

SEGREGAÇÃO DO NÍOBIO NO CONTO RNO DE GRÃO AUSTENÍTICO

PAULO ROBERTO MEI  
Faculdade de Engenharia da UNICAMP  
EDUARDO ARAGJO FARAH  
Instituto de Física da UNICAMP

RESUMO

Foi estudada a segregação do níbio e do carbono no contorno do antigo grão austenítico (amostras metalúrgicas) de aço 0,4 % C, 0,3 % Nb, homogeneizado a 1300°C por 1 hora, com o auxílio da microsonda iônica (SIMS - espectroscopia de massa do íon secundário), empregando-se oxigênio como feixe primário.

Estudou-se, também, a segregação do níbio em amostras Fe/0,58 Nb homogeneizadas a 1300°C por 8 horas e reafriadas em água, utilizando-se a microsonda eletrônica.

A partir dos resultados obtidos são discutidos os possíveis mecanismos do níbio de atrasar a formação da ferrita.

INTRODUÇÃO

Sabe-se que o níbio em solução na austenita retarda a formação da ferrita proeutóide tanto no refilamento contínuo [1], como no tratamento isotérmico [2]. Também em trabalhos anteriores mostrou-se que o níbio em solução na austenita atrasa a formação da perlitite [3] e que estas alterações na decomposição da austenita alteram as propriedades dos aços microaligados com níbio [4].

O níbio poderia atrasar a nucleação da ferrita (ou perlitite) por:

- a) Formação de um filme fino de precipitados de Nb(C,N) que recobriria o contorno do grão austenítico. Esse filme de precipitação seria coerente com a austenita no início, proibindo uma interface coerente nos contornos de grão, o que dificultaria a nucleação da ferrita. Com o passar do tempo, esses precipitados cresceriam ou com laceração, transformando essa interface em incoerente, e assim permitindo a formação da ferrita [5].
- b) Segregação de níbio ou coesegregação carbono + níbio no contorno do grão austenítico [6]. Isto poderia diminuir a atividade [7] e a difusividade [8] do carbono nesta região, dificultando a formação de núcleos de ferrita. Também o níbio poderia estabelecer o ambiente de ferrita, ou modificá-lo estruturalmente, reduzindo sua atividade em nucleação de grãos de ferrita.

Como ambas as hipóteses supõem a segregação do níbio (em solução ou na forma de Nb(C,N)) no contorno do grão austenítico, foram realizadas algumas experiências para verificar esta segregação.

O níbio também pode alterar a cinética da criação da ferrita e da perlitite [9] e isto será discutido de futuramente em outro trabalho.

DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

Primeiramente trabalhou-se com a liga FeNb58Nb<sub>0</sub> (Nb = 1,25 % em peso, Nb = 0,58 %, Fe = balanço), a qual possuía um teor de níbio muito acima do usual em aços microaligados. Empregou-se um alto teor de níbio para ser possível sua detenção na microsonda eletrônica, a qual fornece dados confiáveis para elementos com teores acima de 0,1 %. Esta liga foi solubilizada a 1300°C, por 8 horas, em vácuo, e a seguir resfriada em água. O contorno de grão austenítico (subentendido se contorno de antigo grão austenítico) foi revelado pelo método de Kohn [10] e reativo de Echéat [11].

Empregou-se também o aço Cr0,40 %, Mn1,0 %, e Nb0,03 % (denominado em nossos trabalhos de CrNb3) austenizado a 1350°C por 1 hora e temperado em água. Essa temperatura (1350°C) é suficiente para colocar o níbio em solução na austenita deste aço [12]. Como o teor de níbio estava abaixo do limite de detecção da microsonda eletrônica empregou-se a microsonda iônica, a qual consegue analisar elementos com concentração da ordem de ppb (partes por bilhão).

A microsonda eletrônica utilizada foi a Cambri ge 34-10, com unidade LINK para análise por energia dispersiva, e o feixe eletrônico empregado possuía um diâmetro da ordem de 2 μm. Utilizou-se a microsonda iônica da ARL, empregando-se o oxigênio como o feixe primário. Neste equipamento, íons de oxigênio são acelerados por uma diferença de potencial de 5 a 20 kv e focalizados sobre a amostra, arrancando íons da mesma. Toda essa mistura iônica é analisada por um espectrômetro de massa, sendo a análise denominada "Espectro" cópia de massa dos íons secundários". O diâmetro do feixe eletrônico empregado foi da ordem de 5 μm.

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Liga FeNb58Nb<sub>0</sub>

Na figura 1 observa-se que a amostra era constituída de grãos ferríticos alongados, e que estes eram muito maiores que os grãos austeníticos anteriores. A análise por microsonda eletrônica revelou que o níbio estava segregado no contorno do grão austenítico (figura 2), e que haviam partículas não dissolvidas de Fe-Nb-Nb<sub>3</sub>, como o contorno de antigo grão austenítico era uma região coberta por óxido de ferro, e como o níbio tem uma tendência maior de formar óxido do que ficar no seu estado elementar [13], analisou-se uma região da amostra onde só havia uma camada de óxido e comparou-se o teor de níbio da mesma com o de uma camada livre de óxido. Constatou-se que o teor

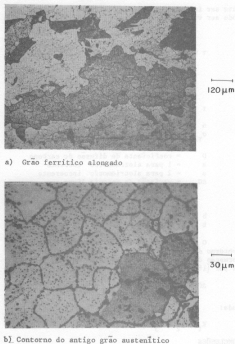


Fig. 1 - Microestrutura da liga FeNb58Mn após o ataque Kohl + Bêcher

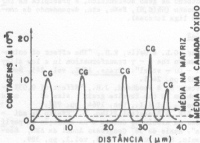


Fig. 2 - Varredura de nióbio por microsonda eletrônica na amostra FeNb58Mn. CG = Contorno de grão austenítico

médio de nióbio na camada livre de óxido era da mesma ordem de grandeza do que o teor de nióbio na região oxidada (figura 2). Logo, a segregação observada de nióbio no contorno de grão austenítico foi real e não devido à presença de óxidos naquela região. Deve-se observar que esta análise apenas indicou que o nióbio estava segregado no contorno de grão austenítico, porém sem saber em que forma (dissolvido ou como precipitados FeNb<sub>3</sub>), visto que foram encontrados precipitados FeNb<sub>3</sub> no interior do grão austenítico.

Na figura 3 observa-se a região analisada da amostra de aço C45Mn (estrutura martensítica) pela microsonda iônica e na figura 4 os resultados da varredura de Nb, Mn e C. A vantagem de se utilizar o NbO no lugar de nióbio, é que como o feixe primário é de oxigênio, o nióbio ocorre em maior quantidade, na forma de óxido e por isso o sinal de NbO é mais forte. A análise da figura 4 indica que o carbono e o nióbio estavam distribuídos homogeneamente pela matriz, sem apresentar segregação no contorno de grão austenítico, pelo menos dentro de uma região maior que  $5 \mu\text{m}$ , que era o diâmetro do feixe iônico. Os picos de nióbio e carbono que aparecem no interior do grão austenítico devem corresponder a partículas de Nb(C,N) não dissolvidos durante o aquecimento da amostra. Esses resultados são compatíveis com os obtidos por Thomas [14] e Chouari [15]. Thomas [14] observou a presença de grandes precipitados (800 a 1600 Å de diâmetro) de Nb(C,N) no contorno de grão austenítico em aços com 0,08 % C e 0,11 % Nb. Thomas [14] classificou estes precipitados de grande, em comparação aos pequenos precipitados (20 a 50 Å de diâmetro) de Nb(C,N) distribuídos homogeneamente por toda a estrutura do aço. Porém, aumentou-se a taxa de resfriamento ou diminuindo-se o teor de nióbio no aço, estes precipitados grandes não eram mais observados. Chouari [15] trabalhando com aço 0,22% C, observou que para altas temperaturas de austenitização (1130°), o boro estava distribuído homogeneamente na matriz. Com a redução da temperatura de austenitização para 930 °C ele verificou a segregação do boro no contorno de grão austenítico, com formação de partículas de Fe<sub>3</sub>B, (Fe, B)<sub>2</sub> e/ou NbB.

Em trabalhos anteriores observou-se que se o nióbio em solução na austenita é que seria eficiente em retardar a formação da ferrita [2] ou da perlita [3]. Como para solubilizar pequenas quantidades de nióbio (0,01%, por exemplo) são necessárias altas temperaturas (1160°C para um aço com 0,22% e 1240 °C para um aço com 0,42% C, segundo a equação de Nordberg [16]), é de se esperar que não haja segregação significativa de nióbio no contorno de grão austenítico nestas temperaturas. Quando o aço é austenitizado em temperaturas menores que as de solubilização, o mesmo torna-se super-austenado e deve começar a precipitar-se a forma de Nb(C,N) no contorno de grão austenítico ou em qualquer outro defeito cristalográfico da estrutura, visto que essas regiões são mais favoráveis à nucleação de novas fases. Após a austenitização o aço é resfriado para baixas temperaturas, ocorrendo a formação de ferrita e/ou perlita. Assim se o aço contiver partículas de Nb(C,N) precipitadas no contorno de grão austenítico, estas funcionarão como substrato para a nucleação da ferrita ou perlita, e não ocorrerá atraso na formação das mesmas. Por outro lado se o nióbio estiver todo na forma de solução sólida, mesmo que homogeneamente distribuído pela matriz (isto é, sem apresentar segregação no contorno de grão austenítico), a fração presente no contorno de grão austenítico retardaria a nucleação da ferrita ou perlita pelo aumento da energia interfacial  $\gamma/\alpha$  ou  $\gamma/\text{perlita}$ , ou pela redução da difusividade do carbono, visto que o  $\Delta G$  no

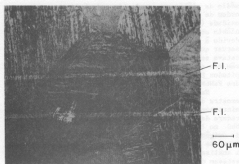


Fig. 3 - Varredura com feixe iônico (F.I.) na amostra C41Nb3 (martensítica), atacada com nital

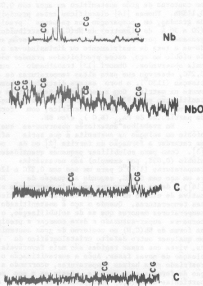


Fig. 4 - Varredura de Nb, NbO e C em amostra martensítica (C41Nb3) por microscopia iônica  
CG - Contorno do antigo grão austenítico.

deve ser influenciado pela microdistribuição de nióbio. Isso pode ser visualizado pela equação de Russel [17]:

$$\tau = a \frac{\sigma_{\gamma/\beta}^n}{D \Delta G_v^h} \quad (1)$$

onde:

- $\tau$  = tempo de incubação, para o crescimento de alotríomorfos
- $a$  = fator de proporcionalidade
- $\sigma_{\gamma/\beta}$  = energia interfacial  $\gamma/\alpha$  ou  $\gamma/\beta$  por unidade de área
- $D$  = coeficiente de difusão do carbono
- $n$  = 1 para alotríomorfo coerente
- $n$  = 2 para alotríomorfo incoerente
- $\Delta G_v$  = variação da energia livre que ocorre na formação de um volume unitário de ferrita ou perlita a partir de uma matriz de austenita superaquecida
- $h$  = 2 para alotríomorfo coerente
- $h$  = 3 para alotríomorfo incoerente

O nióbio poderia também reduzir a energia do contorno de grão ( $\sigma_g$ ), pois a energia livre para a formação de um núcleo em um contorno de grão ( $\Delta G$ ) é dada por [18]:

$$\Delta G = K_1 \Delta G_v + K_2 \sigma_{\gamma/\beta} - K_3 \sigma_{CG} \quad (2)$$

onde:

- $K_1$ ,  $K_2$  e  $K_3$  são constantes

#### CONCLUSÕES

Em altas temperaturas de austenitização (acima de 1200°C), suficientes para solubilizar todo o nióbio dos aços microaligados, o nióbio não apresenta segregação significativa no contorno de grão austenítico. Porém a medida que se aumenta o teor de nióbio ou diminui-se a temperatura de austenitização o nióbio segregava no contorno de grão austenítico, e precipita na forma de composto Nb(C,N), FeNb, etc., dependendo da composição da liga ferrosa).

#### REFERÊNCIAS

- [1] Fisher, G.L. & Gella, R.H., "The affect of columbium on the  $\alpha$  -  $\gamma$  transformation in a low alloy Ni - Cu - steel". *Trans. AIME*, vol. 245, Nov. 1969, pp. 2405.
- [2] Webster, D. & Goodhead, J.R., "Effect of 0,03% niobium on the ferrite grain size of mild steel". *J.I.C.I.*, Dec. 1964, pp. 987.
- [3] Mei, F.R. & Bracciani Filho, E., "Efeito de adições de nióbio na dureza e na formação da perlita". *Anais do 36º Congresso Anual da ABM*, São Paulo, SP., julho de 1983, vol.2, pp. 389.
- [4] Mei, F.R. & Bracciani Filho, E., "Efeito de adições de nióbio na estrutura e nas propriedades mecânicas dos aços com médio e alto teor de carbono". *Anais do 36º Congresso Anual da ABM*, Belo Horizonte, MG., julho de 1984, vol.2, pp. 411.
- [5] Shores, R.G. & Purdy, C.R., "Mechanical limitation and hardenability". *Met. Trans.*, vol. 5,

- Apr. 1974, pp. 939.
- [6] Aviller, R.R., "Potencial for the use niobium as an alloying element in steels". *CEMEX Technical Report* 01/1982, São Paulo.
- [7] Greenbank, J.C., "Carbon solute interactions in Fe - Cr - C, Fe - Mo - C and Fe - W - C Alloys". *J.I.S.I.*, Dec. 1971, pp. 986.
- [8] McCallum, R.B. & Farraro, R., "Thermodynamic and kinetic properties of iron-based ternary solutions containing interstitial and substitutional solute atoms". *Acta Met.*, vol.25, 1977, p. 1217.
- [9] Mel, F.R., "Efeitos da adição de nióbio na estrutura e propriedades dos aços com médio e alto teor de carbonos". Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia da UNICAMP, Campinas, SP, dez. 1983, pp. 374.
- [10] Kahn, A., "Perfectionnement de la méthode par oxydation permettant la mise en évidence du grain réel d'austénite des aciers". *Revue de Metallurgie*, France, n° 2, 1954, pp. 139.
- [11] Bechet, B. & Beaujard, L., "Nouvel procédé pour la mise en évidence micrographique du grain austénitique des aciers trempés ou trempés - revenus". *Revue de Metallurgie*, France, n° 10, 1955, pp. 830.
- [12] Mel, F.R. & Breciani Filho, K. "Solubilidade do nióbio na austenita na presença do Nb(C,N)". Anais do 38º Congresso Anual da ABM, São Paulo, SP., julho de 1983, vol. 2, pp. 367.
- [13] Pinatti, D.O. et alii, "Processo modificado de refino de nióbio por feixe eletrônico". *Metallurgia - ABM*, vol. 38, n° 239, out. 1982, pp. 591.
- [14] Thomas, M.H. & Michal, G.M., "The influence of niobium and Nb(C,N) precipitation on the formation of proeutectoid ferrite in low alloy steels". *Int. conf. on solid-solid phase transformations*. Carnegie Mellon Univ. Pittsburgh, Pennsylvania, Sep. 1981.
- [15] Otsori, Y. & Yamazaki, K., "Hardenability of boron-treated low carbon alloys steels". *Intern. Symp. on X-ray Spectroscopy*. AIME, Milwaukee, USA, Sep. 1979.
- [16] Nordberg, H. & Aronsson, B., "Solubility of niobium carbide in austenite". *J.I.S.I.*, Dec. 1968, pp. 1263.
- [17] Russell, K.C., "Grain boundary nucleation kinetics". *Acta Metallurgica*, vol. 17, Aug. 1969, pp. 1123.
- [18] Burke, J., "The kinetics of phase transformations in metals". Pergamon Press, 1965, pp. 143.