

**ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVESIDADE DE SÃO
PAULO**

Departamento de Engenharia de Materiais e Metalurgia

TRABALHO DE FORMATURA

**Nome: Rodrigo Heilberg
NºUSP: 3729130**

Orientador: Prof. Dr. André Paulo Tschiptschin

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVESIDADE DE SÃO PAULO
Departamento de Engenharia de Materiais e Metalurgia

Aços Válvula Austeníticos Nitrogenados – Prospecções de novos desenvolvimentos

São Paulo

2006

ERRATAS

- Página 32, na tabela 8, onde se lê L.R.(760°C), deve ser lido Limite de resistência à Fadiga.

Propriedades Mecânicas - Pós Trat. Term e Envelhecimento						
	Dureza, Bhn		L.E. (760°C)	L.F. (760°C)	Corrosão p.m. (g/dm ²)	
	20°C	650°C	(Mpa)	10 ⁸ ciclos (Mpa)	PbO	Sulfetação
21-2N	300	158	372	179	20,0	-
21-4N	320	186	427	193	19,5	1,02
Gaman H	367	209	427	207	45,3	-

- Página 33, Figura 20, a legenda deve ser lida como “Mapa de fases no equilíbrio para o aço 21-4N”.
- Página 33, Figura 20, a legenda 2 deve ser lida como Austenita.
- Página 33, Figura 20, a legenda 5 deve ser lida como Ferrita.

THERMO-CALC (**.11.06:21.30) :

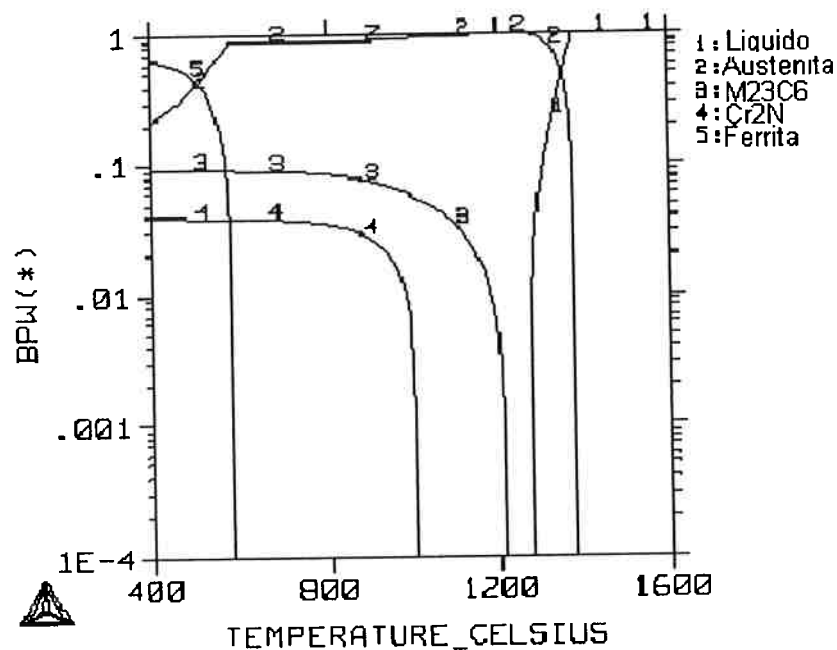


Figura 20 Mapa de fases no equilíbrio para o aço 21-4N

- Página 34, Figura 21, a legenda deve ser lida como “Mapa de fases no equilíbrio para o aço Gaman H”.
- Página 34, Figura 21, a legenda 2 deve ser lida como Austenita.
- Página 34, Figura 21, a legenda 6 deve ser lida como Ferrita.

Agradecimentos:

Ao Prof. Dr. André Paulo Tschiptschin, por sua dedicação na orientação deste trabalho e pelos ensinamentos durante todo o meu curso de Engenharia de Materiais.

À Minha família, por todo o amor e apoio.

Aos amigos que fiz dentro desta escola, sem os quais as noites de estudo seriam insuportáveis.

À Escola Politécnica, pela minha formação conhecimento adquirido e por ter me forjado o homem que sou.

Índice

Resumo:.....	1
1. Introdução:	2
2. Objetivo:	4
3. Revisão Bibliográfica:.....	5
3.1 Utilização de aços em Válvulas para motores de combustão interna:	5
3.2 Aços Válvula austeníticos Nitrogenados:	12
3.2.1 Relações de fase em aços inoxidáveis Fe-Cr-Mn-C-N - Solução Sólida:	13
3.2.2 Reações de Precipitação:	17
3.2.3 Mecanismos de precipitação descontínua:.....	19
3.2.4 Características físico-químicas das precipitações:.....	21
3.2.5 Relações das reações de precipitação com as propriedades dos aços:.....	25
4. Prospeção da Substituição dos aços 21-2N e 21-4N:	32
4.1 Software, análises e resultados:	33
5. Discussão e Conclusão:.....	38
Anexo: Lista de aços Inoxidáveis austeníticos nitrogenados	40
6. Referencias Bibliograficas :	42

Índice de Figuras

Figura 1 – Gráfico de variação do preço do níquel em 100 USD por Ton (13)...	3
Figura 2 - Esquema de uma válvula de exaustão. As áreas A e C da figura são regiões quentes , a área B é sujeita a fadiga térmica e abrasão a quente e as áreas D e E são regiões de alto desgaste (1).....	5
Figura 3 - Gradiente térmico numa típica válvula de exaustão (3).....	7
Figura 4 - L.E. x T em aços válvula típicos (3).....	8
Figura 5 – Válvulas preenchidas com Sódio (3).....	11
Figura 6 - Relações de fases no sistema Fe-Cr-Mn-C-N a 1150 °C (6).....	13
Figura 7 – Curva de solubilização do Carbono em aços austeníticos nitrogenados (Números dos aços podem ser consulados no Anexo) (6).....	14
Figura 8 - Secção isotérmica do sistema Fe-Cr-Mn-C a 1150 °C (6).....	15
Figura 9 – Efeito do Mn na estabilidade da austenita (6).....	16
Figura 10 - Efeito do Mn, C e N na estabilidade da austenita em um aço com 12% Cr (6).....	16
Figura 11 – Exemplo de diagrama de fases no equilíbrio.....	17
Figura 12 Comparação da morfologia de precipitação generalizada e descontínua num aço envelhecido em diferentes temperaturas (9).....	18
Figura 13 - Modelo de nucleação de precipitação descontínua proposto por Tu e Turnbull (12).....	19
Figura 14 - Modelo de nucleação e precipitação descontínua proposto por Fournelle e Clark (11).....	20
Figura 15 - Efeito da composição na microestrutura após a solubilização e c envelhecimento a 760°C por 100 hs (6).....	22
Figura 16 - Efeito da composição e temperatura de envelhecimento na microestrutura solubilizada e envelhecida (6).....	23
Figura 17 - Efeito do tempo e temperatura de envelhecimento na precipitação descontínua num aço (5).....	24
Figura 18 – Efeito de C, N, e Mn no limite de escoamento em aços com 12%Cr. Tratamento térmico: 1150°C por 30 min e tempera em água (7).....	25
Figura 19 – Efeito do C e do N no parâmetro de rede de um aço 12%Cr, 28%Mn. Trat Térmico: 2200°F por 30 min e tempera em água (7).....	27
Figura 20 Diagrama de fases no equilíbrio para o aço 21-4N.....	33
Figura 21 - Diagrama de fases no equilíbrio para o aço gaman H.....	34
Figura 22 - Isoterma Gaman H a 760°C.....	35
Figura 23 - Isoterma 21-4N a 760°C.....	35
Figura 24 - Isopleta Wt de Mn do aço Gaman H.....	36
Figura 25 - Isopleta Wt de Mn do aço 21-4N.....	37

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Composições de alguns aços válvula típicos.....	9
Tabela 2 – Nomenclatura alternativa para aços válvula.....	9
Tabela 3 – Propriedades mecânicas a temperaturas elevadas (7).	26
Tabela 4 – Efeito da microestrutura na propriedades a temperatura ambiente de um aço com 0,41 C; 16,3 Mn; 17,5 Cr; 0,32 N (7).....	28
Tabela 5 Efeito da microestrutura nas propriedades de resistência a fluência, em um aço com 0.41 C ; 16.3 Mn ; 17.8Cr; 0.32 N (7).....	29
Tabela 6 - Efeito da microestrutura nas propriedades de resistência a fluência, em um aço com 0.40 C ; 12.5 Mn ; 18.4Cr; 0.39 N (7).....	29
Tabela 7 – Composições dos aços estudados (1).	32
Tabela 8 – Propriedades Mecânicas dos aços estudados (1).....	32
Tabela 9 – Analise da redução de custos com a queda no teor de Níquel de uma liga	39

Resumo:

O estudo para novos desenvolvimentos em aços válvula tem vital importância para a indústria automobilística. A recente escalada dos preços do Níquel tornou a busca por um aço com características similares aos aços válvula tradicional porem sem o elemento de liga.

Neste trabalho encontra-se uma revisão da literatura que ajuda a compreender a microestrutura e metalurgia física dos aços válvula austeníticos nitrogenados, bem como uma prospecção do desenvolvimento de uma nova liga.

Os resultados das análises mostraram dados promissores quanto a viabilidade da utilização da liga Gaman H em válvulas de exaustão com boas propriedades mecânicas e sensível redução de custo. Porém estudos mais profundos precisam ser realizados.

1. Introdução:

Os motores de combustão interna têm seu funcionamento garantido por válvulas que aprisionam o combustível e o ar dentro do cilindro, e os liberam após a explosão. Estas válvulas trabalham em condições extremas de temperatura e pressão, além de sofrerem solicitações repetitivas. Assim as características desses aços inoxidáveis sob altas temperaturas merecem estudo.

As válvulas de exaustão em especial sofrem solicitações de temperatura mais críticas que as de admissão. Essas válvulas trabalham em temperaturas de até 850°C, em um ambiente altamente agressivo. Para suportar essas condições de trabalho foi desenvolvida uma classe de aços inoxidáveis chamada de aços válvula, austeníticos nitrogenados.

O primeiro aço válvula desenvolvido foi o 21-4N que apresentava em sua composição 4% de Níquel. O níquel, no entanto apesar de ser uma pequena parcela da composição do aço, formava um dos principais elementos em seu custo. Assim rapidamente o 21-4N foi substituído pelo 21-2N, que tem apenas 2% de Ni, como o mais utilizado pela indústria automobilística. Essa redução de custo já era importante na década de 60, porém se tornou crítica hoje em dia, já que as cotações do Níquel vêm atingindo altas recorde. Isso pode ser observado na figura 1, onde se percebe que o preço do metal é da ordem de US\$ 35 por Kg.

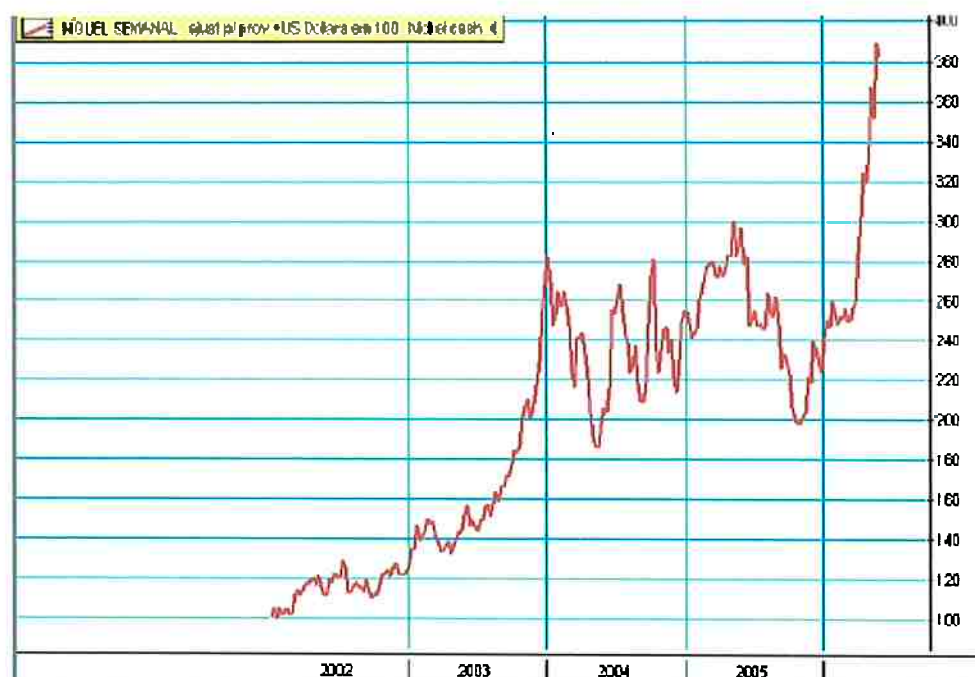


Figura 1 – Gráfico de variação do preço do níquel em 100 USD por Ton (13).

Acumulando valorizações expressivas nos últimos anos, a alta dos metais não-ferrosos esteve diretamente ligada ao crescimento da economia mundial nos últimos anos, puxado pelos EUA e, sobretudo pela forte demanda dos países asiáticos (Índia e China, principalmente). Desta forma a busca por alternativas aos aços válvula que contem em sua composição Ni, tem se tornado cada vez mais importante.

2. Objetivo:

O objetivo deste trabalho é levantar pistas para a obtenção um aço válvula austenítico nitrogenado que tenha boas propriedades mecânicas, tanto na temperatura ambiente quanto a elevadas, e não tenha Níquel em sua composição. Este aço seria utilizado na fabricação de válvulas de exaustão de motores a combustão interna, com boa redução de custo.

3. Revisão Bibliográfica:

3.1 Utilização de aços em Válvulas para motores de combustão interna:

Os Aços válvula tem como principal aplicação a fabricação de válvulas de admissão e exaustão, de motores de combustão interna. Em ambos os casos os materiais sofrem solicitações de pressão e temperatura, além de desgaste superficial e ataque de gases corrosivos. No entanto as válvulas de exaustão sofrem maiores solicitações devido à alta temperatura dos gases de combustão (850°C) e a sua agressividade, em termos de corrosão por óxido de chumbo e sulfetação.

A figura 2 mostra o esquema de uma válvula de exaustão:

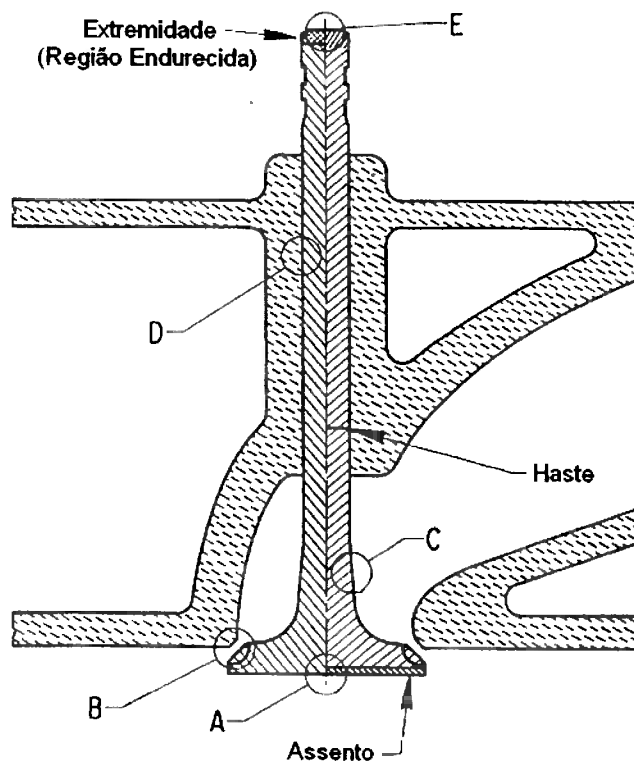


Figura 2 - Esquema de uma válvula de exaustão. As áreas A e C da figura são regiões quentes, a área B é sujeita a fadiga térmica e abrasão a quente e as áreas D e E são regiões de alto desgaste (1).

É muito importante o exato conhecimento das propriedades do material na hora de projetar uma válvula. Válvulas de exaustão trabalham em condições extremas atingem temperaturas de até 850 °C enquanto são sujeitas a tensões de tração de até 400 MPa.

Alem disso estas peças precisam ter uma longa vida útil. Nos anos 20 essa vida era de 20.000 milhas , este valor aumentou para 60.000 milhas nos anos 50 , até atingir o patamar de 200.000 milhas nos dias atuais.

As principais propriedades que estes materiais utilizados nas válvulas deve ter são:

- Resistência mecânica elevada a temperatura ambiente e temperaturas elevadas (800°C).
- Resistência à severa ciclagem térmica (choque térmico)
- Microestrutura estável até a mais alta temperatura de trabalho, para retardar ou evitar o perigo de transformações ou fragilizações.
- Alta resistência ao desgaste, especialmente no assento e haste da válvula.
- Boas propriedades de deslizamento da haste na guia da válvula.
- Alta condutibilidade térmica para evitar superaquecimento.
- Boa usinabilidade.
- Alta resistência a corrosão pelos produtos gerados pela combustão.

As figuras 3 e 4 mostram a distribuição típica de temperaturas em uma valvula de exaustão e seu gradiente de temperaturas.

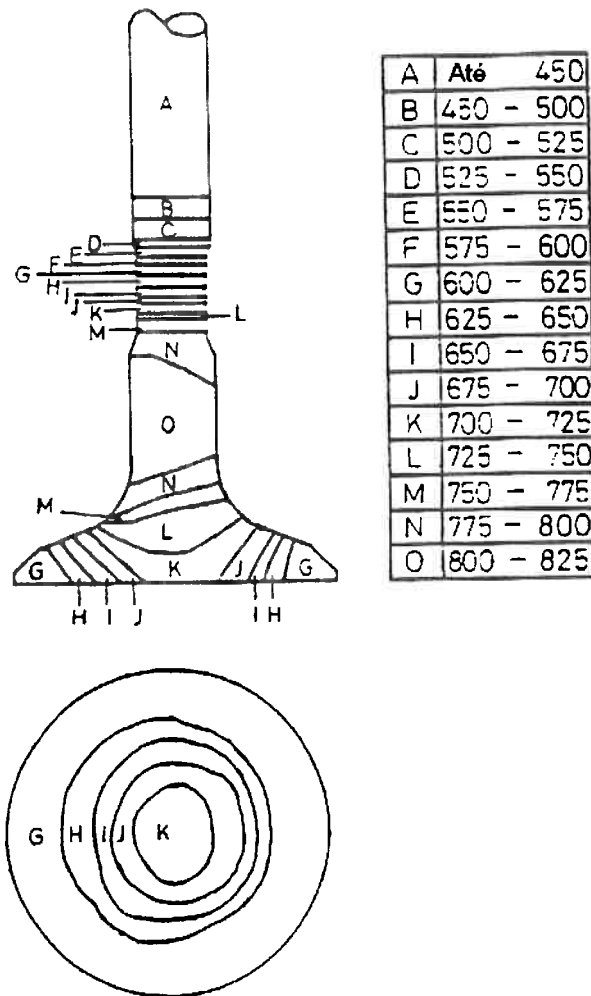


Figura 3 - Gradiente térmico numa típica válvula de exaustão (3).

Os aços válvula podem ser divididos em dois grupos, os Martensíticos e os Austeníticos. Os martensíticos, apesar de sua excelente resistência ao desgaste, são utilizados apenas em válvulas de admissão e não podem ser utilizados em temperaturas acima de 650°C, sob o risco de perderem, devido ao processo de revenimento, as propriedades obtidas através de tempera. Já os Austeníticos apresentam estrutura austenítica (CFC) na temperatura ambiente, possuem alto carbono e alto nitrogênio e são endurecíveis por precipitação.

A austenita apresenta naturalmente maior resistência a quente que a ferrita e a martensita, já que ela apresenta uma resistência ao processo de recuperação.

Alem disso o endurecimento por precipitação é um mecanismo que, neste caso, não perde o propriedades na faixa de temperatura que os aços válvula trabalham. Os aços martensíticos por outro lado são endurecíveis por transformação martensítica, através do processo de têmpera, e por consequência perdem as propriedades mecanicas em temperaturas proximas de 700 °C, devido a possibilidade transformação de fase.

Os aços válvula austeníticos de modo geral apresentam em sua composição o sistema Cr-Mn-Ni-N-C. Estes apresentam alta resistência a quente graças ao endurecimento por precipitação (de carbonetos e nitretos) obtido pelos processos de solubilização e envelhecimento. Outra característica interessante é a alta resistência a corrosão graças ao alto teor de Cr (por volta de 20%).

A figura 4 mostra o limite de escoamento de representantes destas duas classes sob altas temperaturas de trabalho.

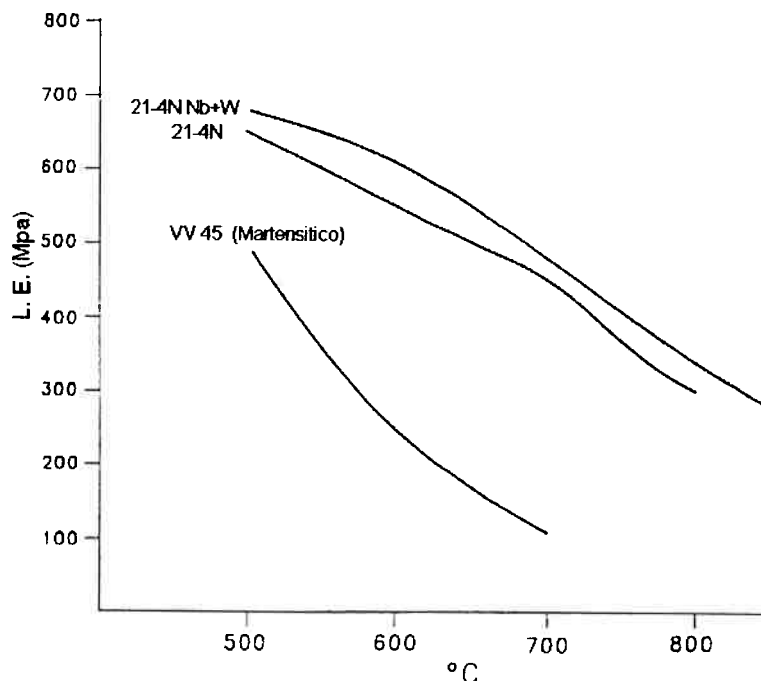


Figura 4 - L.E. x T em aços válvula típicos (3).

Outro grupo de materiais que pode ser utilizado na fabricação de válvulas de exaustão de motores de combustão interna são ligas a base de níquel. Estas apresentam características de resistência a fadiga e a corrosão melhores que os aços inoxidáveis austeníticos. No entanto o elevado custo do níquel nos

últimos tempos vem tornando o seu uso restrito a aplicações de alto desempenho, onde o custo não tem peso importante.

As tabelas 1 e 2 mostram a composição de diferentes aços válvula do grupo dos austeníticos e seus nomes de acordo com diferentes normas:

Tabela 1 – Composições de alguns aços válvula típicos.

AÇO	C (%)	Si (%)	Mn (%)	Cr (%)	Ni (%)	OUTROS (%)
VV20	0,15 - 0,25	0,75 - 1,25	1,0 - 1,50	20,0 - 22,0	10,5 - 12,5	0,15 - 0,20N
VV33	0,28 - 0,38	0,60 - 0,90	1,5 - 3,50	22,0 - 24,0	7,0 - 9,0	0,25 - 0,31 N
VV53	0,48 - 0,58	0,25 máx	8,0 - 10,0	20,0 - 22,0	3,25 - 4,50	0,35 - 0,50 N
VV54	0,45 - 0,55	0,45 máx	8,0 - 10,0	20,0 - 22,0	3,50 - 5,50	0,40 - 0,55 N; 1,2W; 2,2Nb
VV56	0,50 - 0,60	0,25 máx	7,0 - 10,0	19,5 - 21,5	1,50 - 2,75	0,29 - 0,4N
VV73	0,65 - 0,75	0,45 - 0,85	5,5 - 6,90	20,5 - 22,0	1,40 - 1,90	0,18 - 0,28N
Gatan H	0,5 - 0,55	2,5 - 2,9	12,0	21,25	-	0,4 - 0,5 N

Tabela 2 – Nomenclatura alternativa para aços válvula.

VILLARES	DIN	DIN	SAE	OUTROS
VV20	X20CrNiMnSiN 22 12	-	EV4	21 -12N
VV33	X35CrNiMnN23 8	WNr 1.4866	EVI6	23 —8N
VV53	X53CrMnNiN 21 9	WNr 1.487 1	EV8	21 —4N
VV54	X50CrMnNiNbN 21 9	WNr 1.4882	XEV-F	21-4N Nb+W
VV56	X55CrMnNiN20 8	WNr 1.4875	EV12	21 —2N
VV73	X70CrMnNiN 21 6	WNr 1.4881	EV1 1	Silcrome 746
Gatan H	-	-	-	-

Estudos vêm sendo conduzidos nos últimos anos com intuito de melhorar a desempenho dos motores e reduzir seus custos de produção. Alguns desses desafios se referem a fabricação de válvulas mais eficientes e leves, que levam

a economia de combustível, além de buscar materiais mais baratos. Uma tendência observada em todo o mundo que segue essa tendência é a redução do diâmetro da haste da válvula (De 5,5 mm para até 3,5mm).

Alguns desses desenvolvimentos estão listados a seguir:

- **Válvulas bimetálicas:** Nas válvulas de escape de determinados motores, constroem-se a cabeça com um aço austenítico com o objetivo de resistir a corrosão e às altas temperaturas dos gases de escape, e a haste com um aço martensítico que garante a resistência e permite o endurecimento da extremidade.
- **Peça soldada no extremo:** Quando é necessário conferir uma elevada resistência ao desgaste na ponta da haste, de válvulas de escape, devido a carga dos elementos de acionamento, aplica-se uma peça de um aço temperável na extremidade da mesma.
- **Aporte de ligas especiais no assento:** Quando o desgaste e a agressividades dos gases são muito elevados, aplica-se um revestimento com ligas mais resistentes, como Stellites (Ligas de cobalto)
- **Válvulas com hastes cromadas:** Em alguns casos pode-se aplicar um revestimento de cromo sobre a haste, com o intuito de melhorar o deslizamento da válvula na sua guia, aumentando a durabilidade do sistema.
- **Válvulas ocas com sódio:** Um recurso bastante interessante que pode ser utilizado para aumentar a durabilidade de válvulas submetidas a temperaturas muito elevadas, consiste em empregar hastes ocas, cuja cavidade é preenchida com sódio metálico. O Na transfere calor por convecção do extremo quente da cabeça da válvula até a haste, obtendo reduções de temperaturas, nas zonas mais solicitadas, de até 150 °C. Este comportamento pode ser observado na figura 5.

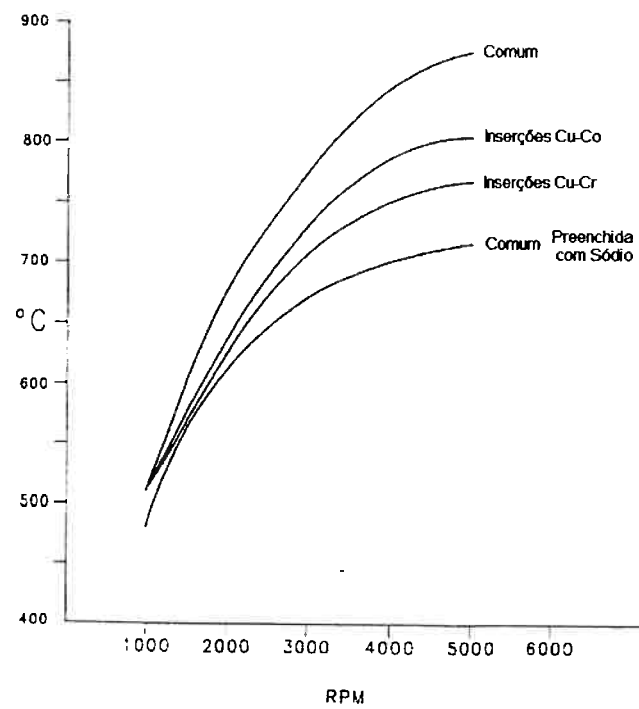


Figura 5 – Válvulas preenchidas com Sódio (3).

3.2 Aços Válvula austeníticos Nitrogenados:

Na década de 50 foi desenvolvido pela Armco Steel Company o primeiro aço válvula. Este material veio para substituir a utilização dos aços inoxidáveis da linha 300 nas aplicações em válvulas de exaustão de motores de combustão interna. Estes apesar de terem excelente resistência a corrosão, não apresentam boa resistência mecânica, propriedade que só poderia ser melhorada por encruamento, procedimento com serias limitações quando se trabalha em altas temperaturas. Além disso a austenita nos aços 300 apresenta instabilidade micro estrutural acima de 600°C.

O aço desenvolvido pela Armco apresentava elevados teores de Cr, Ni, Mn, C e N e foi chamado de 21-4N. Este ainda é um dos aços mais largamente utilizado até nos dias de hoje na indústria. Na época percebeu-se que o teor de Si deveria ser mantido baixo (Max – 0,25%) para garantir uma boa resistência contra corrosão por PbO, já que a gasolina tinha em sua composição óxido de chumbo. O 21-4N, assim como todos os aços do sistema, é passível de endurecimento por precipitação, garantida através de tratamentos de solubilização e envelhecimento.

O 21-2N veio logo a seguir. Quando se percebeu que a diminuição no teor de Ni de 4% para 2% tinha efeitos pequenos nas propriedades da liga, desenvolveu-se esta nova liga, razoavelmente mais barata graças a grande importância que o Ni tem na formação do custo do aço.

3.2.1 Relações de fase em aços inoxidáveis Fe-Cr-Mn-C-N - Solução Sólida:

Dulis e Hsiao (5, 6 e 7) Estudaram a composição e microestrutura do grupo do aço em questão, procurando desenvolver um aço inoxidável austenítico para aplicações em temperaturas elevadas. Eles desejavam conseguir aços austeníticos, isentos de ferrita, já que estes apresentavam melhores propriedades a quente.

O estudo mostrou que para estes aços existe uma quantidade mínima de (C + N), para uma quantidade de Cr, que garante uma estrutura puramente austenítica. A figura 6 mostra uma distribuição de ligas com diferente composições e suas microestruturas a 1150°C.

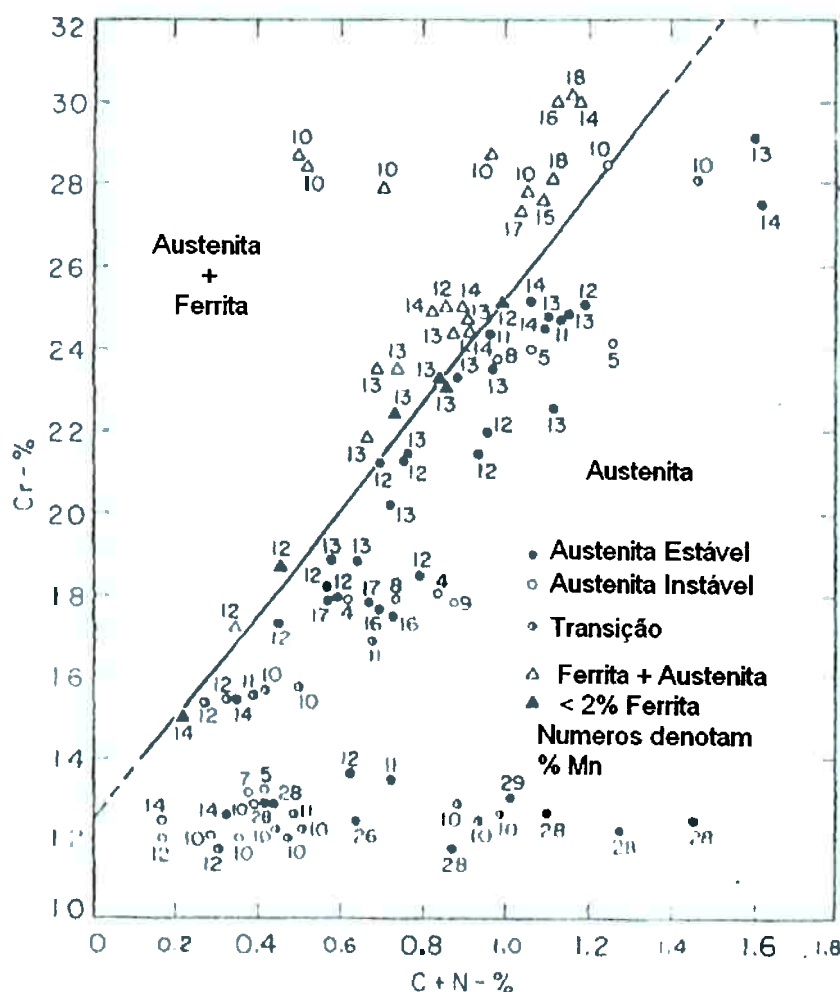


Figura 6 - Relações de fases no sistema Fe-Cr-Mn-C-N a 1150 °C (6).

Uma aproximação linear da linha divisória entre a microestrutura puramente austenítica e austenítica + ferrítica, a partir da distribuição do estudo, resultou na seguinte relação:

$$C + N = 0,078 (Cr - 12,5)$$

Essa relação apresenta boa aderência quando aplicada em aços com teores de Mn variando entre 5% e 14%. Vale ressaltar que esta relação só vale para a temperatura de 1150°C.

É importante levar em consideração que a solubilidade do carbono na matriz é fator limitante, na capacidade de endurecimento por precipitação devido ao aumento da temperatura de solubilização dos carbonetos, neste tipo de aço. Além disso, devido ao efeito conhecido do grau de supersaturação sobre as reações de precipitação, é importante conhecer as curvas de solubilização. A figura 7 mostra a temperatura de solubilização total do carbono em função da composição química do aço.

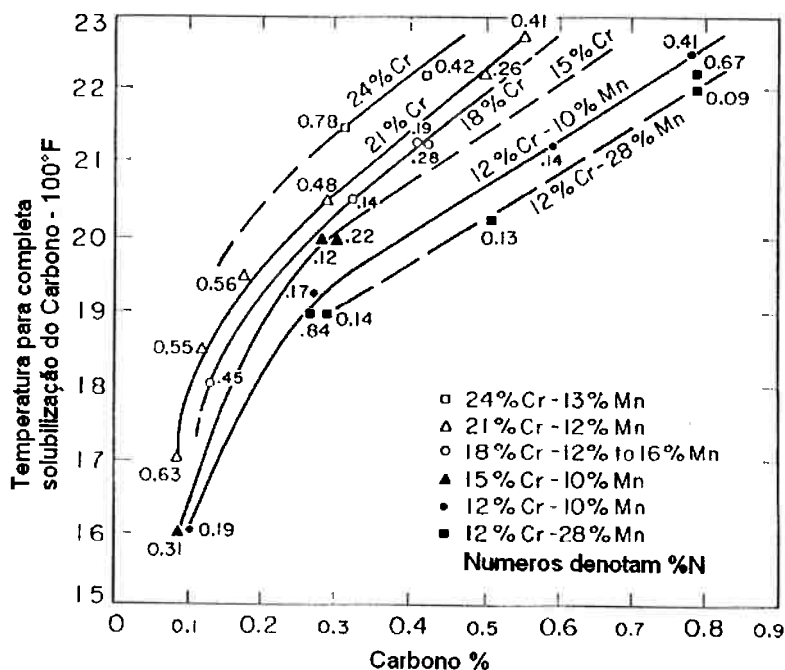


Figura 7 – Curva de solubilização do Carbono em aços austeníticos nitrogenados (Números dos aços podem ser consultados no Anexo) (6).

É possível notar que a temperatura de solubilização aumenta com o acréscimo dos teores de cromo e carbono. Por outro lado, sofre um ligeiro decréscimo com o aumento do teor de manganês.

Uma isoterma do sistema Mn-Cr-C-N foi preparada por Dulis (6), assumindo um teor de Mn de 12%, e pode ser utilizada para buscar aços totalmente austeníticos (Figura 8).

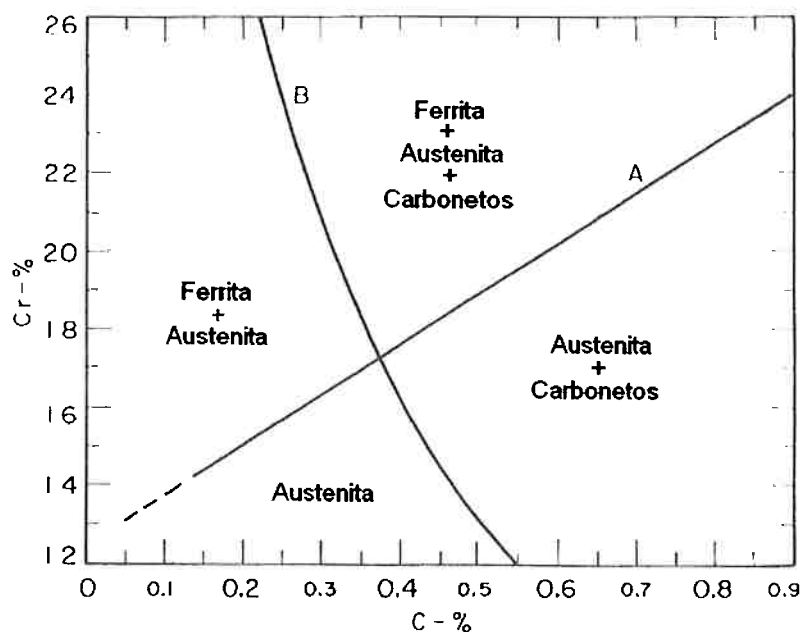


Figura 8 - Seção isotérmica do sistema Fe-Cr-Mn-C a 1150 °C (6).

As figuras 7 e 8 mostram que para um aço com 21% de Cromo e 12% de Manganês a 1150°C seria necessário um teor de carbono maior que 0,66%, para estabilizar uma estrutura austenítica. No entanto o teor máximo que pode ser solubilizado neste caso é 0,3%, tornando a obtenção da estrutura desejada impossível. O nitrogênio pode ser utilizado assim como o carbono para estabilizar a austenita. Assim com a adição de 0,36% de N, e os 0,3% de C obtem-se a estrutura austenítica estável.

Quando o envelhecimento é efetuado por períodos prolongados existe um maior empobrecimento da austenita em elementos de liga. Dessa forma existe a possibilidade de reações martensíticas ocorrerem. Para garantir a estabilidade da austenita evitando transformações martensíticas é necessário

que uma liga, como a indicada no parágrafo acima, tenha pelo menos 12% de Manganês, como mostra as figuras 9 e 10.

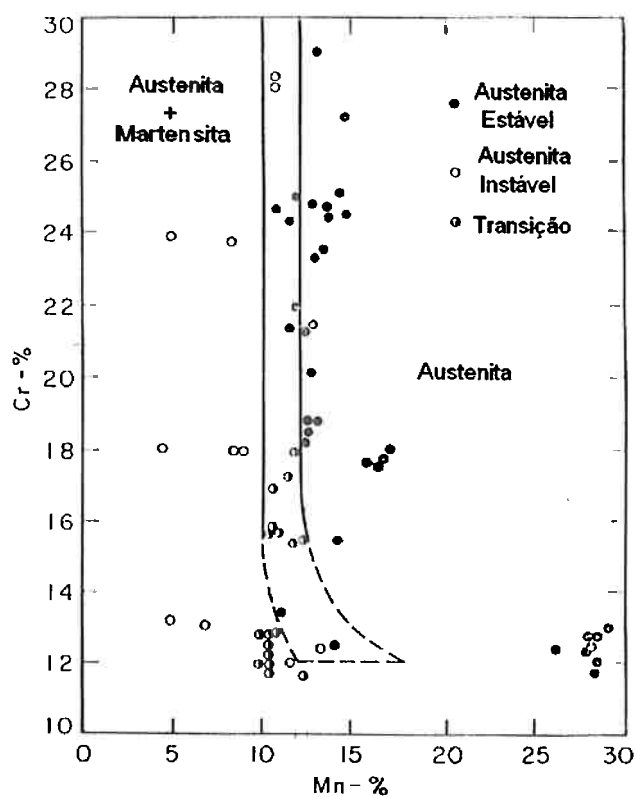


Figura 9 – Efeito do Mn na estabilidade da austenita (6).

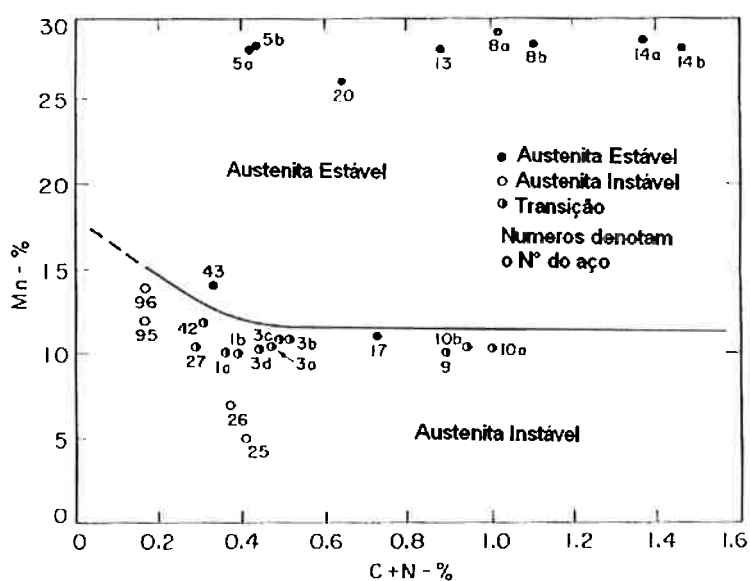


Figura 10 - Efeito do Mn, C e N na estabilidade da austenita em um aço com 12% Cr (6).

3.2.2 Reações de Precipitação:

A precipitação a partir da solução sólida supersaturada é um dos processos mais importantes de endurecimento nos aços válvula.

Supondo uma liga de composição C, observamos que em altas temperaturas ela existe como uma solução sólida homogênea Alfa. Durante o resfriamento esta se torna saturada, levando à precipitação da fase Beta promovendo o endurecimento da liga, graças à diminuição da mobilidade das discordâncias.

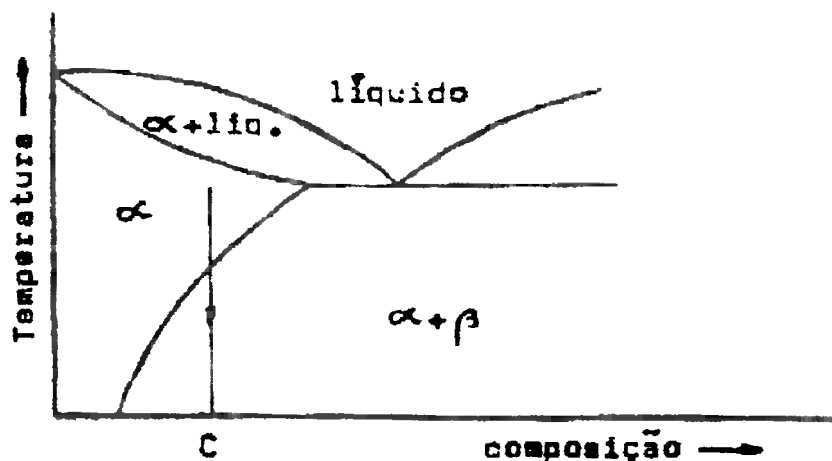


Figura 11 – Exemplo de diagrama de fases no equilíbrio.

O tratamento térmico para endurecimento por precipitação, consiste primeiramente em um tratamento de solubilização a uma temperatura em que a segunda fase esteja totalmente solubilizada na fase matriz, em seguida submete-se o material a um resfriamento brusco, que impede a separação da segunda fase, fazendo com que a liga exista em baixas temperaturas em estado supersaturado e instável. Em seguida a liga é submetida a um tratamento de envelhecimento por um tempo suficientemente longo ocorrendo a precipitação da segunda fase.

Os Aços do Sistema Cr-Mn-S-N quando submetidos a tratamentos de solubilização e envelhecimento apresentam dois tipos de precipitação. Precipitação generalizada e precipitação descontínua. Ambas levam a um endurecimento do material.

A precipitação generalizada é caracterizada por uma precipitação de Widmanstaetten de finos precipitados de $M_{23}C_6$, e é associada a com a relação cristalográfica entre os carbonetos e a matriz austenítica. Já a reação de contorno de grãos, as vezes chamada de *recristalização*, é caracterizada pela formação de nódulos lamelares de uma matriz austenítica empobrecida e recristalizada com precipitações de $M_{23}C_6$ e Cr_2N , provenientes de uma matriz supersaturada na temperatura de envelhecimento. O resultado desta reação de precipitação é geralmente referido como precipitação descontínua e apresenta um formato perlítico.

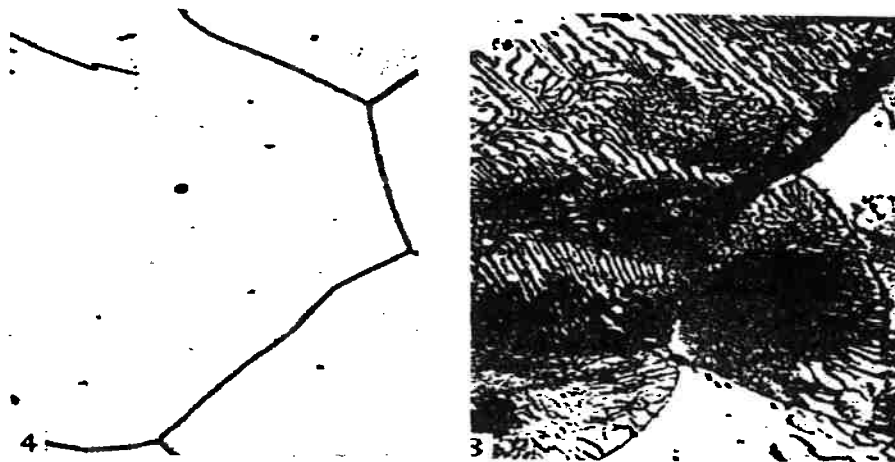


Figura 12 Comparação da morfologia de precipitação generalizada e descontínua num aço envelhecido em diferentes temperaturas (9).

3.2.3 Mecanismos de precipitação descontínua:

Existem dois modelos de precipitação lamelar que são geralmente aceitos, o Modelo de Tu e Turnbull e o modelo de Fournelle e Clark. O Primeiro parte da premissa que existem relações de orientação entre precipitados e matriz. A precipitação se inicia de um lado do contorno de grão, que então sofre uma rotação de modo a encontrar o plano de habito do precipitado. A medida que o contorno de grão migra ao longo da interface, de maior energia, a energia do sistema é reduzida, e o precipitado fica totalmente envolvido pelo grão e ligado por uma ponta ao contorno. O contorno torna-se então novamente favorável a nucleação.

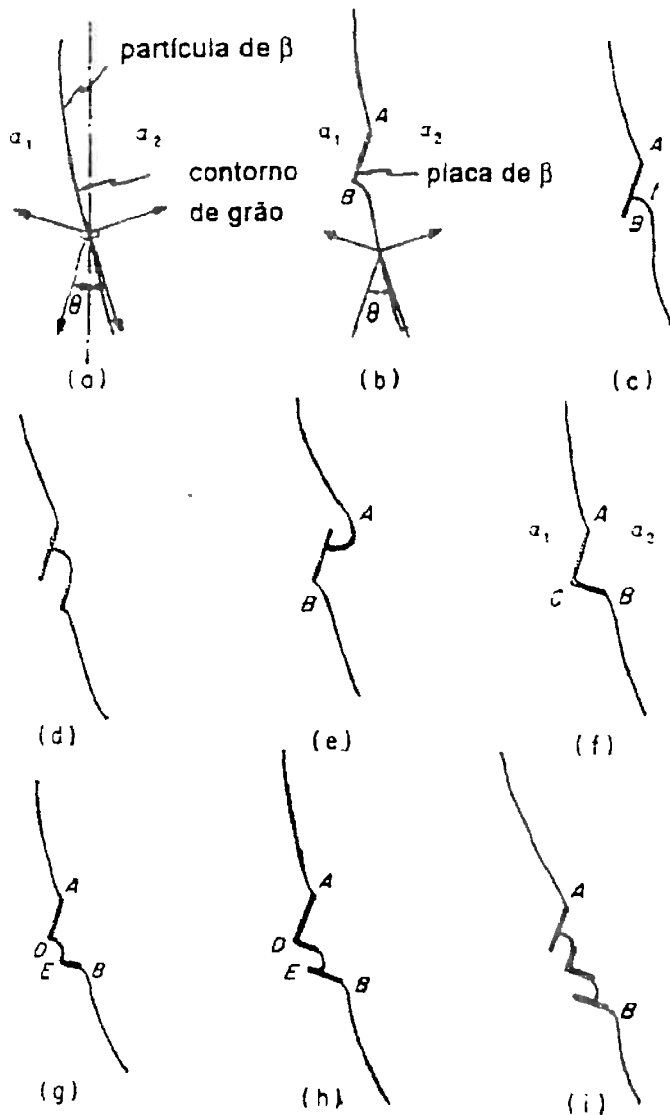


Figura 13 - Modelo de nucleação de precipitação descontínua proposto por Tu e Turnbull (12).

O modelo de Fournelle e Clark por sua vez parte do princípio que não há necessidade de haver relações de orientação entre matriz e precipitado. Neste modelo pequenos movimentos do contorno de grão, são termicamente ativados e são suficientes para estimular a formação de núcleos de precipitados nos contornos de grãos.

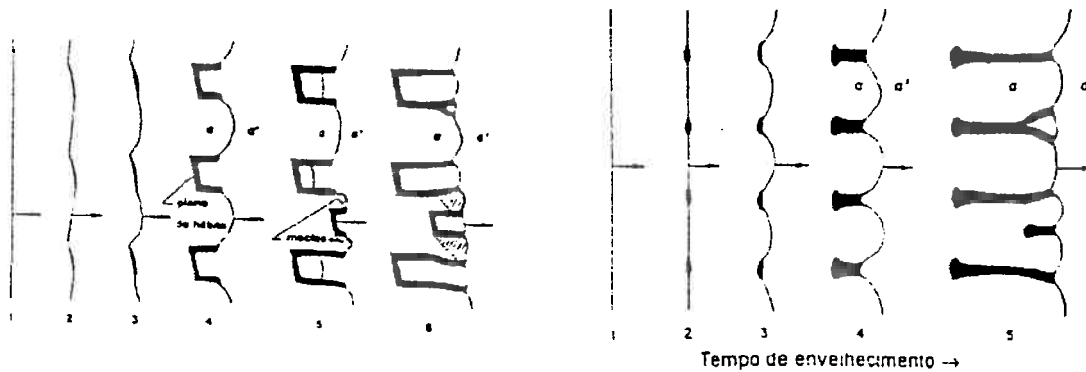


Figura 14 - Modelo de nucleação e precipitação descontínua proposto por Fournelle e Clark (11).

3.2.4 Características físico-químicas das precipitações:

A precipitação generalizada é caracterizada por uma precipitação de Widmanstätten. Ela consiste na formação de precipitados finos de $M_{23}C_6$ com plano de hábito paralelo ao $\langle 111 \rangle$ da austenita. O carboneto ou precipitado é formado por uma associação de Ferro, Cromo, Mangânes e Nitrogênio. O parâmetro de rede da austenita da matriz é praticamente o mesmo que o da liga supersaturada, indicando que não há empobrecimento significativo que leve a perda das propriedades mecânicas do material.

A precipitação descontínua ocorre a partir de uma reação de recristalização e é caracterizada por uma precipitação de nódulos lamelares de austenita empobrecida e $M_{23}C_6$ ou Cr_2N . A matriz neste caso é seriamente empobrecida acarretando em perda relevante nas propriedades mecânicas do aço. O carboneto da precipitação descontínua é similar ao da precipitação Generalizada. Já o nitreto tem em solução o Cromo, Mangânes e o Ferro. Na precipitação lamelar o tipo do precipitado depende fortemente da relação de Carbono e Nitrogênio do Aço. Quanto maior a quantidade de N na liga, maior a formação de Cr_2N . Assim como em baixas temperaturas de envelhecimento há a predominância dos precipitados $M_{23}C_6$ (6).

As principais variáveis que controlam a competição do crescimento dos dois tipos de precipitação são a composição e a temperatura de envelhecimento. Quanto maior o teor de nitrogênio na liga, maior a tendência à formação de precipitação lamelar. A figura 15 mostra essa relação para aços tratados por solubilização e envelhecimento a 760°C por 100h.

Dulius detectou que tensões aplicadas externamente favorecem a precipitação dispersa, ou Generalizada, e retardam a reação por contorno de grão.

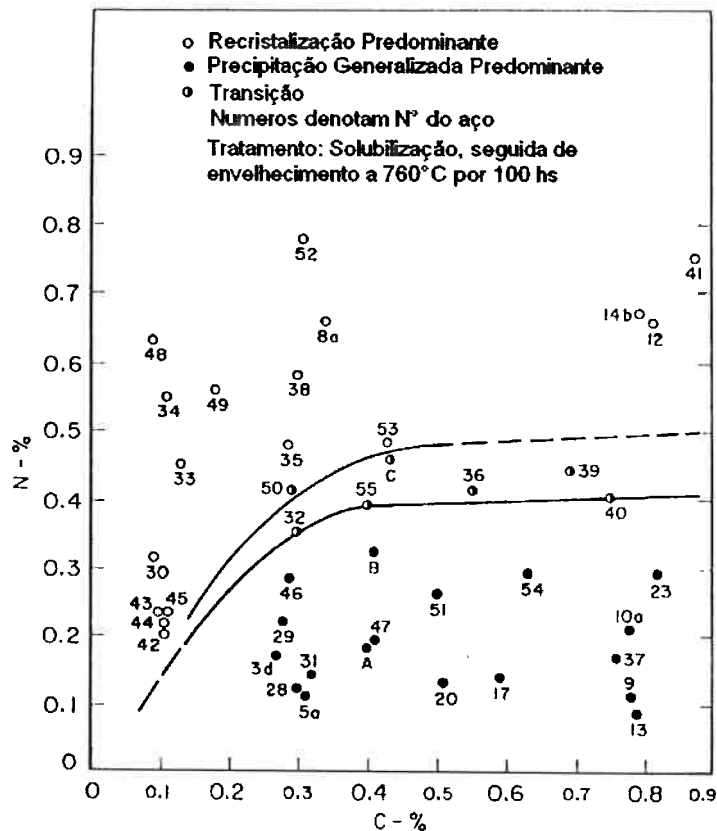


Figura 15 - Efeito da composição na microestrutura após a solubilização e c envelhecimento a 760°C por 100 hs (6).

NA figura 15 é possível observar que para teores de C acima de 0,4% a precipitação descontínua se torna predominante com a elevação do teor de nitrogênio.

A temperatura de envelhecimento tem um efeito também bastante efetivo no controle do tipo de precipitação. Quanto maiorr ela for, maior a tendencia a precipitação descontínua. A explicação para tal efeito é que temperaturas mais elevadas promovem uma maior taxa de difusão, favorecendo o fenomeno. Este controle pode ser observado na figura 16.

Um efeito interessante controlado pela temperatura é a esferoidização da estrutura lamelar, para tempos de envelhecimento muito longos, ou temperaturas muito elevadas, reduzindo a quantidade de precipitação descontínua no aço. Esse fenomeno pode ser observado na figura 17.

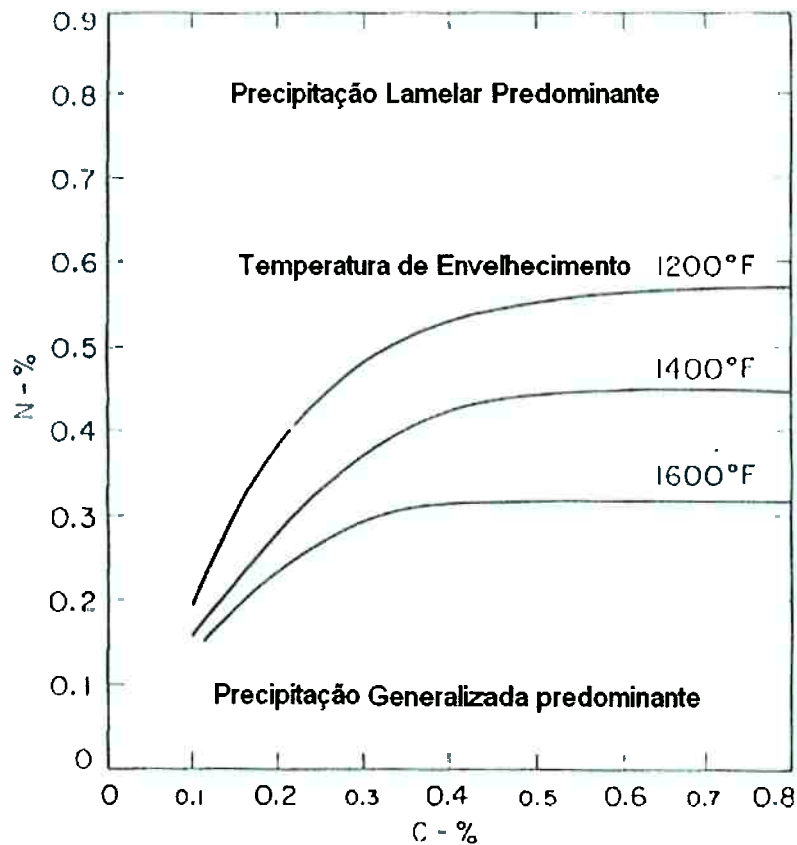


Figura 16 - Efeito da composição e temperatura de envelhecimento na microestrutura solubilizada e envelhecida (6).

A Relação entre a porcentagem de precipitação descontínua, temperatura e tempo de envelhecimento, para um aço com 0,43%C; 13,54%Mn; 0,25%Si; 0,17%Ni; 23,23%Cr; 0,46%N pode ser observada na figura 17.

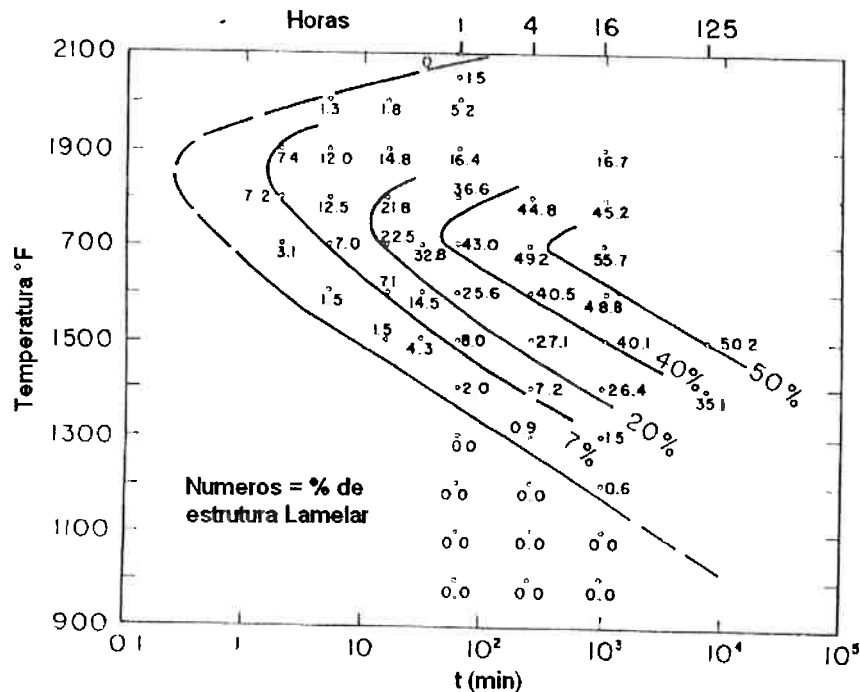


Figura 17 - Efeito do tempo e temperatura de envelhecimento na precipitação descontínua num aço (5).

O comportamento de predominância de precipitação lamelar com aumento da temperatura de envelhecimento não é usual nas reações de precipitação. As teorias sobre precipitação contínua baseadas em observações experimentais em ligas não ferrosas, indicam que alta supersaturação ou temperaturas baixas de envelhecimento favorecem a precipitação descontínua (16). Uma possível explicação para este comportamento das ligas do sistema Fe-Cr-Mn-C-N seria a ocorrência de uma mudança do tipo de precipitado, a altas temperaturas o Cr_2N forma-se preferencialmente ao Cr_{23}C_6 o que levaria a precipitação lamelar (9).

3.2.5 Relações das reações de precipitação com as propriedades dos aços:

As propriedades mecânicas dos aços válvula austeníticos nitrogenados sofrem grandes influências dos mecanismos de precipitação. Cada um dos mecanismos acarreta em um comportamento diferente do material. Nesse trecho busca-se elucidar essa correlação.

Após tratamento por solubilização em aços válvula, com 12% Cr, detecta-se que o limite de escoamento é proporcional a quantidade de C+N presente na composição (Visível na figura 18). A quantidade de Cr não tem um efeito significativo nesta propriedade, quando comparado ao C e N.

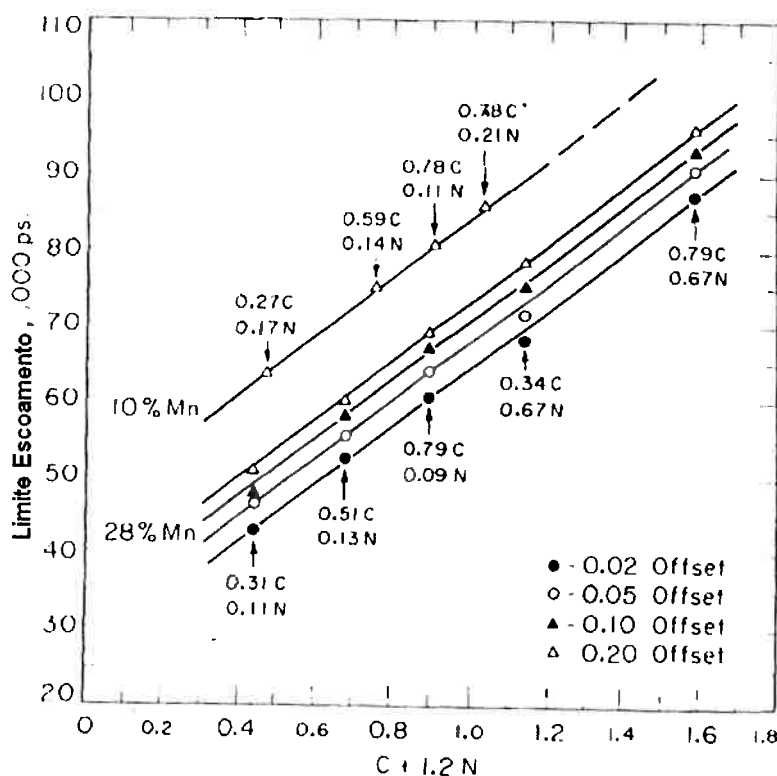


Figura 18 – Efeito de C, N, e Mn no limite de escoamento em aços com 12%Cr. Tratamento térmico: 1150°C por 30 min e tempera em água (7).

Esse comportamento pode ser explicado pois a presença dos elementos intersticiais leva a uma distorção da rede cristalográfica, alterando o parâmetro

de rede e introduzindo tensões elásticas no reticulado, promovendo endurecimento por solução sólida. Esse efeito, quando da presença de N tem um efeito ainda maior que do C. (Fig 19). Acredita-se este comportamento pode ser creditado à maior valência dos átomos de N, 5 contra 4 de C, que gera maior distorção da rede.

O limite de escoamento dos aços valvula é proporcional ao parâmetro de rede, que por sua vez se relaciona com os teores de C e N figura 6. No entanto esse comportamento não se estende para todos os elementos ligantes, o Mn por exemplo eleva bastante o parametro de rede da austenita e causa redução de seu limite de escoamento. Isso é demonstrado variando-se a % Mn de 10 até 28 na figura 18.

O comportamento das ligas a altas temperaturas segue o mesmo padrão que a baixas temperaturas. O aumento do teor de C e N eleva o Limite de escoamento dos aços também a altas temperaturas. A Tabela 1 demonstra essa característica.

Tabela 3 – Propriedades mecânicas a temperaturas elevadas (7).

Cr	Mn	C	N	L.E. (1000psi)	L.R. (1000psi)	Elong(%)	R.A. (%)	Forma	Grão	Tipo Fratura	Precipitação
Testados a 700°C											
15	10	0,28	0,22	24	49	24	42	Distorcido	Transgranular	pouca PG	
21	12	0,50	0,41	30	62	37	50	Distorcido	Transgranular	pouca PG	
24	12	0,49	0,50	36	69	19	3	Distorcido	Transgranular	pouca PG	
18	12	0,53	0,49	35	78	31	29	Distorcido	Transgranular	pouca PG	
21	12	0,48	0,54	37	77	25	37	Distorcido	Transgranular	pouca PG	
24	14	0,31	0,78	37	71	31	45	Distorcido	Transgranular	Peq % PL	
24	12	0,64	0,72	40	75	18	40	Distorcido	Transgranular	Peq % PL	
Testados a 870°C											
15	10	0,28	0,22	16	24	46	48	Distorcido	Mistura	Média PG	
12	10	0,78	0,21	22	31	35	55	Distorcido	Mistura	Muita PG	
24	12	0,64	0,72	26	44	23	37	Equiaxial	Intergranular	Muita PG e PL	

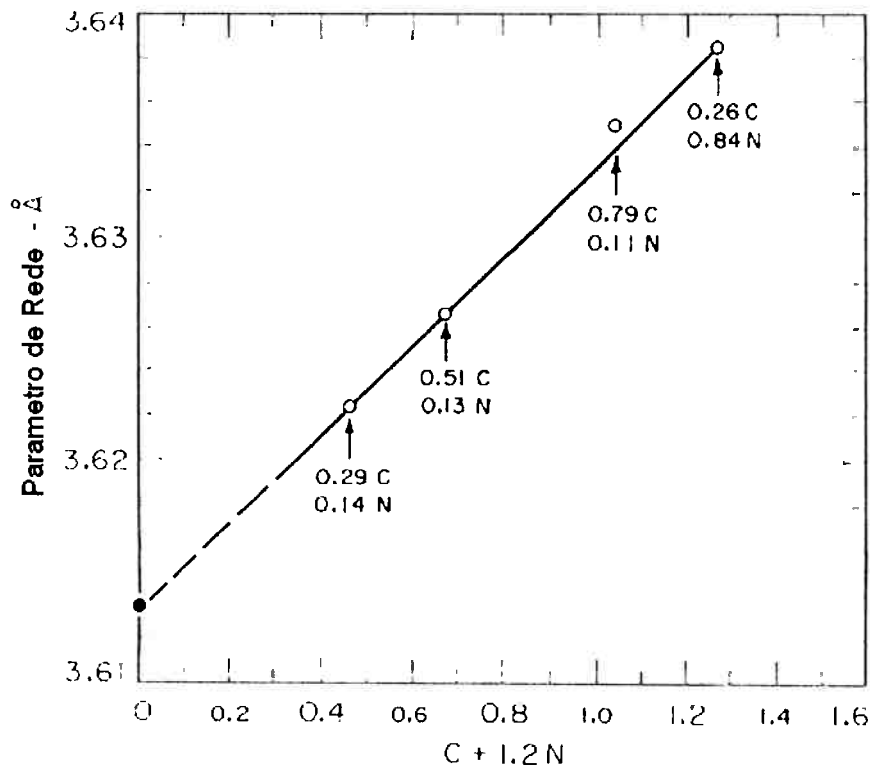


Figura 19 – Efeito do C e do N no parâmetro de rede de um aço 12%Cr, 28%Mn. Trat Térmico: 2200°F por 30 min e tempera em água (7).

Os dois mecanismos de precipitação levam a dois efeitos básicos. O primeiro é o amolecimento da matriz por empobrecimento de elementos intersticiais. Por outro lado ocorre um aumento da dureza da liga, devido a introdução de tensões elásticas devidas à precipitação e pela formação de uma quantidade suficiente da nova fase dura, que tem um tamanho e uma distribuição que cause endurecimento por dispersão.

Tanto os precipitados descontínuos quanto os generalizados elevam a dureza do aço. Essa elevação de dureza, no entanto não necessariamente se reflete nas propriedades de resistência mecânica.

Um estudo de Dulis (7) apresentado na tabela 4 mostra que:

- Aços envelhecidos apresentam fratura intergranular e uma ductilidade inferior aos aços tratados por apenas por solubilização.

- A precipitação generalizada quando fina e uniformemente distribuída, eleva os Limites de Escoamento e de Ruptura do aço.
- Aços que têm predominantemente o precipitado lamelar têm maior dureza, do que os no estado solubilizado, porém apresentam menores limite de escoamento e de resistência. Isso demonstra que a precipitação não necessariamente causa um fortalecimento do aço.

Tabela 4 – Efeito da microestrutura na propriedades a temperatura ambiente de um aço com 0,41 C; 16,3 Mn; 17,5 Cr; 0,32 N (7).

Tratamento Termico	Microestrutura	Dureza (HRC)	Limite de Resistência (1000 psi)	Limite de Escoamento (1000psi)	Elong (%)	R.A. (%)
1	γ	21	135	71	64	66
2	γ + Precipitação Generalizada	30	146	84	17	16
3	γ + Precipitação Lamelar	25	130	68	22	23
4	γ + Precipitação Lamelar grossa	25	127	68	18	17

1 1200°C e temperado em água
2 1200°C e temperado em água + envelhecimento por 4h a 870°C e temperado em água
3 1200°C e temperado até 870°C + envelhecimento por 4h a 870°C e temperado em água
4 1200°C resfriado a 27°C/h até 540°C e resfriado ao ar

Propriedades de resistência à fluência.

Os aços válvula envelhecidos quando testados em relação a resistência a fluência têm comportamentos diferenciados de acordo com o tipo de precipitação dominante. De modo geral o comportamento de ruptura é igual, com os materiais apresentando lacunas transversais, grãos equiaxiais e fraturas intergranulares. A precipitação generalizada, quando finamente dispersa pela matriz, tem um efeito de elevação da resistência a fluência. Já a precipitação lamelar tem um efeito de diminuição da resistência a fluência, fator que pode ser explicado pela redução do limite de escoamento da matriz, devido ao empobrecimento em elementos de liga, e o favorecimento da nucleação de trincas na interface entre o nódulo lamelar e a matriz austenítica. Esse comportamento pode ser observado nas tabelas 5 e 6.

Tabela 5 Efeito da microestrutura nas propriedades de resistência a fluência, em um aço com 0.41 C ; 16.3 Mn ; 17.8Cr; 0.32 N (7).

Condições do teste: 650°C - 30.000psi						
Tratamento Termico	Microestrutura	Dureza (HRC)	Vida antes da fratura (Hrs)	Elong. (%)	R.A. (%)	Taxa min Fluência (%/hr.)
1	γ	21	>1310	3'	2'	0,0026
2	γ + Precipitação Generalizada	30	>1128	5'	4'	0,0041
3	γ + Precipitação Lamelar	25	555	8'	9	0,011
4	γ + Precipitação Lamelar grossa	25	492	7'	6	0,009

1 1200°C e temperado em água
 2 1200°C e temperado em água + envelhecimento por 4h a 870°C e temperado em água
 3 1200°C e temperado até 870°C + envelhecimento por 4h a 870°C e temperado em água
 4 1200°C resfriado a 27°C/h até 540°C e resfriado ao ar

Tabela 6 - Efeito da microestrutura nas propriedades de resistência a fluência, em um aço com 0.40 C ; 12.5 Mn ; 18.4Cr; 0.39 N (7).

Condições do teste: 650°C - 45.000psi						
Tratamento Termico	Microestrutura	Dureza (HRC)	Vida antes da fratura (Hrs)	Elong. (%)	R.A. (%)	Taxa min Fluência (%/hr.)
1	γ	27	87	8	10	0,032
2	γ + Precipitação Generalizada	28	56	7	8	0,051
3	γ + Precipitação Lamelar	35	36	11	16	0,217

1 1150°C e temperado em água
 2 1150°C e temperado em água + envelhecimento por 24h a 650°C e temperado em água
 3 1150°C e temperado em água + envelhecimento por 24h a 870°C e temperado em água

Estudos extensivos, por Dulis e Hsiao, mostraram que o teor de Cr e de Mn (elementos substitucionais) tem efeitos secundários, nas propriedades de resistência a fluência dos aços válvula austeníticos nitrogenados.

Efeitos dos elementos intersticiais e das reações de precipitação na fluência dos aços Fé-Cr-Mn-C-N:

Dulis (7) mostoru que tanto o carbono quanto o Nitrogênio têm um efeito de Endurecimento em ensaios de tração simples tanto em temperatura ambiente quanto elevadas. A relação ideal entre esses dois elementos aparenta ser 1:1. Isso ocorre pois o efeito de endurecedor do carbono é limitado pelo teor que pode ser posto em solução pelo processo de solubilização, já que aços com teores muito elevados de carbono não podem ser totalmente solubilizados. Por outro lado altos teores de nitrogênio favorecem a reação de contorno de

grãos que leva a precipitação lamelar, reduzindo por consequência a resistência a fluência.

A resistência a fluência em temperaturas elevadas dos aços do sistema Cr-Mn-N-C apresenta comportamentos que seguem três faixas de temperatura. De 600°C a 650°C a resistência a ruptura por fluência aumenta junto com o aumento do teor de C e N, comportamento que é explicado pois não há muita precipitação nessa faixa de temperatura. Entre 650°C e 850°C a resistência das ligas com teores muito elevados de N cai sensivelmente, fenômeno que está relacionado com a recristalização e a formação de precipitados lamelares. Acima de 950°C os contornos entre os nódulos lamelares e a matriz começam a desaparecer e os carbeto e nitreto começam a esferoidizar. Assim a partir desta temperatura o aço passa a apresentar maior resistência a fluência por efeito de menos descarbonetação (e nitreção) da matriz, e as fases precipitadas mais esféricas.

Quando relacionamos as reações de precipitação com as propriedades dos aços válvula um efeito é altamente desejável. A perda de elementos intersticiais ocorrida devido a precipitação geral enfraquece o aço, porém é acompanhada da formação de precipitados fina e uniformemente dispersos que fortalecem o mesmo. Assim aços que apresentam esse tipo de precipitação tem propriedades bastante interessantes.

Pontos de observação:

1. Na condição de tratados por solubilização, os aços do sistema Cr, Mn, C, N apresentam limites de escoamento proporcionais ao teor de C e N da liga. Esse efeito, acredita-se, ocorre graças a um estiramento da rede e efeitos de valência.
2. Reações de precipitação endurecem o aço, porém não necessariamente melhoram suas propriedades.
3. Precipitados lamelares, tanto formados em tratamento térmico antes quanto em trabalho, são detrimenais para a resistência a fluência.

4. Precipitados finamente dispersos, tanto formados em tratamento térmico antes quanto em trabalho, são benéficos para a resistência a fluência.
5. O efeito de solutos substitucionais como o Cr e o Mn é secundário nas propriedades de resistência e resistência a ruptura.
6. O balanço entre os teores de C e N é dado pela limitação de solubilização do carbono e a não precipitação de Cr_2N (lamelar) que é prejudicial.

4. Prospecção da Substituição dos aços 21-2N e 21-4N:

Com a recente escalada nos preços do Níquel tornou-se bastante interessante a busca por um aço que tivesse propriedades equivalentes aos aços válvula comumente usados, porém sem Níquel. Em 1967 a Crucible Metals desenvolveu e patenteou um aço chamado Gaman H, que tinha em sua composição 21%Cr; 12%Mn; 2,7%Si; 0,5%C e 0,45%N. Este aço, no entanto não vem sendo produzido em larga escala por nenhuma usina.

Tabela 7 – Composições dos aços estudados (1).

	Composições					
	C	Mn	Si	Cr	Ni	N
21-2N	0,55	8,25	0,15	20,35	2,10	0,30
21-4N	0,52	9,00	0,15	21,00	3,85	0,45
Gaman H	0,51	12,00	2,70	21,25	-	0,45

Dados da literatura mostravam que o Gaman H tinha propriedades equivalentes ao 21-4N (Tabela 8). Assim com o custo mais reduzido, graças a não utilização do Níquel em sua composição e propriedades que o mostravam aplicável na indústria, parecia interessante um estudo mais de suas relações de fase.

Tabela 8 – Propriedades Mecânicas dos aços estudados (1).

	Propriedades Mecânicas - Pós Trat. Term e Envelhecimento					
	Dureza, Bhn		L.E. (760°C)	L.R. (760°C)	Corrosão p.m. (g/dm ²)	
	20°C	650°C	(Mpa)	10 ⁸ ciclos (Mpa)	PbO	Sulfetação
21-2N	300	158	372	179	20,0	-
21-4N	320	186	427	193	19,5	1,02
Gaman H	367	209	427	207	45,3	-

4.1 Software, análises e resultados:

Devido a dificuldade de se fundir uma pequena corrida de aço para efetuar análises, foi utilizado um procedimento de termodinâmica computacional baseada no protocolo Calphad, para simular as estruturas do Gama H, e dar uma indicação da viabilidade da substituição do 21-2N e 21-4N, em algumas aplicações.

Utilizando o software ThermoCalc, análises comparativas foram feitas entre as relações de fase do aço 21-4N e do Gama H. Os resultados e conclusões serão expostos e discutidos mais adiante. A comparação foi efetuada contra o aço 21-4N uma vez que esse apresenta melhores propriedades que o 21-2N.

Para o estudo foi utilizado o programa Thermo Calc versão L/PC para Windows NT, com o banco de dados SSOL.TDB.

A primeira e mais básica das análises foi a comparação dos diagramas de fase no equilíbrio entre as duas ligas. Os diagramas estão apresentados nas figuras 20 e 21.

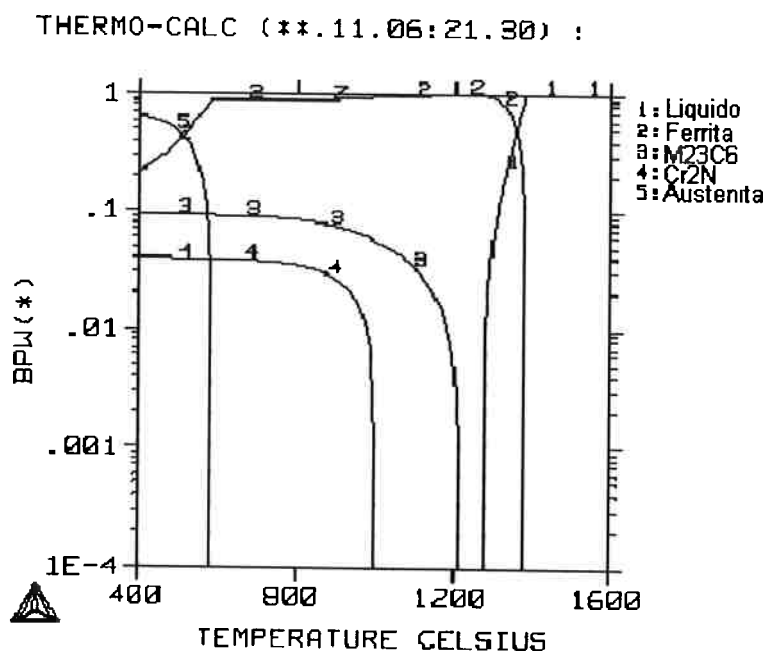


Figura 20 Diagrama de fases no equilíbrio para o aço 21-4N

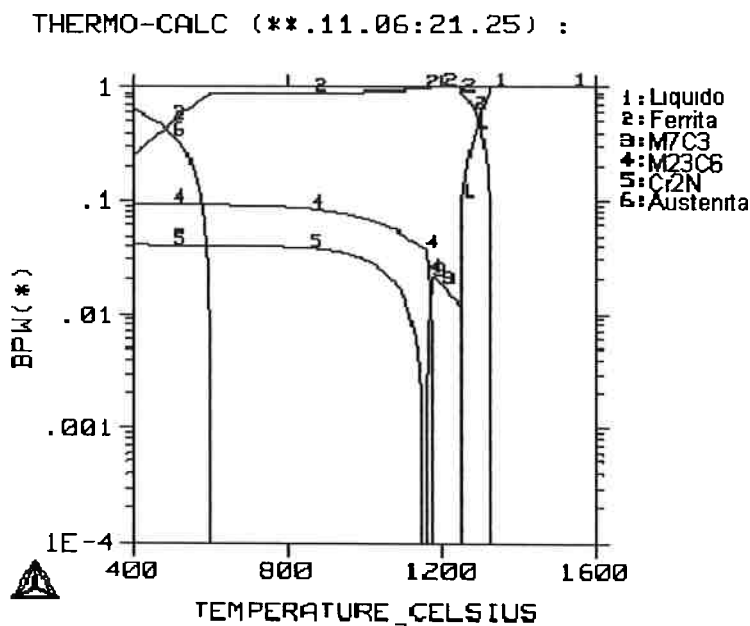


Figura 21 - Diagrama de fases no equilíbrio para o aço gaman H

A comparação dos dois diagramas de fase permite observar que nas temperaturas de trabalho dos aços válvula (até 850°C) as fases estáveis são as mesmas nos dois aços. Isso faz com que se imagine que não existam grandes diferenças de comportamento entre as ligas. No entanto é necessário atentar um ponto. O maior teor de Mn no Gaman H estabiliza a fase Cr₂N até temperaturas mais elevadas. Assim é possível que durante o processo de envelhecimento exista uma maior tendência a ocorrer precipitação lamelar, o que pioraria as propriedades do aço.

Outro estudo que faz sentido é a comparação das fases presentes nos dois aços através de uma isoterma a 760°C em função das composições de Carbono e Nitrogênio. Os resultados deste está dispostos nas figuras 22 e 23.

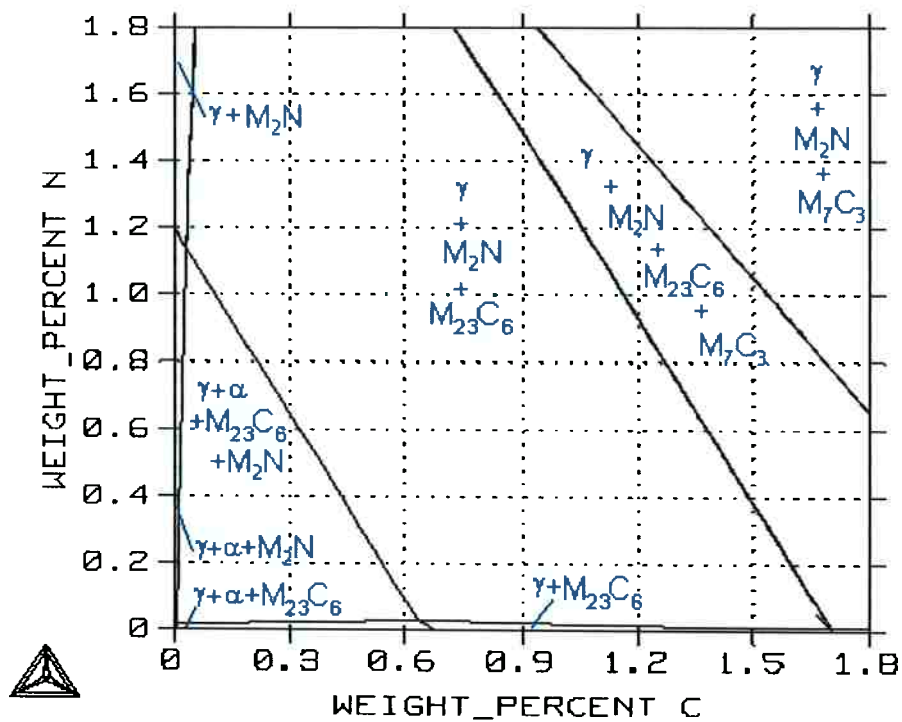


Figura 22 - Isotherma Gaman H a 760°C

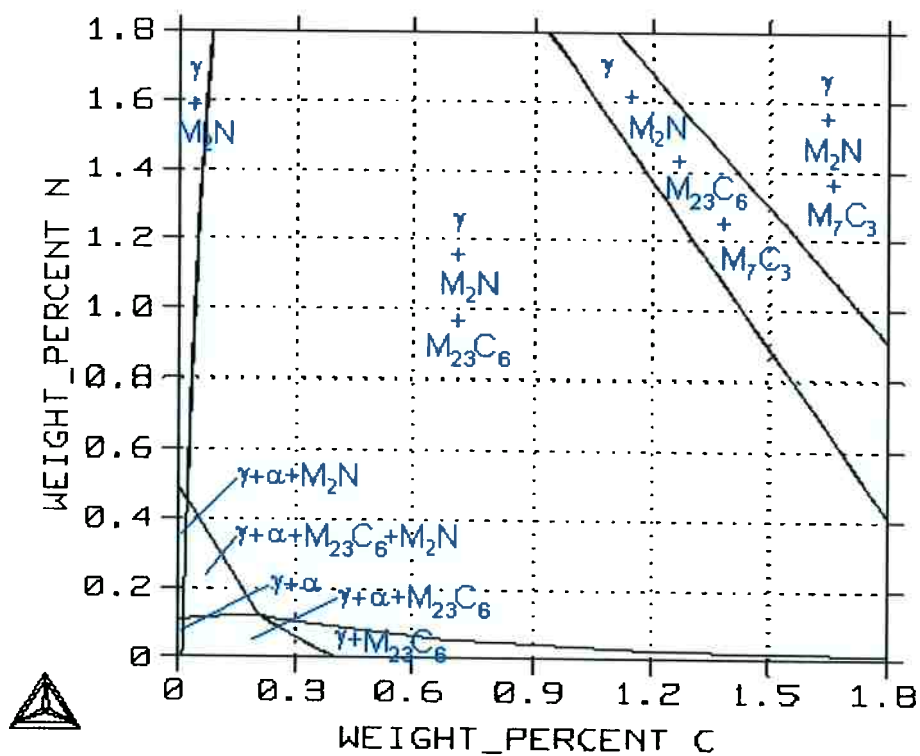


Figura 23 - Isotherma 21-4N a 760°C

Ao comparar os diagramas, percebe-se que ambos os aços na temperatura em questão apresentam as mesmas fases, ou seja, austenita, carboneto $M_{23}C_6$ e nitreto Cr_2N . No entanto, vale a observação que o Gama H tem seus campos de estabilidade da ferrita muito ampliados em relação aos campos de estabilidade do 21-4N.

Foram também traçadas Isopletas relacionando o teor de Mn com a temperatura, na análise das fases presentes. As figuras 24 e 25.

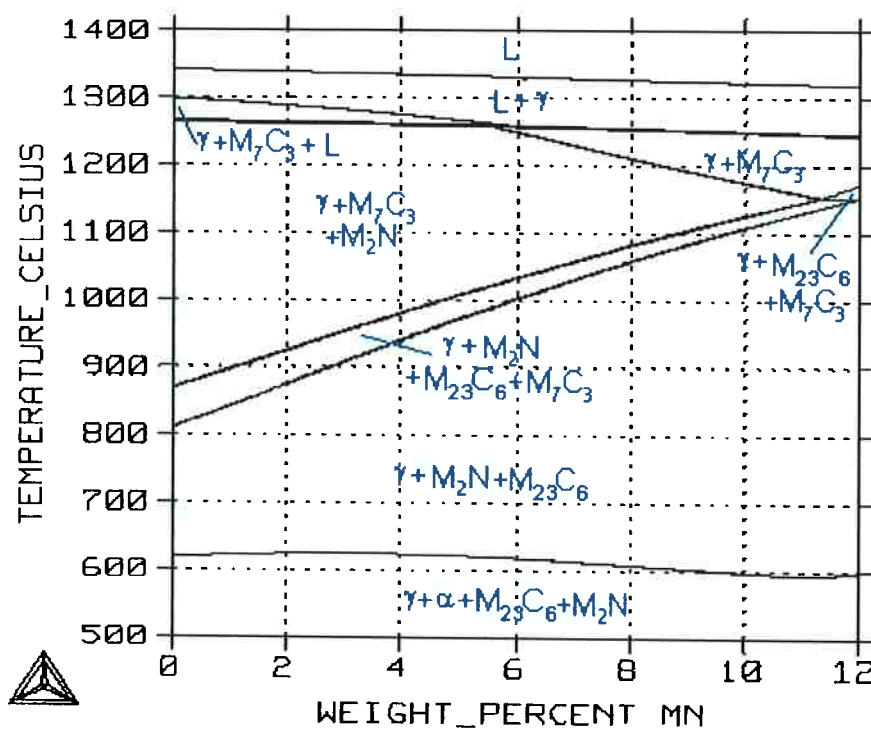


Figura 24 - Isopleta Wt de Mn do aço Gama H

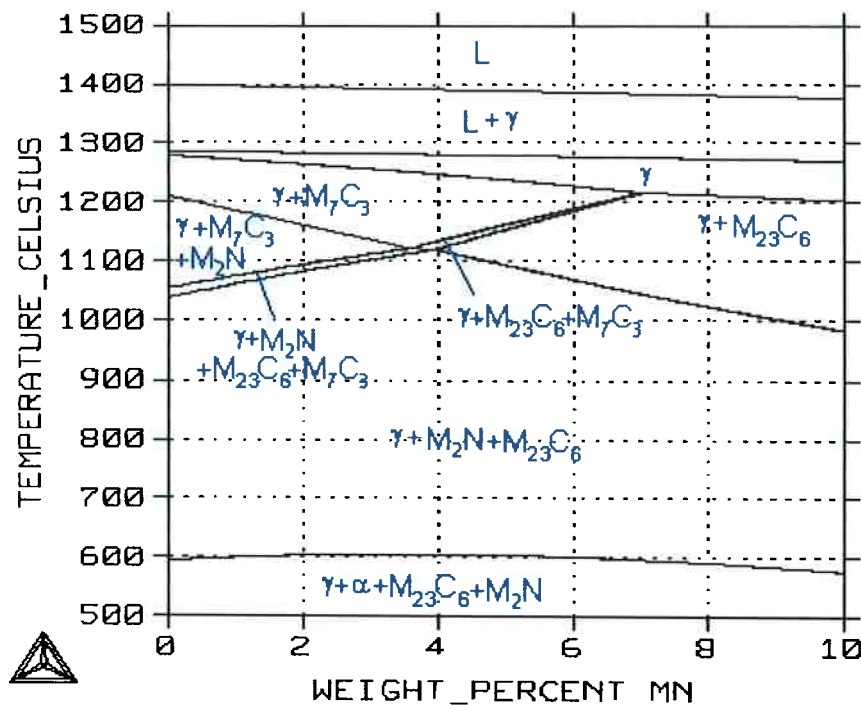


Figura 25 - Isopleta Wt de Mn do aço 21-4N.

Os diagramas traçados nas figuras XX e XX levam a percepção que o teor de manganês do Gaman H em 12% garante que a distribuição de fases na temperatura de trabalho (Entre 750°C e 850°C) seja a mesma que no aço 21-4N com 8%. No entanto acima de 1150°C no Gaman H existe a presença de um campo estável de M₇C₃. Isso faz prever uma dificuldade de solubilização dos carbonetos para posterior precipitação, já que a temperatura para completa solubilização para o Gaman H é de aproximadamente 1150°C (Dado extraído da figura 7).

5. Discussão e Conclusão:

A análise efetuada em Thermo Calc forneceu resultados promissores em relação a liga Gaman H. De modo geral as características do aço estudado mostraram que ele tem as mesmas características dos aços válvula que contêm Níquel, além de apresentar propriedades mecânicas (observadas na literatura) até melhores que eles. Alguns fatores, no entanto merecem observação e futuros estudos.

A primeira preocupação que aparece quando se busca reduzir o teor de Níquel nos aços inoxidáveis austeníticos é a estabilidade da austenita. Este fator é resolvido no caso do Gaman H elevando-se o teor de Manganês, que também atua como agente estabilizador da austenita. A elevação da quantidade de Mn no aço, no entanto traz outras preocupações a tona como a resistência a oxidação, já que o Níquel eleva esta propriedade nas ligas e a sulfetação. A resistência a sulfetação destes aços é reduzida devido a grande afinidade do manganês pelo enxofre e seus compostos o que causa uma aceleração do ataque de sulfetação. Por outro lado um aumento no teor de silício na liga ajuda elevando a resistência a oxidação do aço.

O teor de silício nos aços válvula originalmente desenvolvidos precisava ser bastante baixo, porém isso não necessariamente é verdade hoje em dia. A gasolina antigamente tinha em sua composição Óxido de Chumbo que servia para elevar a octanagem e assim a potência dos motores. O Silício presente no aço piora sensivelmente a resistência a corrosão pelo PbO e por isso era necessário que seu teor nos aços válvula fosse bastante reduzido. Hoje em dia, e principalmente no Brasil, o PbO vem sendo substituído pelo etanol na composição da gasolina. Assim o teor do Silício pode ser elevado, como no caso do Gaman H, melhorando a resistência a oxidação. Por outro lado a porcentagem de Si precisa ser observada já que ela tem um efeito ferritizante.

Observações dos campos estáveis das distribuições de fases através do software Thermo Calc levaram a observação que o efeito ferritizante do Silício no Gaman H parece não ser um problema. A elevação no teor de Mn

aparentemente compensa a redução no Ni e elevação no Si, mantendo a estabilidade da austenita no material. Por outro lado o aumento do Mn gera o aparecimento do carboneto M_7C_3 que dificulta o processo de solubilização.

A expectativa para as propriedades do aço Gaman H são de um material compatível com os aços 21-4N e o 21-2N. Assim aliado a grande redução de custos que a nova composição traz, como pode ser observado na tabela 5, o material tem potencial para grande consumo na indústria automobilística.

Tabela 9 – Análise da redução de custos com a queda no teor de Níquel de uma liga

Preço Níquel (USD/Ton)	USD 30.000
Redução teor Ni	2%
Redução de custo por ton	USD 600
Taxa USD/R\$	R\$ 2,10
Redução de custo por ton	R\$ 1.260

A conclusão deste trabalho propõe o início de outro. Para que se tenham dados mais confiáveis de resistência a corrosão, elevação de custos de produção, já que a maior quantidade de Manganês ataca o refratário dos fornos, e até mesmo propriedades mecânicas, seria interessante fundir uma quantidade da liga para efetuar uma análise extensiva das propriedades da mesma.

Anexo: Lista de aços Inoxidáveis austeníticos nitrogenados

Steel No.	Chromium	Manganese	Carbon	Nitrogen	C + N
W96	12.41	13.72	0.062	0.11	0.17
W95	11.95	11.84	0.055	0.12	0.17
W27	12.04	10.35	0.103	0.19	0.29
W42	11.71	12.35	0.112	0.20	0.31
W43	12.48	14.15	0.097	0.23	0.33
W1a	12.03	9.96	0.30	0.06	0.36
W26	13.14	6.98	0.26	0.12	0.38
W1b	12.82	9.79	0.30	0.19	0.49
C1	11.59	10.56	0.25	0.16	0.41
W25	13.16	4.94	0.28	0.13	0.41
W5a	12.75	27.88	0.31	0.11	0.42
W5b	12.82	28.16	0.29	0.14	0.43
W3d	12.24	10.47	0.27	0.17	0.44
W88	12.25	12.45	0.189	0.28	0.47
W3a	12.03	10.50	0.30	0.17	0.47
C3	11.61	10.64	0.37	0.11	0.48
W3c	12.55	10.89	0.28	0.21	0.49
W3b	12.19	10.53	0.29	0.22	0.51
C4	11.90	10.53	0.40	0.18	0.58
W76	13.46	11.92	0.32	0.30	0.62
W20	12.42	26.19	0.51	0.13	0.64
W17	13.39	11.07	0.59	0.14	0.73
W13	11.72	28.27	0.79	0.09	0.88
W9	12.84	10.31	0.78	0.11	0.89
W10b	12.35	10.40	0.74	0.20	0.94
W10a	12.60	10.43	0.78	0.21	0.99
W8a	13.00	29.00	0.34	0.67	1.01
W8b	12.61	28.21	0.26	0.84	1.10
W14a	12.06	28.44	0.80	0.57	1.37
W14b	12.36	27.91	0.79	0.67	1.46
W98	15.04	13.52	0.102	0.13	0.23
W97	15.31	11.92	0.116	0.16	0.28
W44	15.44	12.24	0.110	0.22	0.33
W45	15.42	14.24	0.105	0.23	0.33
W30	15.51	10.60	0.092	0.31	0.40
W28	15.62	10.38	0.30	0.12	0.42
W29	15.68	10.52	0.28	0.22	0.50
W99	17.10	11.75	0.22	0.13	0.35
W100	17.18	11.78	0.30	0.15	0.45
C5	16.90	10.56	0.42	0.26	0.68
W46	18.16	12.19	0.29	0.28	0.57
C6	17.89	16.88	0.40	0.18	0.58
W47	17.91	11.83	0.41	0.19	0.60
C12	17.97	4.50	0.38	0.23	0.61
C7	17.79	16.88	0.41	0.26	0.67
W21	17.62	15.75	0.42	0.28	0.70
C8	17.51	16.27	0.41	0.32	0.73
C14	17.88	8.54	0.37	0.37	0.74
W55	18.42	12.47	0.40	0.39	0.79
C13	18.00	4.41	0.55	0.29	0.84
C15	17.79	8.56	0.60	0.27	0.87
W31	18.71	11.60	0.32	0.14	0.46
W33	18.82	12.54	0.132	0.45	0.58
W32	18.76	12.54	0.30	0.35	0.65
W48	20.15	12.61	0.094	0.63	0.72
W50	21.20	12.24	0.29	0.41	0.70
W51	<u>21.29</u>	<u>11.52</u>	<u>0.50</u>	<u>0.26</u>	<u>0.76</u>
W35	21.35	12.71	0.29	0.48	0.77
W37	21.35	12.16	0.76	0.17	0.93
W34	21.81	12.60	0.123	0.55	0.67
W49	22.41	12.88	0.177	0.56	0.74
W36	21.87	11.75	0.55	0.41	0.96
W82	<u>21.62</u>	<u>12.26</u>	<u>0.48</u>	<u>0.54</u>	<u>1.02</u>
W23	22.47	13.22	0.82	0.29	1.11
W24	23.50	13.46	0.073	0.62	0.69
W22	23.33	13.11	0.42	0.42	0.84
C10	23.05	13.60	0.71	0.15	0.86
C9	23.23	13.54	0.43	0.46	0.89
C11	23.38	13.05	0.71	0.26	0.97
C2	23.52	13.48	0.29	0.45	0.74
W38	24.38	13.37	0.30	0.58	0.88

Steel No.	Chromium	Manganese	Carbon	Nitrogen	C + N
W54	24.39	13.55	0.63	0.29	0.92
C28	24.30	11.39	0.57	0.39	0.96
C18	23.71	8.22	0.67	0.31	0.98
C16	23.87	4.74	0.62	0.44	1.06
C17	24.13	4.74	0.79	0.47	1.26
C19	24.00	8.53	0.80	0.49	1.29
W94	24.42	12.40	0.64	0.72	1.36
C31	24.93	14.35	0.40	0.43	0.83
C27	24.97	14.49	0.50	0.36	0.86
C32	24.99	14.49	0.47	0.43	0.90
W53	24.74	13.08	0.43	0.48	0.91
C29	25.16	11.50	0.65	0.34	0.99
C34	25.12	14.31	0.72	0.34	1.06
W52	24.54	14.52	0.31	0.78	1.09
C33	24.71	13.52	0.66	0.44	1.10
W39	24.59	10.60	0.69	0.44	1.13
W40	24.84	12.62	0.75	0.40	1.15
C30	24.97	11.69	0.79	0.40	1.19
W2b	28.43	10.10	0.30	0.22	0.52
W18	27.86	9.84	0.53	0.18	0.71
C22	27.32	16.86	0.60	0.44	1.04
W11	27.83	9.78	0.81	0.25	1.06
C21	27.58	14.59	0.59	0.50	1.09
C23	28.13	18.17	0.59	0.52	1.11
W19	28.33	10.45	0.55	0.69	1.24
W12	27.98	10.51	0.81	0.66	1.47
W41	27.43	14.51	0.87	0.75	1.62
W2a	28.74	10.05	0.25	0.25	0.50
W4	28.66	10.25	0.28	0.69	0.97
C25	30.03	16.25	0.62	0.51	1.13
C26	29.91	18.06	0.60	0.57	1.17
C24	29.77	14.40	0.60	0.58	1.18
C20	29.01	13.12	0.86	0.74	1.60

6. Referencias Bibliograficas :

1. Kocis, J.F. e Matlock, W.M. – Alloy selection for exhaust valves – Metal Progress, Agosto 1975, Paginas 58 a 65.
2. Catalogo Villares para Aço Válvula.
3. Beddoes, G.N. – Valve materials and design – Ironmaking and Steelmaking, 1992, vol 19 N°4, Paginas 290 a 296.
4. Dulis, E.J. – Age hardening austenitic stainless steels – Publicação especial ISI, 1964, Pagina 162 a 183.
5. Hsiao, C.M. e Dulis, E.J. – Precipitation reactions in austenitic Cr-Mn-C-N stainless steels – Transactions of the ASM, vol 49 1957, Paginas 665 a 685.
6. Hsiao, C.M. e Dulis, E.J. – Phase relationship in austenitic Cr-Mn-C-N stainless steels – Transactions of the ASM, vol 50 1958, Paginas 773 a 802.
7. Hsiao, C.M. e Dulis, E.J. – Effect of interstitial carbon plus nitrogen and precipitation on the properties of austenitic Cr-Mn-C-N stainless steels - Transactions of the ASM, vol 52 1960, Paginas 855 a 877.
8. Tunnecliffe, T - Valve alloys - What makes them so special?, Automotive rebuilder, September 1999, www.automotiverebuilder.com/ar/ar99946.htm (02/11/2006).
9. Silva Jr. , L.C.G. – Tensão residual em aço válvula austenítico nitrogenado – Dissertação de Mestrado PMT, EPUSP, 2002.
10. <http://www.crumetals.com> (02/11/2006).
11. Fournelle, R.A. e Clark J.B. – The genesis of the cellular precipitation reaction – Metallurgical Transactions, vol 3 1972, pag 2757 a 2775.
12. Tu, K.N. e Turnbull, D. – Morphology of cellular precipitation of tin from lead tin bicrystals – Acta Metallurgica, vol 15 1967, Paginas 1967 a 1981.
13. Bueno, M – Commodities Metálicas – Usos, Contratos e Perspectivas – Análise da Corretora de valores Spinelli, 2006.
14. <http://www.bloomberg.com>
15. <http://www.metalprices.com>

16. Hornbogen, E. - Systematics of the cellular precipitation reactions –
Metallurgical Transactions; Vol 3, November 1972; Páginas 2717 a
2727.