

IVAN ANDRES PORTILLO CUADROS

ESTUDOS METALURGICOS USANDO UM PAR DE DIFUSÃO  
Fe-5%Ni / Fe-10%Ni

São Paulo  
2016

Departamento de Engenharia  
Metalúrgica e de Materiais da  
Escola Politécnica da USP

IVAN ANDRES PORTILLO CUADROS

**ESTUDOS METALURGICOS USANDO UM PAR DE DIFUSÃO  
Fe-5%Ni / Fe-10%Ni**

Trabalho apresentado à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Engenheiro Metalurgista

Área de Concentração:  
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Professor Eduardo Franco De Monlevade

São Paulo  
2016

IVAN ANDRES PORTILLO CUADROS

ESTUDOS METALURGICOS USANDO UM PAR DE DIFUSÃO  
Fe-5%Ni / Fe-10%Ni

Trabalho apresentado à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Engenheiro Metalurgista

Área de Concentração:  
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

São Paulo  
2016

## AGRADECIMENTOS

O presente autor oferece intermináveis agradecimentos sentimentais, de modo que este trabalho é atribuído a todas aquelas pessoas que cederam seu tempo para a conclusão.

Tudo foi possível graças muitas pessoas que com seu aporte e seu conhecimento proporcionaram um real andamento do trabalho, por meio de colaborações, ajudas, favores, trocas produtivas de ideias, boas sugestões, etc. A estas, o meu agradecimento:

- ✓ O primeiro que posso falar aqui é, graças Deus por a oportunidade de estar aqui neste ponto de minha vida, eu dependo de ele em cada momento, porque que como fala a bíblia em Tiago 4:14 “No entanto, não sabeis o que sucederá amanhã. Que é a vossa vida? Sois um vapor que aparece por um pouco, e logo se desvanece.” O homem não tem nada certo de seu futuro, todo ocorre pela misericórdia de Deus.
- ✓ Ao professor Dr. Eduardo Franco Monlevade, por me dar a oportunidade de fazer trabalho de formatura apesar do curto tempo que tinha pelo intercambio, pelo seu tempo utilizado na orientação deste trabalho, a ajuda com meu português e sua paciência, pelas longas horas trabalhando em os tratamentos e todo o realizado no laboratório, prolíficas e estimulantes discussões;
- ✓ À minha mãe Amparo Cuadros e meu pai Ivan Portillo; pela compreensão, apoio no momento de quer fazer o intercambio e todo o momento de minha vida, eles forem minha motivação de fazer meu maior esforço aqui.
- ✓ A meus irmãos Dario Portillo, Cindy Portillo e Santiago Portillo; pela ajuda quando mais precisava de eles em minha estadia no São Paulo.
- ✓ A meus amigos e familiares no Brasil.

## RESUMO

No presente trabalho, foram estudados pares de difusão de ligas Fe-5%Ni e Fe-10%Ni. Os pares de difusão estudados forem feitos por colaminação seguido de um corte para deixar as amostras com o tamanho específico, e depois elas foram encapsuladas para o tratamento a 900°C e ativar a difusão, seguido elas tiveram uma deformação de laminação a frio de 90%. Assim foi estudado; como mudaram os aspectos morfológicos da microestrutura quando foi aplicada uma série de tratamentos de recristalização a 550°C por; 30, 60, 120 e 240 minutos e outra a 650°C. E os tratamentos de cementação as amostras foram austenitizadas a 900°C por; 15, 30, 60 e 120 minutos. Depois de feitos os tratamentos se fez metalografia em todas as amostras. Nas ligas recristalizadas, nas ligas de 30 e 60 minutos foram descartados porque não se encontrou formação e crescimento de grão depois da laminação e também as cementadas de 15 e 30 minutos de porque não se percebe ingresso de carbono. Nas outras amostras encontrou que a recristalização tem início a 120 minutos na parte de menor teor de Ni com poucos grãos e para amostra de 650°C por 4 horas se encontrou inícios de formação de austenita a teores intermédios de níquel. Nas ligas cementadas foi conseguido uma estrutura martensítica e para baixos teores de níquel umas regiões de bainita. Também observando que a maiores teores de níquel se vai a retardar a cementação.

Palavras-chave: Aço, Níquel, cementação, recristalização.

## ABSTRACT

In this investigation were studied alloy diffusion pairs, Fe-5% Ni and Fe-10% Ni. Diffusion pairs studied are made by co-lamination followed by a cut to leave samples with specific size, and then they are encapsulated to the treatment at 900°C for diffusion activation, followed they had a rolling deformation in cold 90 %. Thus it has been studied; changed morphological aspects of the microstructure were applied as recrystallization treatment at 550 and 650°C for different times, 30, 60, 120 and 240 minutes. And the carburizing treatment the samples were austenitized at 900°C for 15, 30, 60 and 120 minutes. After the treatments was made metallography for all samples. The alloy for 30 and 60 minutes were discarded because they did not meet formation and grain growth after lamination, and the alloy cemented for 15 and 30 minutes because they do not realize carbon ticket. All other samples found that recrystallization began at 120 minutes with lower Ni content with few grain sizes, and for the sample at 650°C for 4 hours was found beginnings austenite forming with nickel intermediate levels. In the carburized alloy was awarded a martensitic structure and for low levels of nickel one region of bainite. Also, noting that at higher nickel levels goes to retard hardening.

Keywords: Steel, Nickel, cementation, recrystallization.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Influência da temperatura de recozimento sobre a resistência à tração e na ductilidade de latão. Representa o tamanho do grão em função da temperatura de recozido. Estrutura do grão durante a restauração, recristalização e crescimento do grão, tal como é mostrado esquematicamente. (9).....	4
Figura 2 observação SEM do cobre laminadas a frio 70% recozido a 450 1C: (a) estado totalmente recristalizado e (b) estado final (100h) após crescimento de grão. Adaptada de Microstructural characterization and recrystallization kinetics of cold rolled copper. .....	7
Figura 3 Um par de difusão cobre-níquel antes do tratamento térmico a temperatura elevada. b) Representação esquemática das posições dos átomos de Cu (círculos vermelhos) e Ni (círculos azuis) dentro do par difusor e, c) As concentrações de cobre e níquel em termos de distância para a interface das camadas. Adaptado de Introduction Materials Science and Engineering. (8).....	10
Figura 4 (A). Zona liga por difusão dos pares de cobre-níquel difusivo após calor tratado com temperatura elevada. (B) representação dos locais dos átomos de Cu (círculos vermelhos) e Ni (círculos azuis) dentro do par difusor, (c) As concentrações de cobre e níquel em termos de distância do par. Adaptada de Introduction Materials Science and Engineering. (25) .....	11
Figura 5 Montagem de microscopia eletrônica de varredura retroespalhada imagens de elétrons do casal difusão laminado a frio recozido para 100 s. Adaptada de (3) .....	13
Figura 6. Difusão por lacunas um átomo (hospedeiro ou substitucional) se desloca de uma posição normal da rede cristalina para um sítio vago, ou lacuna, adjacente. Introduction Materials Science and Engineering .....	13
Figura 7 Na difusão intersticial átomos intersticiais migram para posições intersticiais adjacentes não ocupadas do reticulado. Introduction Materials Science and Engineering .....	14
Figura 8 Fluxo de átomos que passam através de um plano por unidade de tempo. (26) .....	15
Figura 9 Difusão de átomos na superfície de um material, que ilustra usando a segunda lei de Fick. Adaptada de endurecimento superficial do aço. ....	16
Figura 10 Exemplo de cementação de aço AISI 8620 (34) .....	18
Figura 11 Cementação em caixa solida. Adaptada de endurecimento superficial del acero.....	20
Figura 12 Diagrama de fases Fe-Ni (36) .....	21
Figura 13 A. é a Soldagem, B. laminação e C. Par retificado (redução ≈70%)... Figura 14 Par de difusao concluido, e depois seção cortada. ....	23
Figura 15 Amostras depois do tratamento de difusão por uma semana em tubo de quartzo.....	24
Figura 16 Amostra depois de uma semana enfriada com duas regiões de ligas feitas.....	25

Figura 17 Gráfico do tratamento de difusão por uma semana a 1100 °C.....	25
Figura 18 Direção da laminação apos do tratamento de difusão.....	26
Figura 19 Antes do tratamento de recristalização.....	27
Figura 20 Gráfico de recristalização.....	28
Figura 21 Cadiño com as amostras.....	29
Figura 22 Gráfico de cementação.....	30
Figura 23 Microestrutura do par de difusão; atacada com nital 6%. (vista de topo da amostra) .....	34
Figura 24 Microestrutura do par de difusão depois de feita a laminação (vista de topo); ataque nital 6%.....	34
Figura 25 Microestrutura com 10% e Recristalização feita a 550°C e 120 minutos; ataque nital 2%.....	36
Figura 26 Microestrutura de baixo Ni e Recristalização feita a 550°C e 120 minutos com regiões de primeiros grãos feitos pela recristalização (vista de topo); ataque nital 2%.....	36
Figura 27 Microestrutura baixo Ni e Recristalização feita a 550°C e 240 minutos; ataque nital 6% com uma regiao de graos de ferrita.....	38
Figura 28 Microestrutura alto Ni e Recristalização feita a 550°C e 240 minutos; ataque nital 6% com uma região de algumas bolinhas e inicios de crescimento de grão ferrita.....	38
Figura 29 Diagrama de fases para a recristalização de 550°C por 240 donde pode se observar que se tem uma estrutura ferritica para porcentagem de 5% e uma estrutura de ferrita com austenita para valores de 10%.....	39
Figura 30 Parte do meio da amostra com recristalização feita a 550°C e 240 minutos (vista de topo) ; ataque nital 6%, pode se observar a difereça de tamanho de grao do parde difusao.....	40
Figura 31 a. Mev da amostra com teor de 8,56 e partículas esféricas na microestrutura. b. Mev da amostra com teor de 10,34 e partículas esféricas feitas pela recristalização.....	40
Figura 32 Microestrutura baixo Ni e Recristalização feita a 650°C e 240 minutos; ataque nital 6% com uma região de grãos de ferrita.....	42
Figura 33 Microestrutura alto Ni e Recristalização feita a 650°C e 240 minutos; ataque klemm 6% com uma região de ferrita equiaxial e algumas partículas esferoidais.....	42
Figura 34 a. Imagem de Mev que mostra partículas feitas pelo ataque b. Região de partículas nos contornos de grão e partícula alargada austenita.....	43
Figura 35 Amostra cementada de baixo teor com uma microestrutura martensita e umas regiões com bainita; ataque klemm.....	45
Figura 36 Cementação de 60 min a 900°C, de alto teor com uma microestrutura martensita; ataque com klemm.....	45
Figura 37 Mev de baixo teor de níquel de 5.85% onde mostra uma região martensitica.....	46
Figura 38 Mev com uma transição da amostra na parte do centro com 7.70% de níquel, e na parte sim precipitação de alto teor de níquel (10.24% níquel).....	46
Figura 39 Amostra tratada por 120 minutos a 900°C com uma microestrutura martensitica; ataque nital 2%.....	47

Figura 40 Amostra de cementação tratada por 120 minutos a 900°C com uma microestrutura martensitica de partículas em formato de agulha; ataque klemm48	
Figura 41 Tratamento de recristalização de 30 minutos a 550°C (vista de topo); ataque nital 6%.....	49
Figura 42 Tratamento de recristalização de 60 minutos a 550°C (vista de topo); ataque nital 6%.....	50
Figura 43 Tratamento de cementação a 900°C por 15 minutos com uma microestrutura perlitica; ataque nital 6%.	50
Figura 44 Tratamento de cementação a 900°C por 30 minutos com uma microestrutura perlitica; ataque nital 6%.	51

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 Composição química das ligas Fe-5%Ni e Fe-10%Ni utilizadas na confecção dos pares de difusão .....	22
Tabela 2 - Temperaturas e tempos de recristalização .....	27
Tabela 3 - Tempos e temperaturas de cementação, e profundidade da penetração esperada.....	30
Tabela 4 resumo de resultados de recristalização .....	51
Tabela 5 resumo de resultados de cementação .....	52

# SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	4
3.1.1 Recristalização.....	4
3.1.2 Efeitos do soluto na recristalização .....	6
3.2 Difusão .....	10
3.3 Cementação .....	18
3.4 Generalidades .....	21
3.4.1 Diagrama Fe-Ni.....	21
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	22
4.1 PRODUÇÕES DOS PARES DE DIFUSÃO Fe-5%Ni e Fe-10%Ni:.....	22
4.2 TRATAMENTOS PARA ATIVAR A DIFUSÃO .....	23
4.3 LAMINAÇÕES DAS AMOSTRAS.....	26
4.4 RECRISTALIZAÇÃO .....	27
4.5 CEMENTAÇÃO .....	28
4.6 METALOGRAFIA .....	31
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	33
5.1 Par de difusão e laminação.....	33
5.2 TRATAMENTOS DE RECRISTALIZAÇÃO DOS PARES DE DIFUSÃO .....	35
5.2.1 550°C por 120 min.....	35
5.2.2 560 °C por 240 min .....	37
5.2.3 650°C por 240 min.....	41
5.3 TRATAMENTOS DE CEMENTAÇÃO DOS PARES DE DIFUSÃO .....	43
5.3.1 900º Por 60 minutos .....	43
5.3.2 900°C por 120 minutos .....	47
6. CONCLUSÕES.....	53
7. Referências Bibliográficas .....	54

## 1. INTRODUÇÃO

O aço é uma liga Fe-C muito importante para a humanidade, em que o carbono não excede 2,1% em massa da composição da liga, com percentagens tipicamente entre 0,2% e 0,8%. Em Percentagens mais elevadas do que 2%, a liga é conhecida como Ferro Fundido. Embora não existam dados precisos da data em que a arte de fusão de minério de ferro para produzir um metal suscetível de ser utilizado, os primeiros utensílios deste metal descobertos por arqueólogos no Egito datam de 3000 ac. (1)

Hoje, o aço é usado, para a produção de materiais metálicos, sendo que mais de 1 bilhão de toneladas são usadas anualmente. Também na atualidade existem cerca de 40.000 ligas (2). Por isto é muito importante conhecimentos da Ciência e Engenharia de Materiais, já que ela proporciona as ferramentas necessárias para compreender o comportamento geral do qualquer material, que é necessário quando se desenvolver adequadamente desenho de componentes, sistemas e processos que são confiáveis e econômica.

Para satisfazer as necessidades de desempenho dos aços, os tratamentos térmicos podem ser muito valiosos na obtenção de estruturas específicas. Um tratamento térmico é a combinação em série de operações que compreendem aquecimento ou arrefecimento do metal, de modo a melhorar algumas propriedades relativas à condição original do material. Os objetivos gerais do tratamento térmico são o refino do grão, a remoção de tensões internas, homogeneização de estruturas e alterações de estrutura para obter propriedades específicas.

Os tratamentos termoquímicos são bastante usados quando se deseja reunir num único componente as propriedades de alta dureza superficial com núcleo tenaz, requisitos necessários para peças que trabalham com solicitações de choque e desgaste. Ha diversos tipos de tratamentos onde o aumento da dureza superficial é obtido através da introdução, por difusão, de elementos químicos que se combinam com os elementos que compõe o aço, gerando intermetálicos de alta dureza.

Todos os tratamentos aplicados para as ligas dependem em grande parte das porcentagens de cada elemento tem na estrutura e, portanto, é importante estudar as ligas com diferentes porcentagens ou teores. Do ponto de vista experimental uma das coisas mais complicadas para os estudos das ligas com diferentes teores de elementos de liga, é a

quantidade de experimentos a realizar, exigindo mais tempo e preparo de diferentes materiais para os mesmos estudos. Tendo em vista esta dificuldade autores como Sinclair, Hutchinson e Brechet que trabalharam com pares de difusão para o estudo das transições de ligas como (3) Fe-Nb-C e Fe-Ni-C(4) para evitar tanto tempo e material de estudo das ligas em diferentes proporções.

Neste trabalho, o processo era de fazer umas ligas com gradiente de elemento X em toda a região da amostra para por métodos de conformação e assim depois fazer tratamentos para identificar mudanças e realizar as investigações respectivas. (3) (4). Tendo conhecimento deste processo de pares, é importante estudar o níquel, elemento dos mais importantes nas indústrias em suas diferentes aplicações por ter boas propriedades como; ajudar a ter uma boa resistência à corrosão, estabilizador da austenita e muitas coisas mais quando esta como soluto.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é estudar qualitativamente o efeito do teor de níquel na recristalização e na cementação de uma liga Fe-Ni, na faixa de 5 a 10% em massa de Ni. Como objetivo secundário, pretende-se estudar a viabilidade do tratamento de difusão a temperaturas mais baixas do que as relatadas na literatura (tipicamente acima de 1350°C) e avaliar benefícios da técnica de pares de difusão para o estudo do comportamento de ligas metálicas em função da sua composição química.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

#### 3.1.1 Recristalização

Quando falamos de recristalização podemos dizer que se dá por nucleação e crescimento ao aplicar um trabalho a frio, as mudanças micro estruturais que ocorrem durante o recozimento de um metal deformado a frio acontecem de maneira a diminuir a energia armazenada na deformação. (5).

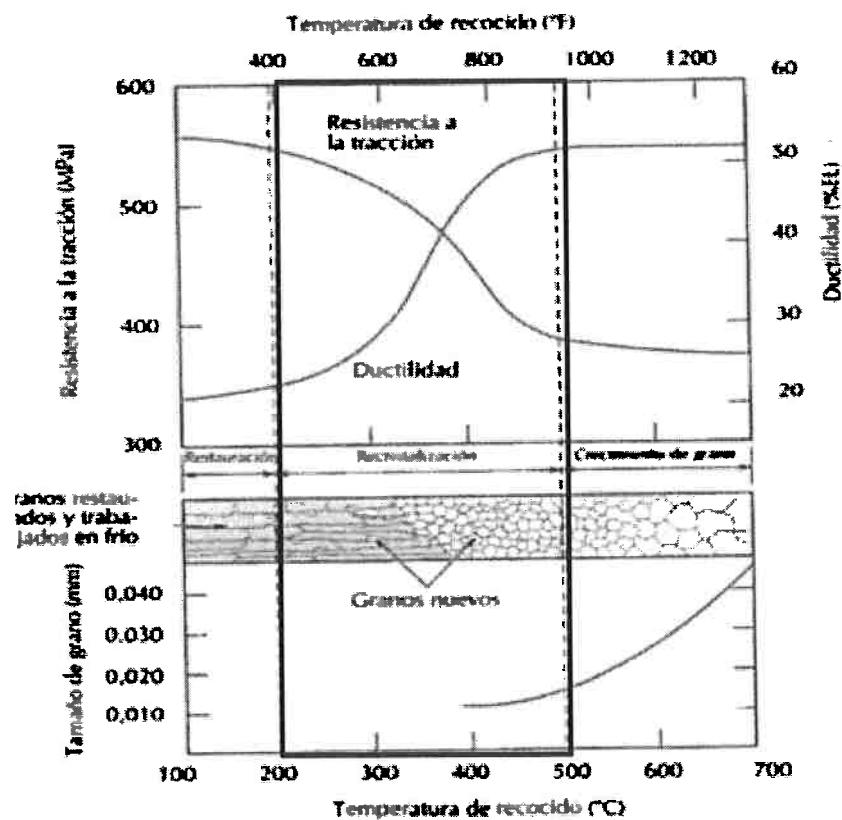


Figura 1 - Influência da temperatura de recozimento sobre a resistência à tração e na ductilidade de latão. Representa o tamanho do grão em função da temperatura de recozido. Estrutura do grão durante a restauração, recristalização e crescimento do grão, tal como é mostrado esquematicamente. (9)

Na Figura 1 são mostradas a influência da temperatura e representação gráfica da resistência a tração e ductilidade de acordo com a microestrutura. Também é mostrado como ocorre o recozimento de um metal, que é um tratamento realizado geralmente entre 0,5 e 0,8 da temperatura de fusão ( $T_f$ ), que tem três estágios (recuperação, recristalização e crescimento do grão) e que tem como objetivo a eliminação dos efeitos ocorridos pelo trabalho a frio (6). F. Q. SMITH *et al.* falaram em sua pesquisa sobre crescimento de grão em bronze, que quanto maior é a quantidade de tempo de recozimento, maior vai ser o tamanho de grão depois do tratamento. E em continuação, French (7) falou que o bronze quando é recozido, o crescimento do grão é afetado pela composição química, e o tamanho de grão é diretamente proporcional à temperatura com um tempo de recozimento prolongado. (8)

Então a recristalização é um processo que depende tanto do tempo como da temperatura, porque com essas duas variáveis pode se determinar ou especificar o comportamento de uma liga. (9)

Também se pode dizer que modificações microestruturais que ocorrem durante o recozimento, segundo Padilha e Siciliano (2005), são:

*“(1) reação entre defeitos puntiformes levando a uma diminuição da quantidade dos mesmos; (2) aniquilação de discordâncias de sinais opostos encolhimento dos anéis de discordâncias; (3) rearranjo de discordâncias de modo a formar configurações de menor energia (por exemplo, contornos de baixo ângulo); (4) formação de contornos de alto ângulo; (5) absorção de defeitos puntiformes e discordâncias por contornos de alto ângulo em migração; e (6) redução da área total de contornos de grão. As modificações micro estruturais (1), (2), (3) e (4) são classificadas como recuperação e as modificações (5) e (6) são classificadas como recristalização e crescimento de grão, respectivamente.”*

Como se pode observar, no processo de recristalização formam-se e migram os contornos de alto ângulo, reduzindo a energia associada a regiões deformadas. As mudanças micro-estruturais são mudanças de tamanho de grão e na textura, ocorrendo nucleação e crescimento de novos grãos.

O primeiro evento que ocorre na recristalização é a origem dos novos grãos. Depois, acontece o crescimento dos novos grãos livres de

deformação (produto da nucleação) que aumentam até substituir completamente a estrutura anterior, ficando grãos novos com melhores propriedades e diminuindo a quantidade de defeitos cristalinos no metal.

### 3.1.2 Efeitos do soluto na recristalização

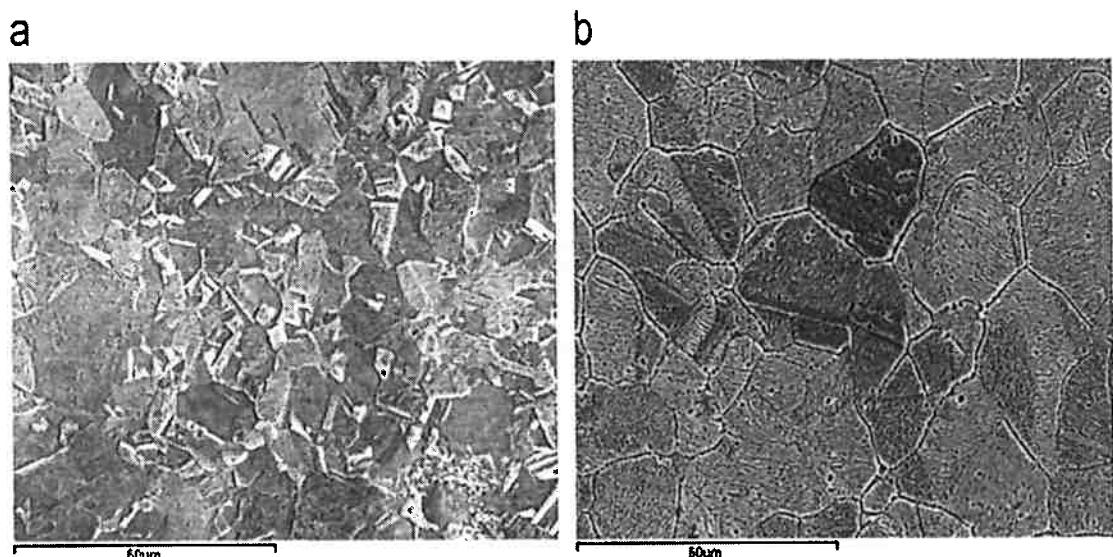
Quando falamos de recristalização podemos ter em conta que o efeito que faz o soluto na recristalização é muito importante e influencia a microestrutura, velocidade e muitas variáveis. Por exemplo, C.W. SINCLAIR (3) em sua pesquisa encontrou que as propriedades mecânicas dos aços ferríticos dependem em grande parte da recristalização e do tamanho de grão, considerando de muita importância o efeito que pode levar um soluto no crescimento e recristalização.

Os solutos têm uma grande variedade de efeitos. Quando se aplica deformação, ele muda a energia armazenada pela laminação afetando a recuperação, a recristalização e o crescimento de grão. Porém, os efeitos do soluto dependem de muitos fatores como a velocidade de recristalização e nucleação, as temperaturas onde acontece difusão e recristalização e também como o soluto influi na difusão. Quando o contorno de grão migra em altas em altas velocidades, o efeito de soluto é pequeno. Então, diz-se que o contorno de grão ignora os átomos de soluto que não exercem força significativa de arraste. No caso do Nb, por exemplo, ele exerce efeito relativamente fraco na cinética de recristalização dinâmica. (3)

Apesar da grande importância tecnológica dos aços, os elementos de liga são importantes e têm influência em diversos tipos de ligas diferentes. Por exemplo, K. T. Aust e J. W. Rutter em seu artigo encontraram que o desenvolvimento de orientações preferidas na liga de solução sólida é o resultado de uma interação entre impureza na solução sólida e os contornos de grão, que depende principalmente da estrutura do contorno, concentração do soluto e magnitude da interação contorno-soluto. (10) Aust e Rutter, estudando ligas de chumbo e estanho, viram que mesmo o estanho, mesmo em baixas proporções (mesmo algumas partes por milhão) pode chegar a causar uma grande diminuição da taxa de migração de contorno do grão em qualquer temperatura dada, assim como a um aumento acentuado na forma como a taxa de migração depende da temperatura. Engler, que trabalhou com o desenvolvimento da textura de recristalização em uma liga de alumínio com baixos teores

de Fe e Si, falou que com pequenas adições de Fe tem-se uma formação pronunciada da reorientação, e chega à conclusão que a orientação é favorecida pela rápida nucleação devido à pré-recuperação e que o recozimento da liga supersaturada retarda fortemente a recuperação e consequente a nucleação de novos grãos. (11).

Freudenberger *et al.*, (12) estudou ligas de cobre e diferentes elementos de liga e a recristalização de várias ligas que foram deformados à temperatura ambiente e do nitrogênio líquido. Ele observou que a recristalização das ligas Cu-monofásicas que foram deformadas é afetada principalmente pelo conteúdo de soluto e, portanto, sua energia de falha de empilhamento. Ele não detectou influência do tipo de elemento soluto na recristalização.



**Figura 2 observação SEM do cobre laminadas a frio 70% recozido a 450 1C: (a) estado totalmente recristalizado e (b) estado final (100h) após crescimento de grão. Adaptada de Microstructural characterization and recrystallization kinetics of cold rolled copper.**

A eliminação de defeitos cristalinos durante a recristalização pode ser detectada por outros métodos além da metalografia e microscopia eletrônica. Benchabane *et al.* (13). fizeram uma laminação de cobre puro e analisaram a cinética por calorimetria diferencial (DSC) . As curvas de DSC mostram picos exotérmicos correspondentes à liberação, durante o processo de recristalização, da energia armazenada na deformação. A microestrutura recristalizada primária é de grãos muito finos, com muitas maclas, vistos na figura 2. A fração importante das maclas neste estado é confirmada pela distribuição de contornos de grão.

Também Hajizadeh et al. Estudaram e sua recristalização titânio de grão ultrafino (obtido por deformação em canal angular) por calorimetria de varredura diferencial. Ele encontrou valores de energia de ativação que indicam estabilidade térmica melhorada do material processado, que foi atribuída a forças de arraste impostas aos contornos de grãos através dos átomos de soluto. (14)

Hong (15) estudou as texturas de deformação e de recristalização em cobre laminado. Estas texturas de recristalização após deformação a frio por laminação são normalmente caracterizados pela formação de uma textura cubo forte e também ele concluiu que os núcleos de textura cubo estão em melhor posição para crescer nos grãos orientados cobre, portanto, a textura de cobre desaparece rapidamente quando a textura do cubo começa a aparecer durante o tratamento térmico. Isto é, a textura de deformação tipo "cobre" é mais favorável para a textura de recristalização cubo.

Também com o uso da tecnologia pode se encontrar uma ajuda como fez Salehi (16) que fez uma simulação para avaliar a recristalização durante o recozimento de aços de baixo carbono e verificou uma boa consistência com as observações experimentais. Seus resultados mostram que a taxa de aquecimento aplicada afeta significativamente comportamento da recristalização do aço examinado.

M.M. Attallah (17) com uso de simulação fez uma pesquisa da influência da velocidade de aquecimento na recristalização em uma liga Al-Mg. Ele encontrou duas faixas de taxas de aquecimento, uma mais baixa, que leva a um aumento da temperatura de início recristalização e a outra mais alta, leva a uma diminuição na temperatura de início. Segundo ele, essa diferença é devido à supressão de recuperação além da taxa de aquecimento crítica.

G. Benchabane (18) verificou os modelos de Kissinger e Boswell para a energia de ativação do processo de recristalização do cobre laminado a frio, usando técnicas de microdureza e DSC. Depois de comparar os resultados encontrou que neste trabalho mostram boa concordância de ambos os métodos demonstrados para a energia de ativação de cobre.

Park (19) ele fez uma pesquisa para entender a orientação dos grãos que forma aço elétrico e encontrou que quando a recristalização é completa, no caso de uma taxa de aquecimento rápida, o número de grãos Goss  $\pm 5^\circ$  é de cerca de duas vezes maior do que para uma taxa de aquecimento típico, com tamanhos menores e uma distribuição mais uniforme.

Millan, J et al. (20) Em sua pesquisa de recristalização de aço de 0.04% C. fez um tratamento de recristalização com diferentes velocidades de aquecimento, e ele encontrou que quando se fez recristalização com baixas velocidades de aquecimento se tem que a microestrutura não muda muito em relação à estrutura antes do tratamento, à diferença de quando se faz o tratamento de recristalização com altas velocidades, em que se tem grande mudança na microestrutura.

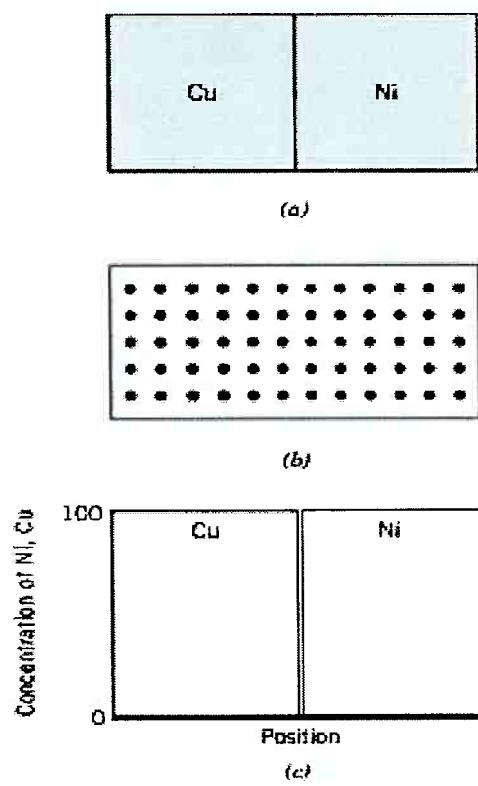
Então continuando com o estudo do soluto Rutter e Aust (21) fizeram um estudo de migração de solutos de ouro e prata em ligas de chumbo. E se fala que o ouro tem um efeito muito maior como soluto em comparação do estanho, aumentando a migração do contorno de grão e também aumentando a energia de ativação para a migração nas ligas de Pb em alta pureza. Ainda segundo Rutter e Aust, a prata também tem o mesmo efeito do ouro como soluto.

B. J. Duggan (22) encontrou que existem cinco principais estágios da evolução da textura de bronze durante a laminação quando vamos aumentando a deformação primeiro de 0-50% até chegar a 95%, e a textura de deformação muda ao longo do processo. A textura encontrada com 60-80% de redução é quase eliminada na redução de 95%. Também KARMAKAR (23) em sua pesquisa em aços de baixo carbono falou que um aquecimento a temperaturas mais baixas resultou na formação de blocos de grãos grosseiros de grãos finos, e austenita alongada ao longo das regiões perlíticas anteriores. Um aquecimento rápido a maiores temperaturas de recozimento resultou no crescimento destas regiões de austenita não transformada para as regiões de ferrita.

Hutchinson e Ray (24) encontraram em trabalho a frio do cobre com adições de fosforo, que em pequenas adições não se modifica a estrutura de cobre puro, mas tem um efeito drástico sobre todos os aspectos de seu comportamento no recozimento. Semelhante efeito é encontrado em recozimento de ligas com maior fósforo, embora neste caso existam também alterações da estrutura durante recozimento, os átomos de fósforo segregam para os defeitos cristalinos, e isso influí na movimentação dos contornos de grão. A taxa de crescimento de grãos recristalizado é mais fortemente inibida do que a nucleação, com o resultado de que a estrutura do grão final e textura são grandemente modificadas pela presença do fósforo.

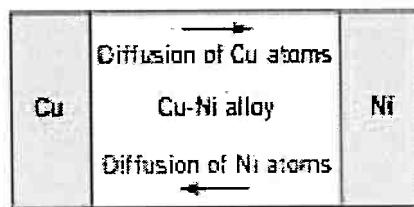
### 3.2 Difusão

A maior parte dos processos e reações quando se estudam materiais são com base na transferência de massa (microscopicamente). Seja em estado sólido, líquido ou gás, esta transferência é acompanhada pela difusão, que são fenômenos de transporte envolvendo o movimento dos átomos. A difusão pode demonstrar-se por meio de um par difusor, que é a união de dois metais em contato através das duas faces (Figura 3). (9)

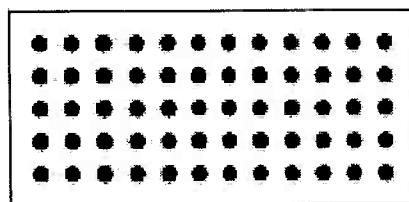


**Figura 3 Um par de difusão cobre-níquel antes do tratamento térmico a temperatura elevada.**  
**b)** Representação esquemática das posições dos átomos de Cu (círculos vermelhos) e Ni (círculos azuis) dentro do par difusor e, c) As concentrações de cobre e níquel em termos de distância para a interface das camadas. Adaptado de Introduction Materials Science and Engineering. (8)

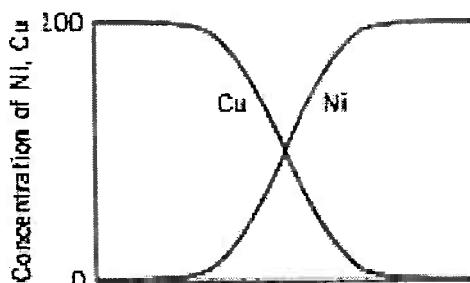
Com a ajuda da natureza das substâncias difusivos e a temperatura, são aquecidas abaixo da temperatura de fusão dos dois metais por um tempo e depois resfria-se para temperatura ambiente. Assim ativamos a difusão no par de difusão (Figura 4). (9)



(a)



(b)



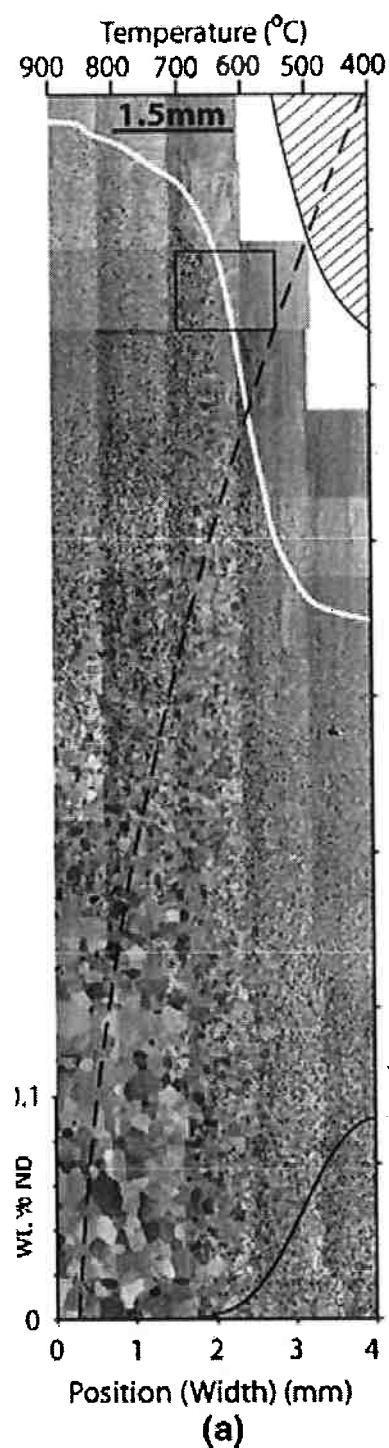
(c)

Figura 4 (A). Zona liga por difusão dos pares de cobre-níquel difusivo após calor tratado com temperatura elevada. (B) representação dos locais dos átomos de Cu (círculos vermelhos) e Ni (círculos azuis) dentro do par difusor, (c) As concentrações de cobre e níquel em termos de distância do par. Adaptada de Introduction Materials Science and Engineering. (25)

Como resultado da difusão de Cu e Ni nas extremidades do par têm Cu e Ni separados por uma região de liga formada pela difusão, a composição de ambos os metais variam pela distância, como indica na figura 4 (b) e (c). Os átomos migraram, então o Ni difundido no Cu, e o Cu no Ni neste caso podem ser chamados de interdifusão ou difusão de impurezas. (25)

Então a difusão é muito importante quando se precisa saber do comportamento dos metais. Por exemplo, Sinclair (3) falou em sua

pesquisa que o Nb tem um efeito considerável sempre que o Nb não forme NbC porque tanto o crescimento de grão quanto a recristalização ficam afetados por este (NbC). O conteúdo de soluto também é importante porque do conteúdo de soluto depende a migração dos contornos, e o crescimento de grão depende destes. O processo de recristalização depende da formação de núcleos de recristalização e seu crescimento.



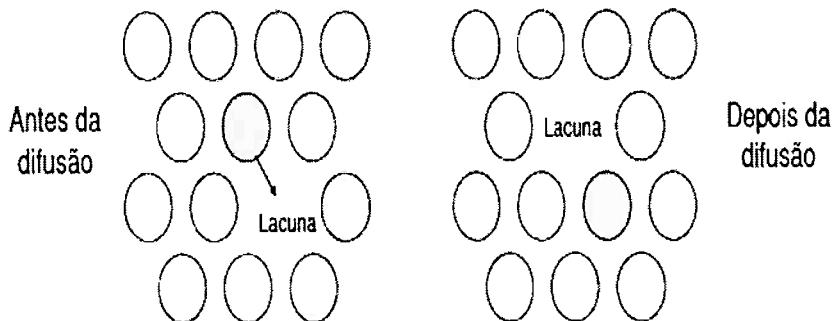
**Figura 5 Montagem de microscopia eletrônica de varredura retroespelhada imagens de elétrons do casal difusão laminado a frio recozido para 100 s. Adaptada de (3)**

Pode-se observar na figura 5 um exemplo do par de difusão com que trabalhou Sinclair e encontrou:

“As variações de tamanho de grãos dentro da amostra são claramente visíveis nas regiões que estão totalmente recristalizados, a região totalmente recristalizada da amostra e a fronteira que separa as regiões recristalizadas e não recristalizadas, que são o foco deste trabalho, encontram-se longe da região onde  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  precipitação é possível e, portanto, podemos estar confiantes de que os efeitos observados são devidos a NB em solução sólida”.

Em conclusão é de vital importância a difusão para a recristalização depois de uma deformação plástica, afetando a mobilidade nos contornos de grão, porque podemos manejar as propriedades do aço para as diferentes aplicações tomando em conta uma boa seleção do soluto. (3)

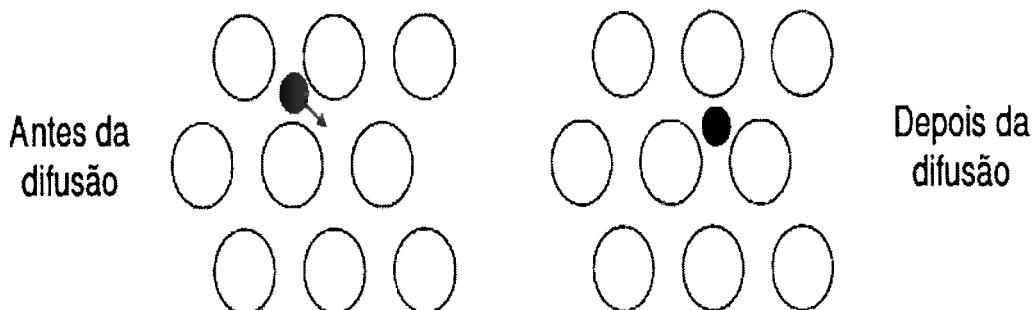
Hutchinson *et al.* (4) usaram um par de difusão Fe-1Ni/Fe-5Ni (wt.%) para estudar as transições cinéticas que ocorrem com mudanças no conteúdo de Ni. Uma transição suave e contínua de uma fração que se formou foi observada com o aumento do teor de Ni.



**Figura 6. Difusão por lacunas um átomo (hospedeiro ou substitucional) se desloca de uma posição normal da rede cristalina para um sítio vago, ou lacuna, adjacente. Introduction Materials Science and Engineering**

Para compreender a difusão na literatura fala que foram propostos vários mecanismos diferentes para explicar o movimento atômico durante a difusão; deles, dois são dominantes para a difusão em metais, a difusão

por lacunas (ou difusão substitucional) e a difusão intersticial (Figura 6 e 7).



**Figura 7** Na difusão intersticial átomos intersticiais migram para posições intersticiais adjacentes não ocupadas do reticulado. *Introduction Materials Science and Engineering*

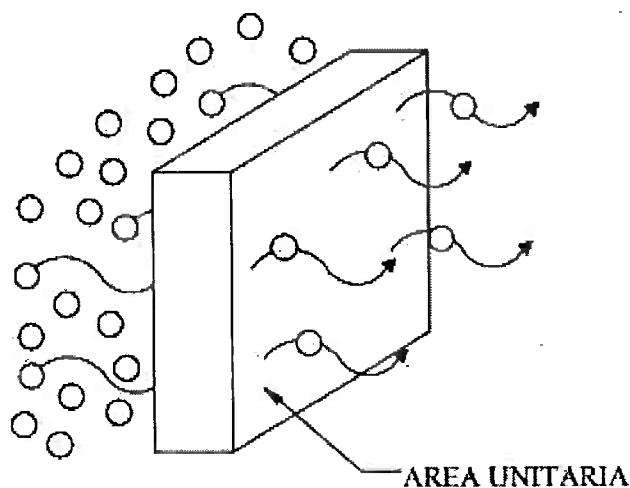
E para determinar o movimento ou fluxo atômico para a difusão temos duas leis, porque temos que conhecer como a velocidade de difusão varia com o tempo:

Para processos de difusão em estado estacionário, a equação que correlaciona o fluxo de difusão  $J$  com o gradiente de concentração  $dC/dx$  é chamada de primeira lei de fick;

$$J = -D \frac{dC}{dx}$$

A taxa à qual os átomos difundem em um material pode ser medida pelo fluxo de  $J$ , que é definido como o número de átomos que passa através de um plano da unidade de superfície por unidade de tempo. Figura 8

Onde o fluxo é proporcional à gradiente de concentração, o sinal negativo na equação acima indica que o fluxo ocorre na direção contrária à do gradiente de concentração, isto é, no sentido das concentrações altas para as concentrações baixas. (8)



**Figura 8 Fluxo de átomos que passam através de um plano por unidade de tempo. (26)**

Para descrever a difusão em estado não estacionário unidimensional, é utilizado à equação diferencial parcial.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

Assim, a solução da primeira lei de Fick permite a calcular a concentração amostras perto da superfície do material como uma função de tempo e distância, desde que o coeficiente de difusão D mantém-se constante e concentrações átomos difundido na superfície (1)

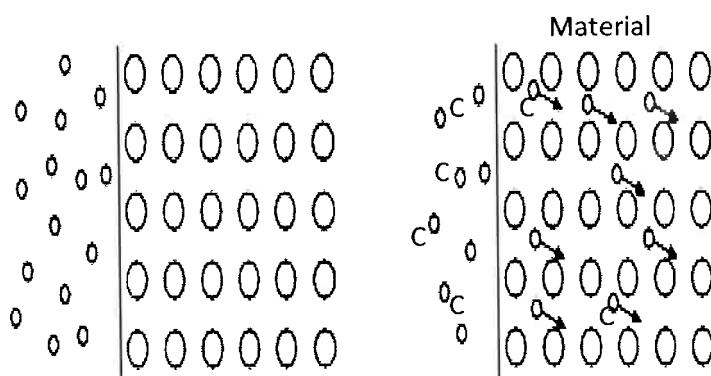
Conhecida por segunda lei de Fick. Se o coeficiente de difusão não depende da composição (portanto, da posição), a segunda lei de Fick se simplifica para.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left( D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) (1)$$

E depois sua solução da equação da segunda lei de Fick tem:

$$\frac{Cx - Co}{Cs - Co} = 1 - erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (1)$$

Uma das consequências da segunda lei de Fick é que você pode obter o mesmo perfil de concentração para diferentes condições enquanto o termo  $Dt$  é constante. Isto permite a determinar o efeito da temperatura sobre o tempo necessário tratamento térmico para completar. Figura 9



**Figura 9 Difusão de átomos na superfície de um material, que ilustra usando a segunda lei de Fick. Adaptada de endurecimento superficial do aço.**

Um caso típico de difusão é difusão intersticial, onde carburação é o caso mais evidente para o tamanho menor do carbono difunde-se para a rede. Outro caso típico é a difusão de substituição que ocorre quando temos átomos de tamanhos semelhantes cujas respectivas mobilidades são esperadas para estar dentro da mesma ordem de grandeza que ser absolutamente igual contato entre dois materiais sólidos a inicial irá mover em qualquer direção, é chamado efeito Kirkendall. (26)

Iskander et al. (27) estudaram a difusão de carbono em aço de baixo carbono e inoxidável a temperaturas de 900°C e 1000°C de austenitização e encontrarem que ocorre maior difusão de carbono na austenita para maiores temperaturas de austenitização e o aço de baixo carbono tem maior velocidade de difusão a comparação dos aços inoxidáveis. Além disso, os autores indicam que a profundidade de penetração do carbono pode ser calculada por.

$$X^2 = 4Dt \quad (2)$$

Em que X é a profundidade de penetração, D é o coeficiente de difusão calculado pela equação de Arrhenius, e t é o tempo de tratamento.

Em outra de suas investigações Aaronson referem-se a um mecanismo difusional de transformação em que a posição de reticulado na fase produto pode ser ocupada aleatoriamente por qualquer vizinho mais próximo que esteja a igual distância e em condições de executar um salto. Qual átomo em particular vai de fato ocupar a nova posição de reticulado é algo a ser determinado pela configuração do sistema no momento em que o salto atômico acontece (posição e energia de cada átomo em condições de mudar para uma posição na nova fase em formação). (28)

Mclellan e Wasz (29) encontraram também que para a difusão de C em Fe CCC, a difusão não segue uma única equação Arrhenius ao longo da temperatura. Os autores indicam que isso é devido à transição magnética. Em outras ligas esta transformação só faz um pequeno trabalho com esta "anomalia". Da Silva e McLellan (30) falaram que a difusividade de carbono no ferro CCC tem desvios positivos de linearidade. Foi demonstrado que tal efeito ocorre também com nitrogênio, mas a intensidade do desvio é apenas uma metade sobre aquele encontrado para o carbono. E em sua pesquisa encontraram que esta anomalia não parece ter um efeito muito grande na difusão Fe-C. Na pesquisa de Cermak e Kral (31) estudaram a difusão de carbono em três ligas de ferrita supersaturadas; Fe-Cr, Fe-Ni-Cr e aço AISI 316. E estudando o coeficiente de difusão D, eles encontraram que a velocidade de difusão de carbono na ferrita supersaturada é lenta em comparação na difusão de carbono numa matriz não supersaturada, e é devido que quando se tem uma liga não supersaturada; e tem mais liberdade de movimento e migração dos átomos nos contornos de grãos.

Os átomos de carbono ocupam sítios intersticiais em ferro, de modo que as configurações de qualquer solução sólida na composição constante dependem unicamente da distribuição dos átomos de carbono na sub-rede intersticial conforme Lee (32). Ele também encontrou que há uma repulsão entre átomos de carbono vizinhos mais próximos em ambos austenita e na ferrita, e a repulsão é muito maior para ferrita que na austenita.

### 3.3 Cementação

As exigências tecnológicas atuais destacam a necessidade de materiais metálicos de alto desempenho em condições críticas, assim, por exemplo, matrizes de metal usadas em processos de trabalho a frio e a quente dos metais exigem uma elevada tenacidade e dureza de superfície elevada, particularmente a temperatura elevada. Geralmente, os tratamentos de superfície têm objetivo o endurecimento da superfície de metais e, portanto, aumento da resistência ao desgaste, tenacidade e ductilidade embora mantendo o núcleo.

A cementação é um tratamento térmico com objetivo de melhorar algumas propriedades de os aços, aumentando a dureza e a resistência ao desgaste superficial. As mudanças afetam a superfície e a parte interna do aço não varia como mantendo seu núcleo dúctil (33). Este processo precisa de um ambiente ou rico em carbono para aumentar a dureza superficial, isto é feito mantendo-se a peça à altas temperaturas durante certo tempo e em um meio rico em carbono. Neste processo termoquímico precisa-se de aços de baixo carbono e com um núcleo de baixo carbono para conseguir melhor tenacidade e resistência ao choque, além de uma melhor difusão de carbono no processo.

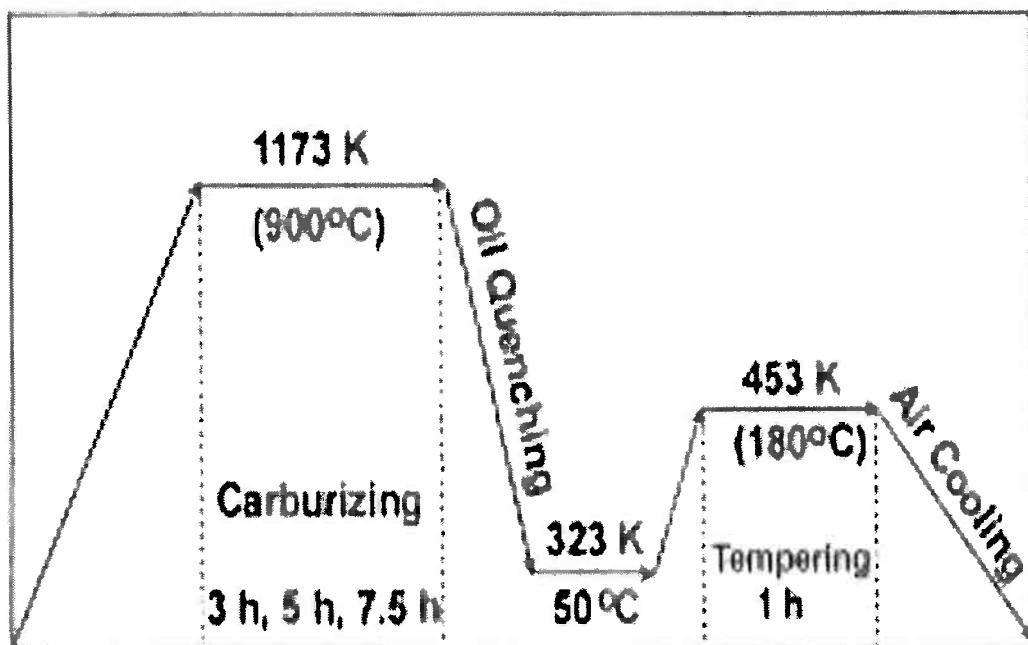


Figura 10 Exemplo de cementação de aço AISI 8620 (34)

De acordo do falam em sua pesquisa Genel e Demirkol (34), na cementação do aço, ele deve ser aquecido até um estado austenítico de ferro γ para que ocorra uma maior adsorção de carbono possível, entre 900 °C e 950 °C Figura 10 é ideal para o tratamento termoquímico no aço. A solubilidade do carbono aumenta com a temperatura. Após a cementação se obtém uma porcentagem do carbono na superfície por volta de 0,8% (para aplicações típicas), já que altas concentrações de carbono são prejudiciais porque formam uma camada frágil, principalmente cementita de contorno de grão.

Para que as peças que tem a probabilidade de sofrer fraturas por fadigas e o processo de cementação podem ser ideais e muito benéficos, então também (34) falam que as superfícies das estruturas são as regiões mais suscetíveis à fratura por fadiga e estas fraturas são iniciadas na superfície, então é importante incrementar a resistência e dureza do material na superfície com a ajuda da cementação ou tratamentos termoquímicos.

Quando a temperatura de um material, o coeficiente de difusão aumenta e o fluxo de átomos também aumenta. As temperaturas mais elevadas, a energia térmica fornecida aos átomos permite-lhes para superar a barreira de energia de ativação e pode mais facilmente passar para outros pontos da rede. Para, Castillo a razão mais importante dos tratamentos serem em alta temperatura é porque os átomos se movem rapidamente para concluir reações ou chegar condições de equilíbrio. (35)

Sabemos que a cementação é um tratamento termoquímico em que se tem uma superfície mais dura. Também existem diversos métodos para fazer a cementação, e o processo é um dos, mais antigos utilizados para enriquecer em carbono superfície de aço. A cementação com materiais sólidos como carvão vegetal é usada frequentemente. Esta transferência de carbono para o aço é sempre verificada utilizando os gases liberados quando misturas ricas em C são aquecidas a alta temperatura. Figura 11 (35)

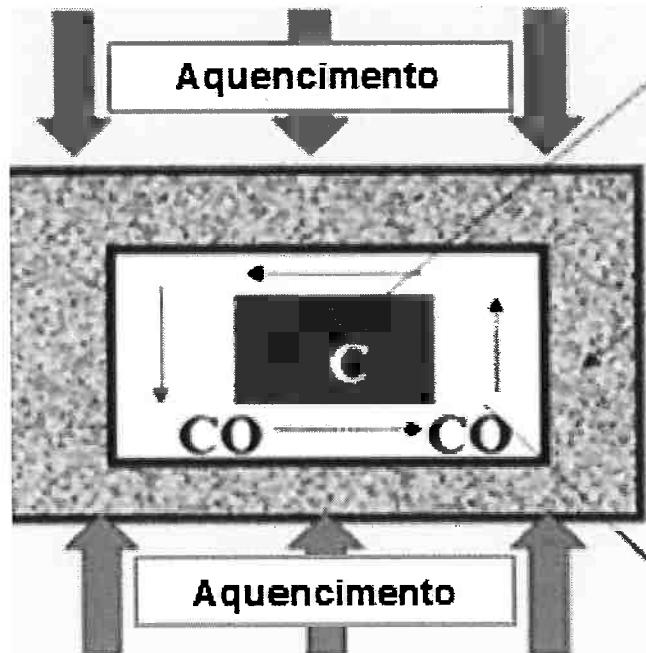


Figura 11 Cementação em caixa sólida. Adaptada de endurecimento superficial del acero.

O processo de cementação em pelo carvão, ou coque como mostra a Figura anterior, ocorre porque o carvão a alta temperatura, entra em contato com o oxigênio no ar que há sempre dentro das caixas nos espaços deixadas entre o material, formando monóxido de carbono (CO).

Cromo acelera a penetração de carbono. Os aços de níquel cromo têm boas qualidades mecânicas e responder muito bem a este processo. A concentração de níquel superior a 5% retarda o processo de cementação. (36)

### 3.4 Generalidades

#### 3.4.1 Diagrama Fe-Ni

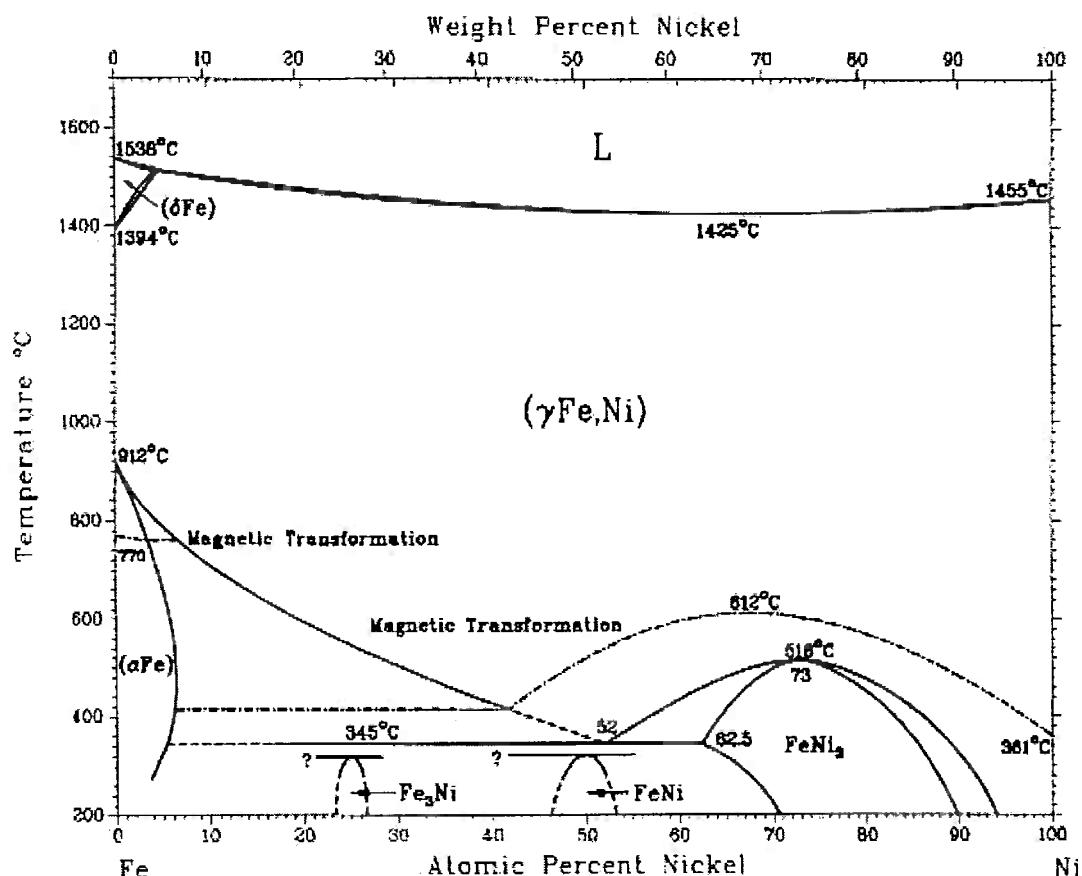


Figura 12 Diagrama de fases Fe-Ni (36)

Como mostra à Figura 12 a temperatura superior a 450 ° C neste diagrama, mas a temperaturas mais baixas tem muitos dados questionáveis. A solubilidade máxima de Ni em Fe ( $\alpha$ ) atinge um máximo entre 450 e 550°C, (37) Mais importante, o facto de Ni estende o campo de fase de austenita, e, por exemplo, 30% de Ni campo austenita é de 500 a 1450 ° C.

Quando este aço é arrefecido a partir do campo austenítico, transformando  $\gamma \rightarrow \alpha$  é muito lenta, por conseguinte, pode ser obtida com um grau de superresfriamento de austenita elevado que fornece a força motriz para a transformação martensítica que depende da composição química.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 PRODUÇÕES DOS PARES DE DIFUSÃO Fe-5%Ni e Fe-10%Ni:

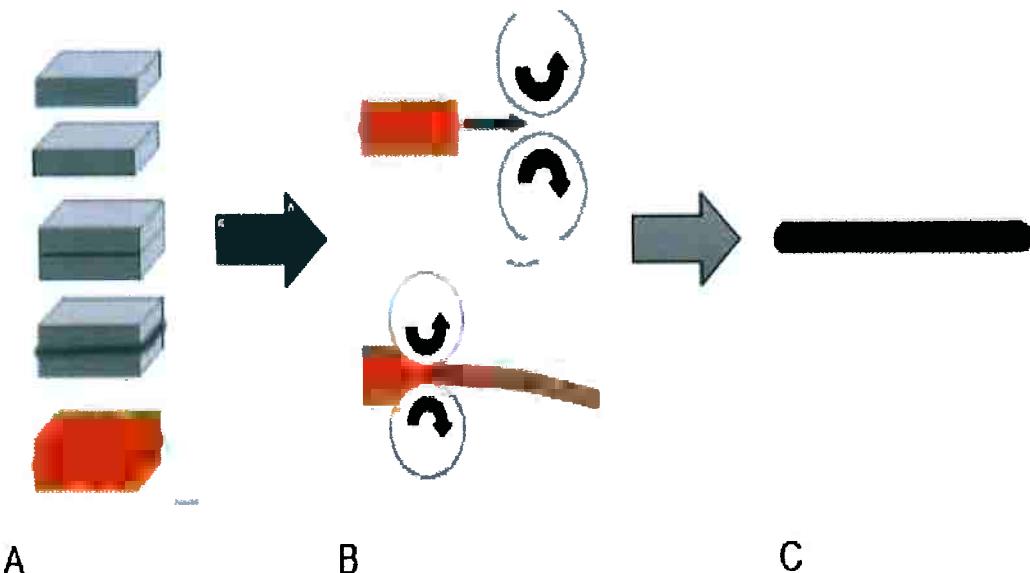
Os pares de difusão foram originalmente produzidos para o trabalho de doutorado de Monlevade (38). Para este trabalho, partiu-se do par de difusão laminado a quente, obtido conforme o procedimento descrito a seguir. Duas ligas Fe-Ni contendo, respectivamente, 5% e 10% em massa de níquel (valores nominais especificados) foram fundidas sob encomenda pela Villares Metals, em Sumaré. Tabela 1 de composição é dada por Villares.

As ligas foram fornecidas na forma de barras forjadas a quente, e tiveram o pé e a cabeça (início e fim do lingote) separados. Pedaços de cerca de 200 mm de comprimento das duas barras foram retirados utilizando-se uma serra de fita. As duas barras, na condição original de fornecimento, apresentavam uma carepa profunda e resistente, bem como trincas nas laterais ocorridas durante o forjamento a quente. Esses defeitos foram mais intensos na barra contendo 10% de níquel.

	C	Ni	Si	Mn	Cr	Mo	W	V
Fe-Ni-5	0,010	<b>4,91</b>	0,030	0,030	0,090	0,040	<0,01 0	<0,01 0
	Ti	Nb	Co	Cu	Al	P	S	N2
	<0,005 0	<0,010	0,010	0,050	<0,005 0	<0,005 0	0,001	0,004 8
	C	Ni	Si	Mn	Cr	Mo	W	V
Fe-Ni-5	0,003	<b>9,94</b>	0,020	<0,01 0	0,090	0,040	0,030	<0,01 0
	Ti	Nb	Co	Cu	Al	P	S	N2
	<0,005 0	<0,010	0,010	0,050	<0,050 0	<0,005 0	0,001	0,004 2

**Tabela 1 Composição química das ligas Fe-5%Ni e Fe-10%Ni utilizadas na confecção dos pares de difusão**

Para a produção dos pares de difusão, era necessário remover as laterais das barras e a carepa. Isso foi devido à necessidade de eliminar possíveis rotas de entrada de ar durante o processamento a quente, que poderiam causar oxidação da interface.



**Figura 13 A. é a Soldagem, B. laminação e C. Par retificado (redução  $\approx 70\%$ )**

Depois as barras foram levadas à empresa Serras Saturnino, para confecção dos pares de difusão por co-laminação a quente. Também preciso retificar faces das barras, soldar as duas barras com eletrodo de aço e uma laminação a quente para resumir o processo pode se observar na Figura 13. O par de difusão finalizado, sem o tratamento de difusão, tinha cerca de 450x120x20 mm. A região do cordão de solda é descartada quando se retiram as amostras do par principal.

#### **4.2 TRATAMENTOS PARA ATIVAR A DIFUSÃO**

Corta-se do par de difusões que foi obtida previamente um tamanho 10x120x20 mm, depois se voltou a cortar um tamanho menor para fazer o primeiro tratamento para a difusão 10 x 10 x 20 mm para fazer as duas regiões de ligas iniciais Figura 14 e obter os corpos de prova.

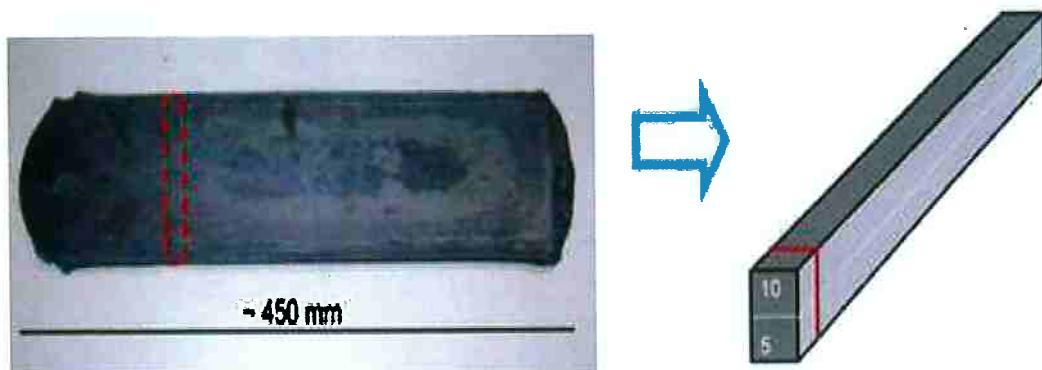


Figura 14 Par de difusão concluído, e depois seção cortada.

Foi feito um tratamento térmico por 168 horas (uma semana) em um forno uma temperatura de 1100 °C, para todas as amostras. Inicialmente a ideia era fazer o tratamento por 48 horas a 1350°C porem o forno para essa temperatura não estava disponível. Assim fazendo a ativação da difusão, para este tratamento as mostras foram encapsuladas ao vácuo em tubos de quartzo. Figura 15



Figura 15 Amostras depois do tratamento de difusão por uma semana em tubo de quartzo.



Figura 16 Amostra depois de uma semana enfriada com duas regiões de ligas feitas.

Desta forma, foi possível também evitar a necessidade de controle da atmosfera do forno. Após a semana que as amostras ficaram no forno elas foram removidas do forno Figura 16 e resfriadas a temperatura ambiente Figura 17.

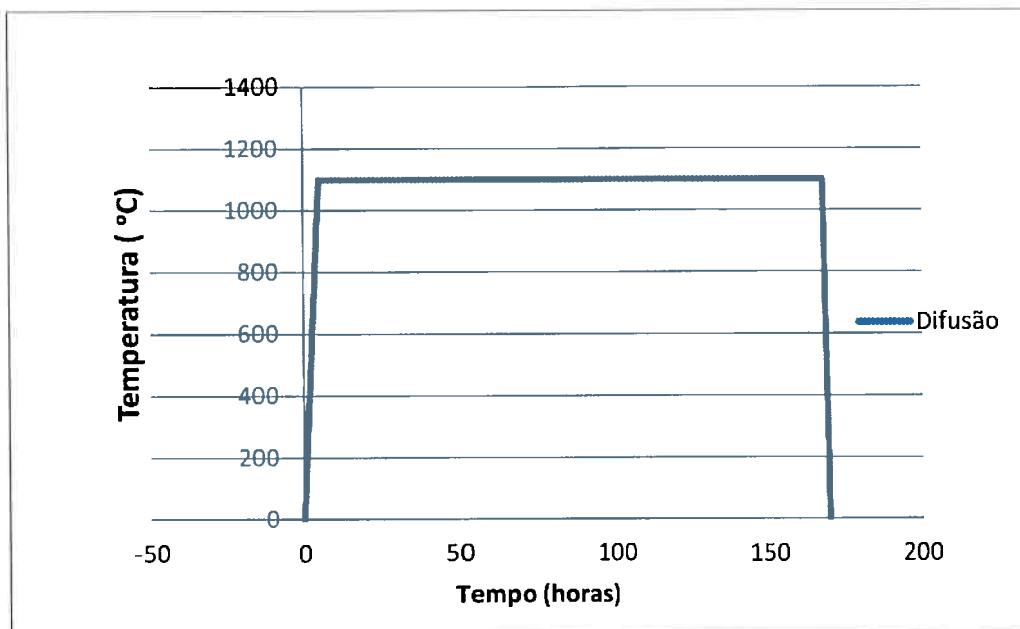


Figura 17 Gráfico do tratamento de difusão por uma semana a 1100 °C.

### 4.3 LAMINAÇÕES DAS AMOSTRAS

Hutchinson e colaboradores realizaram estudos com esta técnica utilizando pares com ligas Fe-Ni (4), e ligas Fe-Nb (3). No caso dos pares Fe-Nb, a laminação se deu em direção perpendicular ao gradiente de composição. Já no caso dos pares Fe-Ni, a laminação foi paralela ao gradiente. Depois do tratamento 168 horas (uma semana) a uma temperatura de 1100 °C, o gradiente de difusão calculado é de cerca de 60 µm. Essa extensão do gradiente é muito pequena, levando à dificuldade de sua caracterização e da observação de transições.

Foi feita uma laminação a frio nas amostras para contornar esta limitação. A laminação foi paralela à direção do gradiente de composição (Figura 18). Os pares de difusão forem laminados em repetidas ocasiões de  $\approx$  4% de deformação até ter uma redução de espessura final é de 90% para assim obter o gradiente de composição paralelo à dimensão maior, de tal maneira o gradiente de difusão de 10X e com este aumento do gradiente o campo de difusão foi aumentado para cerca 0,6 mm.

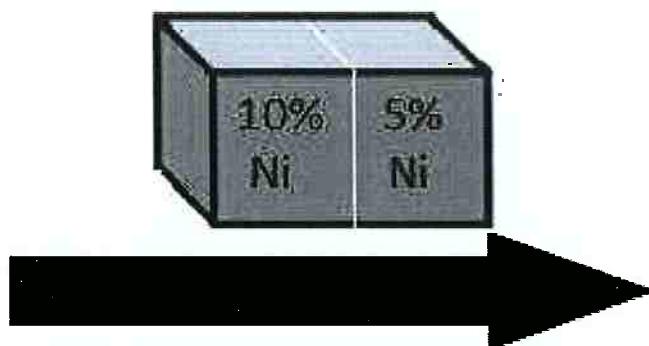


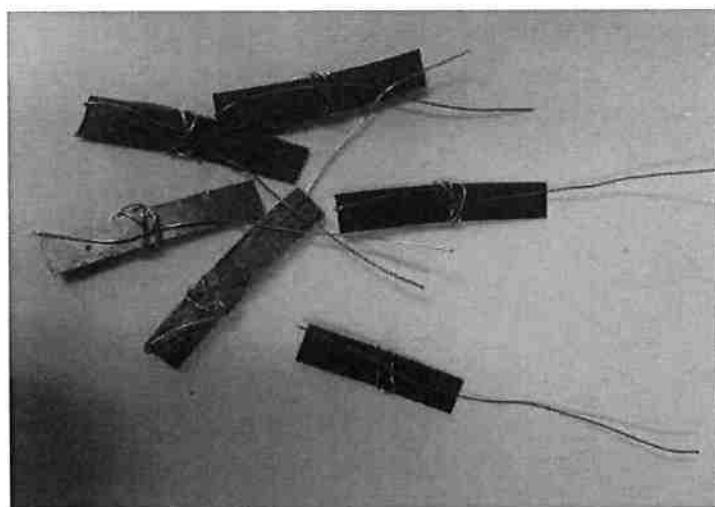
Figura 18 Direção da laminação apos do tratamento de difusão

#### 4.4 RECRYSTALIZAÇÃO

Para levar as amostras á recristalização e ver como afeita no par de difusão, que vai ocorrer com o efeito da porcentagem de níquel na recristalização, cortam-se as amostras porque depois da laminação as amostras ficarem com um comprimento maior. Cartaram-se 50 mm por cada lado. Depois se preparou e se levou para forno por uma temperatura de 560 °C por tempos de 240, 120, 60 e 30 min como se mostra na Figura 6 e Figura 7. Foi feita também uma amostra a 650°C por 4 horas. Para esses tratamentos, as amostras não foram encapsuladas.

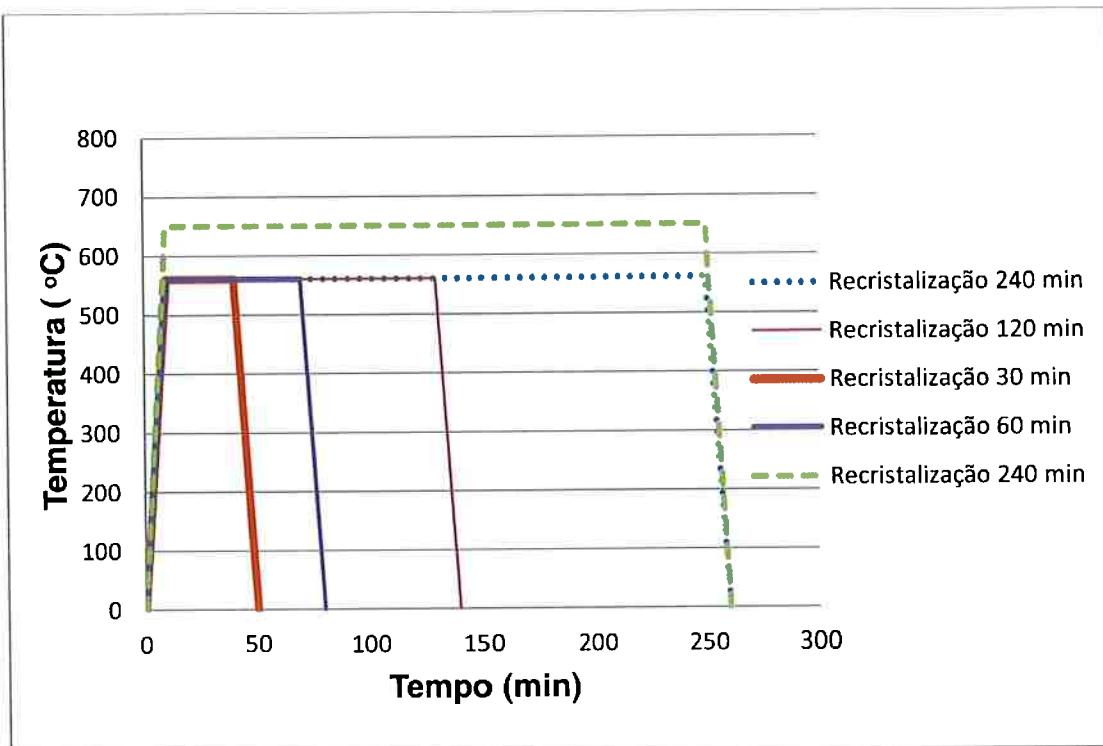
**Tabela 2 - Temperaturas e tempos de recristalização**

Tempo (min)	Temperatura °C
30	550
60	550
120	550
240	550
240	650



**Figura 19 Antes do tratamento de recristalização.**

Prepararam-se as amostras antes de introduzir no forno. As amostras foram amarradas com arame para elas facilitar o manuseio (Figura 19). Ao fim dos tratamentos, foram retiradas do forno e resfriadas ao ar até a temperatura ambiente. Os gráficos que representam os ciclos térmicos são dados na Figura 20.



**Figura 20 Gráfico de recristalização.**

#### 4.5 CEMENTAÇÃO

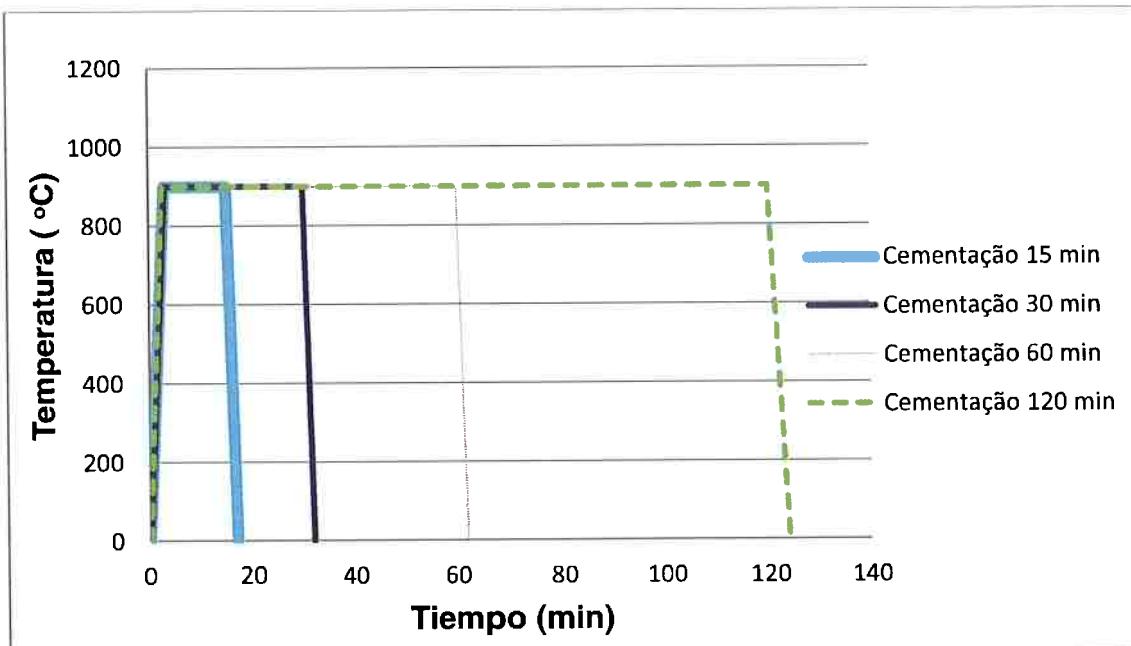
A mesma amarração usada para os tratamentos de recristalização foi feita para os tratamentos de cementação (Figura 19). Depois foi introduzido os corpos de prova em um cadinho com carbono Figura 21, para a cementação. Os ciclos térmicos da cementação são mostrados na figura 22.

Não foi controlada a porcentagem de carbono porque o importante para a experiência era como o carbono se comporta nos pares de difusão,

incluindo o aspecto da martensita sem importar sua porcentagem no tratamento térmico de cementação. Apesar de não ser possível um controle satisfatório da entrada de carbono na amostra, o resultado ainda tem grande valor para mostrar as possíveis variações em penetração e morfologia das estruturas formadas (martensita ou de seus produtos de decomposição).



**Figura 21 Cadiño com as amostras.**



**Figura 22 Gráfico de cimentação.**

Para conhecer como aconteceria a cimentação nos corpos de prova foi feita neste tratamento com uma temperatura de 900 °C refrigerando em água com diferentes tempos como mostra a Figura 22. Assim podemos saber como mudaram as propriedades de os corpos de prova com respeito o tempo e o carbono e como é a influência da porcentagem de níquel nos pares de difusão. Durante a retirada da amostra de 60 minutos, o tempo para levar ao recipiente com água foi muito longo, ocorrendo resfriamento ao ar por alguns segundos. As espessuras de penetração do carbono foram calculadas a partir da equação fornecida por Ismail et al. (26). A penetração prevista é dada na tabela 3.

**Tabela 3 - Tempos e temperaturas de cimentação, e profundidade da penetração esperada**

Tempo (Min)	Temperatura (°C)	Penetração esperada (mm)
15	900	0,4
30	900	0,7
60	900	1,4
120	900	3,0

#### 4.6 METALOGRAFIA

Para análise da microestrutura das amostras de recristalização, estas foram cortadas ate um tamanho de 22 mm, embutidas e submetidas a lixamento desde 300 até lixa de grana 2400. Após o lixamento, as amostras foram polidas em pasta de diamante de 3 $\mu\text{m}$  e 1 $\mu\text{m}$  ou, alternativamente, em suspensão de alumina de 6  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ .

Para observação no microscópio óptico, as amostras foram atacadas com nital (solução alcóolica de ácido nítrico) de concentração 6%, ou com solução saturada de metabissulfito de potássio ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ).

Para o analise da microestrutura depois da cementação as amostras forem cortadas ate 22 mm, depois a diferença das amostras de recristalização, elas forem cortadas pelo meio para fazer a análise metalográfica na parte transversal para observar a espessura conseguida pela cementação feita anteriormente. Em seguida embutidas e submetidas a lixamento desde 300 até lixa de grana 2400. Após o lixamento, as amostras foram polidas em pasta de diamante de 3 $\mu\text{m}$  e 1 $\mu\text{m}$  ou, alternativamente, em suspensão de alumina de 6  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ . Depois como as outras amostras forem atacadas para sua observação com nital (solução alcóolica de ácido nítrico) de concentração 6%, ou com solução saturada de metabissulfito de potássio ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ). Este reagente pinta a ferrita de marrom ou azul, e deixa a austenita retida sem ataque. A martensita fica com coloração amarelada, e a cementita não é atacada.

Como algumas estruturas forem difíceis de observar então foi feito novos ataques para amostras recristalizadas e as cementadas, com Nital (2%) 2ml  $\text{HNO}_3$  + 98ml Álcool Etílico em imersão da amostra. E a amostras de cementação forem feitas também com Klemm (mistura de metabissulfito de potássio e tiosulfato de sódio) tornando a microestrutura azul e vermelha.

Os equipamentos utilizados para obtenção das micrografias foram o microscópio óptico Olympus BX60M com câmera CCD acoplada, situado nas dependências do Laboratório e o microscópio eletrônico de varredura FEI XL30, ambos vinculado ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

Optou-se por apresentar as vistas de topo das amostras porque o gradiente de composição é inclinado em relação à direção de laminação a frio. Isso acontece porque o processo de laminação tem associado a ele

uma deformação em cisalhamento que resulta na inclinação do gradiente. A vista de topo permite alinhar o gradiente observado à direção de laminação.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta parte dos resultados será apresentada uma descrição da microestrutura das amostras depois dos tratamentos feitos, e depois será apresentada uma descrição mais detalhada de cada uma delas, com seus respetivos acontecimentos, aspectos e diferentes morfologias que serão discutidas quando forem necessários. As amostras foram analisadas em secções transversal e longitudinal.

### 5.1 Par de difusão e laminação

Inicialmente pode-se observar na Figura 23 os corpos de prova depois de feita a difusão, como se tem uma diferença grande das duas regiões das ligas Fe-5%Ni e Fe-10%Ni, a microestrutura da região da interface entre as ligas de 5% e 10% de níquel. Se tem em uma de elas (parte 5% Ni) uma estrutura ferrítica equiaxial e a outra (outra parte com 10%Ni) é composta de partículas quase aciculares, com uma estrutura similar à ferrita acicular.

Para solucionar o problema do gradiente no par de difusão foi feito uma laminação para aumentar o gradiente. E neste caso a amostra laminada pode-se observar que o gradiente é maior, e os grãos são alargados para toda a amostra, seja diferente porcentagem de níquel ela mostra que os contornos e os grãos são alargados.

Onde pode-se observar que a amostra laminada não é possível fazer uma diferenciação de o tamanho de grão porque ele está alargado pelo efeito da laminação, também não é possível reconhecer alguma fase ou estrutura que representa cada liga do par de difusão. Só que estrutura colunares e alargadas feita pela laminação. Figura 24

Desta maneira aumentando a gradiente foi possível fazer diferentes tratamentos térmicos nas amostras, e estudar a mudança no comportamento crítico, e a importância dos pares de difusão na pesquisa.

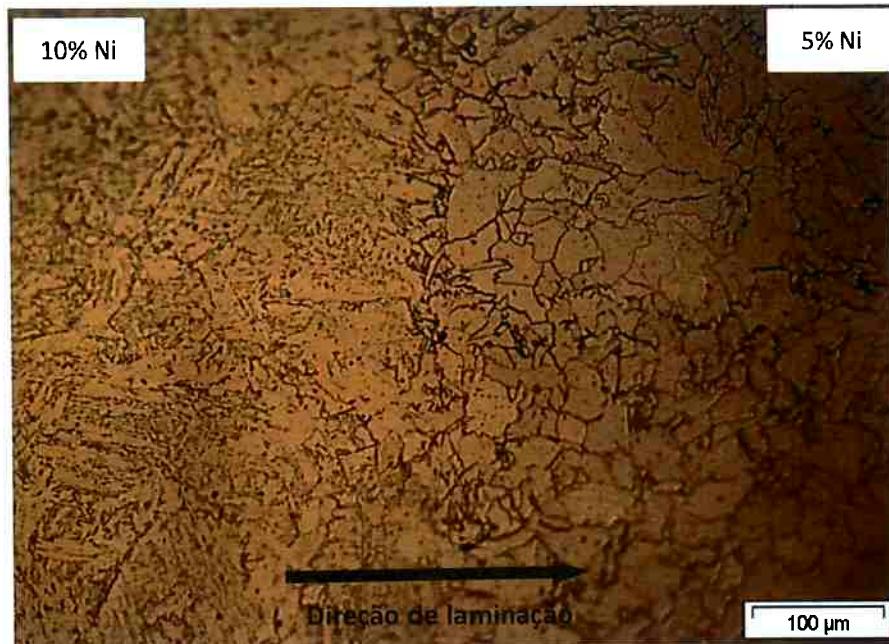


Figura 23 Microestrutura do par de difusão; atacada com nital 6%. (vista de topo da amostra)

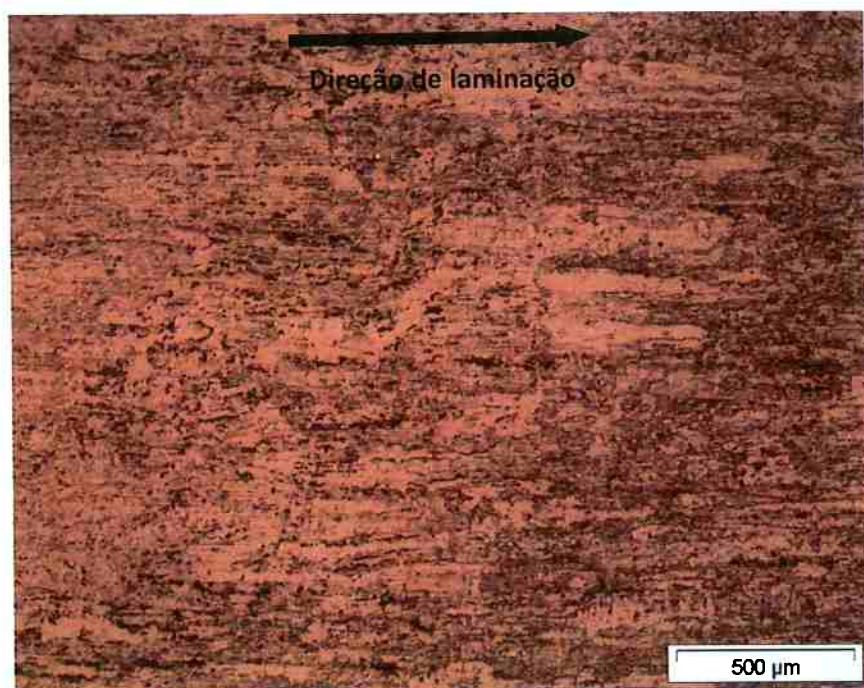


Figura 24 Microestrutura do par de difusão depois de feita a laminação (vista de topo); ataque nital 6%

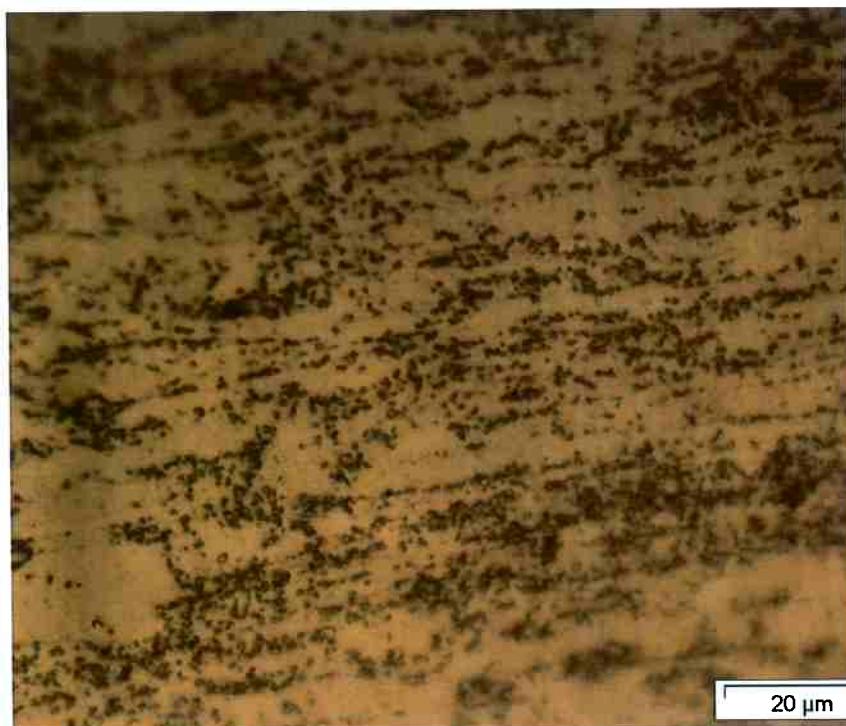
## 5.2 TRATAMENTOS DE RECRYSTALIZAÇÃO DOS PARES DE DIFUSÃO

### 5.2.1 550°C por 120 min

Uma visão geral da amostra tratada termicamente quando foi feita a recristalização é mostrada na Figura 25. Pode-se notar que a transformação na microestrutura praticamente não se iniciou nas regiões de teores mais altos de níquel, pois pelo pouco tempo no que foi feita o tratamento, então só se pode observar os grãos alargados ocorrido na laminação.

Na parte de baixo níquel que em sua maior parte a amostra tem uma estrutura de grãos alargados feitos pela laminação, além pode se observar que havendo apenas algumas pequenas partículas isoladas de ferrita formada nos contornos de grão, sendo observadas partículas alongadas ou grãos alongados acompanhados destas ilhas de ferrita equiaxial deformada (Figura 26), o que quer dizer é que nesta temperatura está iniciando a formação de novos grãos.

Só temos leves evidências que a amostra começou a apresentar a formação de novos grãos que tem forma de ferrita equiaxial, mostrando também que o baixo teor de níquel se tem uma menor influência na recristalização. Na parte de maior níquel, não há início da recristalização nesta temperatura por este tempo. Ou seja, o níquel parece retardar a recristalização.



**Figura 25 Microestrutura com 10% e Recristalização feita a 550°C e 120 minutos; ataque nital 2%.**



**Figura 26 Microestrutura de baixo Ni e Recristalização feita a 550°C e 120 minutos com regiões de primeiros grãos feitos pela recristalização (vista de topo); ataque nital 2%.**

### 5.2.2 560 °C por 240 min

Uma visão morfológica geral da amostra recristalizada uma temperatura de 560°C por 240 minutos é dada nas figuras 27 e 28. Ela mostra uma divisão onde sabemos que e a diferença de porcentagem de níquel, uma zona pode ver que está totalmente recristalizada, foi feito a recristalização e o crescimento de grão. No outro lado da amostra podemos ver planos ou grão alongado, neste caso é influenciado pela porcentagem de soluto e a recristalização não foi feita, quer dizer que não está ocorrendo crescimento de grão. Porem em algumas seções tem uma iniciação de formação dos primeiros grãos no teor de alto níquel Figura 29. Na região de alto níquel, há também partículas de uma segunda fase.

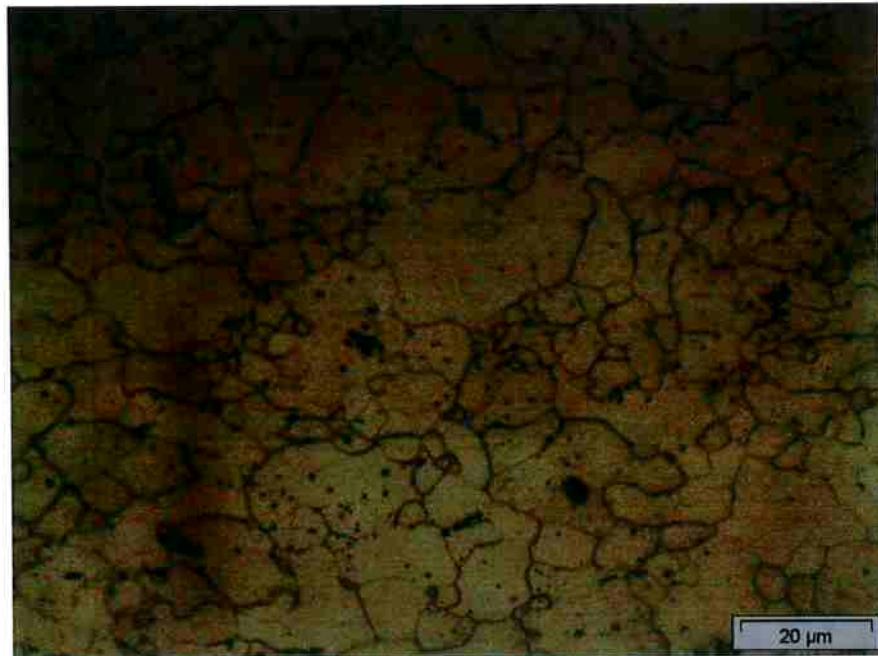
Pode se observar na Figura 30 que o par de difusão tem uma recristalização que vai decrescendo desde a região de baixo níquel até a de alto níquel. A região do crescimento de grão pela recristalização está na parte do 5% de níquel, onde pode se ver que já começou a formação e crescimento de grão,

Grãos de formados na parte do 5%Ni (Figura 28) tem uma estrutura de forma ferrita equiaxial. Isso quer dizer que para este tempo e temperatura a recristalização na parte de baixo níquel está completa, à diferença de maior teor do níquel que não apresenta mudanças depois do tratamento. A parte de alto níquel continua apresentando alguns grãos alongados feitos pela laminação, e o único que se pode perceber de aqui é que umas zonas da amostra ela tem uns indícios de uma leve iniciação de recristalização, porem também pode se observar em sua grande maioria regiões esferoidais.

Nestas partículas esféricas que temos na região de alto níquel (Figura 28) não se percebem com clareza o que pode ser. Nas figuras 31a e 31b, é mostrada a análise por MEV da região de alto níquel. Para maiores teores de níquel, com 8,56% ocorre o início da formação dessas partículas esféricas na parte direita. Com uma porcentagem teor de 10,34 de Ni o que se pode ver (com escala pode ser observada na amostra tratada a 550°C, o que permite a identificação com maior certeza) é que estas partículas que aparecem na parte direita a alto teor são possivelmente iniciações de formação de austenita como uma segunda fase conforme mostra o diagrama de fases (Figura 29) que pode acontecer nestas

porcentagens. Para teores mais altos de níquel, observa-se grande formação destas partículas.

Também se pode ver uma partícula esférica grossa no meio da Figura 31a aqui é devido ao ataque feito na mostra que acontece também em altos teores de níquel.



**Figura 27 Microestrutura baixo Ni e Recristalização feita a 550°C e 240 minutos; ataque nital 6% com uma regiao de graos de ferrita.**



**Figura 28 Microestrutura alto Ni e Recristalização feita a 550°C e 240 minutos; ataque nital 6% com uma regiao de algumas bolinhas e inicios de crescimento de grão ferrita.**

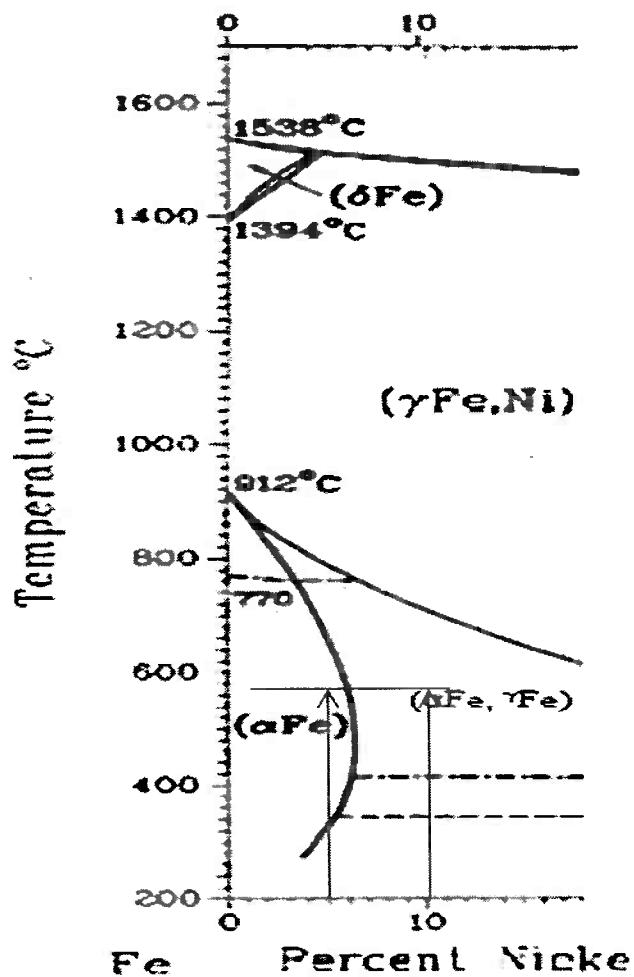
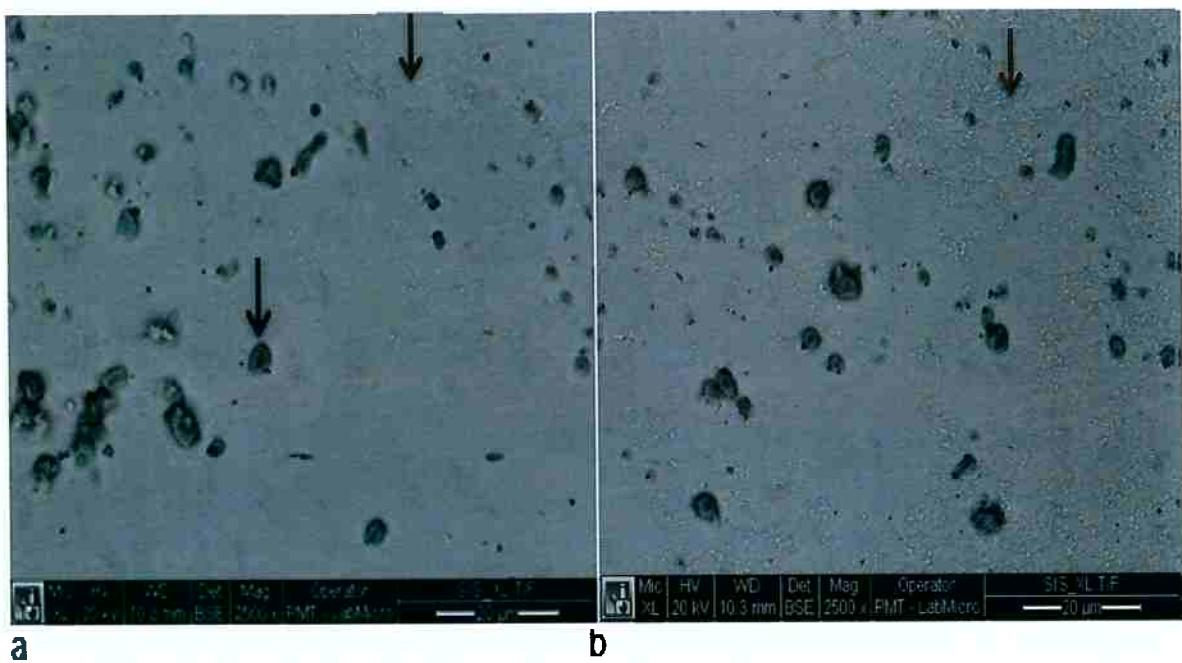


Figura 29 Diagrama de fases para a recristalização de 550°C por 240 donde pode se observar que se tem uma estrutura ferrítica para porcentagem de 5% e uma estrutura de ferrita com austenita para valores de 10%.



**Figura 30** Parte do meio da amostra com recristalização feita a 550°C e 240 minutos (vista de topo) ; ataque nital 6%, pode se observar a diferença de tamanho de grao do parde difusao.



**Figura 31 a.** Mev da amostra com teor de 8,56 e partículas esféricas na microestrutura. **b.** Mev da amostra com teor de 10,34 e partículas esféricas feitas pela recristalização.

### 5.2.3 650°C por 240 min

Na amostra tratada a 650°C, os corpos das amostras mostram um gradiente de recristalização em toda a amostra, só que com uma grande diferença na recristalização do teor de baixo níquel (figura 32) com o teor de alto níquel (figura 33).

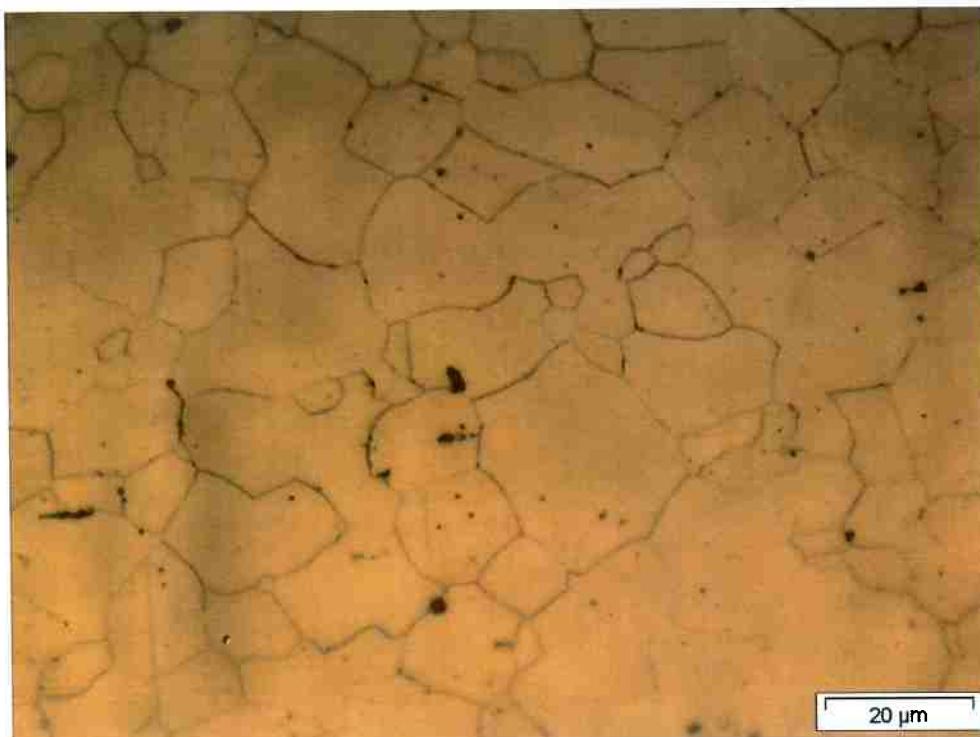
Pode-se observar a amostra tratada a 650°C por 240 minutos não apresentou essencialmente as mesmas morfologias da amostra de mesma composição tratada a 560°C por 240 min. Além do aumento da temperatura ao mesmo tempo nota-se uma mesma sequência de crescimento com a diferença que os grãos neste caso eles são maiores que na amostra de 560°C de temperatura.

Nas regiões com alto níquel, no entanto, a reação estava mais avançada do que no mesmo teor de Ni da amostra tratada à temperatura mais baixa e ou mesmo tempo (550°C por 240). Nesta região de alto níquel mostra uma formação de grãos pequenos na maior parte da amostra, ou uma iniciação de formação de novos grãos já em quase toda a amostra feita pela recristalização.

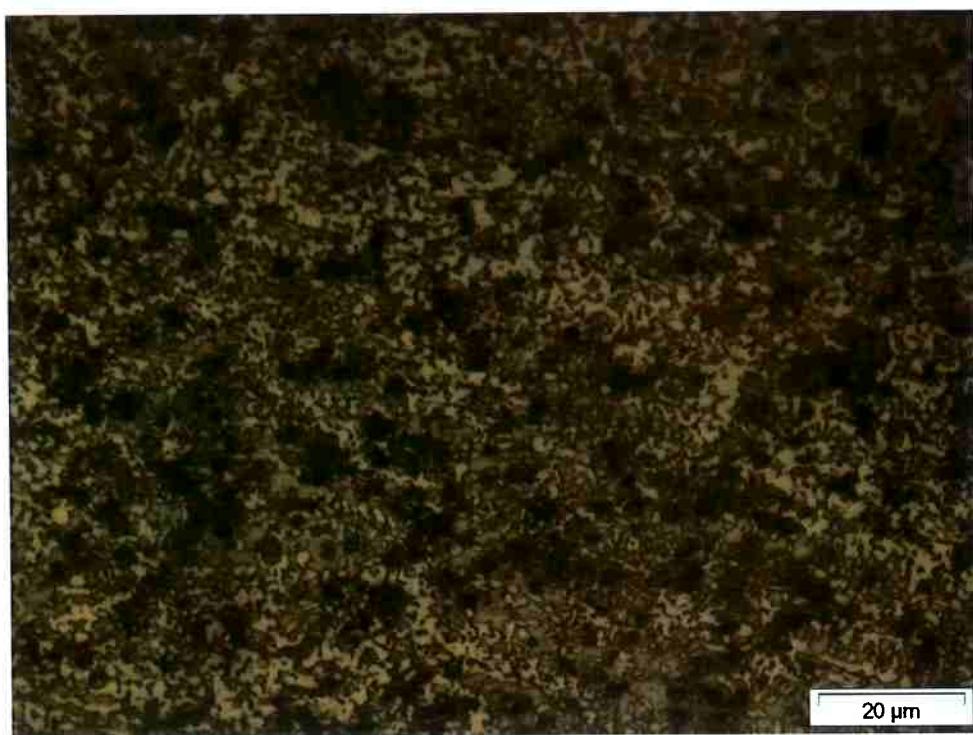
Também como aconteceu na amostra de recristalização de 550 a 240, aqui neste caso também temos uma fase com regiões de partículas esferoidais (Figura 33), que foi possível ser observada com MEV como mostra a Figura 34 onde neste caso ela tem uma porcentagem de se tem influencia de estas partículas.

Também na Figura 34b nota-se que com uma porcentagem de 6,58 %Ni, pode ser observado o início da formação destas partículas. Em teores menores do que este, a amostra tem apenas a fase ferrítica. Isso é esperado quando se leva em conta o diagrama de fases. Porém, as porcentagens de níquel indicadas pelo diagrama são menores para a formação de austenita. Essa diferença pode ser por conta de tamanho das partículas (podem ser muito pequenas em teores menores), ou por não se estar na condição de equilíbrio.

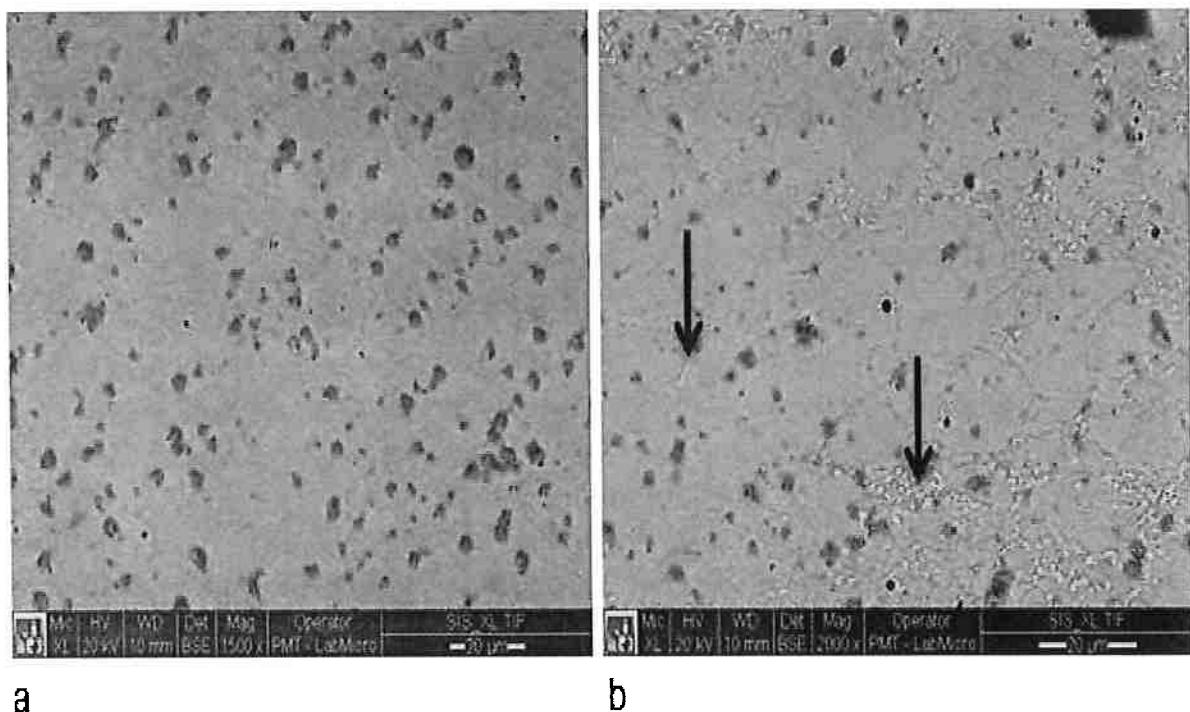
Na figura 34a notam-se manchas circulares grossas, devido ao ataque feito na amostra (o ataque de cor pode causar artefatos deste tipo).



**Figura 32 Microestrutura baixo Ni e Recristalização feita a 650°C e 240 minutos; ataque nital 6% com uma região de grãos de ferrita.**



**Figura 33 Microestrutura alto Ni e Recristalização feita a 650°C e 240 minutos; ataque klemm 6% com uma região de ferrita equiaxial e algumas partículas esferoidais.**



**Figura 34 a. Imagem de Mev que mostra partículas feitas pelo ataque b. Região de partículas nos contornos de grão e partícula alargada austenita.**

### 5.3 TRATAMENTOS DE CEMENTAÇÃO DOS PARES DE DIFUSÃO

A penetração de carbono nos pares de difusão não correspondeu ao valor calculado. Isso pode ser por causa de diferenças na composição química com relação ao aço baixo carbono estudado por Iskander et al. (26). Possivelmente também ser devida ao procedimento de cementação (imersão em carvão, ao passo que o trabalho citado (26) usava uma mistura de carvão e carbonato de sódio, que aceleraria a entrada de carbono).

#### 5.3.1 900º Por 60 minutos

Depois de feita a cementação a de uma amostra par de difusão por 900°C e 60 minutos, o corpo da amostra presenta uma estrutura similar em toda a região da microestrutura da amostra na qual se pode observar que o ingresso de carbono na amostra realmente ocorre mesmo sem a presença do carbonato de sódio.

E as possíveis diferenças que se tem nas regiões de maior e menor teor é que na parte de menor teor (figura 35) temos a presença do níquel com a amostra cementada, além disso, se tem uma microestrutura de martensita com grãos alargados em toda a região de menor níquel, por efeito de ter menor quantidade de soluto se tem um maior efeito de cementação. A região de baixo níquel parece ter regiões compostas de bainita. É interessante ver que a cor obtida no ataque muda bastante com o teor de níquel. Isso mostra que a camada colorida depositada tem espessuras diferentes ao longo da amostra.

Aqui se pode apreciar na região de teor de alto níquel (figura 36) que temos martensita como efeito cementação. Devido a problemas com o resfriamento da amostra, a estrutura não está completamente martensitica na região de baixo níquel. Os altos teores de níquel influem na liga retrasando a cementação e aumentando a temperabilidade. Isso explica por que não há bainita na parte de alto níquel

Também se pode observar na figura 37 se tem um analise de MEV no qual se encontrou que para a porcentagem baixa de níquel a amostra tem martensita, onde a martensita é marcada. Pode-se observar que em toda a região da amostra temos esta microestrutura a qual também está de acordo com a teoria (35) que a menor teor de soluto vamos ter que o efeito maior na cementação.

Continuando com a análise, encontrou-se uma pequena transição (figura 38) donde uma região da amostra tem um teor de níquel intermédio onde observamos o início do que parecem ser regiões e bainita (parte central da figura 38). Estas regiões acabam em uma porcentagem de 7.7% do níquel. E continuando com esta mesma transição como mostra a figura 38 vemos uma região na direita da figura donde não se pode ver a altos aumentos a microestrutura dando certo com o efeito da cementação quando temos alto teor do níquel porque nesta região o teor é de 10.24% do níquel. Além disso se observa como acontece o efeito da cementação variando o porcentagen de níquel como acontece na figura 38, onde o teor de níquel vai aumentado de esquerda ate direita mudando de uma martensita com possíveis regiões de bainita até uma região de martensita bem uniforme.

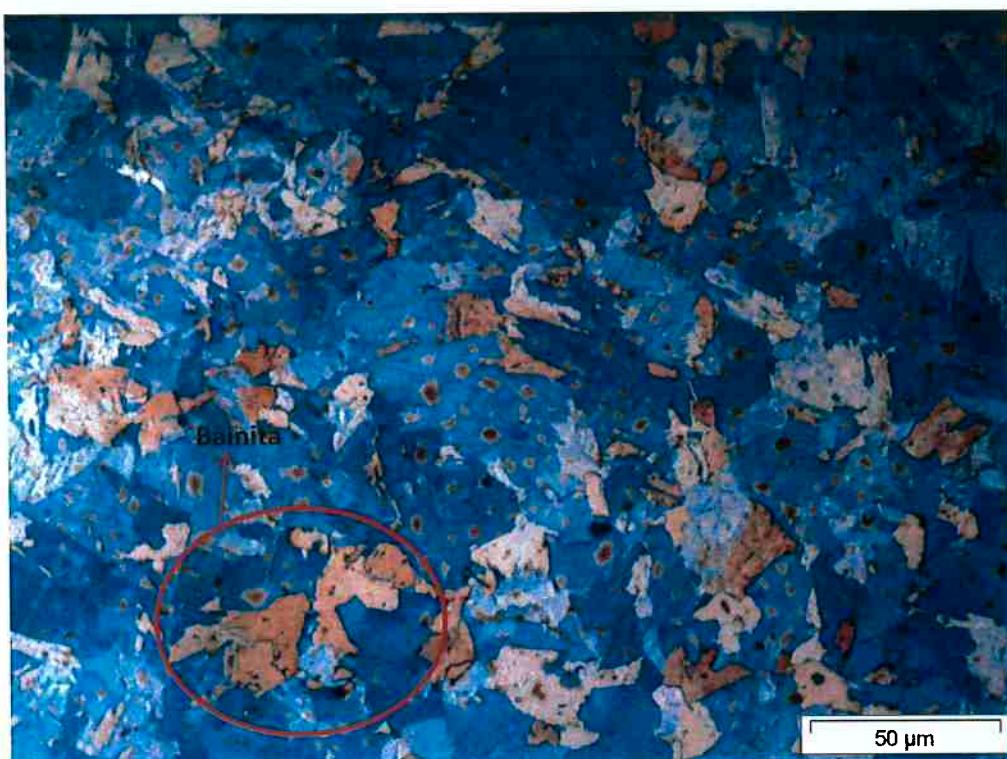


Figura 35 Amostra cementada de baixo teor com uma microestrutura martensita e umas regiões com bainita; ataque klemm.

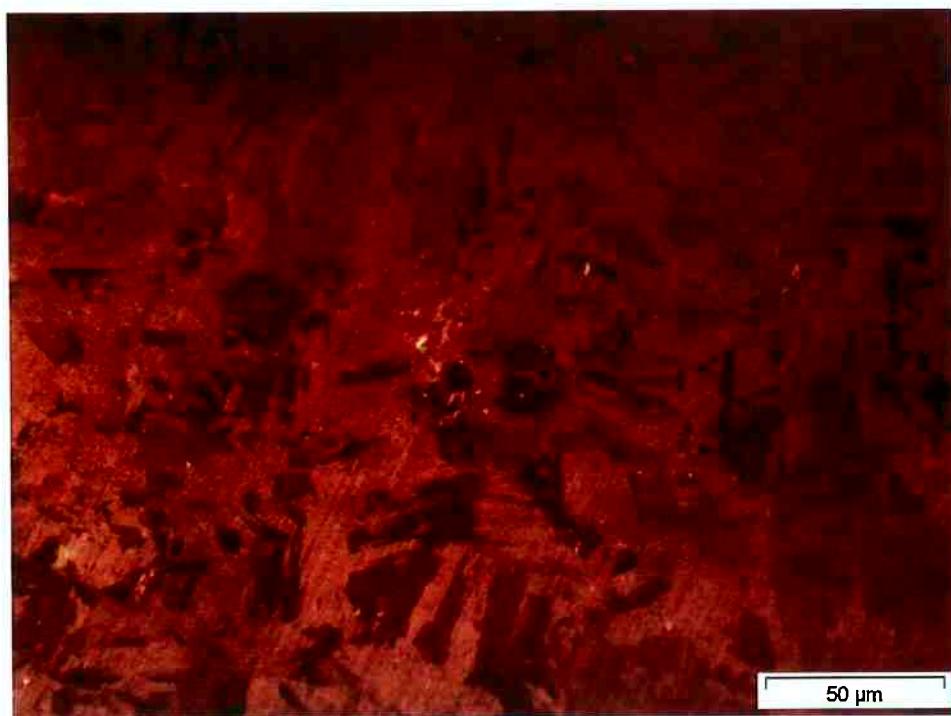


Figura 36 Cementação de 60 min a 900°C, de alto teor com uma microestrutura martensita; ataque com klemm.

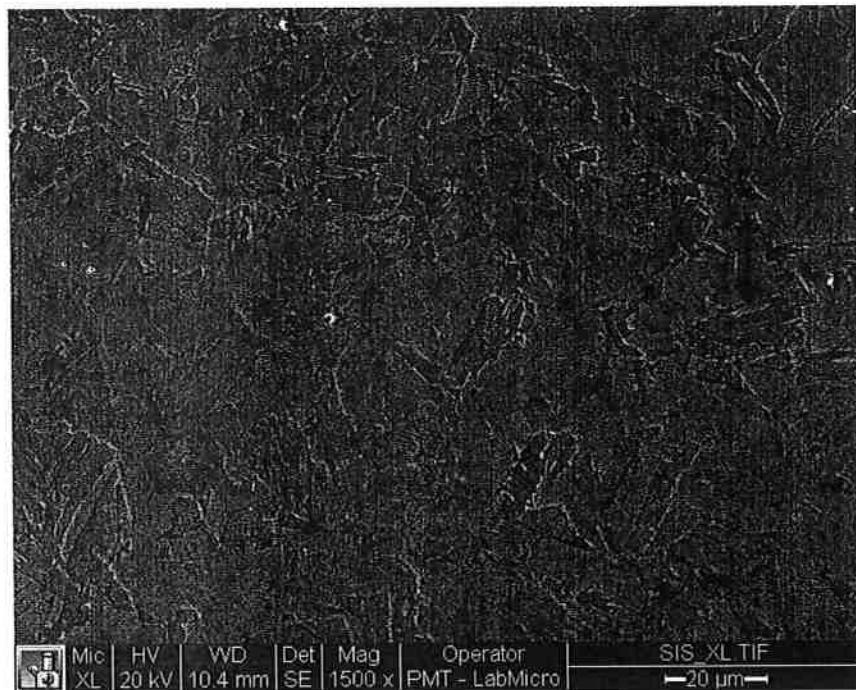


Figura 37 Mev de baixo teor de níquel de 5.85% onde mostra uma região martensítica.

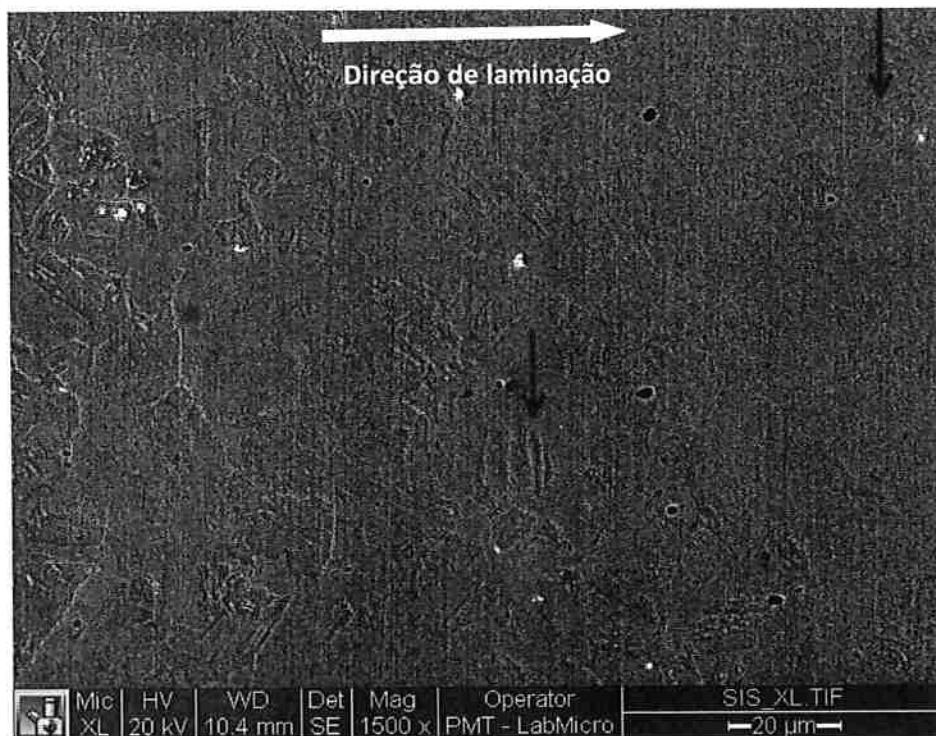


Figura 38 Mev com uma transição da amostra na parte do centro com 7.70% de níquel, e na parte sim precipitação de alto teor de níquel (10.24% níquel).

### 5.3.2 900°C por 120 minutos

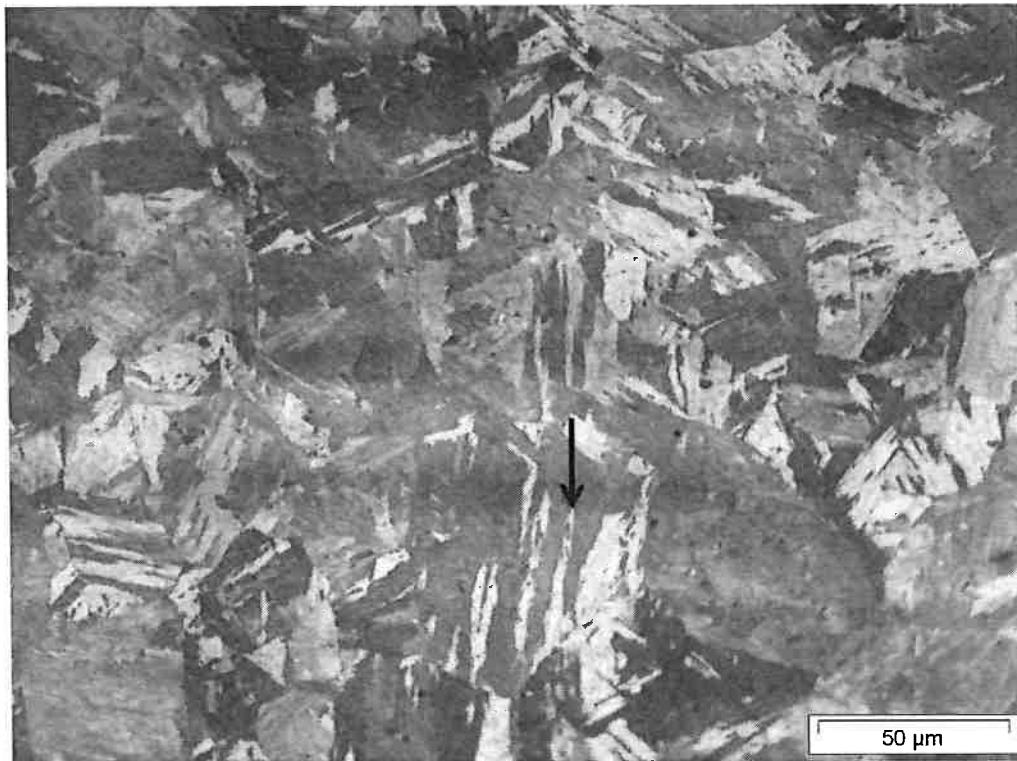
Foi feito também um tratamento de cementação por 120 minutos a 900°C, fornecendo mais tempo para a cementação. Assim, o maior teor do níquel poderia levar a um efeito mais observável na morfologia. (Figura 39)

Aqui neste tratamento se pode observar que se tem um maior efeito, se tem uma estrutura martensítica mais pronunciada a comparação da amostra de cementação tratada por 60 minutos e 900°C. Além disso, esta martensita está pronunciada por toda a região com morfologia de grãos alargados.

Se pode observar na microestrutura da figura 40 o efeito da cementação como ocorre o ingresso do carbono nesta região afetando a microestrutura martensítica, mudando com uma morfologia martensítica de partículas em formato de agulha mais evidentes.



Figura 39 Amostra tratada por 120 minutos a 900°C com uma microestrutura martensítica; ataque nital 2%



**Figura 40 Amostra de cementação tratada por 120 minutos a 900°C com uma microestrutura martensítica de partículas em formato de agulha; ataque klemm**

Depois de feitos os tratamentos e fazer todo o processo para ter um analisem das amostras, se encontrou que umas amostras não deram certas porque se tem muitos fatores que influenciam em elas pela falta de controle e foram descartadas.

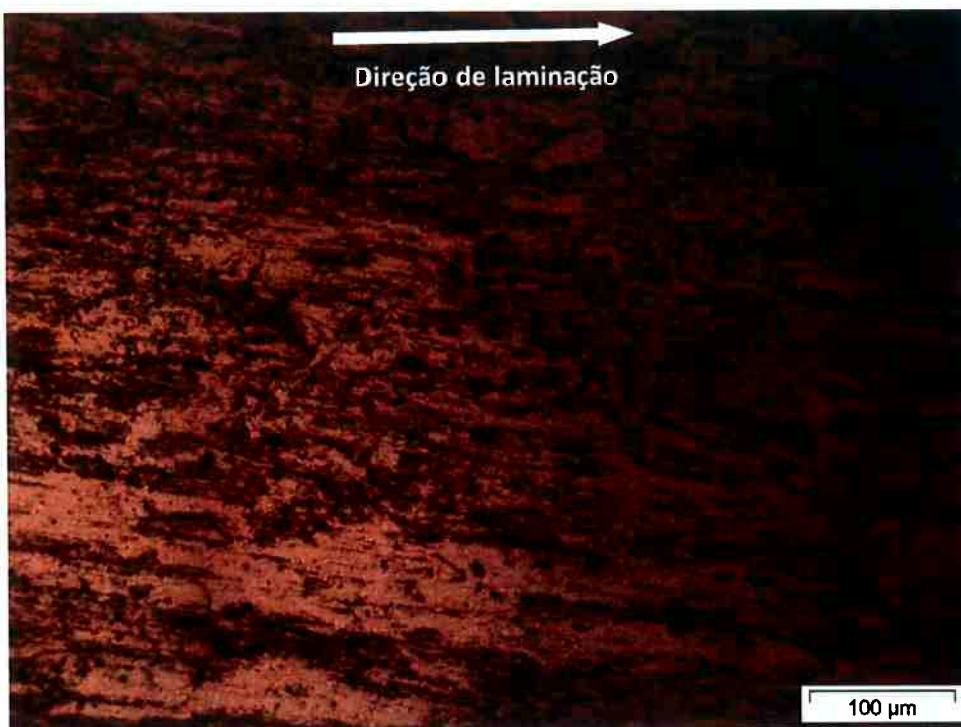
A recristalização feita por 30 minutos a 550°C se encontrou como se pode observar na amostra (figura 41), que a recristalização feita não tem efeito depois de a laminação, e é devido à influência que tem o soluto da amostra (neste caso a porcentagem de níquel), porque este soluto retarda a nucleação e crescimento de grão.

Também não se tem evidencia do crescimento de grão em nenhum de as duas regiões do par de difusão (parte de maior teor ou menor teor de níquel). Do mesmo jeito aconteceu na recristalização feita por 60 minutos a 550°C (Figura 42), que não muda apesar de que nesta amostra se aumenta o tempo do tratamento e continua as duas regiões com o efeito da laminação, e não se tem evidencia de nucleação ou crescimento de grão como acontece na recristalização a 120 minutos por 550°C (figura 25), que a amostra já tem pelo menos umas iniciações de crescimento de grão na região de menor teor de níquel.

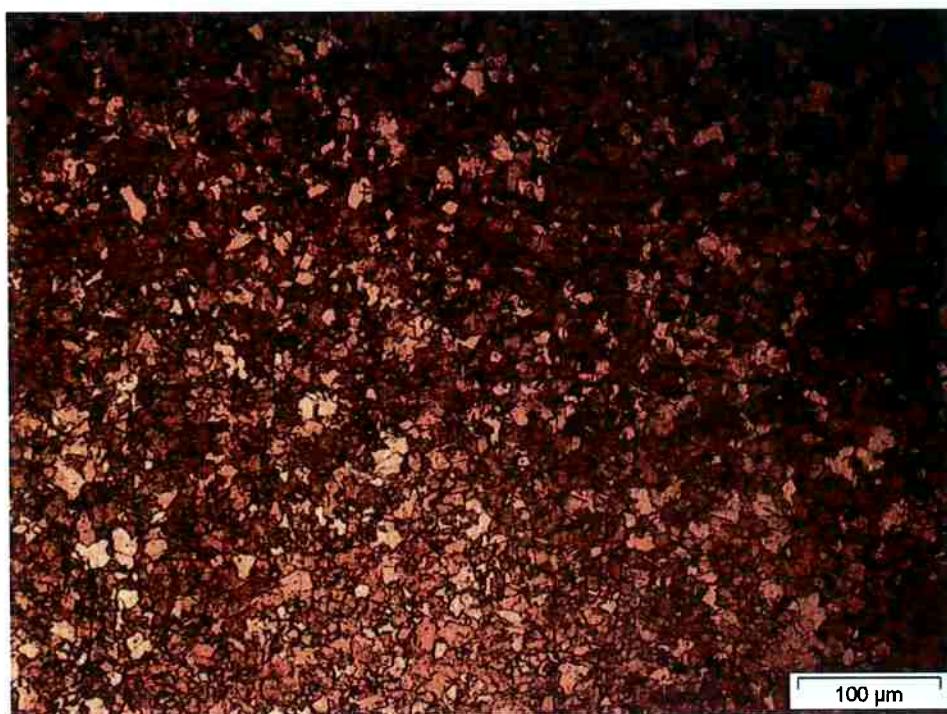
Também se descartou duas amostras de cementação feitas por 900°C por 15 minutos (figura 43) e também outra por 900°C por 30 minutos (figura 44). Onde em elas se podem observar a estrutura nas amostras e que não foi feito o ingresso de carbono, porque o que ocorre é que como os tratamentos forem feitos por pouco tempo não deu tempo para que o carbono ingressarem no par de difusão, porque o níquel pode retardar a cementação das amostras, e o tratamento foi feito por imersão em carvão, o que também é pouco eficiente.



**Figura 41 Tratamento de recristalização de 30 minutos a 550°C (vista de topo); ataque nital 6%**



**Figura 42 Tratamento de recristalização de 60 minutos a 550°C (vista de topo); ataque nital 6%**



**Figura 43 Tratamento de cementação a 900°C por 15 minutos com uma microestrutura perlítica; ataque nital 6%.**



**Figura 44 Tratamento de cementação a 900°C por 30 minutos com uma microestrutura perlítica; ataque nital 6%.**

Nas seguintes tabelas 4 e 5 pode se observar um resumo de resultados de recristalização e cementação de todas as amostras.

**Tabela 4 resumo de resultados de recristalização**

<b>RECRISTALIZAÇÃO</b>			
Temperatura (°C)	Tempo (Minutos)	Microestrutura	
		Baixo teor	Alto teor
550	30	Nada, Alongada pela laminação	
550	60	Nada, Alongada pela laminação	
550	120	Iniciação de ferrita	Nada, Alongada pela laminação
550	240	Ferrita	Iniciação de ferrita e para ≥8,5% Ni iniciação de austenita
650	240	Ferrita	Ferrita e para ≥6% Ni iniciação de austenita

**Tabela 5 resumo de resultados de cimentação**

CEMENTAÇÃO			
Temperatura (°C)	Tempo (Minutos)	Microestrutura	
		Baixo teor	Alto teor
900	15	Perlita	
900	30	Perlita	
900	60	Martensita e regiões de bainita	Martensita
900	120	Martensita	

## 6. CONCLUSÕES

- Nas ligas recristalizadas de 30 e 60 minutos por 550°C não há nenhum efeito de recristalização. Isso pode ser influência do teor de níquel. Porém, estudos em amostras sem níquel são necessários para conformar essa suposição.
- Nas ligas de cementação de 15 e 30 minutos e austenitização por 900°C, não foi identificado ingresso significativo de carbono na estrutura.
- Nas ligas recristalizadas, nota-se que, para menores teores de níquel, tem-se uma estrutura ferrítica com grãos formados e para teores acima de 6% de níquel a 550°C e acima de 8% a 650°C, há a formação de partículas possivelmente de austenita (que podem ter se decomposto no resfriamento).
- Para teores maiores de níquel, a recristalização ocorre mais lentamente do que em teores menores,
- Para porcentagens abaixo de 7% de níquel, encontraram-se martensita e regiões possivelmente de bainita devido ao resfriamento mais lento da amostra.
- A técnica de uso de pares de difusão permitiu a identificação de mudanças de comportamento da amostra relacionadas ao teor de níquel, tanto na recristalização quanto na cementação. Essa técnica é, portanto, muito útil para reduzir custos no desenvolvimento de novas ligas.
- A temperatura de tratamento dos pares de difusão (1100°C) não foi suficiente para formação de uma zona de difusão satisfatória. Devem ser usadas temperaturas mais altas, da ordem de 1400°C.

## 7. Referências Bibliográficas

1. PRIMO, R. D. SOMISA, una historia de acero. 2006.
2. PADILHA, A. F. Materiais de engenharia microestrutura e propriedades. São Paulo, Hemus , 1997. p. 126-130.
3. SINCLAIR, C.W.; HUTCHINSON, C.R.; Y. BRE'CHET . The Effect of Nb on the Recrystallization and Grain Growth of Ultra-High-Purity α-Fe: A combinatorial Approach Metallurgical and Materials Transactions A, v.38A, , n.4, p. 821-830, 2007
4. HUTCHINSON, C.R. et al. A novel experimental approach to identifying kinetic transitions in solid state phase transformations. Scripta Materialia, v. 50, n. 2, p. 285-289, 2004
5. PADILHA, A. F. ; SICILIANO , F. Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura. São Paulo : ABM, 2005. p. 29,.
6. ASKELAND, D. Ciencia e Ingenieria de los Materiales. 4.ed. s.l. : Thomson, (ano) p. 334.
7. SMITH, F.Q. , Grain Growth in Alpha Brass. Transactions of the Metallurgical Society of AIME – v. 64 p. 159 -187
8. FRENCH, R.S. Grain Growth and Recrystallization of 70-30 Cartridge Brass. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, v 156 p. 195-211.
9. CALLISTER, W. D. Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. Barcelona , Reverte S.A, 1995. v. 1, p. 181.
10. AUST. K.T.; RUTTER, J.W. Effect of Solute Impurities on Preferred Orientation in Annealed High-Purity Lead. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, v. 218 , p. 50-54, 1960.
11. ENGLER, O., Vatne, H. E., Nes, E. The roles of oriented nucleation and oriented growth on. Materials Science and Engineering, A v.205 , , p. 187-198- 1996
12. FREUDENBERGER, J.. et al. Studies on recrystallization of single-phase copper alloys. -Acta Materialia, v. 58, p. 2324-2329 2010.

13. BENCHABANE, G.; BOUMERZOUG, Z., GLORIANT, T., THIBON, I. Microstructural characterization and recrystallization kinetics. – Physica B v. 406, p. 1973-1976, 2011.
14. HAJIZADEH,K; .GHOBADI ALAMDARI S.; .EGHBALI, B. Stored energy and recrystallization kinetics of ultrafine grained titanium. – Physica B, v. 417, p. 33-38 2013.
15. HONG, Seung-Hyun ; LEE, Dong Nyung ., The evolution of the cube recrystallization texture in cold rolled copper sheets – Materials Science and Engineering A, v. 351, p. 133-147 - 2003
16. SALEHI, M. S. ; SERAJZADEH, S. Simulation of static recrystallization in non-isothermal annealing using a coupled cellular automata and finite element model. – Computational Materials Science, v. 53, p. 145-152 - 2013
17. ATTALHAH, M.M. ; STRANGWOOD, M.; DAVIS, C.L. . Influence of the heating rate on the initiation of primary recrystallization in a deformed Al-Mg alloy. – Scripta Materialia , v. 63, p. 371-374, 2010
18. BENCHABANE, G. et al. Recrystallization of pure copper investigated by calorimetry and microhardness. – Materials Characterization, v. 59, p. 1425-1428, 2008.
19. PARK, NO-JIN; JOO, HUNG-DON; PARK JONG-TAE. Evolution of Goss Orientation during Thermal Heating with Different Heating Rate for Primary Recrystallization in Grainoriented Electrical Steel. ISIJ International, v. , n. ,p. 125-130, 2013.
20. MILLAN, J. Proceso de recristalización durante el recocido de un acero 0,04%c calmado al aluminio. . Rev. Fac. Ing. UCV [online]. [Online] 2005. Acesso em:  
[http://www.scielo.org.ve/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0798-40652005000100002&lng=es&nrm=iso](http://www.scielo.org.ve/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0798-40652005000100002&lng=es&nrm=iso). ISSN 0798-4065..
21. RUTTER, J. W.; AUST, K.T. Kinetics of Grain Boundary Migration in High-Purity Lead Containing Very Small Additions of Silver and of gold. TRANSACTIONS OF THE METALLURGICAL SOCIETY OF AIME, v. 218, p. 682-688, 1960.
22. DUGGAN, B. J. et al. Deformation structures and textures in cold-rolled 70 :30 brass. Metal Science, v.12 , n. 8, p 343-351, 1978.

23. A. KARMAKAR, A. KARANI, S. PATRA, and DEBALAY CHAKRABARTI - Development of Bimodal Ferrite-Grain Structures in Low-Carbon Steel Using Rapid Intercritical Annealing – Metallurgical and Materials Transactions A, v. 44, p.2041-2052, 2013
24. RAY, W.; HUTCHINSON, R. K. Influence of phosphorus additions on annealing behaviour of cold-worked copper. Metal Science, v 13., n. 3, p. 125-130, 1979
25. CALLISTER JR. , W. D. Introduction Materials Science and Engineering. 7. ed. New York , Techbooks/GTS, York, PA, 2007.
26. RODRIGUEZ, F. D. del C. Endurecimiento Superficial del Acero. Olimpia unam. [Online] 2007. [Citado em: 17 de 04 de 2016.] [http://olimpia.cuautitlan2.unam.mx/pagina\\_ingenieria/mecanica/mat/mat\\_mec/m6/endurecimiento%20superficial%20del%20acero.pdf](http://olimpia.cuautitlan2.unam.mx/pagina_ingenieria/mecanica/mat/mat_mec/m6/endurecimiento%20superficial%20del%20acero.pdf).
27. ISKANDER, S. S. ; SALEH, E. B. Carburizing of steels 141-349, Canada : Surface Technology, 1981, v. 12 n. 4 p.341-349
28. AARONSON, H. I., SPANOS, G. ; REYNOLDS Jr. , A progress report on the definitions of Bainite. Scripta Materialia, v. 47, p. 139-144, 2002
29. MCLELLAN, R. B. e WASZ, M. L. 5, Carbon Diffusivity in B.C.C. iron. – Journal of Physics and Chemistry of Solids Houston , Pergamon, 1993. v. 54, p. 583-586
30. SILVA, J. R. G. da ; McLELLAN, R. B. Diffusion of Carbon and Nitrogen in B.C.C. Iron. -Materials Science and Enginnering - Houston, Elsevier Sequoia, 1976. v 26, p. 83-87
31. CERMAK, J.; KRÁL, L. Carbon diffusion in carbon-supersaturated ferrite and austenite., Journal of Alloys and Compouds v. 586, p.129-135 Czech Republic , Elsevier B.V., 2014.
32. LEE, S.J., MATLOC, D.K.; TYNE, C. J. VAN 11. An Empirical Model for Carbon Diffusion in Austenite Incorporating Alloying Element Effects.. ISIJ International, v.51, n. 11 , p. 1903-1911 ,2011,
33. WANSKA, J. Effect of diffusion on the carburization of steel. s.l. : University of Wisconsin--Madison, v 1,1937.
34. GENEL, K.; DEMIRKOL, M. Effect of case depth on fatigue performance of AISI 8620 carburized steel. International Journal of Fatigue – v. 21, n. 2, p. 207-212

35. CASTILLO, F. D. DEL. Endurecimiento Superficial del acero. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, 2007. V 1, p. 25-30.
36. GIOLITTI, F. The Cementation of Iron and Steel. s.l. : McGraw-Hill, 1915, v 1, 18-399.
37. AMERICAN SOCIETY OF METALS. Metals Handbook. Metals Park, Ohio, ASM, 1973. v. 8, p. 199
38. Monlevade, ESTUDO DAS TRANSIÇÕES MORFOLÓGICAS NA DECOMPOSIÇÃO DA AUSTENITA UTILIZANDO UM PAR DE DIFUSÃO Fe-5%Ni/F e -10%Ni, pag 67-72, 2013