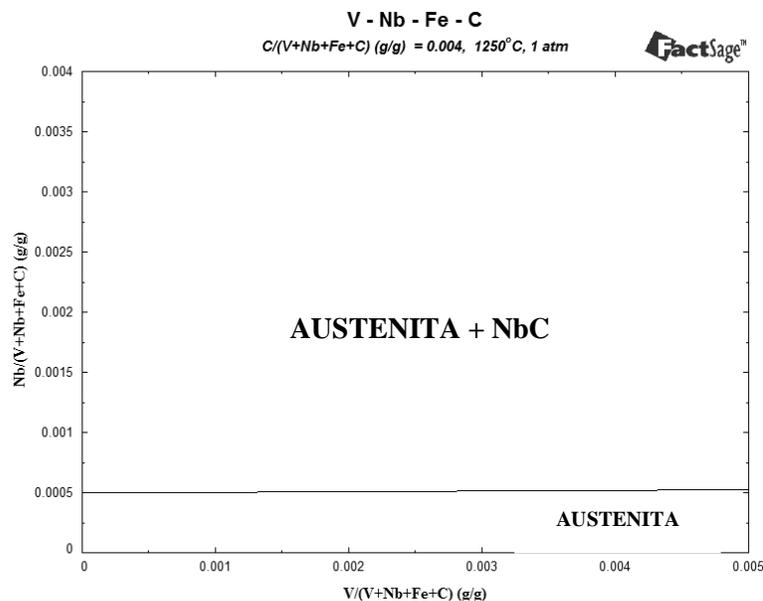


Figura 60: Solubilidade na austenita quando há presença simultânea de Ti e Nb, temperatura de 1250°C, presença de 0,4% de C, cálculo realizado por meio do FactSage.

São destacadas a seguir as principais observações verificadas por meio da figura:

- A partir de um percentual de Nb de aproximadamente 0,05, inicia o processo de precipitação do carboneto;
- Para percentual de V de até 0,5% (acima do valor máximo para os aços estudados), esse elemento praticamente não altera a curva de solubilidade do carboneto formado;

- Há formação de apenas um carboneto, à base de Nb, com presença muito baixa de V, que basicamente permanece dissolvido na austenita. A composição desse carboneto é apresentada na Tabela 23, na qual é percebido que o percentual de V é bastante baixo comparado com o Nb. A presença de ferro também é muito baixa.

Tabela 23: Valor mínimo e máximo da composição química (% em peso) do carboneto de Nb e V à temperatura de 1250°C, para 0,4% de C e limite máximo de 0,1% de Nb e de 0,2% de V no aço.

Elemento	V	Nb	Fe	C
Mínimo	–	88,4	0,15	11
Máximo	0,4	88,8	0,16	11

b) Influência do carbono

A Figura 61 apresenta o efeito do carbono na solubilidade na austenita, quando há presença simultânea de V e Nb, à temperatura de 1250°C. O aumento de C reduz a solubilidade, sendo que, a partir de 0,4% de C, o seu efeito de redução vai diminuindo.

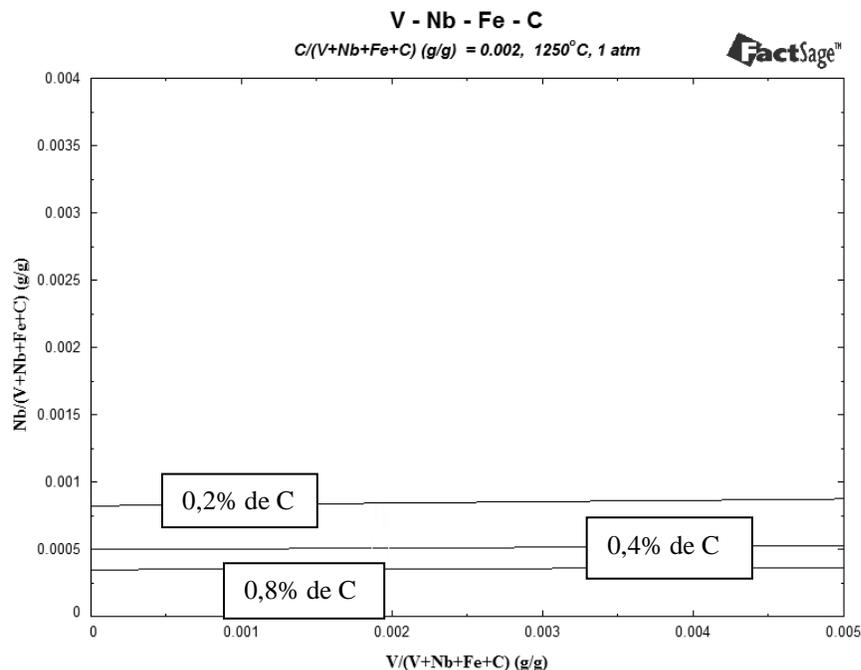


Figura 61: Efeito do carbono na solubilidade, quando há presença simultânea de V e Nb no aço, à temperatura de 1250°C.

5.2.3.2 Carboneto de V e Ti

a) Solubilidade a 1250°C

A Figura 62 apresenta a solubilidade na austenita quando há presença simultânea dos microelementos V e Ti, à temperatura de 1250°C e 0,4% de C. Observa-se que, mesmo com valores máximos de V e Ti para os aços estudados (0,2% de V e 0,04% de Ti), caracterizado pelo encontro das linhas tracejadas indicado pela letra “x”, não há presença de nenhuma precipitação de carboneto, o que indica que não há potencial para inibição do crescimento do grão nessa temperatura. Para haver precipitação de carboneto, seriam necessários teores de Ti e V muito superiores aos seus teores nos aços de baixa liga e/ou microligados.

Na região de precipitação, observa-se a formação de somente uma fase precipitada de carboneto, indicando que há uma miscibilidade plena entre os carbonetos de V e de Ti, o que pode ser comprovado também pela variação da composição do carboneto, conforme apresentado na Tabela 24.

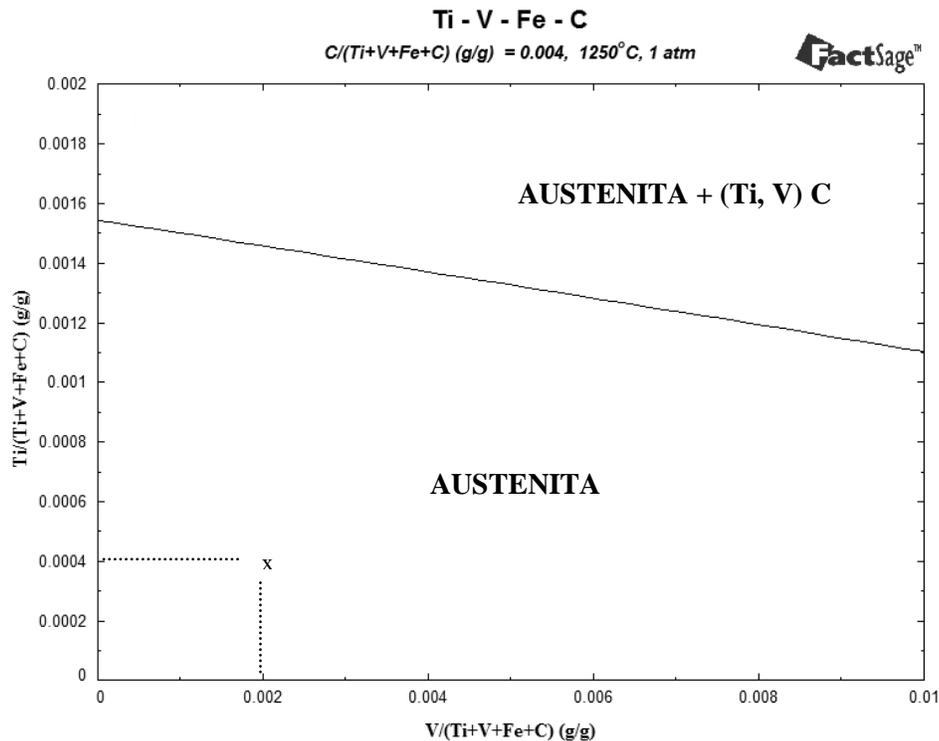


Figura 62: Solubilidade na austenita quando há presença simultânea de Ti e V, temperatura de 1250°C, presença de 0,4% de C, cálculo realizado por meio do FactSage.

Tabela 24: Valor mínimo e máximo da composição química (% em peso) do carboneto de Ti e V à temperatura de 1250°C, para 0,4% de C e limite máximo de 0,2% de Ti e de 1% de V no aço.

Elemento	V	Ti	Fe	C
Mínimo	–	52,1	1,2	18,2
Máximo	28,5	80,0	1,3	18,7

b) Influência do carbono

A Figura 63 apresenta o efeito do carbono na solubilidade do carboneto na austenita, quando há presença simultânea de V e Ti, à temperatura de 1250°C. O aumento de C reduz a solubilidade. Essa redução da solubilidade vai diminuindo à medida que a % de C vai aumentando.

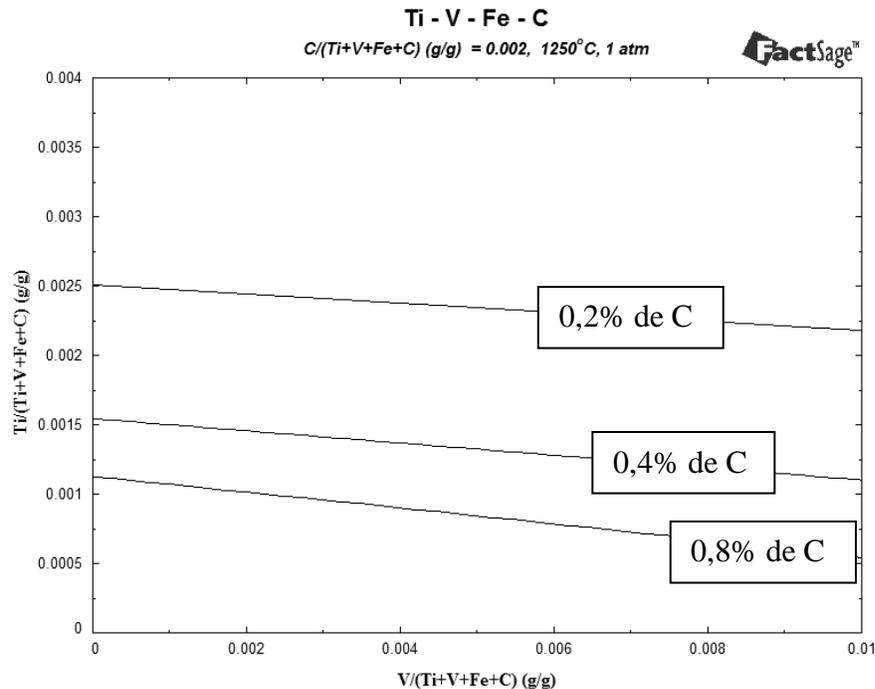


Figura 63: Efeito do carbono na solubilidade, quando há presença simultânea de V e Ti no aço, à temperatura de 1250°C.

5.2.3.3 Carboneto de Ti e Nb

a) Solubilidade a 1250°C

A Figura 64 apresenta a solubilidade na austenita quando há presença simultânea dos microelementos Nb e Ti, à temperatura de 1250°C e 0,4% de C. Segue um resumo das principais verificações por meio da figura:

- O ponto indicado pela letra “x” (corresponde aos valores máximos de Nb e Ti para os aços estudados – 0,1% de Nb e 0,04% de Ti) encontra-se na região em que há precipitação de carboneto, ou seja, há potencial para inibição do crescimento do grão nessa temperatura;
- A adição tanto de Nb quanto de Ti favorece a precipitação do carboneto;
- Há a formação de somente uma fase precipitada de carboneto, indicando que há uma miscibilidade plena entre os carbonetos de Nb e de Ti. A Tabela 25 apresenta a variação da composição do carboneto para os limites de Nb e Ti nos aços estudados. Observa-se que o carboneto sempre tem a presença de Nb, mas nem sempre há a presença do Ti. A presença de Fe é muito baixa.

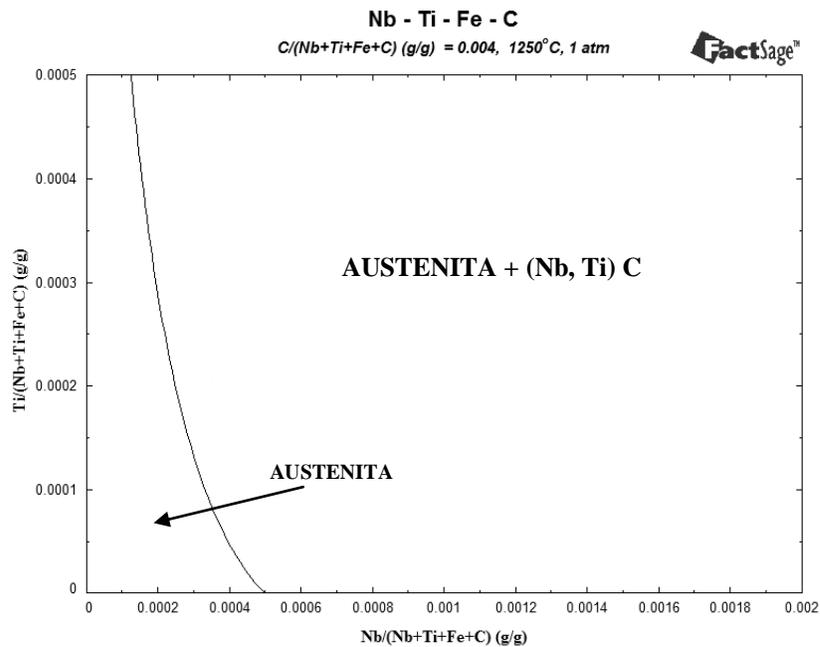


Figura 64: Solubilidade na austenita quando há presença simultânea de Ti e Nb, temperatura de 1250°C, presença de 0,4% de C, cálculo realizado por meio do FactSage.

Tabela 25: Valor mínimo e máximo da composição química (% em peso) do carboneto de Ti e Nb à temperatura de 1250°C, para 0,4% de C e limite máximo de 0,04% de Ti e 0,1% de Nb no aço.

Elemento	Ti	Nb	Fe	C
Mínimo	-	58,6	0,07	11,2
Máximo	27,1	87,2	0,14	14,2

b) Influência do carbono

A Figura 65 apresenta o efeito do carbono na solubilidade do carboneto na austenita, quando há presença simultânea de Nb e Ti, à temperatura de 1250°C. O aumento de C reduz a solubilidade. Essa redução vai diminuindo à medida que a % de C vai aumentando. O formato da curva basicamente não se altera com a adição de carbono.

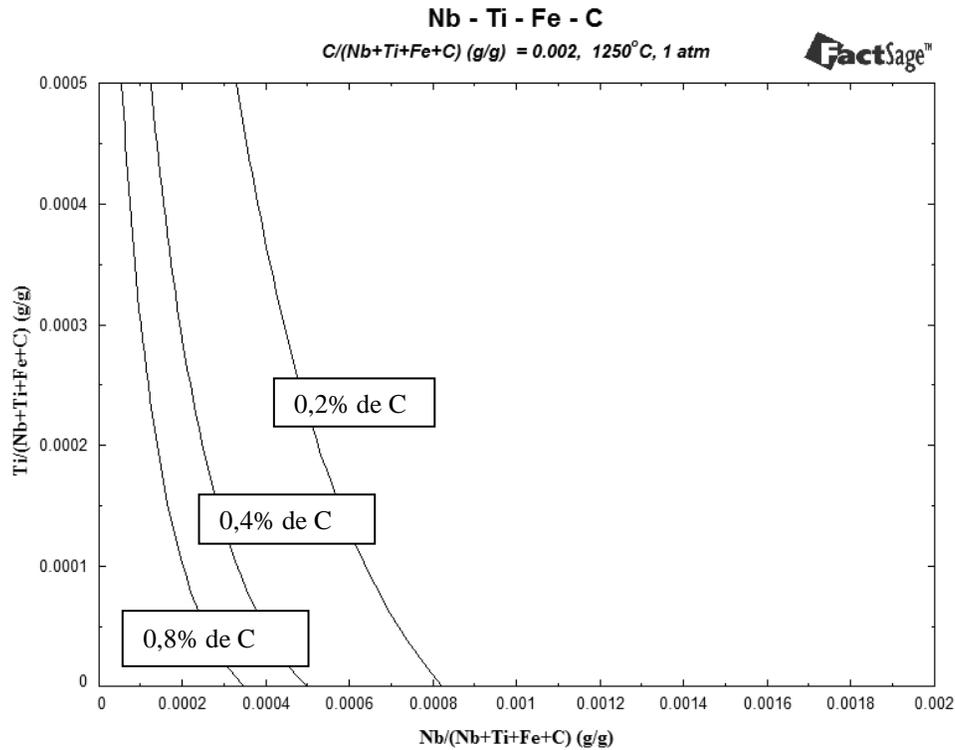


Figura 65: Efeito do carbono na solubilidade, quando há presença simultânea de Nb e Ti no aço, à temperatura de 1250°C.

6 ANÁLISE DOS RESULTADOS

A análise dos resultados será realizada para diferentes abordagens, facilitando, desse modo, o entendimento dos dados, conforme segue:

- i. Análise comparativa dos resultados de solubilidade entre os cálculos termodinâmicos efetuados com o FactSage com os dados apresentados na literatura provenientes de métodos experimentais ou outros cálculos termodinâmicos;
- ii. Análise crítica dos procedimentos desenvolvidos para levantamento dos produtos e limites de solubilidade;
- iii. Para os resultados do FactSage, análise comparativa da solubilidade sob a ótica de cada grupo de compostos/soluções formados para cada um dos microelementos:
 - Nitretos dos microelementos V, Nb, Al e Ti;
 - Carbonetos dos microelementos V, Nb, Al e Ti;
 - Carbonitretos dos microelementos V, Nb, Al e Ti.
- iv. Para os resultados do FactSage, análise comparativa da solubilidade sob a ótica de cada microelemento com relação aos seus respectivos compostos/soluções formadas:
 - Nitreto, carboneto e carbonitreto de vanádio;
 - Nitreto, carboneto e carbonitreto de nióbio;
 - Nitreto, carboneto e carbonitreto de titânio.

Observação: Como o Al não é formador de carboneto ou carbonitreto, não houve comparações para este elemento para esta abordagem.

- v. Análise comparativa da solubilidade dos grupos de compostos/soluções quando há presença de dois microelementos simultaneamente no aço:
 - Nitretos com presença de dois microelementos;
 - Carbonetos com presença de dois microelementos.

Observação: Após a análise dos resultados, são apresentados, no item Considerações finais, uma análise da pesquisa quanto à significância dos comparativos com a literatura e um destaque especial para a solubilidade à temperatura de 1250°C.

6.1 ANÁLISE COMPARATIVA COM A LITERATURA

De modo geral, os resultados apresentaram uma consistência muito boa com a literatura apresentada por Gladman (1997), Hernández *et al* (1992) e Gorbachev *et al* (2009, 2010 e 2012), conforme apresentado ao longo do item 5 (Resultados).

As Figuras 68 e 69 mostram um resumo dos dados calculados pelo FactSage, condensados conforme modelo apresentado por Krauss (2005), com o qual também foram comparados os resultados. Na Figura 66, são mostrados os dados referentes aos nitretos dos quatro microelementos; e na Figura 67, os dados para os carbonetos.

A semelhança entre os resultados calculados para os produtos de solubilidade de todos os microelementos estudados, com relação aos da literatura apresentados por diversos autores – alguns bastante reconhecidos internacionalmente no campo da metalurgia – demonstrou que o procedimento desenvolvido foi bastante adequado.

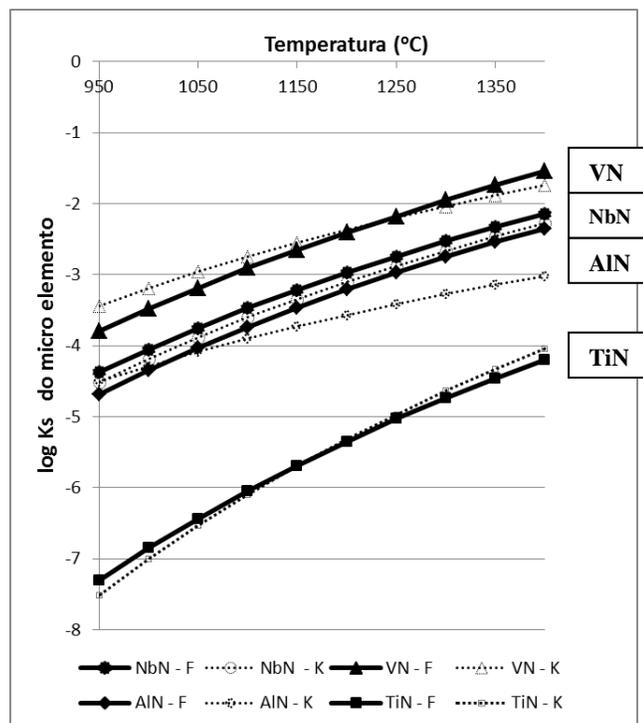


Figura 66: Comparativo do produto de solubilidade dos nitretos dos microelementos V, Nb, Al e Ti entre o cálculo termodinâmico por meio do FactSage (linhas cheias) e os dados apresentados por Krauss (2005, p. 141) (linhas pontilhadas).

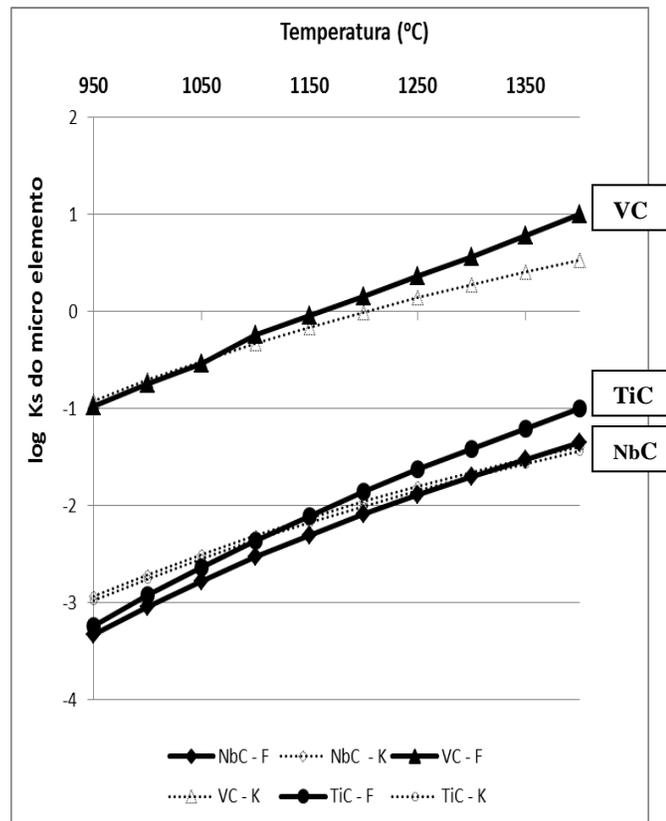


Figura 67: Comparativo do produto de solubilidade dos carbonetos dos microelementos V, Nb, e Ti entre o cálculo termodinâmico por meio do FactSage (linhas cheias) e os dados apresentados por Krauss (2005, p. 141) (linhas pontilhadas).

6.2 ANÁLISE DOS PROCEDIMENTOS DESENVOLVIDOS

Foram desenvolvidos dois procedimentos para cálculo do produto de solubilidade:

- **Procedimento A:** com utilização do Módulo *Equilib*, tendo como base a verificação das atividades dos compostos;
- **Procedimento B:** utilização do Módulo *Phase Diagram*, tendo como base a elaboração de diagramas de equilíbrio ternários ou quaternários.

Com o Procedimento A somente se conseguiu calcular os produtos de solubilidade de nitretos e carbonetos, mas não os produtos de solubilidade para as ligas quaternárias (carbonitretos ou nitretos/carbonetos com presença de dois microelementos), ao passo que, por meio do Procedimento B, foi possível calcular os produtos e limites de solubilidade tanto das ligas ternárias quanto das quaternárias. Além disso, o Procedimento B demonstrou ser mais

prático e rápido na execução dos cálculos de solubilidade. Para os dados que puderam ser calculados por ambos os procedimentos, os valores encontrados foram essencialmente os mesmos.

Um aspecto muito relevante para evitar erros, quando se utiliza o FactSage para cálculo de solubilidade conforme procedimentos desenvolvidos, é a verificação prévia do tipo de composto, solução e fases que podem estar presentes. Por exemplo, como muitos compostos apresentam fases com estrutura CFC assim como a austenita, é necessária a inclusão de uma segunda fase CFC possível de ser formada, e eventualmente, se uma terceira fase CFC é possível, esta deve também ser considerada. Caso tal situação não seja contemplada, as curvas de solubilidade não apresentarão todas as fases que podem aparecer, conforme é demonstrado na Figura 68.

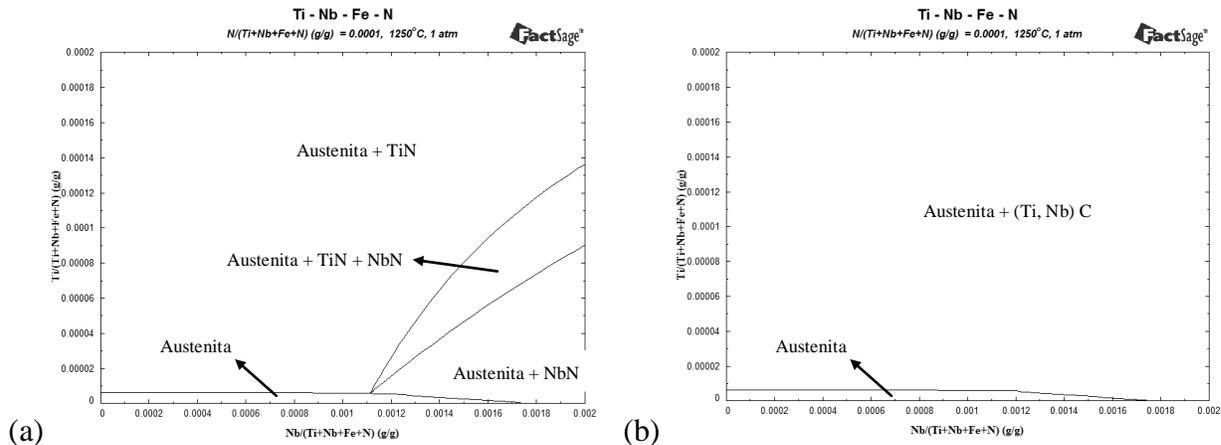


Figura 68: Diagrama quaternário Fe-Ti-Nb-N próximo ao canto rico em Fe, a 1250°C e 0,01% de N; (a) Limites de solubilidade quando consideradas três fases CFC imiscíveis possíveis; (b) Limites de solubilidade quando consideradas duas fases CFC imiscíveis possíveis.

Outro aspecto relevante a ser considerado para um cálculo apropriado dos produtos de solubilidade por meio do FactSage é que estes não apresentam um valor constante para a mesma temperatura (e pressão) como seria esperado, variando, ainda que em frações de pontos percentuais, em função da composição da liga, uma vez que os resultados obtidos por meio do programa são apresentados em concentrações e não em atividades. Por essa razão, optou-se nos cálculos, pela utilização do método da bissetriz que corresponde à situação mais próxima da descrita pela reação estequiométrica, conforme apresentado na Figura 69.

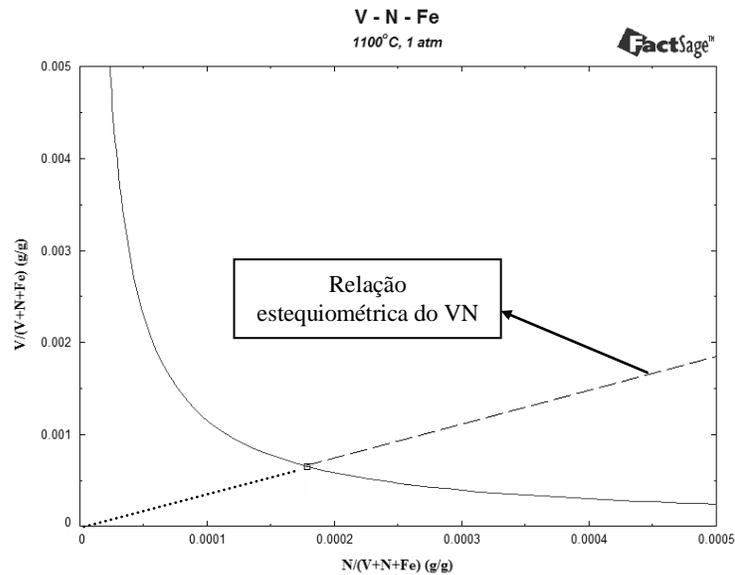


Figura 69: Esquema de verificação do produto de solubilidade: método da bissetriz (intersecção da linha estequiométrica do diagrama ternário com a curva de solubilidade).

Cabe ressaltar que a solubilidade dos compostos ou soluções obtidos por meio dos procedimentos desenvolvidos, calculados por meio do FactSage, não são originados a partir de métodos experimentais, nos quais os resultados são inseridos nos bancos de dados do programa, e sim por meio da construção de diagramas ternários e quaternários, os quais têm como raiz os dados genéricos da descrição da matéria em termos de energia de Gibbs, conforme descrito no item 3.3.2.5

6.3 ANÁLISE COMPARATIVA DA SOLUBILIDADE PARA OS COMPOSTOS FORMADOS

6.3.1 Análise dos nitretos dos microelementos

A análise dos nitretos neste item considera apenas a presença de um dos microelementos, do nitrogênio e do ferro, ou seja, sem a presença de carbono. A presença simultânea de carbono e nitrogênio é abordada no item 6.2.3 (Carbonitretos).

6.3.1.1 Solubilidade em função da temperatura

A Figura 70 apresenta o produto de solubilidade dos nitretos de cada um dos microelementos estudados em função da temperatura.

Observa-se que os menores valores correspondem ao TiN, que é, portanto, o mais estável, dissolvendo-se na austenita somente em quantidades muito pequenas. Como o gráfico está em escala logarítmica, verifica-se que, para haver uma precipitação equivalente ao das partículas de TiN, pelos demais nitretos, há necessidade de proporções desses microelementos de 100 a 1.000 vezes maior. O VN é o que apresenta maior dissolução na austenita; e, portanto, entre os nitretos é o que apresenta menor potencial de inibir o crescimento do grão, principalmente nas temperaturas mais altas. O oposto pode ser afirmado com relação ao TiN. Os nitretos de nióbio e de alumínio apresentam uma solubilidade aproximadamente dez vezes menor que o VN.

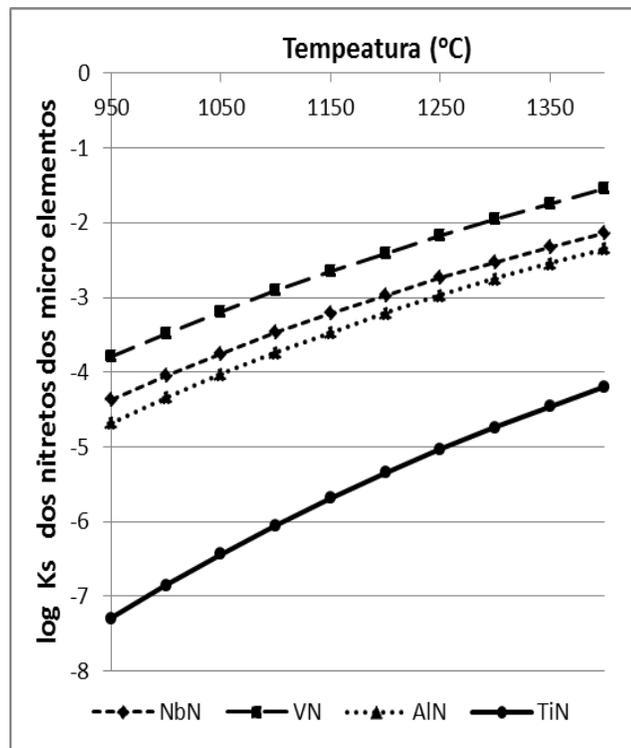


Figura 70: Log de ks dos nitretos dos microelementos em função da temperatura, calculado por meio do FactSage.

6.3.1.2 Solubilidade à temperatura de 1250°C

A Figura 71 apresenta os limites de solubilidade à temperatura de 1250°C dos nitretos dos quatro elementos estudados. Observa-se claramente que o TiN é o que apresenta a menor dissolução na austenita. Para haver precipitação na austenita com 0,01% N, é necessário:

- valores muito superiores a 0,4% em peso de V. O limite usual no aço é de até 0,2%;
- pelo menos 0,3% de Nb. O limite usual nos aços é de 0,1%;
- pelo menos 0,1% de Al, duas vezes o limite máximo nos aços em geral, que é de 0,05%;
- um percentual muito próximo a zero de Ti.

Observa-se, portanto, que o Ti é o único entre os elementos estudados que é capaz de formar precipitados de nitretos à temperatura de 1250°C com presença de 0,01% de N, considerando os limites de cada elemento nos aços estudados.

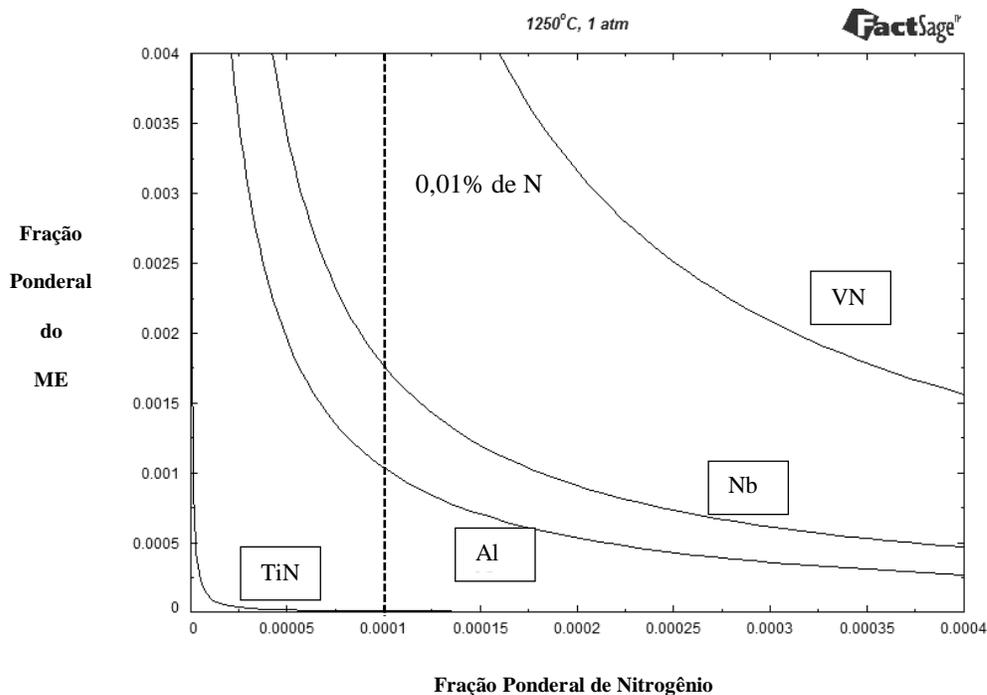


Figura 71: Comparativo da solubilidade a 1250°C entre os nitretos de V, Nb, Al e Ti, calculado por meio do FactSage.

6.3.1.3 Composição dos nitretos à temperatura de 1250°C

A composição dos nitretos dos microelementos à temperatura de 1250°C é apresentada na Tabela 26, na qual se observa que a solução de TiN admite um elevado percentual de ferro, fato

que não ocorre para os demais nitretos, sendo basicamente “zero” para o AlN, e muito perto disso para o NbN. Esses dois nitretos são justamente os que têm a composição mais próxima do seu valor estequiométrico. A literatura é escassa quanto à informação das composições ou graus de pureza dos nitretos. No trabalho de Lagneborg *et al* (1999), a presença de Fe no VN é mencionada, mas a quantidade não é informada.

Tabela 26: Variação da composição dos nitretos dos microelementos V, Nb, Al e Ti a 1250°C e 0,01% de N, para percentuais dos MEs capazes de precipitar na austenita.

Solução/ Composto	Microelemento (%)	N (%)	Fe (%)	Relação estequiométrica esperada para o composto puro (ME: N)
VN	75,6 – 78,0	19,6 – 20,8	2,3 – 3,6	78,44: 21,56
NbN	87 – 87,6	12,4 – 13,0	0,0 – 0,003	86,9: 13,1
AlN	65,85	34,15	-	65,85: 34,15
TiN	60,0 – 70,0	22	8 – 18	61,87: 38,13

6.3.1.4 Análises complementares

Foi observado por meio do FactSage que, partindo de um percentual conhecido do microelemento e de nitrogênio no aço e estipulada uma determinada temperatura, é possível prever não apenas se haverá precipitação de nitreto, mas também o seu percentual presente, assim como os percentuais de cada constituinte do nitreto que estarão dissolvidos na austenita.

O AlN forma um composto estequiométrico. O produto de solubilidade do NbN pode ser calculado a partir do composto ou da solução, apresentando certa variação entre ambos, mas dentro dos intervalos de valores encontrados na literatura. Para o nitreto de V, também os dois cálculos são possíveis, mas os resultados são basicamente os mesmos. O produto de solubilidade do TiN foi somente possível calcular por meio da solução de TiN e não do composto por meio do FactSage.

6.3.2 Análise dos carbonetos dos microelementos

A análise dos carbonetos neste item considera apenas a presença de um dos microelementos, do carbono e do ferro, ou seja, sem presença de nitrogênio. A presença simultânea de carbono e nitrogênio será abordada no item 6.3.3 (Carbonitretos).

6.3.2.1 Solubilidade em função da temperatura

A Figura 72 apresenta o cálculo do produto de solubilidade em função da temperatura para cada um dos carbonetos dos microelementos estudados, a exceção do carboneto de alumínio, que somente se formaria nas temperaturas do forjamento a quente com uma composição dos elementos dezenas de vezes maiores que o usual nos aços.

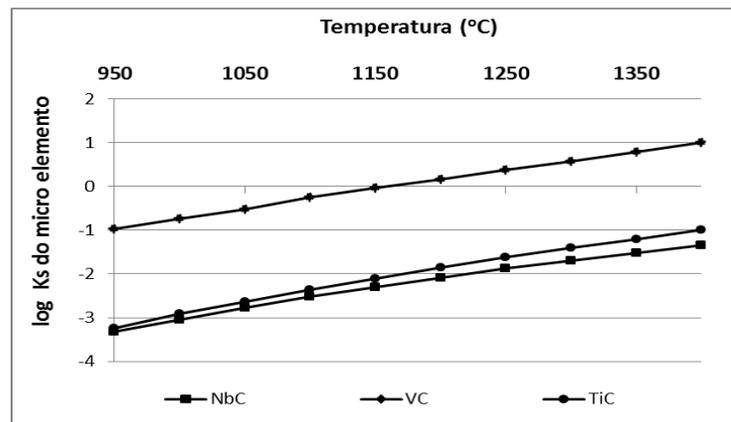


Figura 72: Log de ks dos carbonetos dos microelementos em função da temperatura, calculado por meio do FactSage.

Observa-se que os menores valores de produto de solubilidade correspondem ao do NbC, que é, portanto, o mais estável entre os carbonetos. Com uma estabilidade muito próxima do NbC, mas um pouco inferior a este, tem-se o TiC, diferindo neste caso com relação aos nitretos, em que o nitreto de Ti é muito mais estável que os demais. O carboneto de vanádio é o que apresenta a menor estabilidade e, portanto, maior dissolução na austenita, e menor potencial para inibir o crescimento do grão, nas temperaturas usuais do forjamento a quente (1100°C – 1250°C).

6.3.2.2 Solubilidade à temperatura de 1250°C

A Figura 73 apresenta os limites de solubilidade à temperatura de 1250°C dos carbonetos formados pelos microelementos V, Nb e Ti. Observa-se claramente que o NbC é o que apresenta a menor dissolução na austenita, seguido bem de perto pelo Ti, fato também observado nos estudos realizados por Gorbachev *et al* (2012).

Para haver precipitação de carboneto quando há 0,4% de C, é necessário:

- valores muito superiores a 2% em peso de V, muito acima do limite máximo nos aços de baixa liga e microligados (0,2%);
- um percentual em peso de Ti aproximado de 0,1%, acima do limite máximo de Ti nos aços em geral (0,04% máximo);
- um percentual em peso de Nb inferior a 0,1%, o qual está dentro do limite máximo utilizado nos aços dentro do escopo do presente estudo (0,1%); e, portanto, o Nb é o único elemento capaz de precipitar carboneto à temperatura de 1250°C e o único potencialmente capaz de auxiliar na inibição do crescimento do grão entre os carbonetos para um percentual de 0,4% de C, dentro dos limites de composição dos aços no presente estudo.

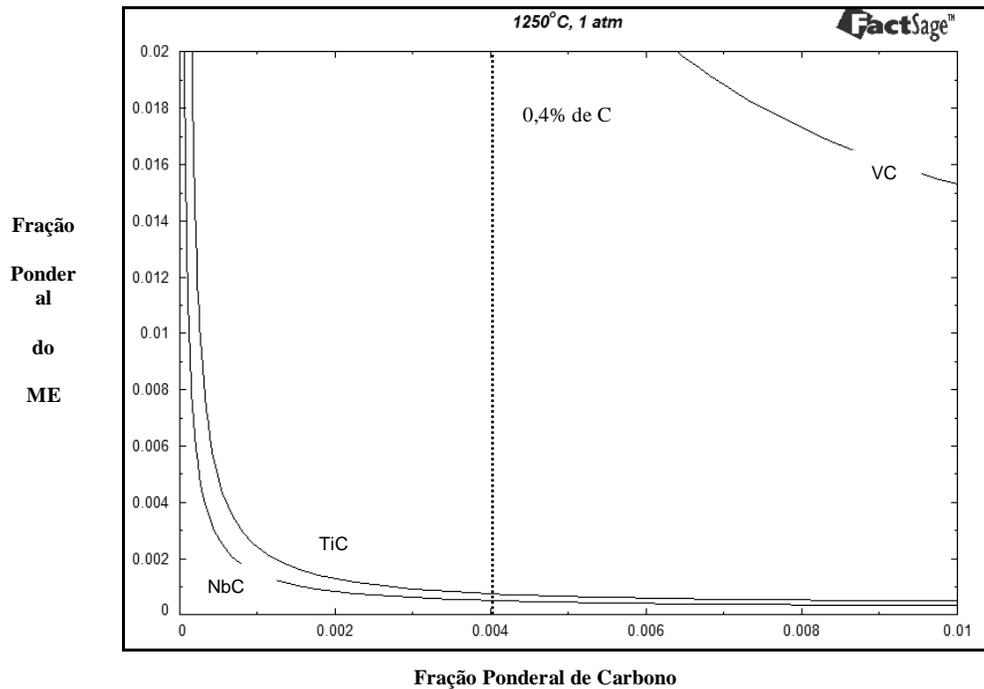


Figura 73: Comparação dos limites de solubilidade na austenita a 1250°C e 0,4% de C, para os carbonetos de V, Nb e Ti.

6.3.2.3 Composição dos carbonetos à temperatura de 1250°C

A composição dos carbonetos dos microelementos à temperatura de 1250°C é apresentada na Tabela 27, na qual se observa que o NbC é o que apresenta o menor percentual de Fe. O VC é o que pode apresentar o maior percentual de Fe em sua solução, e o TiC apresenta valores de Fe

intermediários entre o NbC e o VC. Quanto menos Fe é admitido pelo carboneto na sua composição, mais próximo se está da relação estequiométrica do composto.

Tabela 27: Variação da composição dos nitretos dos microelementos V, Nb, Al e Ti a 1250°C e 0,4% de C para percentuais dos MEs capazes de precipitar na austenita.

	Microelemento (%)	C (%)	Fe (%)	Relação estequiométrica esperada para o composto puro
Vanádio	79,9 – 83,2	15,5 – 17,1	1,3 – 4,5	80,93: 19,07
Nióbio	88,5 – 89,1	10,8 – 11,2	0,0 – 0,3	88,6: 11,4
Titânio	79 – 80	17,6 – 18,9	0,4 – 2,1	79,96:20,04

6.3.2.4 Análises complementares

O produto de solubilidade do NbC e do VC é calculado considerando-os como uma solução, ao passo que o TiC é calculado como um composto.

O produto de solubilidade do carboneto de vanádio somente pode ser calculado por meio do carboneto de fórmula estequiométrica VC (1:1) com o programa FactSage na versão 6.3, enquanto na literatura são apresentadas duas possibilidades – uma também por meio do VC e outra por meio do composto V_4C_3 .

6.3.3 Análise dos carbonitretos dos microelementos

6.3.3.1 Solubilidade à temperatura de 1250°C com presença de 0,4% de C

A Figura 74 apresenta os limites de solubilidade dos carbonitretos à temperatura de 1250°C para 0,4% de C presente no aço. A solubilidade do nitreto de Al foi incluída com a dos carbonitretos dos demais MEs para efeitos comparativos.

A comparação apresentada na Figura 74 está muito próxima da situação real para os estudos de solubilidade, visto que há presença simultânea de carbono e nitrogênio em uma temperatura próxima ao limite utilizado no forjamento a quente. Observa-se com clareza que o carbonitreto de titânio apresenta a maior estabilidade (menor dissolução na austenita), depois o Nb considerando um limite de até 0,02% de N. O carbonitreto de vanádio encontra-se totalmente dissolvido na austenita, necessitando valores bem acima dos usuais no aço tanto para V quanto N para que ele venha a precipitar.

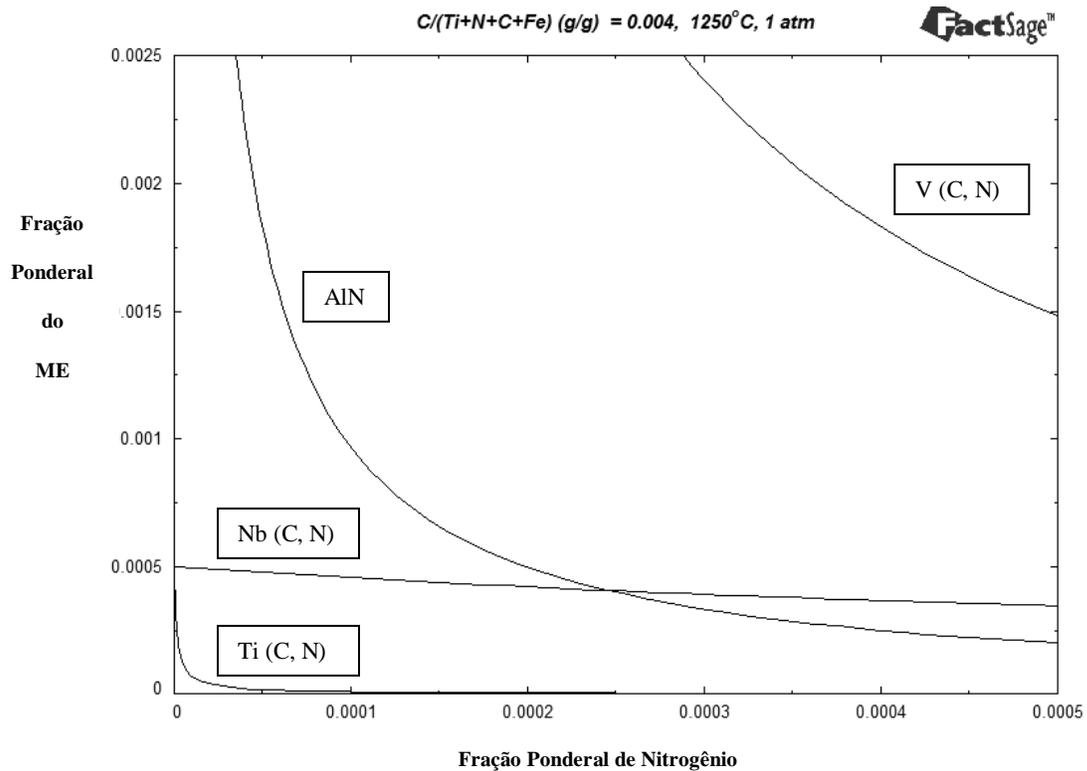


Figura 74: Curvas de solubilidade dos carbonitretos dos MEs à temperatura de 1250°C para 0,4% de C presente no aço, cálculo por meio do FactSage.

6.3.3.2 Composição do carbonitreto à temperatura de 1250°C com presença de 0,4% de C no aço

A Tabela 28 apresenta as variações de composição dos carbonitretos de todos os MEs, conforme calculado por meio do FactSage à temperatura de 1250°C e 0,4% de C no aço. As composições foram tomadas para percentuais tais que houvesse precipitação do carbonitretos conforme descrito no item 5 (Resultados).

Tabela 28: Variação da composição dos carbonitretos dos MEs calculada por meio do FactSage, à temperatura de 1250°C e 0,4% de C no aço.

Carbonitreto	ME (%)	N (%)	C (%)	Fe (%)	Relação massa molecular ME: N: C
V (C, N)	73,7-75,7	19,6-20,4	0,5-1,0	3,7-5,4	50,94:14:12
Nb (C, N)	88,7-88,8	0,02-2,22	8,8-10,9	0,1-0,3	92,90:14:12
Ti (C, N)	56,6-67,7	14,7-20,3	1,3-2,9	11,2-21,8	47,88:14:12

Por meio dos valores tabelados, verifica-se que:

- A % de Fe é muito pequena no carbonitreto de Nb, aumentando consideravelmente para o carbonitretos de vanádio e mais ainda para o de titânio;
- A presença de nitrogênio no carbonitreto é bem mais elevada que a de carbono para os carbonitretos de V e de Ti;
- O carbonitreto de Nb, diferentemente do V e do Ti, apresenta percentuais maiores de C do que de N.

6.3.3.3 Influência do C e do N na solubilidade do carbonitreto

A influência do percentual de C e de N na solubilidade do carbonitreto varia conforme o microelemento:

- Vanádio: o percentual de C exerce pequena influência na solubilidade do carbonitreto, sendo que sua presença diminui ligeiramente sua solubilidade. O limite de solubilidade do carbonitreto é basicamente influenciado somente pela presença do nitrogênio;
- Nióbio: o percentual de C exerce grande influência na solubilidade do carbonitreto, sendo que sua presença diminui a solubilidade, principalmente para teores até 0,4% de C. A partir de 0,4% de C, continua a ocorrer uma redução da solubilidade, mas em menor grau. O percentual de nitrogênio exerce maior influência na solubilidade do carbonitreto, quando a presença de carbono é baixa. À medida que o percentual de carbono aumenta, a influência do N na solubilidade do carbonitreto vai baixando até se tornar quase nula quando se aproxima de 0,8% de C;
- Alumínio: como é um elemento típico não formador de carboneto, somente o nitrogênio exerce influência na solubilidade;
- Titânio: o C exerce influência no sentido de reduzir a solubilidade do carbonitreto, apenas quando a presença de titânio é superior a do nitrogênio. De modo geral, a influência do N na solubilidade do carbonitretos é bem superior a do C.

6.3.3.4 Influência da temperatura na solubilidade do carbonitreto

O limite de solubilidade dos compostos aumenta com a temperatura, conforme resultados apresentados nas Figuras 44, 47 e 51. A taxa de aumento da solubilidade para os carbonitretos

com presença de 0,4% de C é apresentada na Figura 75. A taxa de aumento da solubilidade representa o quanto é possível aumentar no produto da concentração do ME e do N a fim de que estes permaneçam solúveis na austenita quando a temperatura é aumentada. Verifica-se que, embora o carbonitreto de Ti seja o que apresente o menor limite de solubilidade na austenita, é o que possui a maior taxa de dissolução relativa com o aumento da temperatura entre 1050°C e 1250°C.

De modo geral, as taxas de solubilidade aumentam na proporção entre duas a seis vezes a cada 100°C.

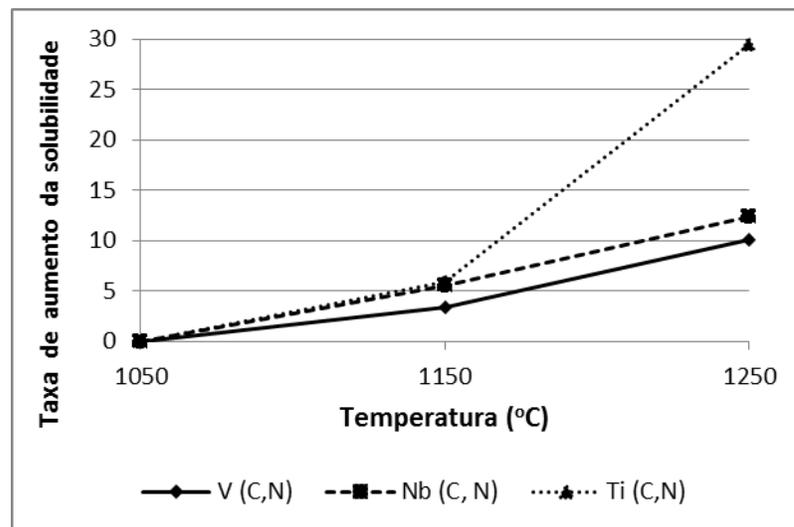


Figura 75: Taxas de aumento de solubilidade dos carbonitretos de V, Nb e Ti.

6.4 ANÁLISE COMPARATIVA DA SOLUBILIDADE SOB A ÓTICA DOS MES

Neste item é abordada a análise por microelemento relativo aos seus carbonetos, nitretos e carbonitretos. Os carbonitretos são comparados quando há um percentual de carbono no aço de 0,4%. O Al não é contemplado neste item por não formar carboneto/carbonitreto.

6.4.1 Vanádio

Um comparativo da solubilidade entre o nitreto, o carboneto e o carbonitreto (para 0,4% de C no aço) de vanádio para a temperatura de 1250°C é apresentado na Figura 76, na qual é observado que a solubilidade do carboneto é bem superior tanto em relação a do nitreto quanto a do carbonitreto; e estes, por sua vez, apresentam resultados praticamente iguais, indicando que a

adição de C basicamente não influi na solubilidade do VN. Como os valores do log Ks são altos, os compostos de V são menos estáveis e, por isso, apresentam menor potencial de inibir o crescimento do grão quando comparado com os demais MEs.

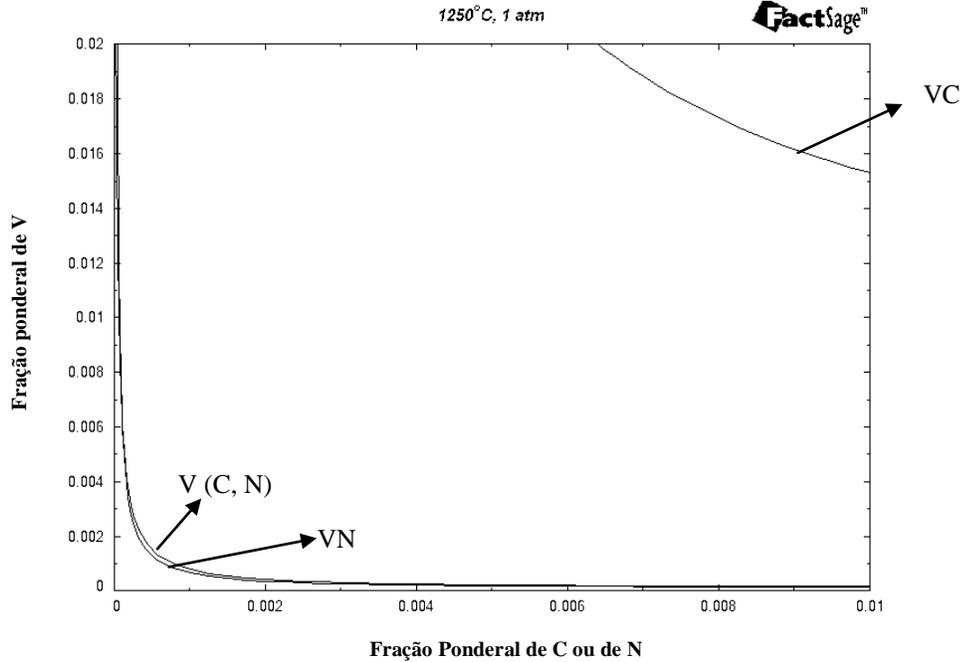


Figura 76: Comparativo da solubilidade entre o nitreto, carboneto e carbonitreto (para presença de 0,4% de C) de vanádio na austenita à temperatura 1250°C.

6.4.2 Titânio

Um comparativo da solubilidade dos compostos de Ti à temperatura de 1250°C é apresentado na Figura 77.

Observa-se que a solubilidade do carboneto é bem superior tanto em relação à do nitreto quanto à do carbonitreto de titânio (fato também confirmado pelos estudos de Gorbachev *et al* (2009), por meio de cálculos termodinâmicos); e estes, por sua vez, são basicamente iguais, indicando que a adição de C proporcionará um pequeno efeito na solubilidade do nitreto de Ti. Como os valores da solubilidade são bem baixos para o nitreto ou carbonitreto de Ti, esses compostos são muito estáveis e por isso apresentam um ótimo potencial de inibição do crescimento do grão quando comparados com os demais MEs em altas temperaturas.

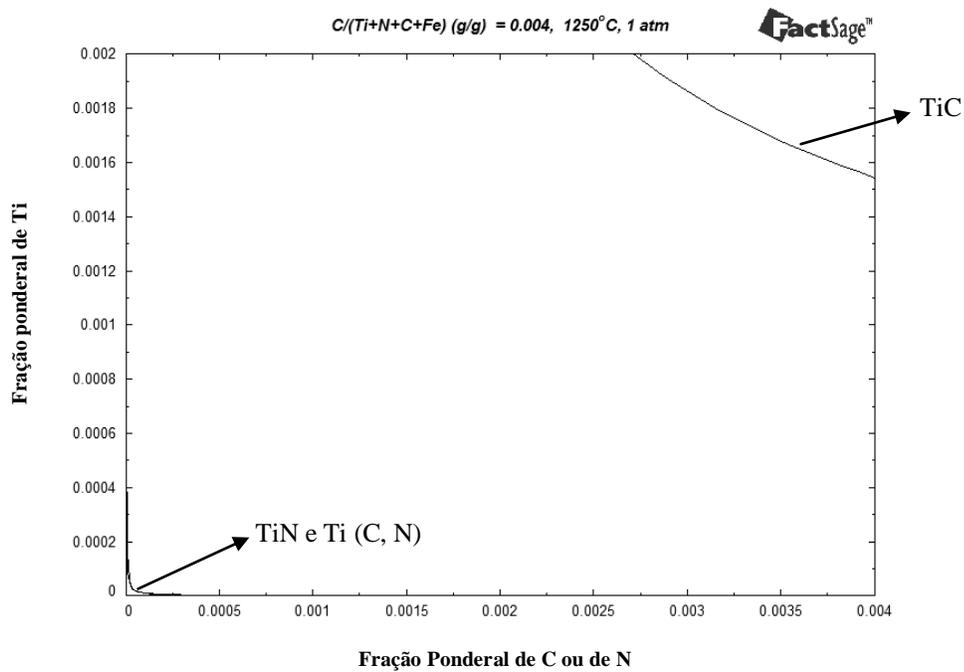


Figura 77: Comparativo da solubilidade entre o nitreto, carboneto e carbonitreto (para presença de 0,4% de C) de titânio na austenita à temperatura 1250°C.

6.4.3 Nióbio

Um comparativo da solubilidade dos compostos de Nb à temperatura de 1250°C é apresentado na Figura 78. Observa-se que a solubilidade do carboneto de nióbio é superior à do seu nitreto, mas em menor proporção quando comparado com a mesma situação do V e do Ti, fato também apresentado nos estudos efetuados por Lagneborg *et al* (1999) e Gorbachev *et al* (2010). Para percentuais até 0,05% de N, a solubilidade do carbonitreto é bem inferior a do nitreto, o que também difere das situações do V e do Ti, nos quais a solubilidade do nitreto e do carbonitreto são basicamente iguais.

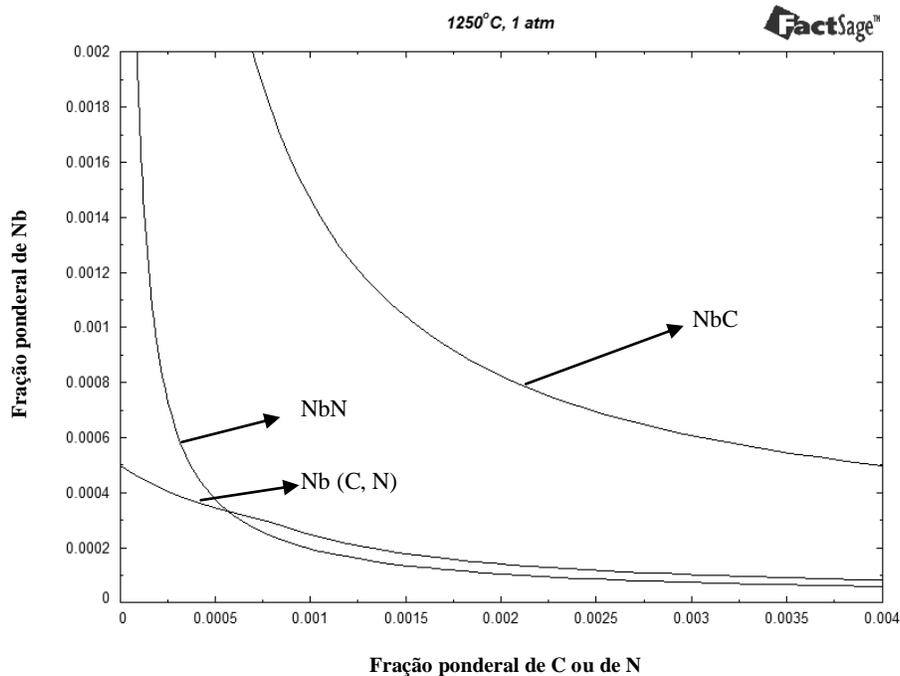


Figura 78: Comparativo da solubilidade entre o nitreto, o carboneto e o carbonitreto (para presença de 0,4% de C no aço) de nióbio na austenita à temperatura de 1250°C.

6.5 ANÁLISE SOB A ÓTICA DA PRESENÇA DE DOIS MICROELEMENTOS E RESPECTIVOS COMPOSTOS

6.5.1 Nitretos com presença de dois microelementos

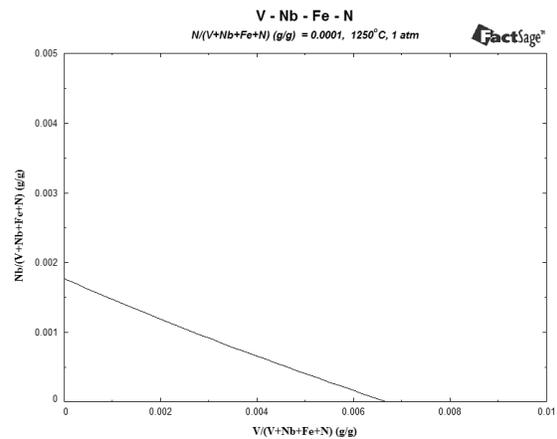
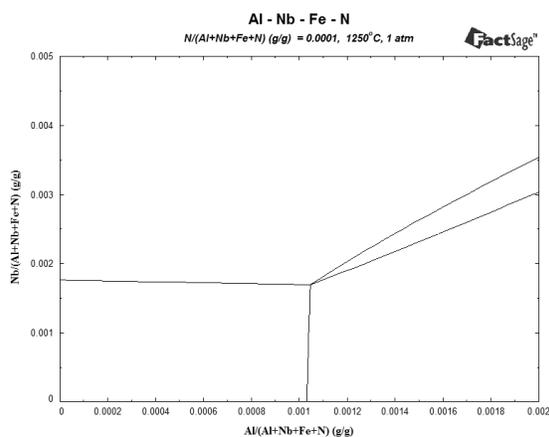
Neste item são analisados os resultados da solubilidade na austenita com relação aos nitretos formados quando há presença simultânea de dois MEs.

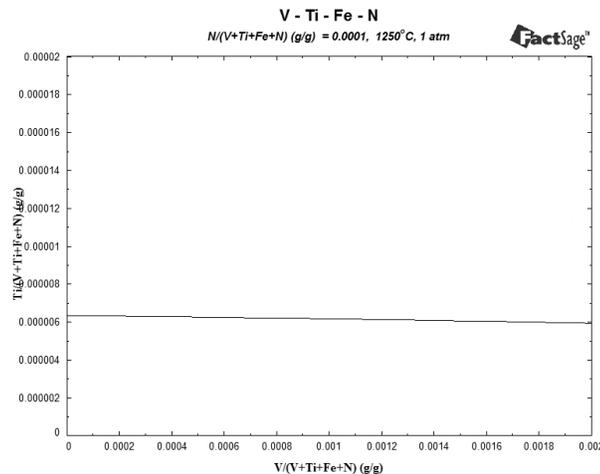
Os nitretos formados quando há presença de alumínio e qualquer um dos demais microelementos apresentam fases não miscíveis, ou seja, forma-se o nitreto de Al, um nitreto do outro microelemento que admite certo percentual de Al e mais uma região intermediária entre ambos, na qual há presença dos dois nitretos separadamente. Essa verificação está de acordo com o apresentado por Gladman (1997), que afirma que a principal razão para essa imiscibilidade deve-se ao fato de que o AlN possui uma estrutura cristalina hexagonal e os demais nitretos, uma estrutura CFC. Quando há nitretos formados com a presença simultânea de Nb e V ou Ti e V, forma-se uma fase única de nitretos, ou seja, há uma completa miscibilidade. Quando há presença simultânea de Ti e Nb, também pode haver a formação de duas soluções de nitretos, as quais não

são miscíveis. Tal situação, no entanto, somente ocorre se os níveis de Nb são superiores a 0,1% para a temperatura de 1250°C.

O limite da solubilidade na austenita assume comportamentos diferentes conforme a dependência ou independência de um ME em relação ao outro:

- Formato retangular (Figura 79.a): situação na qual a adição de um dos microelementos não afeta em nada a solubilidade do nitreto do outro ME e vice-versa, dentro dos seus limites máximos para os aços estudados (os microelementos são mutuamente independentes). Essa situação é típica dos nitretos com presença de Al e V ou Al e Nb;
- Formato triangular (Figura 79.b): situação na qual a adição de um microelemento influencia diretamente na solubilidade do nitreto comum formado (os microelementos são mutuamente dependentes). Essa situação ocorre para o caso do nitreto com presença simultânea de nióbio e vanádio;
- Formato retangular parcial (Figura 79.c): é um caso intermediário das situações (a) e (b), nas quais a adição de um microelemento interfere na solubilidade do nitreto do outro ME, mas a adição deste último ME não interfere na solubilidade do outro nitreto, quando está dentro do seu limite máximo para os aços estudados (dependência unilateral dos microelementos). Essa situação é típica do nitreto formado quando há presença de Ti, como os nitretos Ti-V, Ti-Nb e Ti-Al.





(c)

Figura 79: Formatos de curvas de solubilidade de nitretos na austenita quando há presença simultânea de dois MEs: (a) Formato retangular: os MEs são mutuamente independentes; (b) Formato triangular: os MEs são mutuamente dependentes; (c) Formato retangular parcial: MEs são dependentes unilateralmente.

6.5.2 Carbonetos com presença de dois microelementos

Neste item são comparados os resultados da solubilidade na austenita com relação aos carbonetos formados quando há presença simultânea de dois microelementos: Ti, V ou Nb. Os carbonetos formados por esses elementos são todos miscíveis, ou seja, não ocorre a presença simultânea de dois tipos de carbonetos.

O limite da solubilidade dos carbonetos na austenita assume diversos formatos conforme a dependência ou independência de um ME em relação ao outro:

- a. Formato triangular: (Figura 80.a): situação na qual a adição de um microelemento influencia diretamente na solubilidade do carboneto comum formado (os microelementos são mutuamente dependentes). Essa situação ocorre para o caso dos carbonetos com presença simultânea de nióbio e titânio;
- b. Formato retangular parcial (Figura 80.b): a adição de um microelemento interfere na solubilidade do carboneto comum formado, mas o outro microelemento não interfere a menos que esteja em proporções muito superiores a do outro ME (dependência unilateral dos microelementos). Essa situação é típica dos carbonetos quando há presença de V, como os carbonetos com Ti-V ou Nb-V. Nesse caso, a solubilidade

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Quanto ao aspecto do estudo termodinâmico da solubilidade dos compostos dos microelementos no contexto de uma produção normal de forjados a quente, na qual as temperaturas não podem ser muito restringidas devido à grande quantidade e variabilidade dos parâmetros do processo, pode-se afirmar que a temperatura de 1250°C ou em torno dela será fatalmente atingida em alguma peça; e ao mesmo tempo, considerando que os clientes exigem de forma incondicional que todas as peças estejam conforme suas especificações, entre as quais o tamanho de grão, buscou-se por meio da Tabela 29 visualizar, de forma esquemática, quais compostos deverão estar precipitados na austenita (potencialmente capazes de auxiliar na inibição do crescimento do grão) e quais compostos ou soluções poderão estar dissolvidos, para os teores máximos dos MEs no aço conforme o presente estudo com valores de até 0,4% de C e 0,01% de N e, é claro, limitado aos aspectos termodinâmicos, desconsiderando aspectos cinéticos, bem como a presença dos demais elementos usualmente presentes no aço.

Tabela 29: Relação dos compostos que devem se encontrar dissolvidos ou precipitados na austenita, à temperatura de 1250°C para os MEs, conforme seu máximo percentual, nos aços estudados e 0,4% de C e 0,01% de N.

Compostos	Compostos com ocorrência de precipitação	Compostos que não estarão formados, pois seus componentes estarão dissolvidos na austenita
Nitretos com um microelemento presente no aço	TiN	VN, NbN, AlN
Nitretos com dois microelementos presentes no aço	(Ti, Al) N, (Ti, V) N, (Nb, Ti) N,	(V, Al) N, (Nb, Al) N, (Nb, V) N,
Carbonetos com um microelemento presente no aço	NbC	VC, TiC, Al ₃ C ₄
Carbonetos com dois microelementos presentes no aço	(Nb, V) C, (Nb, Ti) C	(Nb, Al) C, (V, Ti) C, (Ti, Al) C, (V, Al) C
Carbonitretos	Nb (CN), Ti (CN)	V (CN), Al (CN)

Observa-se que todos os nitretos que apresentam Ti e todos os carbonetos que apresentam Nb e os carbonitretos com esses dois elementos tendem a apresentar partículas precipitadas na austenita; o efeito positivo do TiN e do NbC no controle do crescimento do grão em altas temperaturas está alinhado com artigos técnicos apresentados, como, por exemplo, o trabalho de Alogab *et al* (2007) e de Lagneborg *et al* (1999). Ao mesmo tempo, verifica-se que as adições de Al e principalmente de V ao aço pouco contribuirão no auxílio da inibição do crescimento do grão, conforme as condições de contorno estabelecidas.

Para essas mesmas condições, a Tabela 30 apresenta um aprofundamento da análise, detalhando, para os compostos capazes de precipitar, qual o seu percentual em peso previsto na austenita.

Tabela 30: Percentual em peso dos compostos precipitados na austenita em função de sua adição nos aços, à temperatura de 1250°C, 0,4% de C e 0,01% de N.

Composto	Percentual máximo dos Mês no aço conforme escopo do presente estudo				Percentual dos elementos intersticiais		Somatório do percentual em peso dos componentes do composto presentes no aço	Massa do composto precipitado em 100g de solução na austenita calculado por meio do FactSage	Percentual do composto precipitado em relação ao percentual dos componentes na composição do aço
	V	Nb	Al	Ti	C	N			
TiN				0,04		0,01	0,05	0,041	82,0
(Ti, Al) N			0,05	0,04		0,01	0,1	0,042	42,0
(Ti, V) N	0,2			0,04		0,01	0,25	0,041	16,4
(Ti, Nb) N		0,1		0,04		0,01	0,15	0,042	28,0
NbC		0,1			0,4		0,5	0,055	11,0
(Nb, V) C	0,2	0,1			0,4		0,7	0,054	7,7
(Nb, Ti) C		0,1		0,04	0,4		0,54	0,108	20,0
Nb (carbonitreto)		0,1			0,4	0,01	0,51	0,06	11,8
Ti (carbonitreto)				0,04	0,4	0,01	0,45	0,052	11,6

Verifica-se que o carboneto na presença de Nb e Ti é o que apresenta um maior peso em partículas precipitadas (0,108%), ou seja, considerando os limites máximos dos seus componentes no aço, é o composto com maior peso de partículas precipitadas, indicando que esse composto tem um ótimo potencial para inibir o crescimento do grão durante o forjamento a quente. Já o TiN é o composto que apresenta maior poder de precipitação, visto que, para o total

em peso dos componentes adicionados ao aço, 82% estará na forma de partícula precipitada, demonstrando uma altíssima eficiência desse composto em termos de formação de partículas com potencial de inibir o crescimento do grão. Evidentemente que o fato de o TiN apresentar, por meio de cálculos termodinâmicos, o maior índice porcentual em termos de quantidade precipitada com relação à presença de seus componentes no aço não significa necessariamente que na prática isso deverá ocorrer em virtude das questões cinéticas, do tamanho das partículas e da presença de outros elementos normalmente presentes nos aços, os quais poderão interferir nas condições termodinâmicas de equilíbrio. No entanto, a elevada proporção do índice de precipitação verificado para a solução de TiN é um fator relevante a ser considerado como de grande potencial para o controle do crescimento do grão, assim como no aspecto dos custos envolvidos com adição de microelementos no aço para esse fim.

Quanto ao aspecto do estudo relativo aos avanços e aprofundamento do tema, pôde ser percebida a questão da presença de ferro nos compostos (nitretos, carbonetos, carbonitretos) formados, com altos valores principalmente para o TiN e muito baixos para os nitretos e carbonetos de Nb; as influências muito pouco acentuadas dos demais microelementos na solubilidade do TiN; a falta de miscibilidade entre o TiN e NbN quando há presença elevada de Nb e o comportamento antagônico do carbono na solubilidade dos carbonitretos de vanádio e de nióbio.

Quanto aos aspectos gerais desta pesquisa, cabe ressaltar que, embora os resultados de solubilidade encontrados por meio da ferramenta termodinâmica computacional e os obtidos por métodos experimentais e/ou cálculos termodinâmicos bem difundidos na literatura tenham sido bastante convergentes e seja uma questão relevante, o objetivo preliminar da proposta deste estudo não era necessariamente confirmá-los ou indicar quais estariam corretos ou quais estariam errados, até porque em muitos resultados da própria literatura provenientes dos mesmos métodos experimentais encontra-se diferenças razoáveis; além do que, como o método de verificação possui raiz em dados de energia de Gibbs extrapolados de menor para maior ordem (método *Calphad*), os resultados podem apresentar diferenças com relação a um valor verdadeiro, tendo imprecisões que podem ser significativas conforme situações específicas. Faz parte do próprio método científico repetir experimentos, com técnicas similares ou não, e verificar se apresentam os mesmos resultados, servindo como verificação de ideias.

É importante destacar também que tanto nos métodos experimentais quanto nos cálculos termodinâmicos, embora estejam fundamentados em sua raiz em verificações experimentais, há uma diferença quanto ao tipo de pesquisa e seu foco: de um lado, há pesquisas envolvidas na obtenção direta de valores para o limite de solubilidade de forma puramente empírica – que é o caso de muitos estudos apresentados na literatura – e, do outro lado, há pesquisas no campo da termodinâmica envolvidas na medição das propriedades macroscópicas das substâncias, cujos resultados e cujas informações uma vez processados podem ser utilizados em várias áreas, entre as quais a solubilidade de compostos de microelementos na austenita é apenas uma.

8 CONCLUSÕES

Foram desenvolvidos dois procedimentos adequados para cálculos de solubilidade dos compostos dos microelementos na austenita. O procedimento que utiliza o módulo dos diagramas de equilíbrio demonstrou ser mais prático e mais versátil, por ser capaz de calcular a solubilidade de nitretos e carbonetos com um ou dois microelementos, assim como dos carbonitretos. Os procedimentos desenvolvidos apresentaram resultados similares com os obtidos por métodos experimentais e outros cálculos termodinâmicos apresentados na literatura por autores reconhecidos internacionalmente. Com os procedimentos adotados, os percentuais de compostos precipitados na austenita podem ser calculados, assim como sua composição.

Os nitretos com presença de titânio são muito estáveis, sendo potencialmente capazes de atuar como inibidores do crescimento do grão, mesmo nas temperaturas mais altas do forjamento a quente. O TiN foi o composto que apresentou maior eficiência de precipitação em relação à quantidade dos componentes presentes no aço. O TiN admite em sua solução um elevado percentual de ferro (verificado até 21,6% à temperatura de 1250°C). A presença de V, Nb ou Al pouco acrescenta na melhoria da estabilidade do TiN. Os nitretos de V, Nb ou Al não precipitam nas temperaturas mais altas do forjamento a quente. Os nitretos com presença de Al e outro microelemento não apresentam miscibilidade.

Os carbonetos com presença de Nb são os mais estáveis, sendo, portanto, potencialmente mais capazes de atuar como inibidores do crescimento do grão. A adição dos microelementos V e principalmente do Ti ajuda a reduzir a solubilidade do carboneto. Até o percentual de 0,4% de carbono, há uma redução significativa da solubilidade do carboneto, mas, à medida que o percentual de carbono sobe a partir desse valor, a taxa de redução da solubilidade começa a cair. Para esse percentual de carbono, a adição de nitrogênio influencia moderadamente na redução da solubilidade do NbC. O NbC admite um percentual de ferro muito baixo na sua composição (verificado até 0,3%).

De modo geral, para cada microelemento, os nitretos são mais estáveis do que seus respectivos carbonetos. O nióbio, entre todos os microelementos estudados, é o que apresenta a solubilidade mais próxima entre seu nitreto e carboneto.

9 ESTUDOS FUTUROS

Os procedimentos desenvolvidos para estudos da solubilidade dos microelementos na austenita por meio do FactSage e o fato de os resultados terem sido convergentes com a literatura são questões relevantes e possibilitam a ampliação e a investigação em estudos futuros, entre os quais se destacam:

- Estudos práticos comparativos em aços com presença dos microelementos, testando sua efetividade na inibição do crescimento do grão nas temperaturas do forjamento a quente, incluindo a identificação das partículas, análise dos tamanhos e composição;
- Estudos termodinâmicos e avaliações práticas da cementação, nas quais também a inibição do crescimento do grão é muito importante, podendo viabilizar o processo em altas temperaturas com ganho de tempo e redução de custos;
- Devido à alta estabilidade do TiN em altas temperaturas, desenvolver um procedimento para verificação de sua solubilidade no estado líquido pelo método de Scheil, utilizando o FactSage, visando a verificar sua influência no tamanho das partículas;
- Estudo termodinâmico para verificar a influência de outros elementos presentes no aço, como, por exemplo, o oxigênio e o enxofre, na quantidade de TiN precipitado, os quais poderiam interferir na sua formação, devido à eventual presença de TiS ou TiO₂ em determinadas condições e composições desses elementos;
- O elemento zircônio também pode ser utilizado como inibidor do crescimento do grão, e estudos termodinâmicos semelhantes quanto ao seu comportamento e sua comparação com os elementos estudados enriquecem e aprofundam o assunto;
- Estudo do motivo da variação da energia de Gibbs quando se utiliza o composto e a solução dos nitretos dos microelementos Ti, V e Nb, nos quais, em alguns casos, como, por exemplo, o NbN foram verificadas maiores diferenças;
- Estudo dos motivos da influência antagônica do carbono na solubilidade dos carbonitretos de vanádio e de nióbio;
- Estudo das razões para a grande diferença do porcentual de Fe admitido nos diferentes compostos de Ti, V e Nb.

REFERÊNCIAS

AGRAWAL, B. K. **Introduction to Engineering Materials**. 24. ed. Índia: Tata McGraw Hill, 2008.

Alloy Phase Diagram and Microstructure, Metals Handbook-Desk Edition, 2ª edition, Editor: J. R. Davis, ASM International, 1998.

ALOGAB, K. A. *et al.* The Influence of Niobium Microalloying on Austenite Grain Coarsening Behavior of Ti-modified SAE 8620 Steel. **ISIJ International**, Japão, v. 47, n. 2, p. 307–316, 2007.

ALTAN, T.; NGAILE, G.; SHEN, G. **Cold and Hot Forging-Fundamentals and Applications**. ASM International. USA, 2005.

ANDERSON, G. M. **Thermodynamics of natural systems**. 2. ed. Cambridge University Press, 2005.

ASTM A909/A909M-06, Standard Specification for Steel Forging, Microalloy, for General Industrial Use, 2011.

BHADESHIA, H. K. D. H; HONEYCOMBE, R. W. K. **Steel Microstructure and properties**, Elsevier. 3. ed. 2006.

BLACK, J. T., KOHSER, R. A. **DeGarmo's Materials and Process Manufacturing**. 11. ed. 2012.

BURDETTE, Jason A. Crystal Structures and Lattice Symmetries. Disponível em: <<http://www.sv.vt.edu/crcd/cbouthie/assignment.html>>. Acesso em: 11 abr. 2012.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais**. Trad. Sergio Murilo Stamile Soares. 7. ed. LTC, 2008.

CAMPBELL, F. C. **Elements of Metallurgy Engineering and alloys**. ASM International, USA, 2008.

CATÁLOGO DE AÇOS MICROLIGADOS DA TIMKEN. Disponível em: <<http://www.timken.com/en-us/Knowledge/engineers/handbook/Pages/pdm021.aspx>>.

CATÁLOGO EUROTHERM. Disponível em: <<http://www.eurotherm.com>>.

CATÁLOGO GH GROUP. Disponível em: <<http://www.ghinduction.com/?lang=pt-br>>.

COLPAERT, H. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**. rev. A. L. V. C. Silva. 4. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2008. (item 3.3.1)

COTTRELL, A. H. **Introdução à metalurgia**. Trad. M. Amaral Fortes e J. Pedroso Botas. 3. ed. Fundação Calouste Gulbekian. Lisboa, 1993.

COUTINHO, C. B. **Materiais metálicos para engenharia**. Ed. Fundação Christiano Ottoni. Escola de Engenharia UFMG, 1992.

DIETER, G. E. **Mechanical Metallurgy**. Mc Graw Hill Series in Material Science and Engineering. 3rd edition, 1981.

_____; KUHN, H. A.; SEMIATIN, S. L. **Handbook of workability and process design**, ASM International. Tabela 10, p. 151, 2003.

DOEGE, E.; BOHNSACK, R. Closed die technologies for hot forging. **Journal of Materials Processing Technology**, Amsterdam, v. 98, p. 165-170, 2000.

FactSage Family of Products and Services; Database Documentation. Disponível em: <<http://www.factsage.com>>. May 2012.

FactSage v.6.2 – Data base documentation – [FSstel] Phase Diagrams – 2010.

FIOLHAIS, M.; FIOLHAIS, C.; GUÉMEZ, J. **Fundamentos de termodinâmica do equilíbrio**. Fundação Calouste Gulbenkian, 1998.

FORGING INDUSTRY ASSOCIATION. Disponível em: <<https://www.forging.org/forging-facts#2>>.

FUNATANI, Kiyoshi. The Heat Treating Global Challenge/The Heat Treatment Technology Today and for Future. Proceedings of the 22nd heat Treating Society Conference and the 2nd. **Internacional Surface Engineering Congress**, Indianapolis, Indiana, USA, p. 116-123, september 2003.

GAVRILJUK, V. G.; BERNS. H. **High Nitrogen Steels: Structure, Properties, Manufacture, Applications**. Springer: Alemanha, p. 243, 1999.

GERDAU. Manual de aços especiais. Aços construção mecânica. 2011.

GLADMAN, T. Aluminium for Grain Size Control, **Heat Treatment of Metals** (1), p. 11-14, 1994.

_____. The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels. **The Institute of Materials**, London, 1997.

GORBACHEV, I. I.; POPOV, V. V.; Analysis of the Solubility of Carbides, Nitrides, and Carbonitrides in Steels Using Methods of Computer Thermodynamics: IV. Solubility of Carbides, Nitrides, and Carbonitrides in the Fe–Nb–C, Fe–Nb–N, and Fe–Nb–C–N Systems. **The Physics of Metals and Metallography**, Russia, v. 110, n. 1, p. 55-64, 2010.

_____; POPOV, V. V.; Analysis of the Solubility of Carbides, Nitrides, and Carbonitrides in Steels Using Methods of Computer Thermodynamics: III. Solubility of Carbides, Nitrides, and Carbonitrides in the Fe–Ti–C, Fe–Ti–N, and Fe–Ti–C–N Systems. **The Physics of Metals and Metallography**, Russia, 2009, v. 108, n. 5, p. 484-495, 2009.

_____; POPOV, V. V.; PASYNKOV, A. Y. Thermodynamic simulation of the formation of carbonitrides in steels with Nb and Ti. **The Physics of Metals and Metallography**, Russia, v. 113, n. 7, p. 687-695, 2012.

GORNIO, A. A. Estudo traça relações entre microestrutura e propriedades mecânicas em aços estruturais. **Corte & Conformação de Metais**, mar. 2008.

HACK, K. **The SGTE casebook-Thermodynamics at work**. 2. ed. Woodhead Publishing Limited: Inglaterra, 2008.

_____; Computational Thermochemistry – A Tool for daily use in Industry. **43rd Steelmaking Seminar**, Belo Horizonte, maio 2012.

HERNÁNDEZ, C. A.; MEDINA, S. F.; MANCILLA, J. E.; BLÁSQUES, V. Fundamentos metalúrgicos de los aceros microaleados. **Rev. Metal Madrid** 28 (6), p. 369-381, 1992.

HILLERT, M. On the Theory of Normal and Abnormal Grain Growth, *Acta Metallurgica* 13, p. 227-238, 1965.

_____. The Compound energy formalism. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 320, n. 2, p. 161-176, 2001.

HONEYCOMBE, R. W. K. Transformation from austenite in alloy steels, **Metall. Trans. A** 7A, p. 915-936, 1976.

http://www.microscopeworld.com/ASTM_E112_Grain_Counting_Reticles.aspx

KASPAR, R. *et al.* Microalloying and a New Post Forging Treatment of Medium Carbon Steels. **Materials Science Forum**, v. 284-286, p. 411-418, 1998. Trans Tech Publications Switzerland.

KHZOUZ, E. Grain Growth Kinetics in Steels, Worcester Polytechnic Institute, Project Number: RDS 21381, p. 5-6, 2011.

KLEIN, S.; NELLIS, G. **Thermodynamics**. Cambridge University, USA, p. 924, 2012.

KRAUSS, G. Steels – Processing, Structure, and Performance. **ASM International**, 2005.

LAGNEBORG, R. *et al.* The role of Vanadium in microalloyed steels. **The Scandanavian Journal Metallurgy**, v. 28, n. 5, p. 186-241, 1999.

LIFSHITZ, J. M.; SLYOZOV, V. V. **Journal of Physical and Chemistry of Solids**, v. 19, p. 35, 1961.

LÚCIO, A. **Físico química metalúrgica. I parte**. UFMG – Departamento de Eng. Metalúrgica, 1981.

MORRIS, J. W. The influence of grain size on the Mechanical properties of steel, Lawrence Berkeley Laboratory-Department of Materials Science and Engineering – University of California, 2001. Disponível em: <<http://escholarship.org/uc/item/88g8n6f8#page-1>>.

PALMIERE, E. J.; GARCIA, C. I.; DEARDO, A. J. Compositional and Microstructural Changes Which Attend Reheating and Grain Coarsening in Steels Containing Niobium. **Metallurgical and Materials Transactions A.**, v. 25, n. 2, p. 277-286, 1994.

PELTON, Arthur D. Thermodynamics and Phase Diagrams of Materials. In: **Phase Transformations in Material**. WILEY-VCH: Alemanha: 2001.

PETCH, N. J. The Cleavage Strength of Polycrystals, **Journal of the Iron and Steel Institute**, p. 25-28, maio 1953.

PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E.; SHERIF, M. Y. Phase Transformations in Metals and Alloys. 3rd edition. CRC Press, 2008.

RONCHIATO, G.; CASTAGNA M.; COLOMBO, R. L. The influence of direct quenching from the forging temperature on the mechanical properties of a hardened boron containing steel, **Journal of Heat Treating**, v. 4, p. 194-200, dez. 1985.

SAN MARTÍN, D. *et al.* Austenite Grain Coarsening Under the Influence of Niobium Carbonitrides. **Materials Transactions**, v. 45, n. 9, p. 2797-2804, 2004.

SAUNDERS, N.; MIODOWNICK A. P. CALPHAD – Calculation of phase diagrams – A comprehensive guide. **Pergamon Materials Series**. RW CAHN: Inglaterra, 1998.

SCHAEFFER, LÍRIO. **Curso Forjamento-Introdução ao processo de forjamento** – LdTm UFGRS, 2012.

_____. **Forjamento introdução ao processo**. 2. ed. Imprensa Livre, 2006.

STANDARD TEST METHODS FOR DETERMINING AVERAGE GRAIN SIZE – ASTM E112-10.

VOORT, G. F. V. Metallography principles and practice, **ASM International**. 4. ed. 2007.

WAGNER, C. Z. **Elektrochem**, v. 65, p. 581, 1961.

ANEXO A – RELAÇÃO ENTRE DIFERENTES TIPOS DE AVALIAÇÃO DO TAMANHO DO GRÃO (KRAUSS, 2005, p. 87)

ASTM micrograin size No	Calculated "diameter" of average grain		Average intercept distance(a)		Calculated area of average grain section		Average number of grains: per mm ³	Nominal grains: per mm ² at 1×	Nominal grains: per in ² at 100×
	mm	in. × 10 ⁻³	mm	in. × 10 ⁻³	mm × 10 ⁻³	in. × 10 ⁻³			
00(b)	0.508	20.0	0.451	17.8	258	400	7.63	3.88	0.250
0	0.359	14.1	0.319	12.6	129	200	21.6	7.75	0.50
0.5	0.302	11.9	0.268	10.6	91.2	141	36.3	11.0	0.707
1.0	0.254	10.0	0.226	8.88	64.5	100	61.0	15.5	1.0
	0.250	9.84	0.222	8.74	62.5	96.9	64.0	16.0	1.03
1.5	0.214	8.41	0.190	7.47	45.6	70.7	103	21.9	1.41
	0.200	7.87	0.178	6.99	40.0	62.0	125	25.0	1.61
	0.180	7.09	0.160	6.29	32.4	50.2	171	30.9	1.99
2.0	0.180	7.07	0.160	6.28	32.3	50.0	172.3	31.0	2.0
2.5	0.151	5.95	0.134	5.30	22.8	35.4	290	43.8	2.83
	0.150	5.91	0.133	5.24	22.5	34.9	296	44.4	2.87
3.0	0.127	5.00	0.113	4.44	16.1	25.0	488	62.0	4.0
	0.120	4.72	0.107	4.20	14.4	22.3	578.9	69.4	4.48
3.5	0.107	4.20	0.0948	3.73	11.4	17.7	821	87.7	5.66
	0.090	3.54	0.0799	3.15	8.10	12.6	1 370	123	7.97
4.0	0.0898	3.54	0.0797	3.14	8.06	12.5	1 380	124	8.0
4.5	0.076	2.97	0.0671	2.64	5.70	8.84	2 320	175	11.3
	0.070	2.76	0.0622	2.45	4.90	7.59	2 920	204	13.2
5.0	0.064	2.50	0.0564	2.22	4.03	6.25	3 910	248	16.0
	0.060	2.36	0.0533	2.10	3.60	5.58	4 630	278	17.9
5.5	0.0534	2.10	0.0474	1.87	2.85	4.42	6 570	351	22.6
	0.050	1.97	0.0444	1.75	2.50	3.88	8 000	400	25.8
6.0	0.045	1.77	0.0399	1.57	2.02	3.13	11 000	496	32.0
	0.040	1.58	0.0355	1.40	1.60	2.48	15 600	625	40.3
6.5	0.038	1.49	0.0335	1.32	1.43	2.21	18 600	701	45.3
	0.035	1.38	0.0311	1.22	1.23	1.90	23 000	816	52.7
7.0	0.032	1.25	0.0282	1.11	1.01	1.56	31 000	992	64.0
	0.030	1.18	0.0267	1.05	0.90	1.40	37 000	1 110	71.7
7.5	0.027	1.05	0.0237	0.933	0.713	1.10	52 500	1 400	90.5
	0.025	0.984	0.0222	0.874	0.625	0.969	64 000	1 600	103
8.0	0.0224	0.884	0.0199	0.785	0.504	0.781	88 400	1 980	128
	0.0200	0.787	0.0178	0.699	0.40	0.620	125 000	2 500	161
8.5	0.0189	0.743	0.0168	0.660	0.356	0.552	149 000	2 810	181
9.0	0.0159	0.625	0.0141	0.555	0.252	0.391	250 000	3 970	256
	0.0150	0.591	0.0133	0.524	0.225	0.349	296 000	4 440	287
9.5	0.0134	0.526	0.0119	0.467	0.178	0.276	420 000	5 610	362
10.0	0.0112	0.442	0.00997	0.392	0.126	0.195	707 000	7 940	512
	0.0100	0.394	0.00888	0.350	0.10	0.155	1.00 × 10 ⁶	10 000	645
10.5	0.00944	0.372	0.00838	0.330	0.089	0.138	1.19 × 10 ⁶	11 200	724
	0.00900	0.354	0.00799	0.315	0.081	0.126	1.37 × 10 ⁶	12 300	797
	0.00800	0.315	0.00710	0.280	0.064	0.0992	1.95 × 10 ⁶	15 600	1 010
11.0	0.00794	0.313	0.00705	0.278	0.063	0.0977	2.00 × 10 ⁶	15 900	1 020
	0.00700	0.276	0.00622	0.245	0.049	0.0760	2.92 × 10 ⁶	20 400	1 320
11.5	0.00667	0.263	0.00593	0.233	0.045	0.0691	3.36 × 10 ⁶	22 400	1 450
	0.00600	0.236	0.00533	0.210	0.036	0.0558	4.63 × 10 ⁶	27 800	1 790
12.0	0.00561	0.221	0.00498	0.196	0.031	0.0488	5.66 × 10 ⁶	31 700	2 050
	0.00500	0.197	0.00444	0.175	0.025	0.0388	8.00 × 10 ⁶	40 000	2 580
12.5	0.00472	0.186	0.00419	0.165	0.022	0.0345	9.51 × 10 ⁶	44 900	2 900
	0.00400	0.158	0.00355	0.140	0.0160	0.0248	15.62 × 10 ⁶	62 500	4 030
13.0	0.00397	0.156	0.00352	0.139	0.0158	0.0244	16.0 × 10 ⁶	63 500	4 100
13.5	0.00334	0.131	0.00296	0.117	0.011	0.0173	26.9 × 10 ⁶	89 800	5 800
	0.00300	0.118	0.00266	0.105	0.009	0.0140	37.0 × 10 ⁶	111 000	7 170
14.0	0.00281	0.111	0.00249	0.0981	0.0079	0.0122	45.2 × 10 ⁶	127 000	8 200
	0.00250	0.098	0.00222	0.0874	0.00625	0.00969	64.0 × 10 ⁶	160 000	10 300

(a) Value of Heyn intercept for equiaxed grains. (b) The use of 00 is recommended instead of "-1" or "minus 1" to avoid confusion. Source: Ref 8.7

ANEXO B – BANCO DE DADOS DE LIGAS DE AÇO – FACTSAGE FSSTEL¹¹

The FactSage FSSTEL steel alloy database

General

The FactSage FSSTEL steel database is based on relevant steel sub-systems from the old SGTE SGSL Solution database, but now incorporating updates of those systems as well as new published assessments. “Tramp elements” have also been included to allow calculations relating to recycling and removal of unwanted impurities to be performed.

The elements Hf and Ta have been included in the present, updated version of the database, which has resulted in assessed data for 7 new binary systems (C-Hf, Hf-Ta, Hf-Ti, Hf-Ni, Ta-Ti, Si-Ta and Hf-Mo) to be added to the data already available. In addition, amendments and updates have been made to 10 binary sub-systems (Al-Mn, Al-N, Al-Zn, C-Mn, C-Mo, Co-Si, Cr-N, Cu-Zn, Fe-Nb, Hf-Mo), thereby providing improved descriptions and calculations for steels involving the elements listed.

The model and data developed by Jung, Degterov and Pelton [1] for different liquid MeO and Me₂O oxide species have been incorporated in the liquid phase. These may be used in conjunction with the present FSSTELBASE or the FS53BASE for calculations relating to equilibrium concentrations of oxygen resulting from particular processes. The data for the stoichiometric, solid oxides involved are identical in both databases. Data for stoichiometric solid sulphides are also available to allow desulphurization calculations.

The elements included in the FactSage FSSTEL steel database are:

Al, B, Bi, C, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, La, Mg, Mn, Mo, N, O, Nb, Ni, P, Pb, S, Sb, Si, Sn, Ta, Te, Ti, V, W, Zr

The database contains more than 120 completely assessed binary alloy systems, together with 85 ternary and 17 quaternary systems for which assessed parameters are available for phases of practical relevance. As such, the database is intended to provide a sound basis for calculations covering a wide range of steelmaking processes, e.g.

- reduction of oxygen and sulphur concentration levels through deoxidation and desulphurization of the melt
- constitution of a wide range of steels, including austenitic, ferritic and duplex stainless steels and including carbide and nitride formation
- conditions for heat treatment operations to produce a desired constitution
- conditions for scrap remelting to maintain as low concentrations as possible of undesirable “tramp elements”

¹¹ FactSage Family of Products and Services; Database Documentation. Disponível em: <<http://www.factsage.com>>. May 2012.

- melt-crucible interactions
- etc.

As its name implies, the database is intended to allow calculations primarily for Fe-rich composition ranges, but since many of the assessed parameters, particularly for the binary sub-systems, provide reliable descriptions over all ranges of composition, calculations may sometimes be extended to higher concentrations of alloying components in Fe.

Information on the possibility of calculating phase equilibria or thermodynamic properties for other composition ranges of multi-component alloys may be obtained by referring to the listing of systems and phases for which assessed parameters are available (click on LIST FSSTEL). This will allow the user to determine whether proposed calculations for a particular higher-order system will be based on a complete set of assessed binary and ternary parameters (at best) or summation of binary parameters only (at worst). Clearly the latter case, or use of incompletely assessed data sets, can lead to incorrect or unreliable results.

In a binary system, if no assessed mixing parameters are available for a particular phase, the phase will be treated as ideal. Correspondingly, the properties of a ternary or higher-order phase will be calculated applying the appropriate models used in the database. This procedure may give useable results if the alloy compositions in question are close to a pure component or to a binary edge for which assessed data are available. However, results of calculations for other composition ranges should be treated with extreme caution.

Specific information on each alloy system can be obtained from the list of references supplied with the LIST FSSTEL system and phase listing.

Composition Ranges

As mentioned above, the database is intended to allow calculations primarily for Fe-rich composition ranges, although the assessed data are also reliable for higher concentrations of alloying components in a number of cases.

Temperature Ranges

The database is generally valid for the temperature range of approximately 400°C to 1800°C, although for some steels containing high melting point metals, calculations are reliable to still higher temperatures.

Modeling

In the assessments, the liquid phase has been described using a simple substitutional solution approach based on the Redlich-Kister-Muggianu polynomial expression. The fcc (austenite) and bcc(ferrite) Fe-rich phases have been described using a sub-lattice model with carbon, nitrogen and vacancies on interstitial sites. Other non-stoichiometric intermetallic phases have also been described using sublattice models.

Reference

1. In-Ho Jung, Sergei A. Degterov, Arthur D. Pelton, *A Thermodynamic Model for Deoxidation Equilibria in Steel*, CRCT, Ecole Polytechnique de Montreal, October 2003.

Use of the Database

The phase diagrams of all the binary, many ternary and a good number of multi-component subsystems listed below have been checked using FactSage.

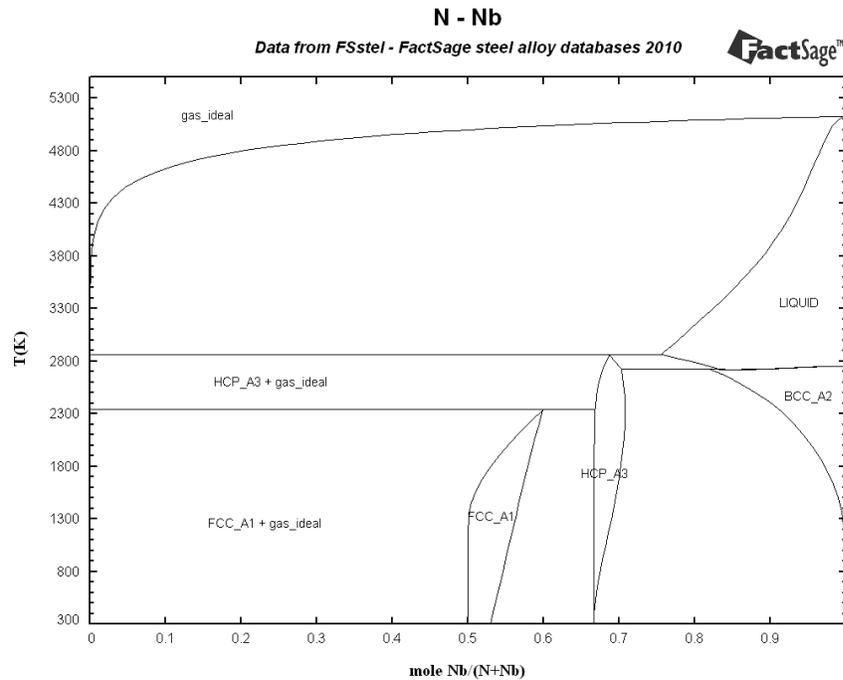
If there is the possibility of a miscibility gap occurring in the LIQUID, BCC and/or the FCC phase, the I-option should be used in selecting that phase for the calculations.

The I-option also needs to be used with the ordered solid solutions, B2_BCC and L12_FCC, which are based on the BCC or FCC disordered state.

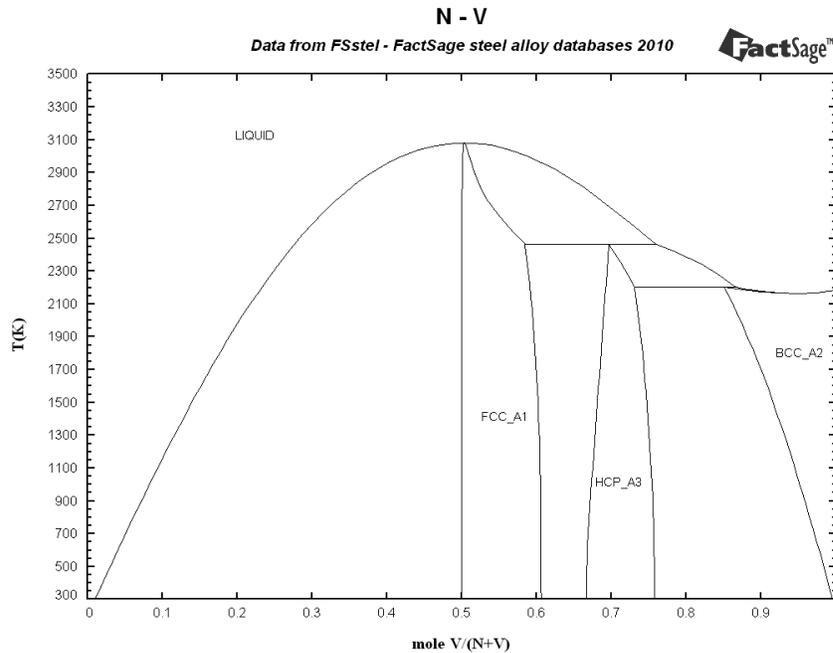
N.B. In calculations involving the known or possible formation of MeC and/or MeN carbide and nitride phases, the I- (and in some cases the J-) option must be used for the FCC phase and in some cases also the HCP phase in order to treat the formation of Me₂C (see LIST FSSTEL). **This is because the FCC austenitic phase and the metal monocarbides and –nitrides have the same crystallographic structure. Similarly, the HCP phase and the Me₂C carbide have the same structure and differ only in the amount of carbon on the interstitial sites.**

ANEXO C – DIAGRAMAS BINÁRIOS DOS MICROELEMENTOS¹²

1 Diagrama Binário Nb-N

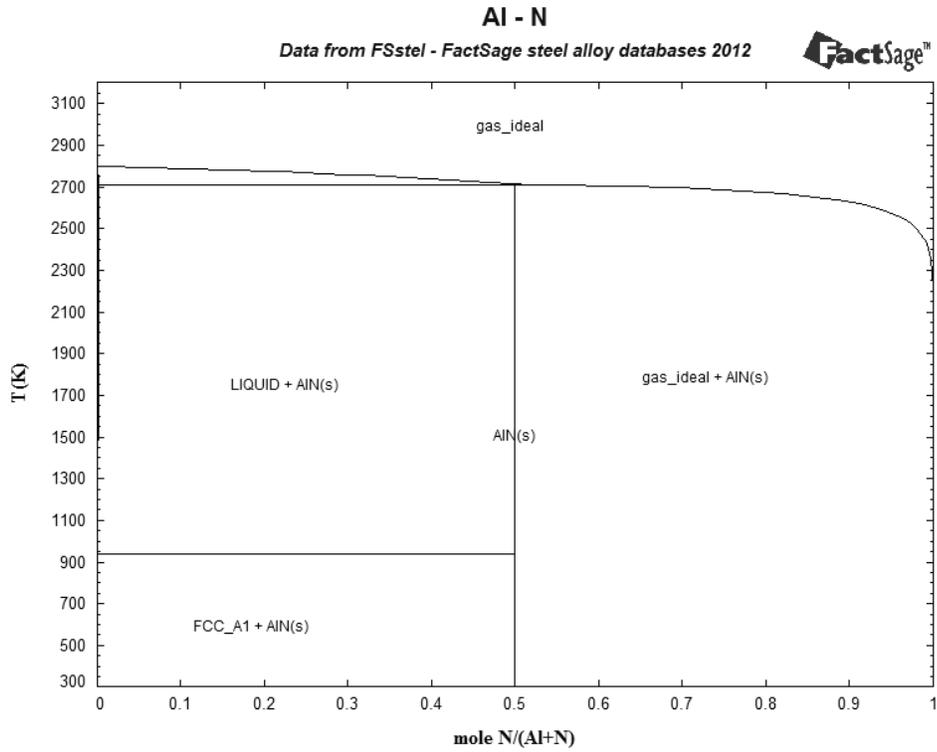


2 Diagrama Binário V-N

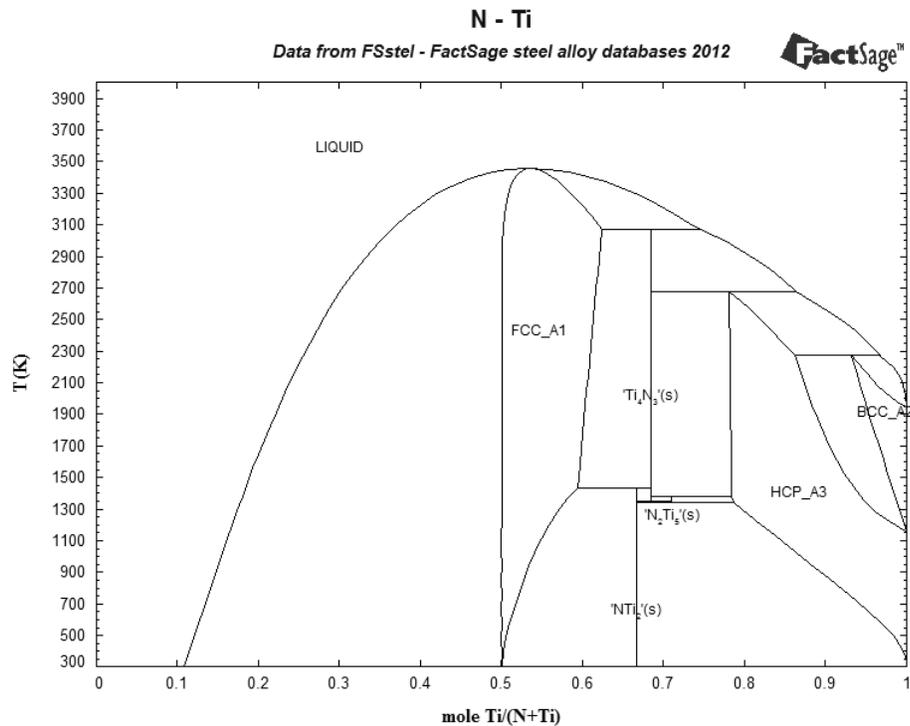


¹² FactSage Family of Products and Services; Database Documentation. Disponível em: <<http://www.factsage.com>>. May 2012.

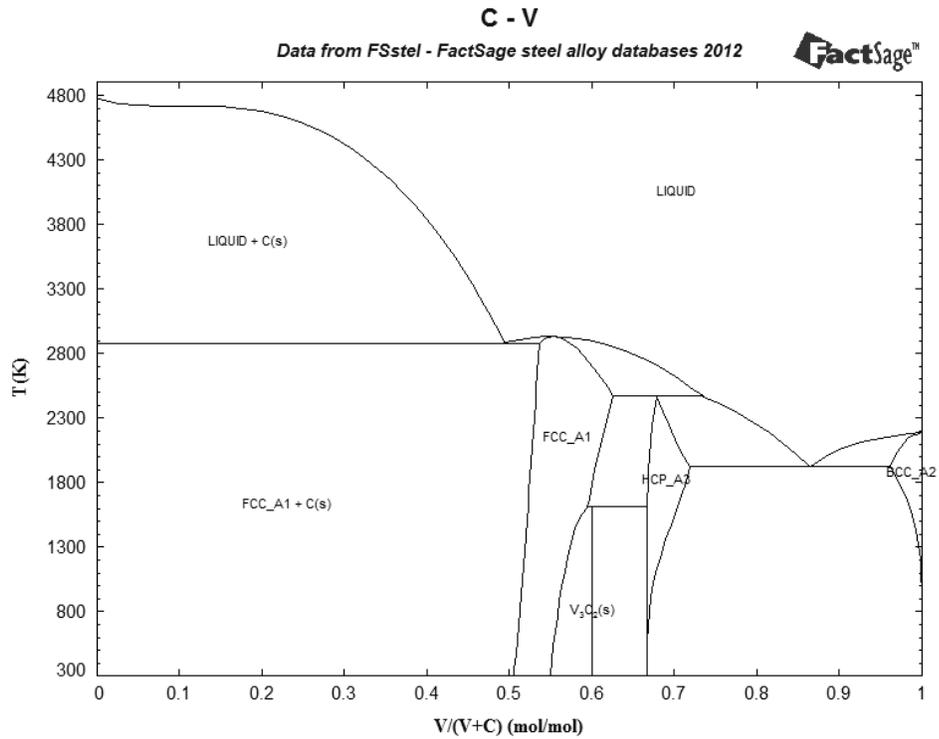
3 Diagrama Binário Al-N



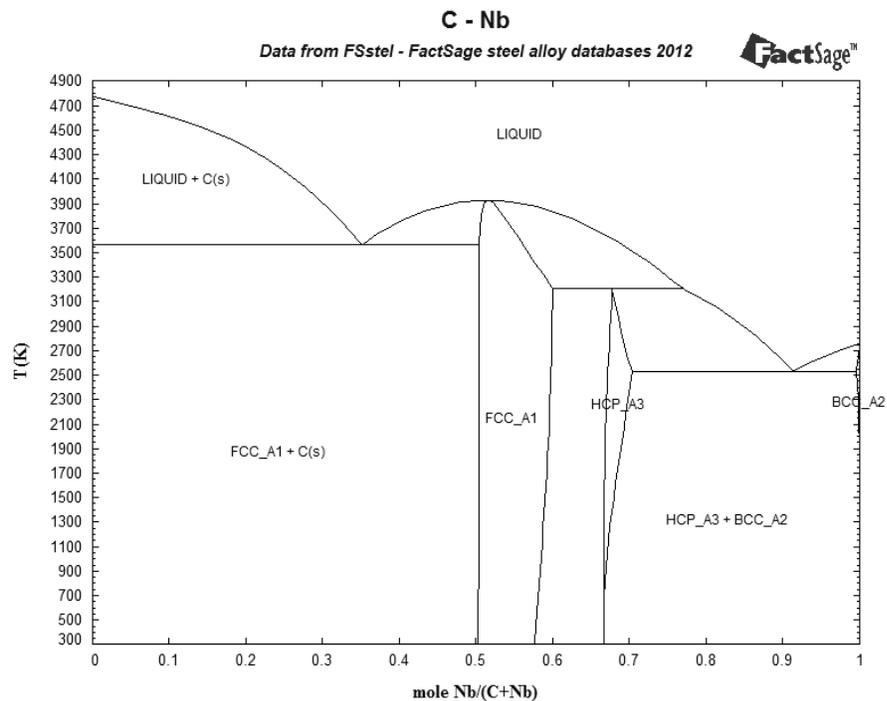
4 Diagrama Binário Ti-N



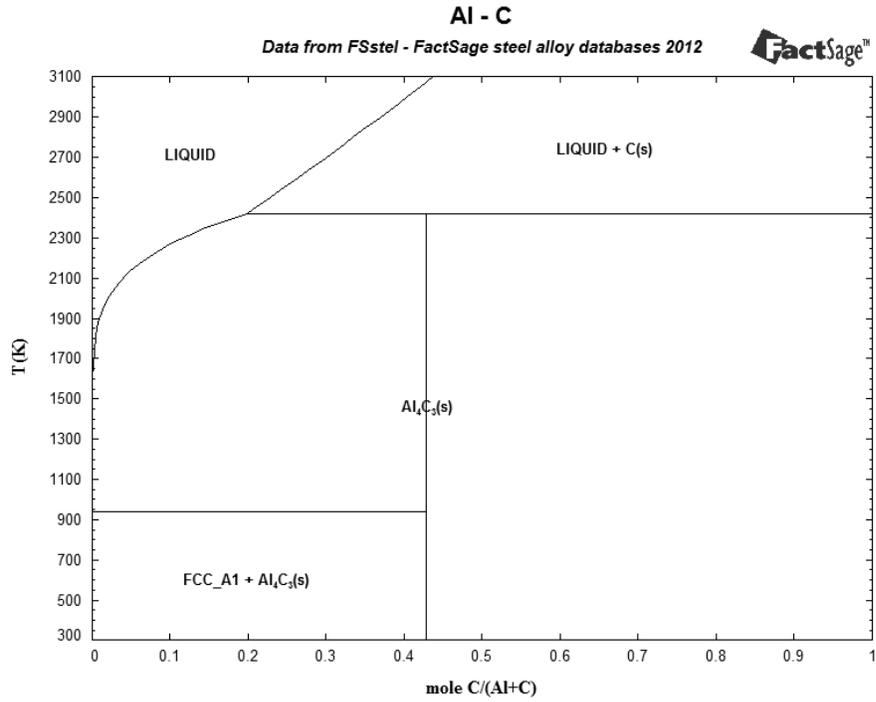
5 Diagrama Binário V-C



6 Diagrama Binário Nb-C



7 Diagrama Binário Al-C



8 Diagrama Binário Ti-C

