

METALLURGICAL STRUCTURE, SOLIDIFICATION PATH AND SOLID STATE TRANSFORMATIONS OF CHROMIUM WHITE CAST IRONS.

A review of the main results obtained by the authors concerning to the influence of molybdenum and vanadium additions in the as cast structure of chromium white cast irons is presented. The formation of the metallurgical structure is interpreted by reference to the solidification paths, segregations and solid state transformations.

The obtained results allow conclusions of the influence of Cr/C ratio on the solidification path and on continuous cooling of the Cr-Mo alloys and also on the effect of the chemical composition of the alloy in the nature and chemical composition of the phases presented by the Cr-V alloys. For this latter, a liquidus surface projection of a (Fe-Cr)-C-V system is proposed.

EFEITO DE ADIÇÕES DE NÍOBIO NO CRESCIMENTO DO GRÃO AUSTENÍTICO DE AÇOS CARBÔNIO. PARTE I (1)

Paulo Roberto Nei (2)

RESUMO

Realizou-se uma pesquisa bibliográfica sobre as equações matemáticas disponíveis para se prever o crescimento de partículas de 2ª fase e do grão austenítico em aços com ou sem nióbio. Analisou-se à luz desta pesquisa os efeitos do nióbio na T_{CG} (temperatura crítica de crescimento dos grãos austeníticos).

Foram também testados os vários métodos disponíveis na literatura para se delinear e contornar de antigo contorno de grão austenítico em amostras de aço carbono (0,2 a 0,8% C) microligadas com nióbio.

(1) Trabalho apresentado no 40º Congresso Anual da ABM, julho de 1985, Rio de Janeiro, R.J.

(2) Membro da ABM. Engº Mecânico e Doutor em Engenharia.
Professor Assistente Doutor da FEC - INCCNP.

1. INTRODUÇÃO

O crescimento de grão é um processo termicamente ativado, onde influem o tempo e a temperatura (1). Outros fatores podem influir na migração dos contornos de grão. Entre esses, tem-se a concentração de elementos de liga nos contornos de grão e as partículas (carbonetos, nitretos, etc) precipitadas na matriz.

No caso de aços microaligados com nióbio o efeito das partículas precipitadas de Nb(C,N) (família dos carbonetos, nitretos e carbonitretos de nióbio) no crescimento do grão austenítico pode ser pronunciado (2,3).

Vários autores (4-9) desenvolveram equações matemáticas para prever o crescimento de partículas de 2ª fase e do grão austenítico, as quais foram agrupadas em um recente trabalho de revisão (10) (tabela I).

Existem 2 tipos principais de curvas para crescimento de grão, identificadas por Bain e Paxton (11). Nos aços carbono sem adição de alumínio, Bain e Paxton (11) observaram um aumento gradual do tamanho de grão, à medida que a temperatura era aumentada. Com a adição do alumínio, o grão cresce pouco até um determinado valor de temperatura (fig.2). Depois disso, havia o crescimento de alguns grãos (processo conhecido como recristalização secundária) e a estrutura tornava-se mista (grão grosso e fino). Aumentando-se mais ainda a temperatura ocorria o crescimento dos grãos restantes formando uma estrutura uniforme de granação grossiera. A temperatura a partir da qual era observado um crescimento acentuado do grão foi denominada de "temperatura crítica de crescimento do grão austenítico (T_{cg})". Estas influências observadas na curva de crescimento de grão austenítico nos aços com alumínio, foram atribuídas à formação de partículas de nitreto de alumínio (impedindo o crescimento do grão) e posterior dissolução ou coalescimento das mesmas com o aumento de temperatura (liberando o contorno de grão).

Tab. I - Equações para crescimento de partículas de 2ª fase e do grão austenítico dos aços com ou sem a presença de nióbio.

Tipos de Crescimento	Modelo	Restrições	Equação
Crescimento de partículas de 2ª fase em função da superaquecimento.	IVM (Frédéric) [5]	Partículas isoladas, em forma de placa, difusão de volume, crescimento unidirecional, perfil de concentração de soluto linear entre a interface e a matriz. (Ver modelo 1)	$x = s + \sqrt{tE}$ $s_1 = \frac{C_0}{(C_0 - C_1)} \sqrt{tE}$ $E = \frac{D}{(C_0 - C_1)} \frac{C_1}{(C_0 - C_1)} \frac{1}{T^2}$ t = tempo C ₀ = Conc. inicial solução matriz C ₁ = Conc. solução precipitada C ₂ = Conc. equilíbrio do solução matriz D = Coef. de difusão
IVM (Frédéric) [6]	Partículas esféricas isoladas. (Ver modelo 1)	$r = \frac{D(C_0 - C_1)}{(C_0 - C_2)} \sqrt{tE}$	r = raio médio da partícula
IVM (Frédéric) [6]	Partículas esféricas, armão regular repetitivo, partículas com igual tamanho e composição. (Ver modelo 2)	$\left[\frac{C_0(C_1 - C_2)}{C_0 - C_1} \right] = \left[\frac{C_0(C_0 - C_2)}{C_0 - C_1} \right] \sqrt{t}$ $\exp \left[\frac{2D(C_0 - C_1)}{C_0(C_0 - C_1)} \sqrt{t} \right]$	
IVM (Frédéric) [6]	Partículas esféricas e cilíndricas em distribuição periódica e não periódica.	válida $\frac{C_0(C_1 - C_2)}{C_0 - C_1} < 2$ C ₀ (x,t) = perfil de dist. do soluto na matriz	

Crescimento de partícula na 2ª fase de coalescência.	LITTSITT (Teórico) [7]	Partículas esféricas V = volume do átomo do soluto T = kelvin r _c = raio crítico C ₀ = concentração de equilíbrio do soluto na matriz C ₁ = conc. real do soluto na matriz C _s = conc. soluto na superfície do precipitado	$r = \left(\frac{4D_s}{3}\right)^{1/3} \cdot \frac{1}{3} \cdot t^{1/3}$ $s = \frac{V_0}{4\pi r^2}$ válida para C ₁ - C ₀ < 1 e r >> r _c onde r _c = $\frac{\sigma}{C_1 - C_0}$ C _s = C ₀ + $\frac{\sigma}{r}$ (Ver modelo 3)
Crescimento de partículas de 50 (C ₀) em aço	GLADYS (Exp.) [2]	Aço baixo carbono (C < 0,20) tempo = 1 hora	$\log_{10} r = -\frac{5167}{T} + 2,333$ r = um T = kelvin
	COLMAN (Exp.) [3]	Aço médio carbono (0,40 a 0,50% C) tempo = 1 hora	$\log_{10} r = -\frac{5335}{T} + 4,48$ r = um T = kelvin

Cont.

Crescimento de grão austenítico em partículas dispersas	HILLES (Exp.) [1]	Aço carbono	$R_0 = \frac{d_0}{4}$ R ₀ = raio médio do grão austenítico d ₀ = diâmetro do material e da temperatura valores na ref. 1.
	GLADYS (Teórico) [8]	Grão cúbico-austenítico que está crescendo R ₀ = raio médio do grão austenítico na matriz	haverá crescimento de grão se: $\frac{R_0}{r_0} > \frac{4}{3}$ R ₀ = r ₀
Crescimento de grão austenítico em aço com partículas dispersas	COLMAN (Exp.) [3]	Aço médio carbono, (0,4 << C < 0,53), com 1h = 0,53h tempo = 30 a 60 min.	$r_0 = 367 \exp(-12246/T)$ r ₀ = mm T = kelvin
	ZENER (Teórico) [9]	Partícula esférica de precipitado isolado, fornece valores de R maiores que os experimentais.	$R_0 = \frac{3}{4} r_0$ r = raio médio da partícula de precipitado [= fração volumétrica do precipitado]
Crescimento de grão em aço	GLADYS (Teórico) [2]	Grão da matriz é cúbico-octaedrao Z = fator de heterogeneidade R ₀ = raio médio dos grãos da matriz R = raio do grão que está crescendo	haverá crescimento do grão se r = r _c $r_c = \frac{6\sigma \sqrt{Z}}{3(C_1 - C_0)}$

Crescimento do grão austenítico em aço com partículas dispersas	CILINDROS (Exp.) [2]	Aço com C = 0,40; Mn = 0,7 e Nb = 0,03 a 0,001 tempo = 1 hora	T < 1015°C R = 0,05 exp C-1247/77 T > 1015°C R = 10 ¹⁰ exp C-0485/77 n = mm T = Kelvin
		Aço com C = 0,40; Mn = 0,7 e Nb = 0,03 a 0,100 tempo = 1 hora	T < 1100°C R = 0,012 exp C-757/77 T > 1100°C R = 2,6 · 10 ¹⁰ exp C-3776/87 n = mm T = Kelvin

* Os modelos indicados nesta tabela encontram-se na Figura 1.

2. EFEITO DO NÍBIO NA T_{cg} (TEMPERATURA CRÍTICA DE CRESCIMENTO DO GRÃO AUSTENÍTICO).

O carbonitreto de níbio precipitado durante o resfriamento do aço impede o crescimento do grão austenítico quando este aço é resquecido até uma certa temperatura (denominada temperatura crítica de crescimento do grão austenítico - T_{cg}). Porém se o resaquecimento ultrapassar a T_{cg}, as partículas de Nb(C,N) dissolvem-se e coalescem rapidamente, liberando o contorno de grão, e o aço apresenta um crescimento do grão austenítico análogo a um aço sem níbio.

Se existe uma certa concordância entre os resultados da literatura sobre este aspecto, o mesmo não se pode dizer em relação ao cálculo da T_{cg}. Gladman⁽²⁾ trabalhando com aços de baixo teor de carbono (C < 0,20%) observou que a T_{cg} aumentava com a elevação do teor de níbio no aço (fig. 3), a diminuição do tempo de austenitização e a diminuição do grão austenítico médio do aço. Por outro lado, Coladas⁽³⁾ trabalhando com aço de médio teor de carbono (0,4 a 0,81C) - observou que a T_{cg} era constante, independente do teor de níbio ou carbono no aço e do tempo de austenitização (fig. 4).

3. MÉTODOS PARA REVELAÇÃO DO CONTOURO DE GRÃO AUSTENÍTICO EM AÇO MICROLIGADOS COM NÍBIO.

Para se revelar o contorno do grão austenítico (na realidade o termo correto seria "Contorno do antigo grão austenítico", pois as amostras são martensíticas) de aços carbono existem vários métodos, os quais foram recentemente avaliados por Dierke⁽¹²⁾ e Casteletti^(13,14).

A composição química dos aços empregados encontra-se na tabela II.

Inicialmente foram empregados vários reagentes químicos como: nital, picral e Vilela, sem bons resultados.

Utilizou-se então o método das transformações parciais. Neste método a amostra era resquecida a 500°C e transformada isotermicamente a 750°C (C20Nb3),

Tabela II. Composição química dos aços

Aço	A em peso		
	C	Mn	Nb
C20Nb3	0,20	1,04	0,027
C40Nb3	0,40	1,05	0,027
C80Nb3	0,80	1,04	0,030

650°C (C40Nb3) e 600°C (C80Nb3), por períodos de tempo suficientes para produzir em torno de 10% de ferrita (nos aços com 0,20 e 0,40%) ou 10% de perlita (nos aços com 0,80%). Para tamanhos de grão austenítico maiores que 100 μm o método funcionou bem, porém para tamanhos menores que 100 μm o método não funcionou satisfatoriamente (fig.5).

Posteriormente empregou-se o método de Kohn⁽¹⁵⁾ e o reativo de Béchét⁽¹⁶⁾. O método de Kohn⁽¹⁵⁾ consiste em polir a amostra e aquecê-la a 500°C em atmosfera inerte ou vácuo por um período de tempo variando de 5 a 30 minutos. A seguir sopra-se um jato de curta duração (5 a 30 segundos) de ar sobre a mesma, roq friando-a em água. A amostra é então levemente repolida (pasta de diamante de 1 μm) e atacada com reativo de Béchét⁽¹⁶⁾. O reativo de Béchét consiste em solução aquosa saturada de ácido pícrico com adição de 0,5% de um alkil sulfonato de sódio, cujo nome comercial é Teopol. Este método (Kohn + Béchét) funcionava melhor e medida que se diminuiu o teor de carbono do aço (fig. 6). Porém nem sempre os resultados obtidos foram satisfatórios. Na figura 7 observa-se que o aço C80Nb3 após aquecimento por 1 hora a 1300°C, apresentava um tamanho de grão austenítico da ordem de 400 μm , o que era visível apenas com o polimento da amostra, devido à presença de trincas intergranulares. Após o ataque de Kohn + Béchét ainda podia se distinguir os grão austenítico com diâmetro da ordem de 400 μm (fig.7a). Porém sua observação mais detalhada indicou que no interior destes grãos grandes ($\phi = 400 \mu\text{m}$) era formada uma sub-estrutura de pequenos grão equiaxiais, provavelmente de ácido de ferro (fig. 7b). No caso de grãos aus-

tenfítico grandes ($\phi = 400 \mu\text{m}$) é difícil diferenciar o contorno do grão austenítico real do contorno do grão de ácido, porém quando o grão austenítico apresenta diâmetro próximo ao do grão de ácido, é impossível diferenciá-los. Por este razão o método de Kohn + Béchét não foi utilizado.

Finalmente observou-se que o reagente Vilela com 0,5% de Lauril sulfonato de sódio, conseguia revelar o contorno do grão austenítico em todas as amostras, independentemente do tamanho do grão austenítico (fig. 8). A desvantagem deste reagente é que a definição do tamanho do grão austenítico não é tão nítida quanto a fornecida pelo método de Kohn + Béchét.

4. CONCLUSÕES

As seguintes conclusões foram retiradas deste trabalho:

4.1 Conclusões advindas da pesquisa bibliográfica.

As partículas finas de Nb(C,N) impedem o crescimento do grão austenítico até uma certa temperatura (T_{cp}), a partir da qual estas partículas dissolvem-se ou coalescem liberando o contorno de grão. A influência do tempo de manutenção, do teor de nióbio e de carbono na T_{cp} ainda não está bem determinada.

4.2 Conclusões advindas de resultados experimentais.

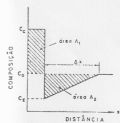
Para se delinear o contorno do antigo grão austenítico em amostras martensíticas de aços carbono microaligados com nióbio, o método que se mostrou mais confiável foi o ataque químico com reativo de Vilela acrescido de 0,5% de Lauril sulfonato de sódio. Outros métodos como o de transformações parciais da estrutura e o de Kohn apresentam impedimentos sérios às suas utilizações.

AGRADECIMENTOS

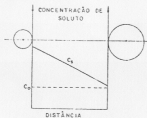
O autor agradece à Hietrometal - Aços Finais S.A. pela preparação dos aços utilizados.

BIBLIOGRAFIA

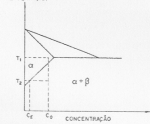
1. MILLER, O. O. - Trans. ASM, vol. 43, 1951, p. 260.
2. GLADON, T. & PICKERING, F.B. - J.I.S.I., Jun. 1967, p. 653.
3. CHAGAS, R. et alii - Metal Science, Nov. 1977, p. 509.
4. COLADAS, R. et alii - The influence of niobium on the austenite processing of medium and high carbon steels. In: The hot deformation of austenite, Symposium, Ballance, J. B., Ed., New York, 1976, p. 341.
5. ZENER, C. - J. Appl. Phys., vol. 20, Oct. 1949, p. 950.
6. HAM, F. S. - J. Phys. Chem. Solids, vol. 6, 1953, p. 335.
7. LIFSHTIT, I. M. & SLEZOV, V. V. - Soviet Physics, JETP, vol. 35 (8), n°2, Feb. 1950, p. 331.
8. GLADON, T. - Proc. Royal Society, A, n° 294, 1966, p. 298.
9. ZENER, C. - Citado em SHIBI, C. S. - Trans. AIME, vol. 175, 1948, p. 15.
10. MEI, P. R. - "Efeitos da adição de nióbio na estrutura e propriedades dos aços com nióbio e alto teor de carbono". Tese de Doutorado, UNICAMP, 1983, p. 26.
11. BAIN, E. C. & PANTON, H. W. - Alloying elements in steels. ASM, 1947, p. 119.
12. DEMUTH, F. C. P. & GYNTINO, C. A. B. - "Avaliação de métodos de determinação do tamanho de grão austenítico de aços - carbonos de baixo teor de carbono". In: 4º Seminário sobre Metalurgia Física e Tratamento Térmico, AMM - CEBIT, Belo Horizonte, setembro de 1983, p. 225.
13. CASTELLETTI, L. C. et alii - "Delimitação de contornos de grãos austeníticos originais em aços temperados e revenidos". In: Anais do 37º Congresso Anual da AMM, julho de 1982, Fio de Janeiro, R.J., vol. 1, p. 421.
14. CASTELLETTI, L. C. & CRANDIC, O. R. - Ampliação de métodos para determinação de tamanhos de grão austeníticos originais em aços. In: Anais do 38º Congresso Anual da AMM, julho de 1983 - São Paulo, S.P., vol. 3, p. 215.
15. KJON, A. - Revue de Metallurgie, France, n° 2, 1954, p. 129.
16. BÉCHET, S. & BEAUMARD, L. - Revue de Metallurgie, France, n° 10, 1955, p. 830.



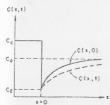
Modelo 1



TEMPERATURA



Modelo 3*



Modelo 2

* No modelo 3 há o crescimento de σ dentro de α quando a temperatura muda bruscamente de T_1 para T_2 .

Figura 1 - Modelos empregados para o desenvolvimento das equações da tabela 1.

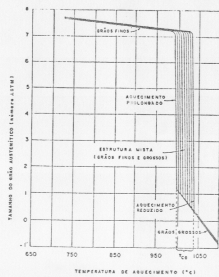


Figura 2 - Efeito do nitrogênio de atufamento no tamanho do grão austenítico [ref. 11]

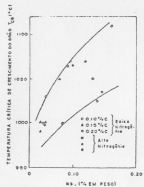


Figura 3 - Efeito do nióbio na temperatura de crescimento de grão nos aços baixo carbono (C < 0,20% em peso). [ref. 2]

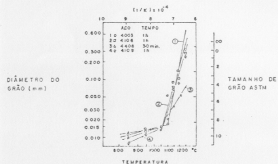
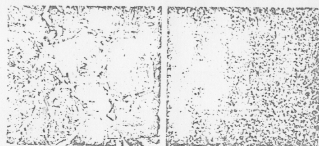


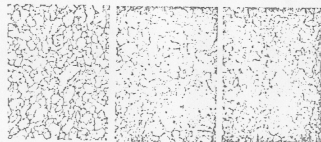
Figura 4 - Crescimento do grão austenítico para aço microaligado com nióbio. 440M significa C = 0,44% (Mn = 0,6 a 0,8% em todos os aços) e Nb = 0,08. [ref. 3]



Grão Grande - 300 X

Grão Pequeno - 300X

Figura 5 - Determinação do tamanho de grão sustentítico por transformação parcial do aço C40Nb3. Ataque: nital 2%.



C20Nb3

C40Nb3

C60Nb3

Figura 6 - Contorno do antigo grão austenítico revelado pelo método Kohn + Bêchet. As amostras foram austenitizadas a 900°C por 1 hora. Amostra: 300X.

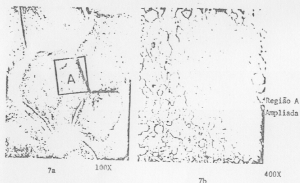


Figura 7 - Aço C80B53 atacado pelo método Kohn + Héchet.
Austenitização a 1300°C por 1 hora



Figura 8 - Contorno do antigo grão austenítico revelado pelo restivo de Vilela
com aposte molhante. Austenitizado a 1100°C por 30 minutos.

EFFECTS OF NIOBIUM ADDITIONS ON THE AUSTENITIC GRAIN GROWTH OF CARBON STEELS -
Part I

ABSTRACT

A bibliographic research was done on the mathematical equations available to predict the growth of second phase particles and austenitic grains in steels with or without niobium additions. With these results it was discussed the effects of niobium on the T_{cg} (critical temperature for the austenitic grain growth).

Experiments were carried out to reveal the austenitic grain boundary in carbon steel (0.2 to 0.81C) microalloyed with niobium, employing the several methods available on the literature.