

Figura 7 - Variação do logaritmo de $\Delta\sigma$ com o logaritmo do tempo de envelhecimento. Liga AC.

a = inclinação da reta

r = coeficiente de correlação

PARTIÇÃO DO NÍOBIO ENTRE A FERRITA E A AUSTENITA

Paulo Roberto Mei⁽¹⁾

Eduardo Araújo Farah⁽²⁾

Ettore Bresciani Filho⁽³⁾

RESUMO

São revistas as teorias sobre o efeito dos elementos de liga no crescimento da ferrita, e projetadas para o caso do nióbio.

É analisado por microsonda iônica (espectroscopia de massa do íon secundário) a partição do nióbio e carbono durante a reação austenita + ferrita, observando-se que o nióbio concentra-se na ferrita conforme o previsto pelo diagrama de equilíbrio ferro-nióbio.

Contribuição Técnica apresentada no 41º Congresso Anual da ABM. Novembro de 1986, São Paulo, SP.

- (1) Membro da ABM, Engº Mecânico e Doutor em Engenharia, Professor Assistente Doutor - FEC/UNICAMP, Campinas, SP.
- (2) Físico e Doutor em Física, Professor Assistente Doutor - IF/UNICAMP, Campinas, SP.
- (3) Membro da ABM, Engenheiro Aeronáutico, Doutor em Engenharia, Professor Titular - FEC/UNICAMP e Professor Adjunto - EPUSP.

1 - Introdução

Sabe-se que o nióbio em solução na austenita retarda a formação da ferrita proeutetóide tanto no resfriamento contínuo [1-5] como no tratamento isotérmico [3,6]. Também em trabalhos anteriores mostrou-se que o nióbio em solução na austenita atrasava a formação da perlita [7] e que estas alterações na decomposição da austenita modificavam as propriedades dos aços carbono [8].

Como a formação da ferrita e da perlita são processos difusionais, onde ocorre nucleação e crescimento, tentou-se analisar os efeitos que o nióbio teria em cada uma dessas etapas. A nucleação já foi estudada anteriormente [9], e o presente trabalho visa discutir os efeitos do nióbio no crescimento da ferrita.

2 - Mecanismos de Atuação do Nióbio no Crescimento da Ferrita

Existem na literatura várias teorias sobre o efeito dos elementos de liga na formação da ferrita. Obviamente essas teorias não foram desenvolvidas especificamente para o nióbio, e sim para outros elementos de liga ou classes de elementos de liga (estabilizadores da ferrita, estabilizadores da austenita, formadores de carbonetos, etc.).

Dentre as teorias existentes tem-se:

2.1 - Partição

Aaronson [10,11] observou que elementos estabilizadores da ferrita (Si, Cr e Mo) não sofriam partição entre a austenita e a ferrita durante a formação da ferrita. Já os elementos estabilizadores da austenita (Mn, Ni, Pt) apresentavam partição na reação

austenita + ferrita.

Quando não houvesse partição do elemento de liga o crescimento da ferrita seria controlado pela difusão do carbono. Com a partição, o crescimento da ferrita seria controlado pela difusão do elemento de liga, a qual seria mais lenta que a do carbono, e com isso haveria um crescimento mais lento da ferrita.

Os resultados de Aaronson sugerem que não deveria ocorrer partição do nióbio na formação da ferrita, por ser o nióbio um estabilizador da ferrita.

2.2 - Segregação

Aaronson [12,13] e Hillert [14] sugeriram que a segregação de um elemento de liga X da liga ternária Fe-C-X (onde X seria um elemento substitucional do ferro) na interface austenita/ferrita poderia diminuir a atividade do carbono, e consequentemente reduzir a cinética da reação austenita + ferrita.

2.3 - Efeito de Arraste de Soluto (Solute Drag Effect)

Honeycombe [15], baseado nas teorias de Lucke e Detert [16] sugeriu que a interface γ/α ao mover-se, coletaria átomos dos elementos de liga, e teria que arrastá-los para movimentar-se, caminhando mais lentamente.

2.4 - Precipitação de Carbonetos

Segundo Purdy [17] o atraso no crescimento da ferrita na liga Fe-C-Mo seria devido à precipitação de carbonetos de molibdênio na interface austenita/ferrita (interphase precipitation).

Entretanto Shiflet [18] observou que em ligas Fe-C-X (X = Cr, Ni, Mn) ou não ocorria a precipitação de carbonetos de X, ou a precipitação ocorria nas discordâncias da ferrita alotrópica, não exercendo efeito sobre a cinética de crescimento da mesma. Logo, nem sempre o mecanismo de precipitação na interface α/γ seria o responsável pelo atraso no crescimento da ferrita nas ligas estudadas.

2.5 - Combinação de Mecanismos

Em trabalho recente, Bradley [19] sugeriu que ocorresse uma combinação dos mecanismos de precipitação na interface α/γ com o de arraste de soluto, para explicar a formação da ferrita em sistemas Fe-C-Ni e Fe-C-Si.

Por analogia à teoria existentes sobre efeito dos elementos de liga no crescimento da ferrita, poder-se-ia dizer que nas ligas Fe-C-Nb haveria um crescimento mais lento de ferrita por:

a) Partição do nióbio entre a austenita e a ferrita. Como o nióbio tem uma difusividade no ferro muito menor que a do carbono, se houvesse partição do nióbio durante o crescimento da ferrita, a cinética de crescimento seria controlada pela difusão do nióbio. Com isto a reação $\gamma + \alpha$ seria mais lenta na liga Fe-C-Nb do que na liga Fe-C.

Para se ter uma idéia da difusividade do carbono e do nióbio, verifica-se que a 1000°C:

$$D_C = 3,1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s} \quad [20]$$

$$D_{Nb} = 3,7 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s} \quad [21]$$

ou seja, nessa temperatura a difusão do carbono na austenita é 10.000 vezes maior que a do nióbio.

- b) Segregação (pile-up) do nióbio na interface γ/α , causando uma redução na atividade do carbono, e como consequência, uma menor velocidade de crescimento da ferrita.
- c) Efeito de arrasto do nióbio (solute drag effect) pela interface γ/α . A interface γ/α ao mover-se, coletaria átomos de nióbio, o que diminuiria sua velocidade de avanço.
- d) Precipitação de Nb (C,N) na interface γ/α (interphase precipitation), o que dificultaria o movimento dessa interface e retardaria o crescimento da ferrita.
- e) Combinação dos mecanismos descritos.

3 - Desenvolvimento Experimental

O aço empregado (C20Nb3) apresenta a seguinte composição química: C = 0,20%, Mn = 1,0% e Nb = 0,03% em peso. Foi fabricado em lingote de 5 kg no forno de indução a vácuo (10^{-3} torr), utilizando-se liga Fe-63% Nb de alta pureza. Este lingote foi solubilizado a 1200°C por 8 horas e forjado para barras de 15 mm, com temperaturas de forjamento variando de 1140 a 900°C. Posteriormente essas barras foram trefiladas a frio, para obtenção de barras de 5 mm de diâmetro, e separadas amostras com 10 mm de comprimento.

A amostra empregada para observação na microsonda iônica foi solubilizada a 1200°C, por 1 hora, em forno a vácuo (10^{-4}

torr) e resfriada em água. A seguir foi austenizada a 1200°C , por 1 minuto e transformada isotermicamente a 700°C por 3 minutos, em banho de estanho.

A temperatura de solubilização empregada é suficiente para colocar todo o nióbio em solução na austenita [22].

A varredura de nióbio e carbono nas amostras foi realizada pela microsonda iônica, empregando-se o oxigênio como feixe primário. Neste equipamento os íons de oxigênio são acelerados por uma diferença de potencial de 5 a 20 kV e focalizados sobre a amostra. Ao colidir com a amostra os íons de oxigênio arrancam íons da mesma, e toda essa mistura iônica é analisada por um espectrômetro de massa. O diâmetro do feixe eletrônico empregado foi da ordem de 5 μm .

4 - Apresentação e Discussão dos Resultados

Para se analisar os mecanismos pelos quais o nióbio reduziria a velocidade de crescimento da ferrita, realizou-se a varredura do carbono e do nióbio em amostras parcialmente transformadas (figura 1). Na figura 2 observa-se que ao se formar a ferrita existe uma rejeição de carbono para a austenita, o que era de se esperar, enquanto que o nióbio concentrou-se na ferrita. Os picos de nióbio que aparecem na região martensítica devem corresponder às partículas de Nb(C,N) precipitadas durante o tratamento isotérmico da amostra.

Mas por que o nióbio estaria segregado na ferrita? Analisando os diagramas Fe-X, observa-se que eles podem ser classificados em 3 tipos básicos em relação ao coeficiente de partição K:

$$\text{Onde: } K = \frac{C_{\alpha}}{C_{\gamma}}$$

C_{α} = Concentração do elemento na ferrita

C_{γ} = Concentração do elemento na austenita

Pela figura 3 nota-se que os elementos do grupo (a) apresentam $K < 1$, os grupo (b) $K > 1$ e os grupo (c) $K = 1$. O sistema Fe-Nb apresenta $K = 1,8$ (fig. 4), portanto é de se esperar que a concentração do nióbio seja maior na ferrita do que na austenita. O carbono apresenta $K = 0,1$ a 900°C (calculado através do diagrama Fe-C da ref. 25), portanto é de se esperar que se concentre mais na austenita. Essa hipótese é reforçada pelo fato de que Aaronson [10,26] observou que elementos como Si, Cr, Mo e Al, não apresentavam partição na ferrita. Analizando-se os diagramas destes elementos ligados com ferro [27], observa-se que os mesmos apresentam $k = 1$. Aaronson [10,26] também observou que elementos como Mn, Ni e Pt concentravam-se na austenita e a análise dos diagramas de equilíbrio desses elementos ligados com o ferro [28] indica que os mesmos apresentam $K < 1$. Certamente todos os elementos devem apresentar partição durante a formação da ferrita, acima de uma certa temperatura. Entretanto, para elementos com $K = 1$, haveria dificuldade em se detectar esta partição, pois as concentrações dos mesmos na ferrita e na austenita seriam muito próximas. A medida que se abaixasse a temperatura da transformação $\gamma + \alpha$, a força motriz para que a mesma ocorresse iria aumentando, e abaixo de uma certa temperatura não haveria mais tempo para a partição do elemento substitucional e a transformação ocorreria em paraequilíbrio (partição apenas do carbono).

5 - Conclusões

O atraso observado no crescimento da ferrita de aços carbono pela adição de nióbio é devido sua partição entre a austenita e a ferrita.

Como o nióbio difunde-se mais lentamente que o carbono a velocidade de crescimento da ferrita fica reduzida pela partição do nióbio.

Na partição o nióbio concentra-se na ferrita o que está de acordo com o seu coeficiente de distribuição de soluto ($K = 1,8$), calculado a partir do diagrama de equilíbrio ferro - nióbio.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Eletrometal Metais Especiais S.A pela fabricação dos lingotes de aço, e à Sra Rita Helena Buso Jaccon pela preparação metalográfica das amostras.

ABSTRACT

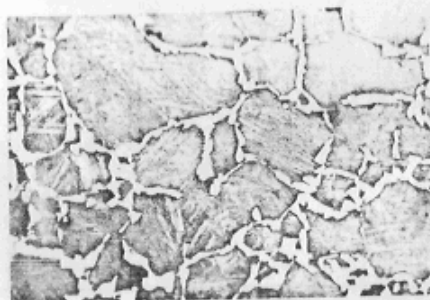
The theories about the effects of alloying elements on the ferrite growth are reviewed and projected for niobium.

It was observed the partition of niobium and carbon during the reaction austenite + ferrite, using SIMS (secondary ion mass spectroscopy). Niobium was found concentrated in ferrite what is in according to iron-niobium equilibrium diagrams.

BIBLIOGRAFIA

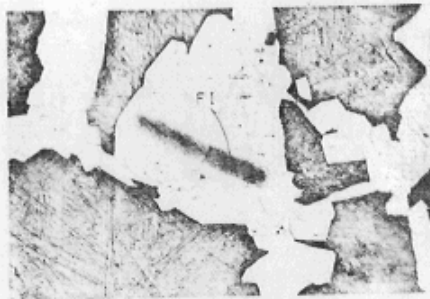
1. KANAZAWA, S. et alii - Trans. Japan Inst. Metals, vol 8, 1967, p. 113.
2. FISHER, G. L. & GEILS, R. H. - Trans. AIME, vol.245, Nov.1969, p. 2405.
3. SERIN, B. et alii - Mem. Sci. Revue Met., France, Jul. 1978, p. 355.
4. BROWNRIGG, A. & BOELEN, R. - The effect of Nb on hardenability of C-Mn-Si-Al steels. Intern. Inst. of Welding (I.I.W. Publ. Sess. Met. Technol. Conference), Sidney, Australia, 1976, Serie A, Sess. 8-6.
5. THOMAS, M. H. & MICHAL, G. M. - The influence of Nb and NbCN precipitation on the formation of proeutectoid ferrite in low alloy steel". Intern. Conf. on Solid-Solid Phase Transformation", Carnegie Mellon University, Pittsburgh, Pennsylvania. Set. 1982.
6. WEBSTER, D. & WOODHEAD, J. H. - J.I.S.I., Dec. 1964, p. 987.
7. MEI, P. R. & BRESCIANI FILHO, E. - "Efeito de adições de nióbio na dureza e na formação da perlita". Anais do 38º Congresso Anual da ABM, São Paulo, SP., julho de 1983, vol.2, p. 389.
8. MEI, P. R. & BRESCIANI FILHO, E. - "Efeito de adições de nióbio na estrutura e nas propriedades mecânicas dos aços com médio e alto teor de carbono". Anais do 39º Congresso Anual da ABM, Belo Horizonte, MG., julho de 1984, vol. 2, p. 411.
9. MEI, P. R. & FARAH, E. A. - "Segregação do nióbio no contorno do grão austenítico". Anais do 6º CIBECIMAT, FUC/RJ, Rio de Janeiro, dezembro de 1984, p. 40.
10. AARONSON, H. I. - Trans. Met. Soc. AIME, vol. 224, Aug. 1962, p. 870.
11. AARONSON, H. I. - Trans. Met. Soc. AIME, vol. 236, May 1966, p. 768.
12. AARONSON, H. I. & LEE, J. K. - Diffusional nucleation and growth. In: Precipitation process in solids. RUSSEL, R. C. & AARONSON, H. I., Eds. The Institute of Metals, AIME, New York, 1978, p. 31.
13. AARONSON, H. I. - On the problems of the definition and the mechanisms of the bainite reaction. In: The mechanisms of phase transformations in crystalline solids. The Institute of Metals, London, 1969, p. 29.

14. HILLERT, M. - The role of interfaces in phase transformations. *idem ref. 12*, p. 231.
15. HONEYCOMBE, R. W. R. - *Metal Science*, Jun. 1980, p. 201.
16. LUCKE, K. & DETERT, K.- *Acta Met.*, vol. 5, Nov. 1957, p. 628.
17. PURDY, G. R. - *Acta Met.*, vol. 26, 1978, p. 487.
18. SHIFLET, C. J. et alii - *Met. Trans.*, vol. 12A, 1981, p. 1743.
19. BRADLEY, J. R. & AARONSON, H. I. - *Met. Trans.*, vol. 12A, Oct. 1981, p. 1729.
20. McLELLAN, R. B. - Interstitial solid solutions of iron. In: *Chemical metallurgy of iron and steel*. ISI, London, 1973, p. 337.
21. KUROKAWA, S. et alii - Difusão de Nb em Fe y algunas aleaciones de base Fe. 36º Congresso Anual da ABM, 5 a 10 jul. 1981, Recife, Pernambuco.
22. MEI, P. R. & BRESCIANI FILHO, E. - "Solubilidade do nióbio na austenita na presença de Nb (C,N)". *Anais do 38º Congresso Anual da ABM, São Paulo, SP, julho de 1983, vol. 2, p. 367.*
23. SELECTED Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys. ASM, USA, 1973, p. 846.
24. MEI, P. R. - "Efeitos da adição de nióbio na estrutura e propriedades dos aços com médio e alto teor de carbono". Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia da UNICAMP, Campinas, SP, dezembro de 1983, p. 7.
25. METALS Handbook, vol. 8, ASM, USA, 1973, p. 276.
26. AARONSON, H. I.- *Trans. Met. Soc. AIME*, vol. 236, May 1966, p. 781.
27. HANSEN, M. - *Constitution of binary alloys*, 2.ed., McGraw-Hill, USA, 1958, p. 91, 527, 669 e 613.
28. HANSEN, M. - *Constitution of binary alloys*, 2.ed., McGraw-Hill, USA, 1958, p. 665, 578 e 669.



75 X

Nital



300 X

Nital

Figura 1 - Varredura com feixe iônica (F.I.) em amostra do aço C20Nb3 parcialmente transformada (ferrita + martensita) para se observar a distribuição do carbono e do nióbio.

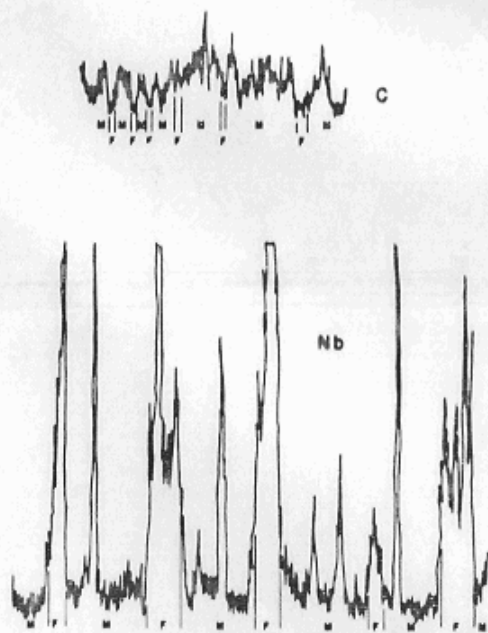


Figura 2 - Varredura de C e Nb em amostra parcialmente transformada (ferrita + martensita) do aço C20Nb3.

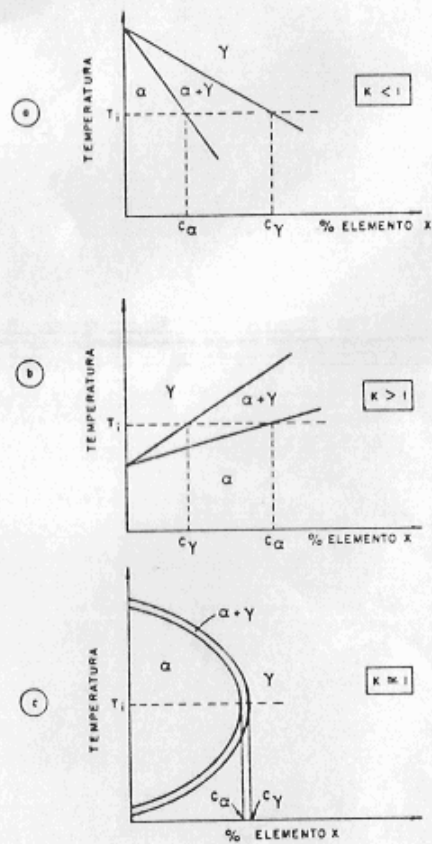


Figura 3 - Tipos básicos de diagramas de equilíbrio Fe-X

$$K(T_1) = \frac{C_\alpha}{C_\gamma}$$

C_α = Concentração do elemento X na ferrita, na temperatura T_1

C_γ = Concentração do elemento X na austenita, na temperatura T_1

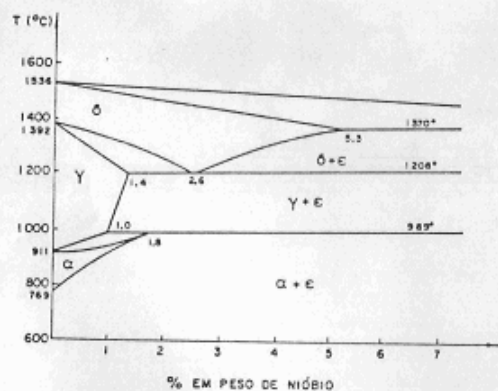


Figura 4 - Detalhe do diagrama de equilíbrio do sistema ferro-niôbio. (Construído a partir dos dados da ref. 23) [ref. 24]

INFLUÊNCIA DO Nb NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE
LIGAS MARTENSÍTICAS ENVELHECÍVEIS DE Fe-Mn e
Fe-Ni-Cr

Luiz Carlos Casteletti (1)

Dirceu Spinelli (2)

RESUMO

Foi produzido e estudado um conjunto de cinco ligas endurecíveis por precipitação à base de Fe-Mn e Fe-Ni-Cr nas quais se utilizou o Nb como elemento formador de precipitados endurecedores. Foram obtidas, no caso das ligas de Fe-Mn, altas e médias resistências à tração e ao impacto. A liga Fe-Ni-Cr apresentou elevada resistência mecânica à tração, da mesma ordem de grandeza apresentada pelos aços "maraging" tradicionais.

ABSTRACT

Five precipitation hardening alloys based on Fe-Mn and Fe-Ni-Cr and using Nb as a precipitation forming element have been produced and studied. High and medium tensile and impact strengths were determined in Fe-Mn alloy. The Fe-Ni-Cr alloy has presented the tensile properties of the same magnitude as traditional maraging steels.

(1) Membro da ABM. Engenheiro de Materiais, Professor Assistente Doutor do Departamento de Materiais da EESC-USP, São Carlos.

(2) Membro da ABM. Engenheiro Mecânico, M.Sc.; Professor Assistente Doutor do Departamento de Materiais da EESC-USP, São Carlos.