

Figura 17 - Etapas na ligação do processo de crescimento de colônia de perlita esferoidizada: a) nucleação da ferrita; b) crescimento da ferrita e do carbono; c) segregação do carbono em contato com a interface; d) interface em avanço ao encontrar carboneto não dissolvido; e) interface em atraso ao se descolar do carboneto; f) nucleação de carbonetos na interface; g) crescimento de carbonetos na ferrita atrás da interface.

## SOLUBILIDADE DO NÍOBIO NA AUSTENITA NA PRESENÇA DO Nb(C,N)

Paulo Roberto Mei<sup>1</sup>  
Ettore Bresciani Filho<sup>2</sup>

### RESUMO

Foram desenvolvidas equações para se calcular a solubilidade do nióbio na austenita na presença do  $NbC_{0,87}$  ou do NbN. Essas equações foram aplicadas a aços com teores de carbono, nitrogênio e nióbio variando de  $10^{-3}$  a 1% em peso, e para temperaturas de 800 a  $1300^{\circ}C$ . Os resultados obtidos foram comparados com os dados experimentais encontrados na literatura, e apresentaram uma boa concordância. Empregando-se estas equações, foi desenvolvido um algoritmo para se calcular a solubilidade do nióbio na austenita na presença do carbonitrreto de nióbio ( $NbC_xN_y$ ). Os resultados obtidos foram comparados com os valores experimentais fornecidos pela literatura e também neste caso observou-se uma boa concordância entre ambos.

1) Membro da ABM, Engenheiro Mecânico e M.Sc., Professor Assistente da FEC-UNICA/P, Campinas-SP.

2) Membro da ABM, Engenheiro Aeronáutico e Doutor, Professor Livre-Docente da EFUSP, Professor Titular da FEC-UNICA/P, Campinas-SP.

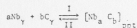
ANAIS DO 28º CONGRESSO ANUAL DA ABM.  
JULHO 1983, S.P., VOL. 2

## 1. INTRODUÇÃO

Os efeitos da adição de nióbio nos aços, tais como refino de grão austenítico e ferrítico, endurecimento por precipitação e aumento de temperabilidade, têm sido bastante estudados nas últimas 2 décadas. Todos esses efeitos contudo estão relacionados com o nióbio dissolvido na austenita e sua posterior precipitação durante o tratamento termomecânico, na forma de partículas de carboneto, nitrato ou carbonitrato de nióbio. Existem atualmente equações que prevêm o limite de solubilidade do nióbio nos aços, ou seja, sem a formação do Nb(C,N). O objetivo deste trabalho é o de apresentar um método simples de se calcular a solubilidade do nióbio na austenita, porém na presença do Nb(C,N), ou seja, na presença de carboneto, nitrato ou carbonitrato de nióbio.

## 2. OS SISTEMAS Fe-C-Nb E Fe-N-Nb

O nióbio é razoavelmente solúvel no ferro. A 1200°C consegue-se dissolver 1,41Nb no ferro  $\gamma$ , e a 900°C 1Nb dissolve-se no ferro  $\alpha$ <sup>(1,2)</sup>. O nióbio também combina-se com o carbono formando as fases Nb<sub>2</sub>C e NbC<sup>(1)</sup>. Entretanto, o nióbio adicionado no aço carbono, fica em parte dissolvido e em parte combinado com o carbono, formando o carboneto de nióbio segundo a reação:



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

A constante de equilíbrio dessa reação é dada pela equação:

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

$[\text{Nb}]_\gamma$  é a atividade do nióbio em solução e suposta igual à sua porcentagem em peso.

$[\text{C}]_\gamma$  é a atividade do carbono em solução e suposta igual à sua porcentagem em peso.

$[\text{Nb}_a \text{C}_b]$  é a atividade do carboneto de nióbio e tomada como 1.

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

O valor de  $K_1$  foi calculado ao longo do tempo por vários pesquisadores como: Kazinczy<sup>(3)</sup> em 1963, Mori<sup>(4)</sup> em 1965, Smith<sup>(5)</sup> em 1966, Narita<sup>(6)</sup> em 1966, Meyer<sup>(7)</sup> em 1967, Johansen<sup>(8)</sup> em 1967, etc. Em 1968 Nordberg<sup>(9)</sup> usando todas as equações publicadas na literatura sobre solubilidade do carboneto de nióbio na austenita, calculou, por regressão linear a seguinte expressão:

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

$$[\text{Nb}]_\gamma \text{ e } [\text{C}]_\gamma = 1 \text{ em peso } \quad T = \text{Kelvin}$$

que é muito próximo da encontrada por Mori<sup>(4)</sup>, Nordberg<sup>(9)</sup> também concluiu que o carboneto de nióbio era deficiente em carbono, ou seja, sua fórmula seria NbC<sub>0,87</sub> e não NbC.

Na realidade a equação (2.3) assim como todas as outras encontradas na literatura<sup>(3-9)</sup> expressam o limite de solubilidade do nióbio na austenita, sem a formação do NbC<sub>0,87</sub>. Assim para um aço com 0,41C a 1200°C, pela equação (2.3) calcula-se que o limite de solubilidade do nióbio na austenita seria de 0,0221. Ou seja, se

esse aço contiver um teor de nióbio menor que 0,021% o mesmo estará em solução na austenita. Do mesmo modo se esse aço contiver mais que 0,021% de nióbio, uma fração deste elemento apresentar-se-á na forma de  $NbC_{0,87}$  e a outra dissolvida na austenita.

#### Modelo desenvolvido

Para se calcular a concentração de nióbio na austenita na presença do  $NbC_{0,87}$  foram desenvolvidos novas equações. Com intuito de aplicar estas equações a outros tipos de precipitados (NDC, NBN), as mesmas foram desenvolvidas para uma forma genérica para o precipitado  $BE_x$ , onde:

B = símbolo do nióbio

E = símbolo do carbono (nitrogênio)

BT = % em peso do nióbio total

BE = % em peso do carbono (nitrogênio) total

ET = % em peso do nióbio contido no carboneto (nitreto)

EE = % em peso do carbono (nitrogênio) contido no carboneto (nitreto)

BAU = % em peso do nióbio dissolvido na austenita

EAU = % em peso do carbono (nitrogênio) dissolvido na austenita

WE = peso atômico do carbono (nitrogênio)

WB = peso atômico do nióbio

pela reação de formação do precipitado teríamos:



WB    x.WE /  
BE    EE    \ balanço de massa

$$BE = \frac{WB}{x.WE} \cdot EE \quad (2.4)$$

tenos ainda por conservação de massa:

$$BT = BE + BAU \quad (2.5)$$

$$ET = EE + EAU \quad (2.6)$$

Pela equação de limite de solubilidade do precipitado:

$$\log_{10} [BAU] [EAU]^x = a - \frac{b}{T} = ALF(T)$$

$$\text{ou } EAU = \frac{10^{\frac{ALF(T)}{x}}}{BAU^{1/x}} \quad (2.7)$$

Para um certo aço, com um precipitado conhecido, numa dada temperatura, sabe-se o valor de BT, ET, WB, x, WE e ALF(T), sendo que BE, EE, BAU e EAU são incógnitas. A solução deste sistema [equações (2.4), (2.5), (2.6) e (2.7)] é:

$$BAU = BT - \frac{WB}{x.WE} \left( ET - \frac{10^{\frac{ALF(T)}{x}}}{BAU^{1/x}} \right) \quad (2.8)$$

o qual é semelhante à encontrada por Wadsworth<sup>(10)</sup>, e pode ser resolvida numérica e graficamente.

Para um precipitado do tipo BE, ou seja,  $x=1$ , a equação (2.8) torna-se:

$$BAU^2 - \left( BT - \frac{WB}{WE} \cdot ET \right) BAU - \frac{WB}{WE} \cdot 10^{\frac{ALF(T)}{1}} = 0 \quad (2.9)$$

que é uma equação do 2º grau, com resolução algébrica.

Embora as equações (2.8) e (2.9) tentam, sido desenvolvidas para se calcular a solubilidade do nióbio na presença do  $NbC_x$

ou  $NbN_{\gamma}$ , elas podem ser aplicadas a qualquer outro tipo de precipitado.

#### Aplicação do modelo

Aplicando-se a equação (2.8) ao  $NbC_{0,87}$  e usando a equação de Nordberg<sup>(9)</sup> para calcular o ALF(T), encontramos:

$$BAU = BT - 8,9 \left[ ET - \frac{10^4 \left( \frac{8644}{T} + 3,575 \right)}{BAU^{1,149}} \right] \quad (2.10)$$

A equação (2.10) foi resolvida por computador, para vários teores de carbono e nióbio total, e na faixa de temperatura de 800 a 1300°C, sendo que os resultados são apresentados nas figuras 1 a 3. A utilização destas figuras é bastante simples, e será explicada nos exemplos abaixo:

a) Calcular o nióbio dissolvido na austenita ( $Nb_{\gamma}$ ) de um aço com 0,061C e 0,21Nb a 1000°C.

Pela figura 2, observa-se que  $Nb_{\gamma} \approx 0,0241$

b) Para esse mesmo aço, calcular o limite de solubilidade do nióbio na austenita, na presença do  $NbC_{0,87}$ , a 1000°C.

Pela figura 2, observa-se que este limite é de 0,0181.

c) Calcular o Nb, para o aço 0,061C e 0,011Nb a 1000°C.

Pela figura 2, observa-se que  $Nb_{\gamma} = 0,011$ , ou seja, todo o nióbio do aço encontra-se dissolvido na austenita, não havendo a formação do  $NbC_{0,87}$ .

Para se calcular a solubilidade do nióbio na austenita na presença do NbN, empregou-se a equação (2.8) e a de Mori<sup>(11)</sup> para o sistema Fe-N-Nb:

$$\log_{10} [Nb]_{\gamma} [N]_{\gamma} = - \frac{10.150}{T} + 3,79 \quad (2.11)$$

- 372 -

$$[Nb]_{\gamma} \cdot [N]_{\gamma} = 1 \text{ em peso} \quad T = \text{Kelvin}$$

obtendo-se:

$$BAU = BT - 6,64 \left[ ET - \frac{10 \left( \frac{10150}{T} + 3,79 \right)}{BAU} \right] \quad (2.12)$$

(também poder-se-ia empregar as equações (2.9) e (2.11) para se calcular o  $Nb_{\gamma}$  com formação do NbN).

A equação (2.12) foi resolvida para vários teores de nitrogênio e nióbio e seus resultados são apresentados nas figuras 4 a 6.

#### Comparação com resultados experimentais

Fornam comparados os resultados experimentais da literatura sobre a solubilidade do nióbio na austenita na presença do Nb(C,N), com os calculados teoricamente pelas equações (2.10) e (2.12). Nos aços apresentados nas figuras 7 a 10, como a relação C/N era alta (> 20), foi suposta a formação do  $NbC_{0,87}$ , e os resultados teóricos obtidos pela equação (2.10) apresentaram uma boa correlação com os dados experimentalmente.

No aço da figura 11, como a taxa C/N era baixa (0,25) foi suposta a formação de NbN. Para temperaturas entre 1000 e 1200°C a correlação entre os resultados teóricos e experimentais foi bastante boa, porém a 1300°C houve uma diferença acentuada entre tais resultados. Observando-se a relação N/C no precipitado nota-se que até 1200°C o teor de nitrogênio era muito maior que o do carbono, e realmente o precipitado formado era o NbN. Para 1300°C os teores de nitrogênio e carbono do precipitado eram parecidos, formando-se um precipitado do tipo  $NbC_{x}N_{y}$ , e obviamente a equação (2.12) não poderia mais ser aplicada. Concluiu-se então que as equações propostas funcionam bem se o precipitado fosse o carboneto ou o nitreto de nióbio.

- 373 -



entretanto se o precipitado fosse o carbonitreto de nióbio um novo modelo teria que ser desenvolvido.

### 3. O SISTEMA Fe-C-N-Nb

Houghton<sup>(15)</sup> desenvolveu um modelo matemático baseado em observações experimentais, para prever e calcular o teor de nióbio dissolvido na austenita em aços microaligados com nióbio e titânio. Seu modelo, no entanto, implica na resolução de uma equação para cada valor de nióbio, carbono e nitrogênio, tornando difícil sua aplicação.

Hudd<sup>(16)</sup> desenvolveu uma equação para se calcular a solubilidade do nióbio na austenita na presença de  $NbC_xN_{1-x}$ . A resolução da mesma fornece dois tipos de respostas; ou não apresenta raiz real, ou apresenta 2 raízes reais. No primeiro caso, isso pode indicar que ou todo o nióbio está dissolvido na austenita ou praticamente todo o nióbio está precipitado na forma de carbonitreto. No segundo caso (2 raízes reais) não se sabe qual é a correta. Em vista disto conclui-se que a equação de Hudd<sup>(16)</sup> é de nenhuma utilidade prática.

Keown<sup>(17)</sup> obteve equações para prever a sequência de precipitação do NbC e do NbN. Seu método, no entanto, tem duas limitações; não permite calcular o teor de nióbio dissolvido na austenita e trata o NbC e o NbN como precipitados independentes, quando na realidade sabe-se que o precipitado formado seria um carbonitreto<sup>(11)</sup>.

Irvine<sup>(18)</sup> e Mandry<sup>(19)</sup> desenvolveram equações para se calcular o limite de solubilidade do nióbio na austenita, empregando-se o teor de carbono e de nitrogênio do aço. Porém, obviamente, essas equações não calculam o teor de nióbio dissolvido na austenita, na presença do  $NbC_xN_y$ .

### Modelo Proposto

O método desenvolvido para se calcular a solubilidade do nióbio na austenita na presença do carbonitreto de nióbio é bastante simples e emprega apenas a leitura das curvas apresentadas nas figuras 1 a 6.

Tomemos por exemplo um aço com 0,201Nb/0,061C/0,0151N. Como o carbono apresenta-se em maior concentração que o nitrogênio, ele é tomado como elemento inicial de precipitação. Então, para 0,201Nb e 0,061C a 1000°C teríamos pela figura 2, 0,0241Nb dissolvido na austenita com a formação do  $NbC_{0,27}$ . Esse teor de nióbio na austenita é então utilizado para a precipitação do NbN. Para um aço com 0,0241Nb e 0,0151N a 1000°C, teríamos pela figura 5, 0,0061Nb dissolvido na austenita. Logo para um aço 0,201Nb/0,061C/0,0151N a 1000°C, o teor de nióbio dissolvido na austenita seria de 0,0061, ou seja, 0,1941Nb estaria na forma de  $NbC_xN_y$ .

### Comparação com resultados experimentais

Os resultados obtidos pelo método proposto foram comparados com os obtidos experimentalmente por Mori<sup>(11)</sup> (figs. 12 a 15). Nestes casos foram testadas as duas seqüências de precipitação: NbC<sub>0,27</sub> seguido de NbN (C-N) e vice-versa (N-C).

Comparando-se as figuras 12 e 13 observa-se que para o mesmo teor de nióbio e nitrogênio no aço, um aumento no teor de carbono levou a uma maior proximidade entre os resultados experimentais e os teóricos. Uma comparação entre as figuras 13 e 14 também torna evidente que aumentando-se o teor de nióbio, para os mesmos níveis de carbono e nitrogênio do aço, a correlação entre o modelo teórico e os dados experimentais melhorou.

De qualquer maneira o modelo proposto forneceu dados bas-

tante próximos dos obtidos experimentalmente sobre a solubilidade do nióbio na austenita na presença do carbonitreto de nióbio.

#### 4. O SISTEMA Fe-C-N-Mn-Ni

Outros elementos além do nitrogênio e carbono podem influir na solubilidade do nióbio na austenita. Koyama<sup>(20)</sup> observou que o manganês, o cromo e o níquel aumentavam a solubilidade do nióbio na austenita e o silício a diminuía.

A diminuição da atividade do carbono pelo manganês e cromo, poderia explicar o aumento da solubilidade do nióbio, pois o carbono diminuiria seu potencial de combinação com o nióbio para formar o carboneto de nióbio<sup>(20)</sup>. De maneira análoga, o aumento da atividade do carbono pelo silício poderia explicar a diminuição da solubilidade do nióbio na austenita. Porém o níquel aumentou a atividade do carbono e aumentou ligeiramente a solubilidade do nióbio na austenita. Então outros aspectos devem ser levados em conta para esta análise, como a tendência de formar carbonetos ou estabilizar a ferrita ou a austenita. Na tabela I estão sumarizadas estas tendências:

Tabela I - Influência dos elementos de liga na solubilidade do nióbio na austenita.

Elemento	Atividade de C	Solub. Nb na $\gamma$	Formador carboneto	Estabilizador
Mn	+	+	Não	$\gamma$
Cr	+	+	Sim	$\alpha$
Si	+	+	Não	$\alpha$
Ni	+	+ pouco	Não	$\gamma$

Ainda com respeito aos efeitos dos elementos de liga na

solubilidade do nióbio na austenita, Mei<sup>(21)</sup> observou que numa liga Fe/0,02C/0,25Nb resfriada lentamente havia a precipitação do Fe<sub>2</sub>Nb, conforme previsto pelo diagrama de equilíbrio Fe-Nb<sup>(1-2)</sup>. Porém, com a adição de 14Mn nesta liga havia a formação de um precipitado Fe-Nb-Mn. Ou seja, o manganês substituiu parcialmente o nióbio da fase Fe<sub>2</sub>Nb. Esta afinidade de combinação nióbio/manganês, deve estar relacionada com a alteração da solubilidade do nióbio na austenita na presença do manganês.

#### 5. CONCLUSÕES

Os resultados sobre a solubilidade do nióbio na austenita na presença do carboneto, nitroto ou carbonitreto de nióbio, obtidos a partir das equações desenvolvidas neste trabalho, apresentaram uma boa correlação com os valores determinados experimentalmente por outros pesquisadores.

Ao se empregar as equações desenvolvidas deve-se observar a taxa C/N do aço. Para C/N > 20 supõe-se a formação do NbC<sub>0,87</sub>. Para C/N < 0,02 supõe-se a formação do NbN e para 20 < C/N < 0,02 é suposta a formação do NbC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>.

#### AGRADECIMENTOS

Desejamos agradecer à analista de sistemas Loraine Giusti Mondini pelo auxílio na resolução das equações por computador e aos Drs. R.W.K. Honeycombe e H.K.D.H. Bhadeshia do Departamento de Metalurgia na Universidade de Cambridge, onde parte do trabalho foi realizado. Também desejamos agradecer à CENM pelo auxílio financeiro recebido.

## BIBLIOGRAFIA

- 1) Metals Handbook, vol. 8, ASM, Metals Park, Ohio, USA, 1973.
- 2) Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys, ASM, USA, 1973.
- 3) KAZINCZI, F. DE et alii - Jernkontorets Annalar, Stockholm, vol. 147, n° 4, 1963, p. 458.
- 4) MORI, T. et alii - Tetsu to Hagane, vol. 51, 1965, p. 2091.
- 5) SMITH, R.P. - Trans. Met. Soc. AIME, vol. 236, Feb. 1966, p. 220.
- 6) NARITA, K. - Trans. ISI Japan, vol. 15, 1975, p. 145.
- 7) MEYER, L. - Z. Metallkde., Bd. 59, H. 5, 1967, p. 334.
- 8) JOHANSEN, T.H. et alii - Trans. Met. Soc. AIME, vol. 239, Oct. 1967, p. 1651.
- 9) NORDBERG, H. & ARONSSON, B. - J.I.S.I., Dec. 1968, p. 1263.
- 10) WADSWORTH, J. et alii - Metal Science, Oct. 1976, p. 342.
- 11) MORI, T. et alii - Tetsu to Hagane, vol. 54, 1968, p. 765.
- 12) STEINER, A. von den - Stahl und Eisen, vol. 95, n° 6, 13 Mar. 1975, p. 209.
- 13) SIMONNEAU, R. et alii - Met. Sci., vol. 12, 1978, p. 381.
- 14) MANDRY, P. & DORNELAS, W. - Compt. Rendus, Acad. Sc. Paris, t. 263, 7 Nov. 1966, Série C, p. 1119.
- 15) HOUGHTON, D.C. et alii - Characterization of carbonitrides in Ti bearing HSLA steel, International Symposium Niobium-81, San Francisco, USA, Nov. 8-11, 1981.
- 16) HURO, R.C. - J.I.S.I., Feb. 1971, p. 121.
- 17) KEDWEN, S.R. & WILSON, W.G. - in: Thermochemical processing of microalloyed austenite, De Ardo, A.J., Ed., AIME, Warrendale, Pa, 1982, in press.
- 18) IRVINE, K.J. et alii - J.I.S.I., Feb. 1967, p. 151.
- 19) MANDRY, P. & DORNELAS, W. - Compt. Rendus, Série C, vol. 263, Nov. 1966, p. 1118.
- 20) KOYAMA, S. et alii - Japan Inst. Metals, vol. 35, 1971, p. 1089.
- 21) Trabalho a ser publicado.

## ABSTRACT

It was developed some equations to calculate the solubility of niobium in austenite in the presence of  $\text{NbC}_{0.45}$  or  $\text{NbN}$ . These equations were applied to steels with carbon, nitrogen and niobium content varying from  $10^{-3}$  to 1 wt %, and for 800-1300°C temperature range. The results obtained were compared with experimental data from literature, and showed a good agreement. Using these equations, it was developed an algorithm to calculate the solubility of niobium in austenite in the presence of niobium carbonitride ( $\text{NbC}_x\text{N}_y$ ). The results obtained by this method were compared with experimental data, and also showed a good agreement.

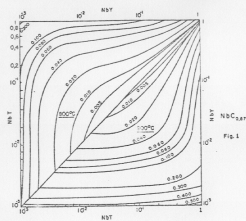


Fig. 1

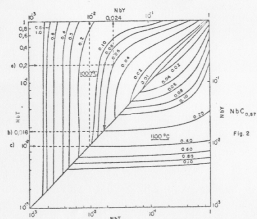


Fig. 2

Figura 1 e 2 - Solubilidade do nióbio na austenita na presença do  $NbC_{0,87}$ . As letras a,b,c da figura 2 reformam-se a um exemplo de aplicação destas curvas, explicado no texto. - 380 -

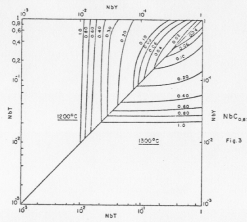


Fig. 3

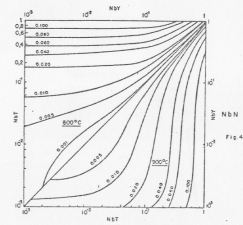


Fig. 4

Figura 3 - Solubilidade do nióbio na austenita na presença do  $NbC_{0,87}$ .

Figura 4 - Solubilidade do nióbio na austenita na presença do NbN. - 381 -

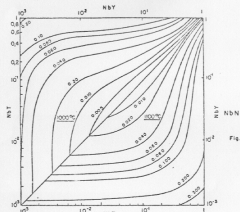


Fig. 5

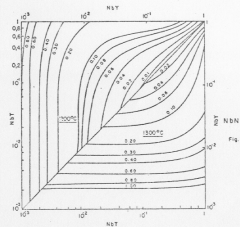


Fig. 6

Figura 5 e 6 - Solubilidade do nióbio na austenita na presença do NbV.

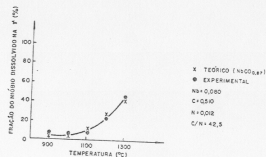


Figura 7 - Comparação entre os resultados experimentais de Steinen (12) e os calculados teoricamente.

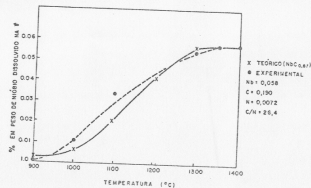


Figura 8 - Comparação entre os resultados experimentais de Simneau (13) e os calculados teoricamente.

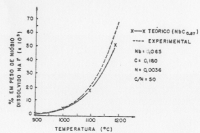


Figura 9 - Comparação entre os resultados experimentais de Mandry<sup>(14)</sup> e os calculados teoricamente.

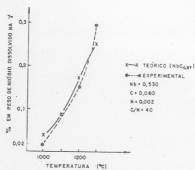


Figura 10 - Comparação entre os resultados experimentais de Mori<sup>(11)</sup> e os calculados teoricamente.

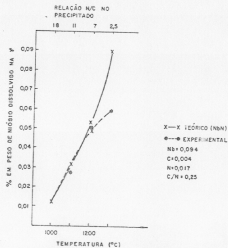


Figura 11 - Comparação entre os resultados experimentais de Mori<sup>(11)</sup> e os calculados teoricamente.

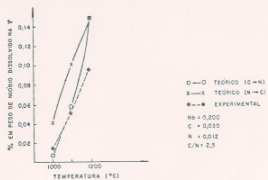


Figura 12 - Comparação entre os resultados experimentais de Mori (11) e os calculados teoricamente.

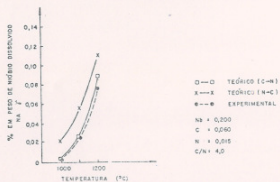


Figura 13 - Comparação entre os resultados experimentais de Mori (11) e os calculados teoricamente.

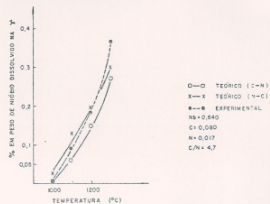


Figura 14 - Comparação entre os resultados experimentais de Mori (11) e os calculados teoricamente.

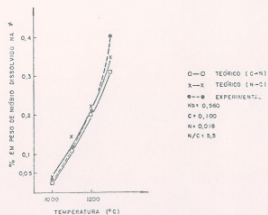


Figura 15 - Comparação entre os resultados experimentais de Mori (11) e os calculados teoricamente.