

**PMT-594 TRABALHO DE FORMATURA II**

**ESTUDO DO EFEITO DA VELOCIDADE DE  
RESFRIAMENTO SOBRE A MORFOLOGIA DAS  
LIGAS DE FERRO CONTENDO NIÓBIO**

**São Paulo, 30/11/1995**

**DEDALUS - Acervo - EPMT**



**31800004109**

Orientador: Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório

Autor: Denir Paganini Nascimento  
NºUSP: 1632021

## ÍNDICE

1 - Resumo	Pág. 01
2 - Introdução	Pág. 02
3 - Metodologia	Pág. 07
3.1 - Descrição do dispositivo	Pág. 07
3.2 - Calibração do programa de aquisição de dados	Pág. 12
3.3 - Ensaios de fusão	Pág. 12
3.4 - Metalografia quantitativa	Pág. 13
4 - Resultados	Pág. 15
5 - Metalografia	Pág. 22
6 - Discussão	Pág. 25
7 - Conclusões	Pág. 28
8 - Bibliografia	Pág. 29

## **1 - RESUMO**

O nióbio tem um grande potencial para ser utilizado como elemento de liga em materiais resistentes à abrasão, devido à sua forte tendência de formador de carbonetos com alta dureza. Este trabalho objetiva estabelecer alguma relação entre a quantidade de nióbio no aço e a morfologia resultante do seu carboneto; e verificar a influência da velocidade de solidificação na morfologia e no tamanho do carboneto de nióbio. Foi observado que para a liga Fe-5,2%Nb-1,10%C o tamanho dos carbonetos primários aumenta com a diminuição da velocidade de solidificação, e que os carbonetos eutéticos ficaram mais finos com o aumento da velocidade de solidificação. Na liga Fe-1,5%Nb-0,27%C foi observado que os carbonetos eutéticos tem morfologia do tipo escrita chinesa e que para as condições da experiência a morfologia dos mesmos não mudou com a variação da velocidade de solidificação.

## 2 - INTRODUÇÃO

O nióbio apresenta potencial para ser usado como elemento de liga em aços e ferros fundidos, pois ele é reconhecido como um forte formador de carbonetos e os carbonetos de nióbio são extremamente duros, cerca de 2400 HV, e resistentes a altas temperaturas e ao desgaste.

Nos aços rápidos espera-se que o nióbio seja o principal elemento responsável à formação de carbonetos, liberando os outros elementos como o molibdênio, tungstênio e o vanádio, que posuem maior solubilidade na austenita, promovendo um endurecimento secundário e ajustando a temperabilidade do aço (5).

Seu uso em aços iniciou-se na década de trinta como estabilizador de aços inoxidáveis austeníticos (AISI 347) (2). Na década de oitenta, com o descobrimento de grandes jazidas de nióbio no Brasil, reascendeu uma tentativa de introduzi-lo como elemento de liga em aços rápidos, em escala mundial (3).

Os diagramas ternários encontrados nas literaturas são poucos e divergentes, mas todos indicam que existe uma seção, onde a liga Fe-Nb-C, comporta-se como um quasi-binário de Fe-NbC. Mas diversos autores divergem sobre a temperatura e composição do eutético Fe-NbC.

A literatura existente sobre o sistema Fe-NbC, assim como os sistemas Fe-Nb e Nb-C é bastante reduzida. E a maioria dos trabalhos publicados referem-se sobre a porção rica em ferro (1).

Tenório reuniu uma série de diagramas sobre os sistemas Fe-Nb-C em sua tese(1).

Estudos sobre o sistema Fe-NbC indicam a existência das fases Fe- $\delta$ , Fe- $\gamma$ , Fe- $\alpha$ , líquido e NbC. Ainda indicam que existe um eutético por volta dos 1400°C e entre 3 a 5at% de NbC. Na tese de Tenório estão reunidos alguns diagramas propostos por alguns autores(1).

Ainda em sua tese, ele mostra um gráfico indicando as linhas de separação dos campos de estabilidade da fase líquido - L - e das fases líquido + carbonetos - L + NbC - para as temperaturas de 1500, 1600 e 1700°C (1).

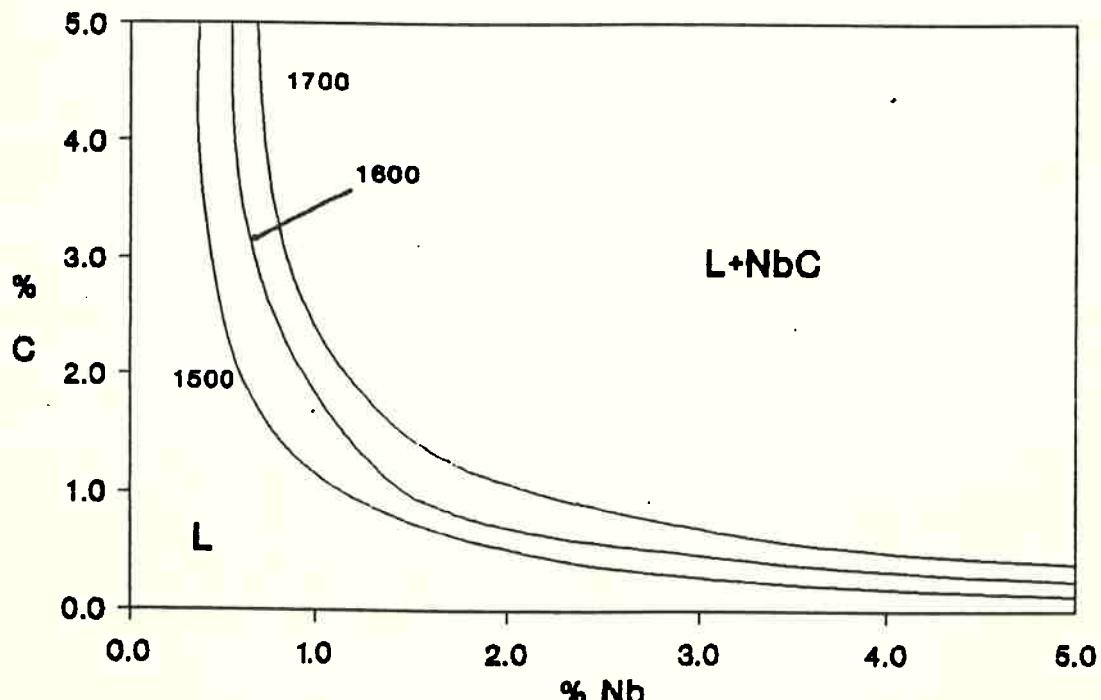
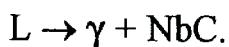


Figura 2.1 - Linhas de separação de campos de estabilidade dos campos L e L+NbC à 1500, 1600 e 1700°C (1)

O nióbio tem baixa solubilidade na austenita e na ferrita, sendo freqüente a precipitação de fases contendo nióbio, principalmente o NbC (1).

A estrutura do carboneto de nióbio é da forma MC, quando o nióbio está em quantidades hipoestequiométricas. Quando em quantidades hiperestequiométricas, pode ocorrer o aparecimento da fase de Laves  $Fe_2Nb$  (5).

Em ligas de ferro contendo nióbio e carbono podem ocorrer reações eutéticas binárias envolvendo a formação de carbonetos de nióbio (1) :



Segundo Cescon, (4) a principal e provavelmente única função do nióbio num aço rápido é a formação de carbonetos primários do tipo MC e embora alguns autores afirmem que este elemento participa da composição dos carbonetos secundários precipitados durante o revenimento, o seu efeito, se existir, deve ser bastante reduzido pois não observamos qualquer influência desse elemento na dureza secundária das ligas estudadas.

Segundo de Souza (6), a última reação que ocorre na solidificação dos aços rápidos é a formação do carboneto eutético (que muitas vezes é chamado de ledeburita, mas nesse trabalho será denominado de carboneto

Apesar desta reação não ser sempre prevista nos diagramas pseudo-binários, ela ocorre em todos os aços rápidos comerciais.

O carboneto eutético de nióbio exibe morfologia bastante dependente da velocidade de solidificação, variando de uma morfologia do tipo escrita chinesa grosseira para um resfriamento lento até uma estrutura lamelar fina para um resfriamento rápido (4). Cescon (4) considera resfriamento rápido as amostras retiradas da base do lingote e resfriamento lento as amostras retiradas da região média do lingote.

Kestenbach e Col. (5) chegaram à conclusão que o caminho de solidificação depende principalmente da natureza hipo ou hiperestequimétrica da liga.

A seguir algumas figuras da morfologia do carboneto de nióbio:



Figura 2.2 - Aspecto da morfologia de carbonetos de nióbio primários. Carbonetos idiomorfos facetados (1)



Figura 2.3 - Aspecto da morfologia de carbonetos de nióbio eutéticos tipo “escrita chinesa” (1)

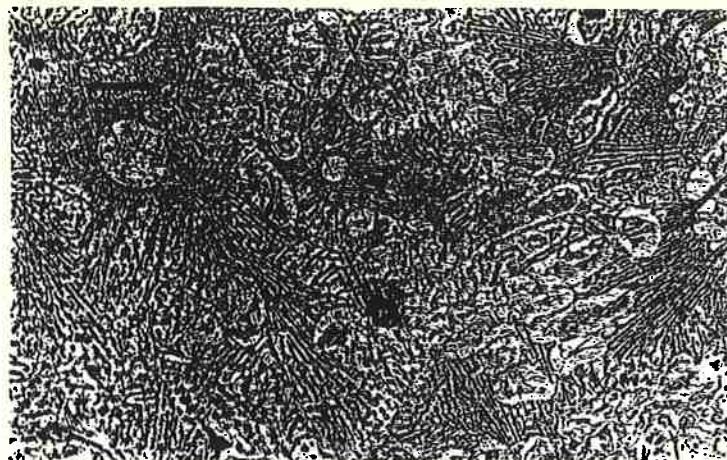


Figura 2.4 - Aspecto da morfologia de carbonetos de nióbio eutéticos do tipo lamelar. (1)

### **3 - METODOLOGIA**

#### **3.1- Descrição do dispositivo**

Para esse trabalho foi utilizado um dispositivo de solidificação de grãos colunares direcionalmente crescidos, o que consiste em submeter uma amostra a um gradiente térmico unidirecional. Esse gradiente é produzido pela diferença de temperatura entre uma fonte quente e uma fonte fria, estabelecendo assim um fluxo de calor pela amostra basicamente de forma unidirecional.

Essa técnica caracteriza-se entre outros aspectos, por permitir o conhecimento e o controle das variáveis térmicas do sistema, como velocidade de solidificação e gradiente térmico(7).

Desta forma, a solidificação unidirecional permite controlar, com precisão, as microestruturas resultantes da solidificação, e sua relação com parâmetros térmicos e de composição química(7)

Para essa experiência foi utilizado o dispositivo de solidificação direcional desenvolvido por Bonini (7), em seu trabalho de formatura, em 1994, o qual será descrito adiante.

Esse dispositivo permite obter a velocidade de solidificação através da solidificação unidirecional de um tarugo. Esse acompanhamento se dá através de curvas de resfriamento obtidas em posições consecutivas do tarugo.

Este tipo de dispositivo não permite o controle do gradiente térmico e da velocidade de solidificação de modo independente. A velocidade de solidificação é consequência do gradiente térmico aplicado, o que se assemelha à solidificação típica de peças.

Os parâmetros de solidificação variam ao decorrer da solidificação, pois a distância entre a fonte quente e a fonte fria varia conforme a frente de solidificação avança.

O método adotado consiste basicamente em obter-se curvas de resfriamento em diversas posições, com afastamentos crescentes em relação a uma fonte fria.

Portanto, para o desenvolvimento do dispositivo de solidificação direcional, é necessário:

1 - Construir um molde adaptável a uma base refrigerada que funciona como uma fonte fria, preocupando-se com a minimização das perdas de calor laterais e pelo topo.

2 - Instrumentar um molde em posições bem determináveis.

3 - Obter as respectivas curvas de resfriamento e processá-las para obtenção de parâmetros de solidificação.

Além do desenvolvimento do molde, Bonini(7), desenvolveu um sistema de aquisição de dados para acompanhar a solidificação do metal vazado no dispositivo, fornecendo curvas de resfriamento de diferentes posições instrumentadas.

O programa desenvolvido consiste na calibração da placa, leitura, conversão e saída dos dados na forma de tabela que é armazenada num arquivo do tipo texto. A tabela gerada pode ser trabalhada na forma de uma planilha gráfica, obtendo-se curvas de resfriamento, que podem ser trabalhadas com recursos de zoom, filtragem e derivada para melhor determinação dos pontos de interesse.

Destaca-se que:

- O programa e aquisição compensa a junta fria somando-se a tensão correspondente à temperatura ambiente à tensão obtida da conversão dos sinais digitais.
- O programa também filtra os sinais por uma média de cinco aquisições para cada ponto obtido.

Os sensores de temperatura foram escolhidos de modo a resistirem elevadas temperaturas sem, entretanto, interferir efetivamente na solidificação. Foram, portanto, adotados termopares do tipo S (Pt-Pt10%Rd), de dimensões mínimas, cujo fio de bitola de 0,35mm, permite a utilização por

capilares, mantendo as dimensões dos sensores pequenas em relação à dimensão do molde.

Para a proteção do termopar foi utilizado tubinhos de quartzo, com diâmetro interno um pouco maior do que a bitola do termopar. A proteção do tubo de quartzo atrapalha um pouco a aquisição da temperatura, mas compensa pois o termopar pode ser reaproveitado.

As distâncias dos termopares em relação à base refrigerada está representada na tabela a seguir:

Tabela 3.I - Distâncias dos termopares em relação à base refrigerada.

Experiência	Distância 1	Distância 2	Distância 3
1	1,3 cm	3,8 cm	5,6 cm
2	1,5 cm	3,9 cm	5,2 cm

Uma foto dispositivo utilizado:

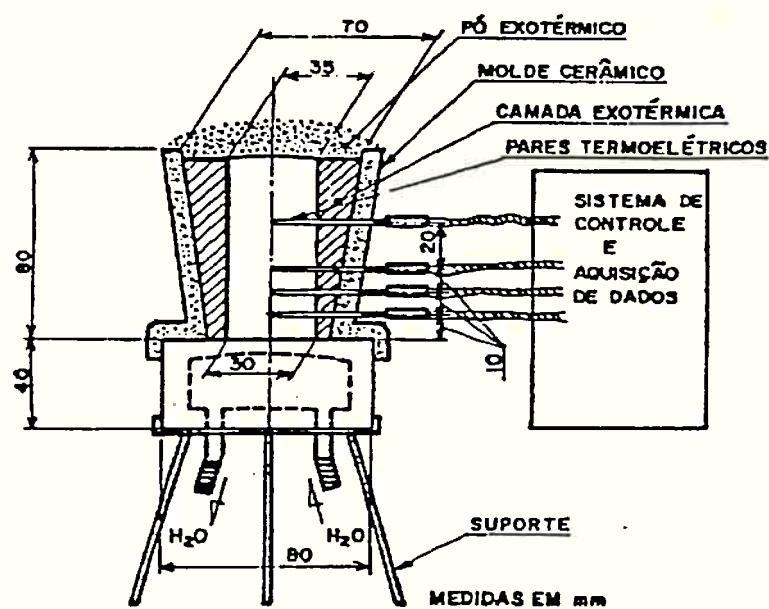
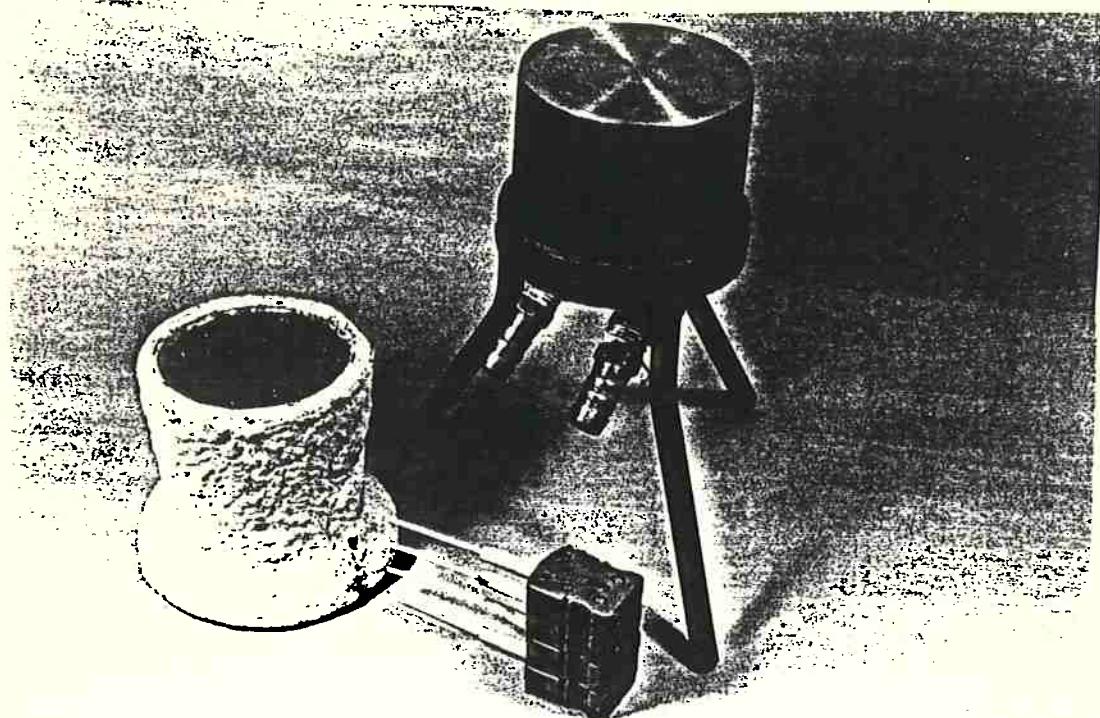


Figura 3.1 - Foto e esquema do dispositivo utilizado para realizar as experiências (7)

### 3.2- Calibração do programa de aquisição de dados

Foi necessário calibrar o programa de aquisição de dados para o computador em que foi conectado o dispositivo de solidificação direcional.

A calibração foi feita colocando-se os termopares ligados ao sistema de aquisição, em fornos previamente estabilizados nas temperaturas de 700°C, 1000°C e 1300°C.

As medidas de tensões nas saídas dos termopares foram medidas com auxílio de um multímetro. Então foi regulado o ganho da placa para que os valores medidos pelo sistema de aquisição de dados fossem reais.

### 3.3 - Ensaios de fusão

Para as experiências foram selecionadas duas ligas com valores de carbono e de nióbio diferentes. As ligas escolhidas foram:

Tabela 3.II - Composição das ligas utilizadas nas experiências.

Liga	%Nb	%C
I	5,2	1,10
II	1,5	0,27

Foram escolhidas essas duas ligas para verificar a mudança de morfologia dos carbonetos de nióbio em função da porcentagem de nióbio presente na liga.

A fusão foi feita em um forno de indução. As amostras estavam condicionadas em cadrinhos de alumina, dentro do suceptor de grafite, com injeção de argônio, a fim de manter uma atmosfera inerte, para não ocorrer a oxidação de nenhum constituinte da liga. Portanto a composição da liga está preservada, não havendo a necessidade de fazer análise química das ligas após a fusão.

Após a fusão o metal líquido foi vazado no dispositivo descrito anteriormente e os dados obtidos foram transportados para uma planilha eletrônica de cálculos.

### 3.4 - Metalografia quantitativa

A liga I, após a fusão, foi cortada nas alturas dos termopares, foi preparada em lixas 180, 240, 320, 400 e 600, em seguida foram polidas em pasta de diamante de granulometria 6  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ . Para revelar os carbonetos de nióbio, a amostra foi polida em alumina de 0,05  $\mu\text{m}$  por cerca de 30 min.

A metalografia quantitativa foi feita no cambridge quantimet, analisando o tamanho dos carbonetos primários.

Para diferenciar os carbonetos primários dos carbonetos eutéticos, foi usado o artifício de limitar a contagem dos carbonetos pelo fator de forma que apresentam. Como os carbonetos primários tem morfologia facetada, o fator de forma é alto, ficando entre 15 e 100, aproximadamente. Os carbonetos eutéticos apresentam uma forma mais esbelta, cujo fator de forma fica entre 3 e 9, aproximadamente.

Ainda foram feitas as micrografias das amostras.

A liga II foi cortada nas posições dos termopares e preparada de forma idêntica à liga I.

Foram feitas as micrografias para revelar a morfologia do carboneto eutético.

## **4 - RESULTADOS**

### **Experiência 1**

Na experiência 1 foi obtido o seguinte perfil de temperatura:

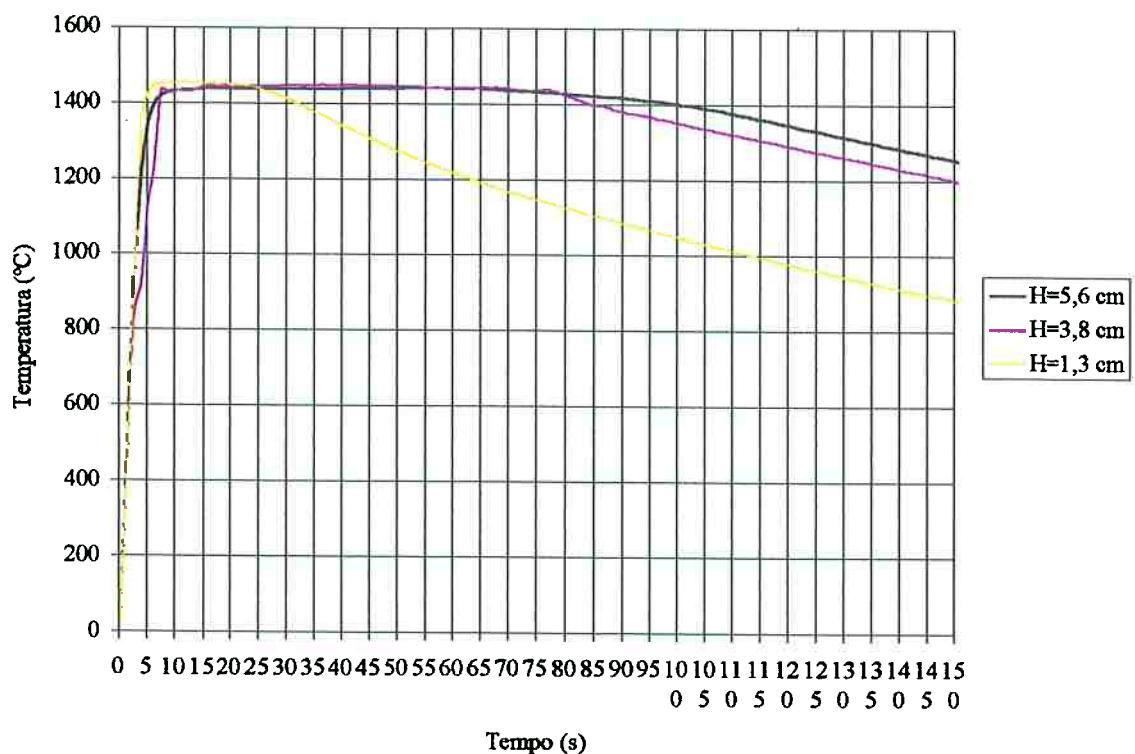


Figura 4.1 - Curvas de resfriamento obtidas com a liga I

Segundo Bonini (7), a partir das curvas acima pode ser construída a curva de deslocamento da frente de solidificação em função do tempo.

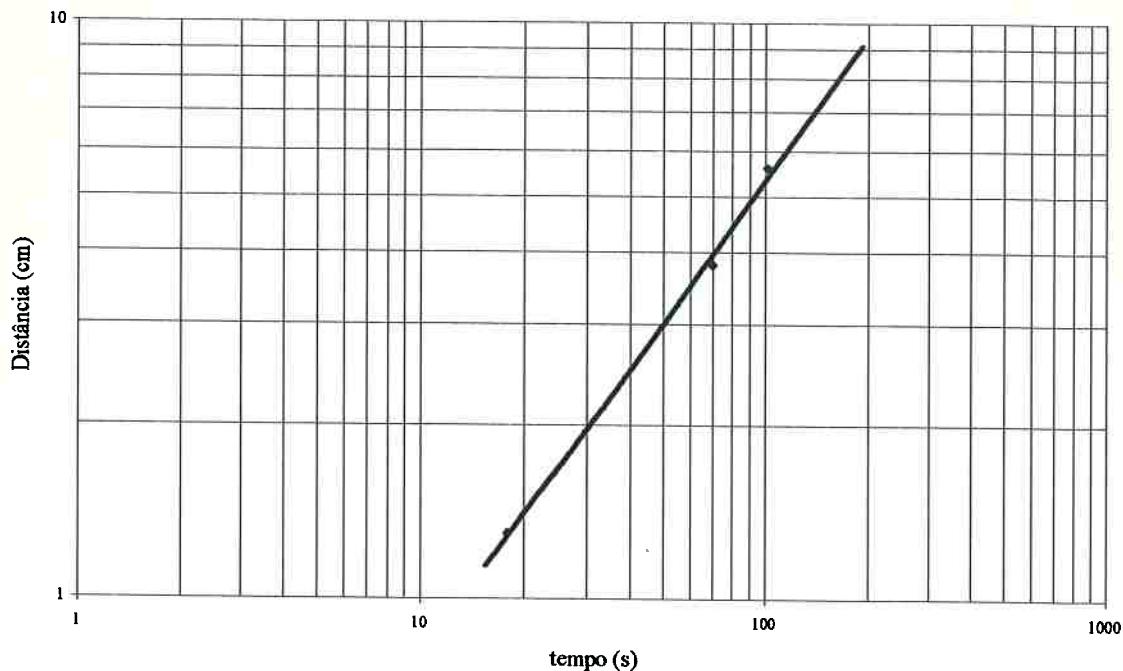


Figura 4.2 - Curva da frente de solidificação em função do tempo

Dessa curva foi obtida a seguinte expressão de frente de solidificação (H) em função do tempo (t):

$$H = 0,117 \cdot t^{0,828}$$

Derivando a expressão acima é obtido a expressão de velocidade da frente de solidificação (VS), em função do tempo (t):

$$VS = 0,0969 \cdot t^{-0,172}$$

As medidas de tamanho de área dos carbonetos primários para essa liga estão mostradas no histograma abaixo:

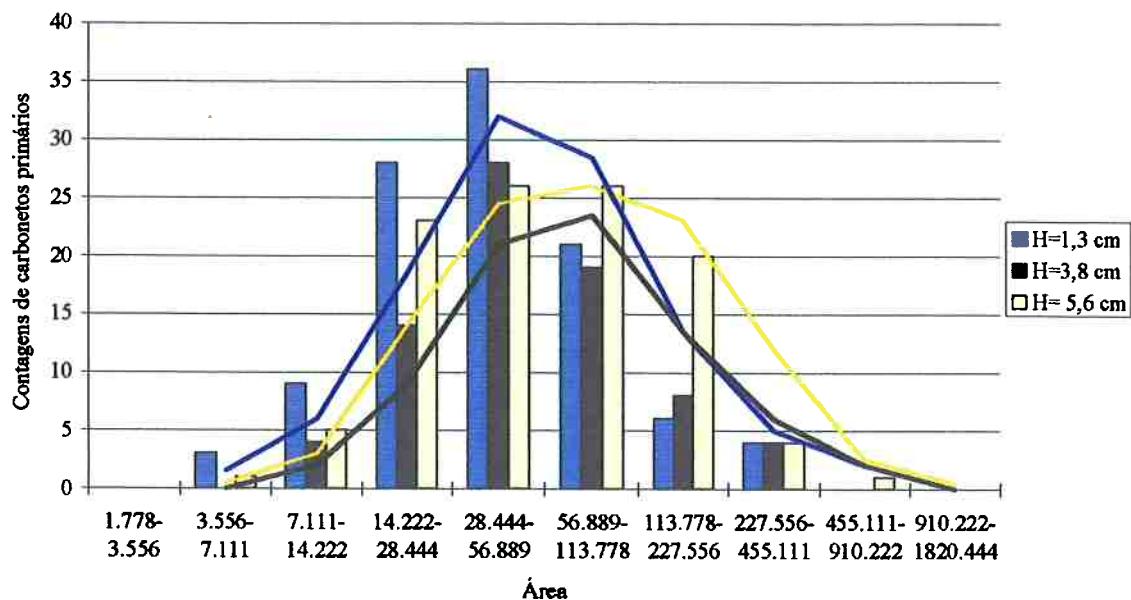


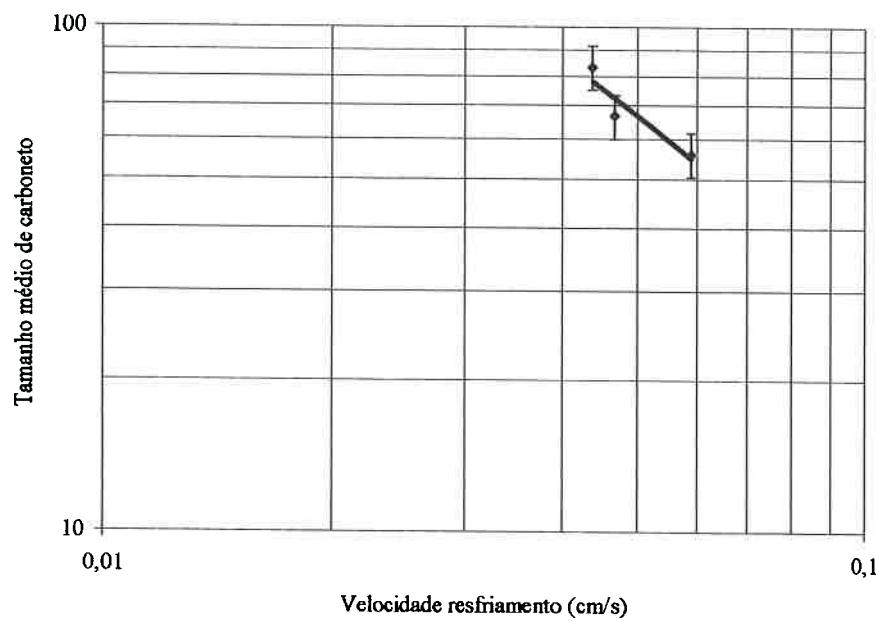
Figura 4.3 - Histograma do número de carbonetos primários em função da área do carboneto primário em  $\mu\text{m}^2$

O tamanho médio dos carbonetos primários foram:

**Tabela 4.I - Tamanho médio dos carbonetos primários em função da posição.**

Distância da fonte fria	Tamanho médio dos carbonetos primários	Erro padrão
1,3 cm	55,9 $\mu\text{m}^2$	5,72
3,8 cm	66,5 $\mu\text{m}^2$	6,51
5,6 cm	83,2 $\mu\text{m}^2$	8,34

Dessa tabela foi levantada a curva do tamanho médio dos carbonetos primários em função da velocidade de resfriamento.



**Figura 4.4 - Tamanho médio dos carbonetos primários em função da velocidade de resfriamento**

Dessa curva foi obtida a expressão do tamanho médio dos carbonetos primários (TaNbC) em função da velocidade de solidificação (VS):

$$TaNbC = 1,9592 \cdot VS^{-1,1773}$$

## Experiência 2

Na experiência 2 foi obtido o seguinte perfil de temperatura:

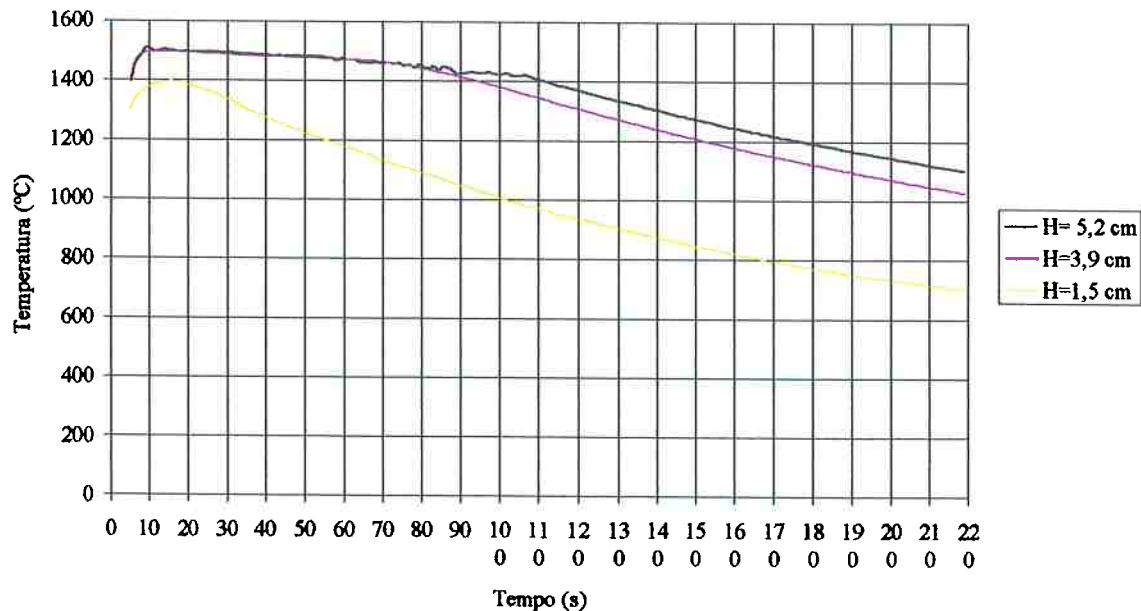


Figura 4.5 - Curvas de resfriamento obtidas com a liga II

Dessa curva foi construído a curva de deslocamento da frente de solidificação em função do tempo em gráfico bi-logarítmico:

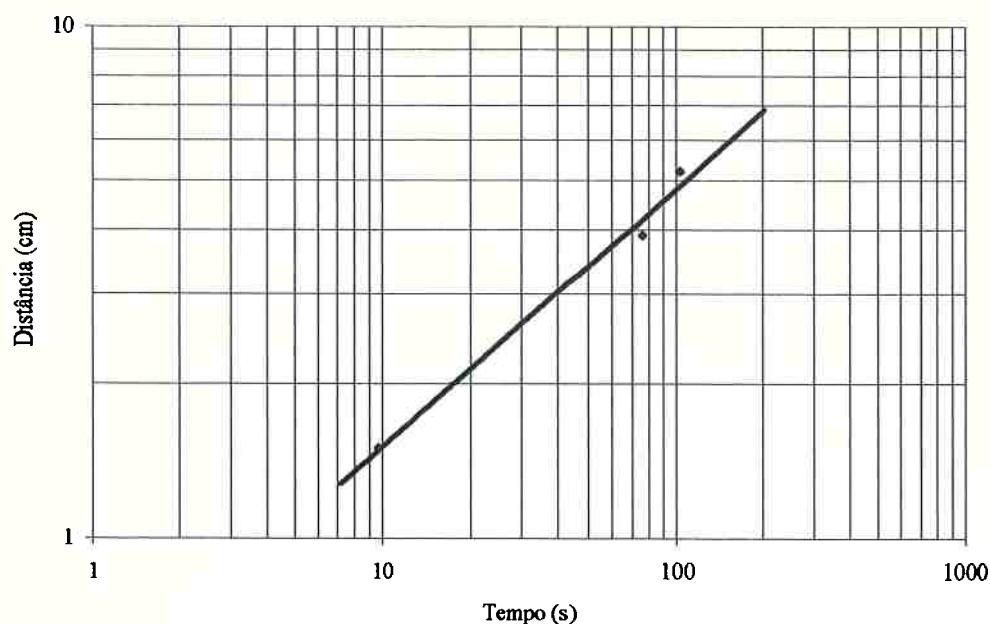


Figura 4.6 - Curva da frente de solidificação em função do tempo

Dessa curva foi obtida a expressão de frente de solidificação(H) em função do tempo (t):

$$H = 0,4744 \cdot t^{0,5031}$$

Derivando a expressão é obtido a expressão de velocidade da frente de solidificação (VS) em função do tempo (t):

$$VS = 0,2387 \cdot t^{-0,4969}$$

## **5 - METALOGRAFIA**



Figura 5.1 - Liga I. Amostra da posição 1,3 cm da fonte fria. Sem ataque.  
Aumento 100X

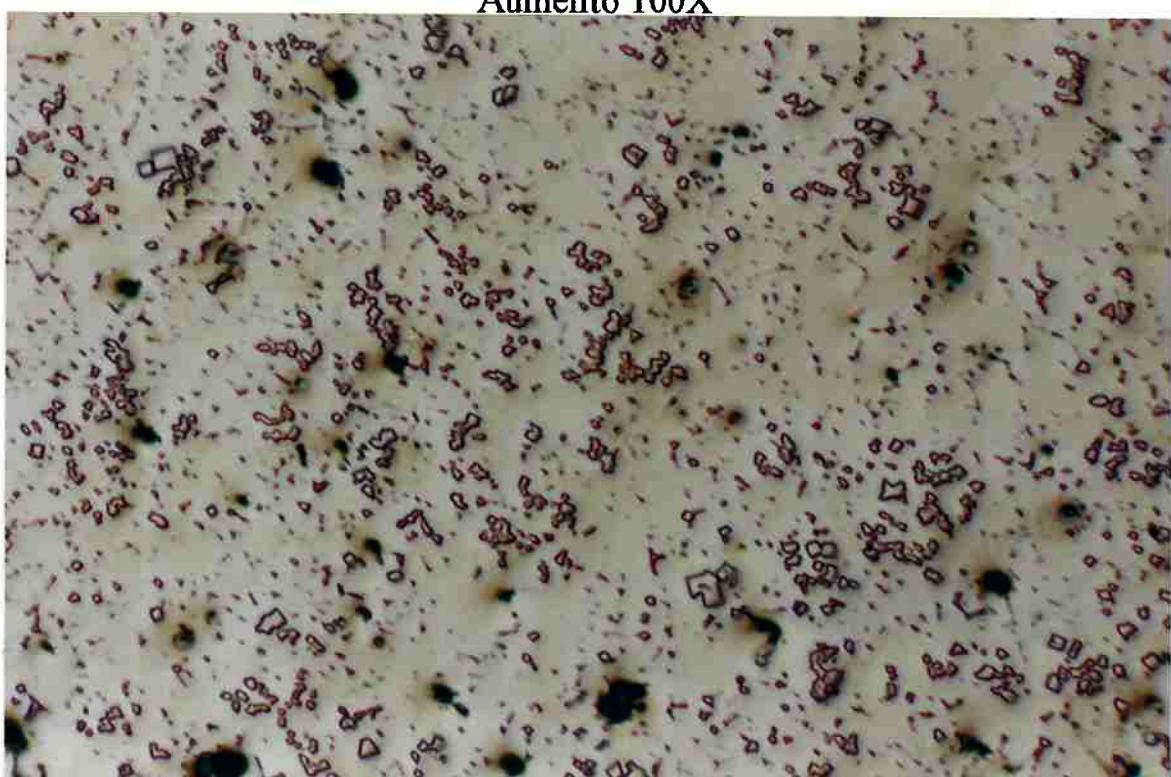


Figura 5.2 - Liga I. Amostra da posição 3,8 cm da fonte fria. Sem ataque.  
Aumento 100X

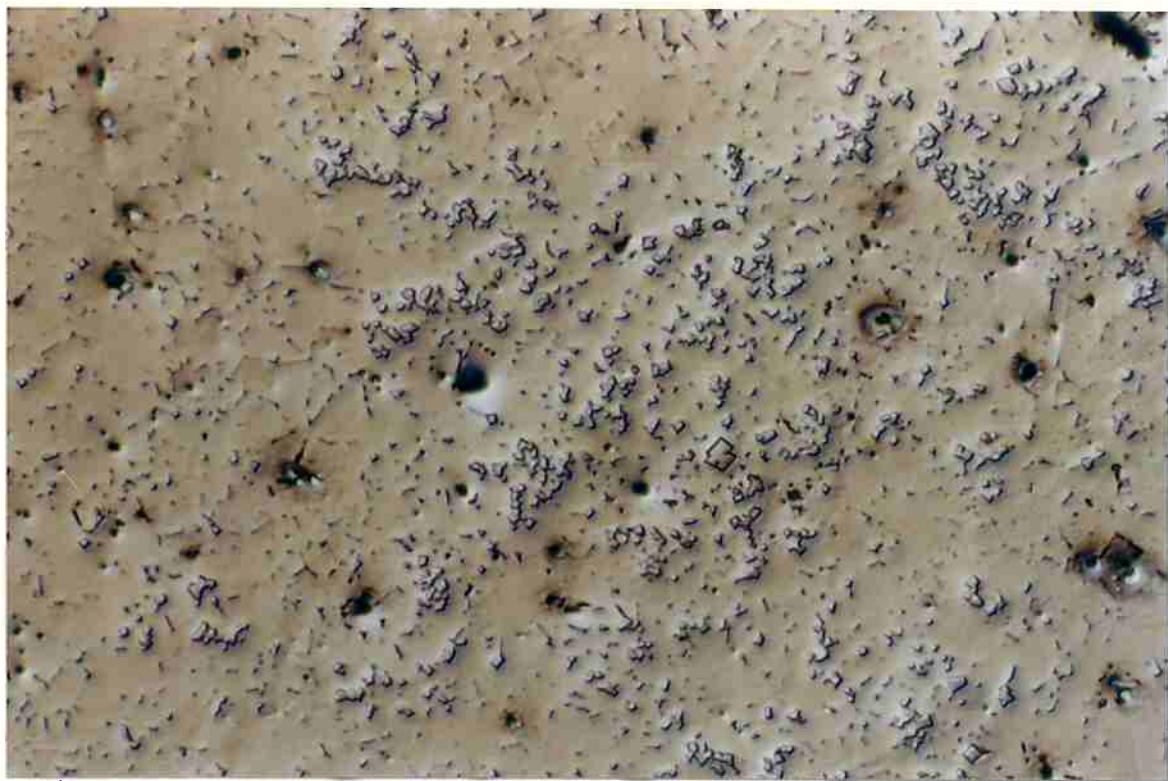


Figura 5.3 - Liga I. Amostra da posição 5,6 cm da fonte fria. Sem ataque.  
Aumento 100X

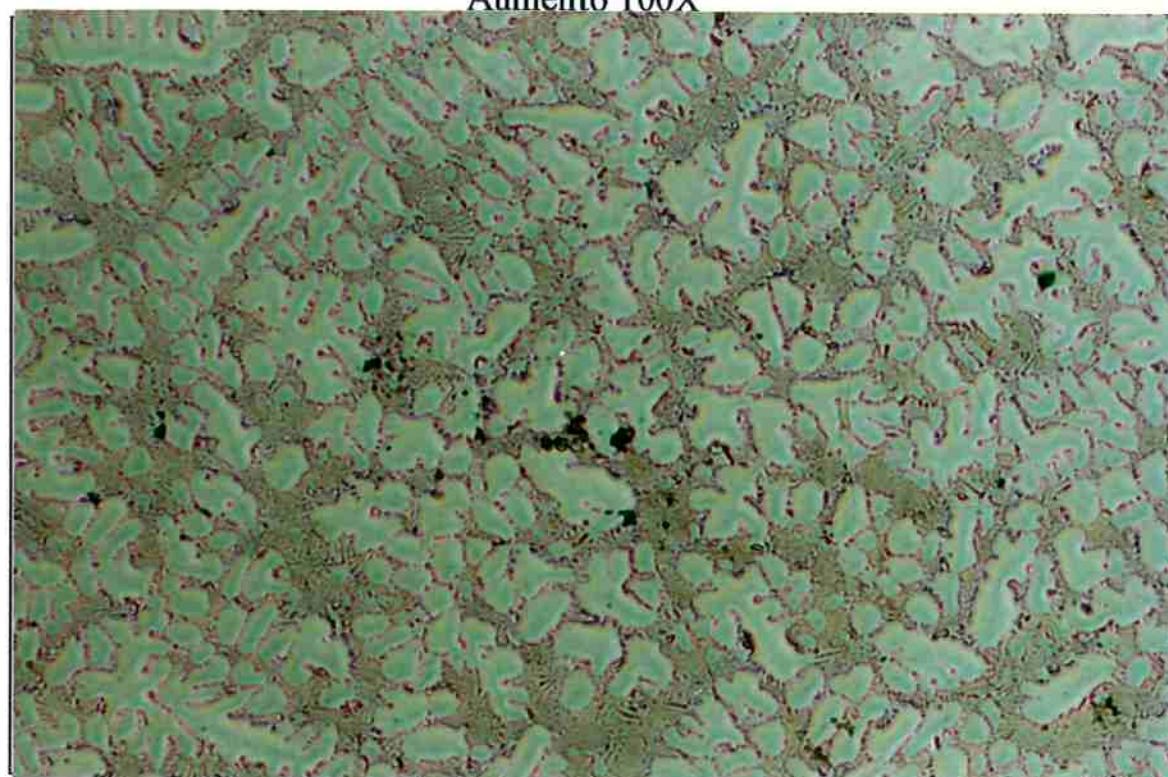


Figura 5.4 - Liga II. Amostra da posição 1,5 cm da fonte fria. Sem ataque.  
Aumento 100X

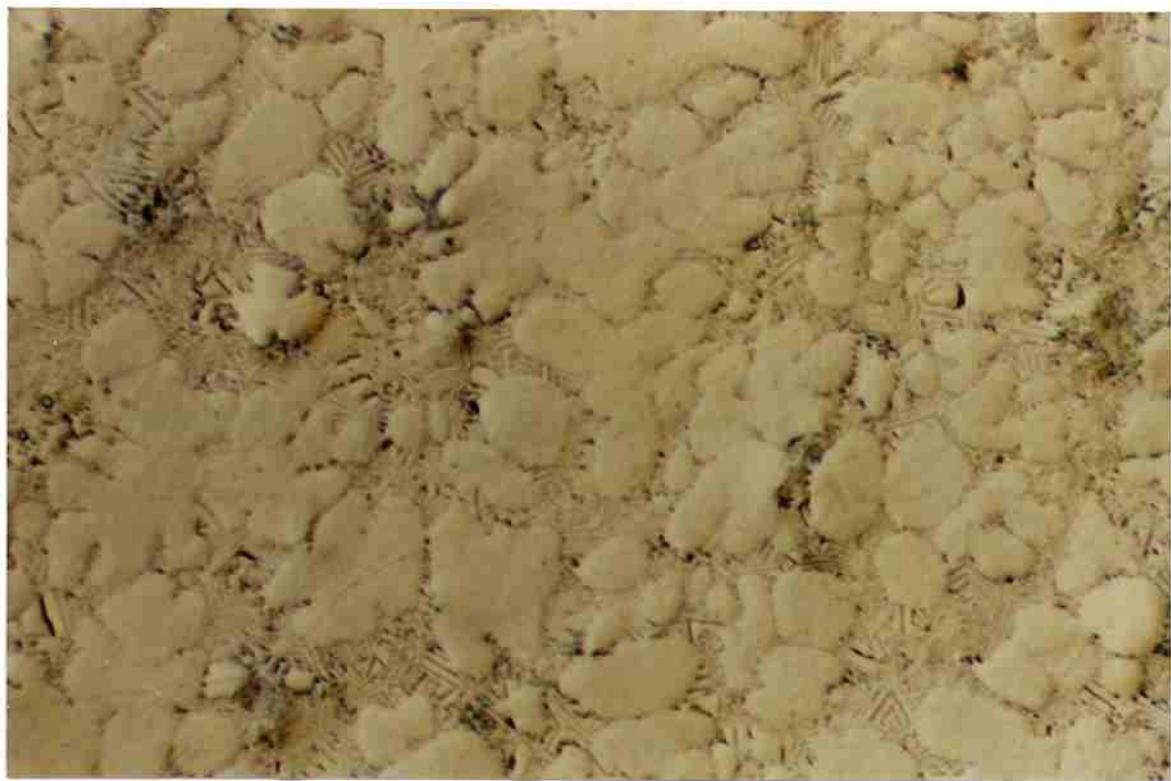


Figura 5.5 - Liga II. Amostra da posição 3,9 cm da fonte fria. Sem ataque.

Aumento 100X

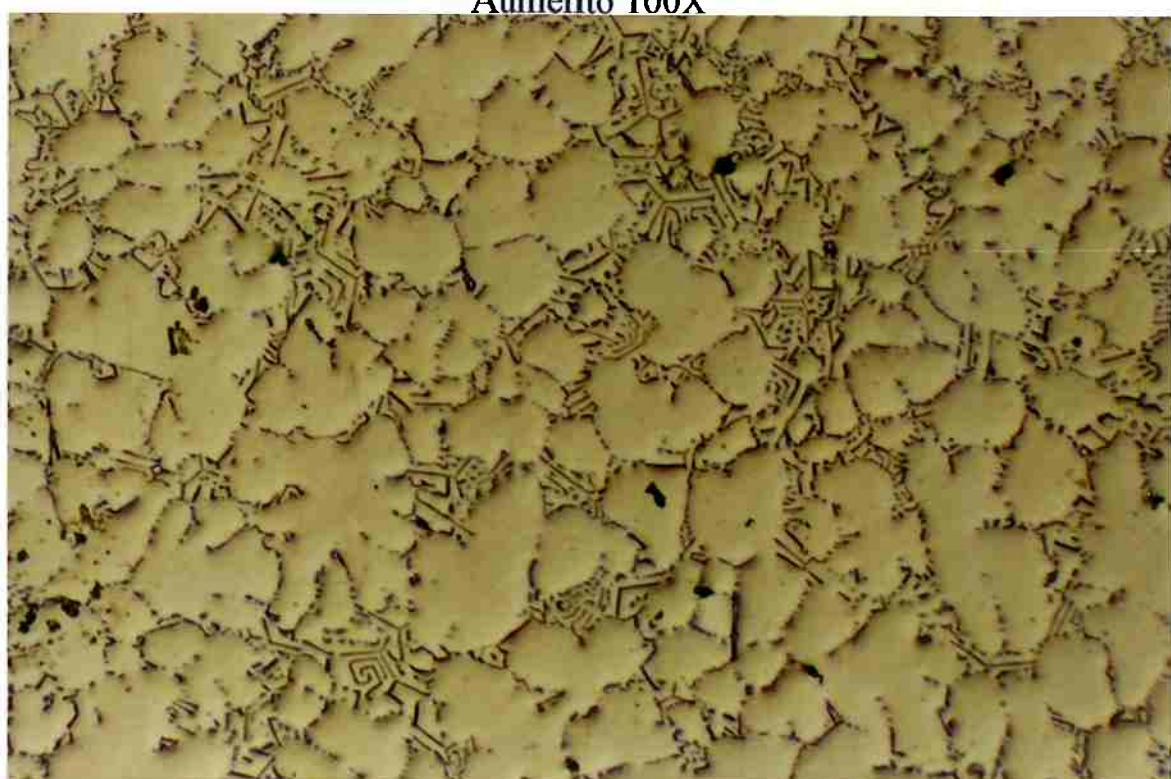


Figura 5.6 - Liga II. Amostra da posição 5,2 cm da fonte fria. Sem ataque.

Aumento 100X

## **6 - DISCUSSÃO**

### **Experiência I**

As micrografias da liga I mostraram carbonetos de nióbio primários com morfologia massiva facetada e carbonetos eutéticos. Devido à maior velocidade de resfriamento na posição inferior os carbonetos eutéticos são mais finos (ver figura 5.1) e aparentemente em menor fração, quando comparados aos carbonetos eutéticos observados na posição superior da amostra (ver figura 5.3). Este comportamento pode ser explicado pois no resfriamento mais rápido o tempo de residência no campo  $L+\gamma+NbC$  é menor, havendo assim uma quantidade inferior do constituinte eutético.

Os carbonetos primários, que eram esperados (vide figura 2.1), tiveram seus tamanhos médios afetados pela velocidade de resfriamento. Quanto menor a velocidade de resfriamento, maior foi o tamanho médio do carboneto primário.

Foi estimada uma expressão que demonstra o tamanho médio do carboneto em função da velocidade de resfriamento:

$$TNbC = 1,9592 \cdot VS^{-1,1773}$$

Essa expressão talvez não seja muito significativa devido o pequeno número de experiências realizadas, mas pode e deve ser aprimorada com experiências futuras.

O aumento do tamanho dos carbonetos primários com a diminuição da velocidade de resfriamento, é devido à maior permanência dos carbonetos primários na zona L+ NbC, permitindo maior crescimento dos carbonetos primários já nucleados. A liga I não está na região do diagrama quasi-binário, mas por estar muito próximo, a figura 6.1 pode ser utilizada para melhor visualizar o caminho de solidificação da liga.

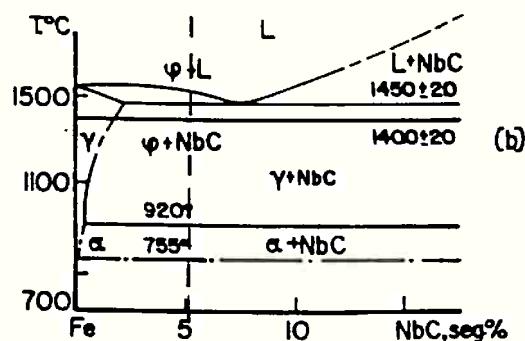


Figura 6.1 - Diagrama quasi-binário Fe-NbC (1)

## Experiência II

Nessa liga era esperado que a morfologia dos carbonetos eutéticos se alterasse: de uma morfologia lamelar, com altas velocidades de resfriamento, para uma morfologia escrita chinesa, com baixas velocidades de resfriamento, como observado por Cescon(4).

Porém, essa mudança não foi observada como indica as figuras 5.4 a 5.6. Desta maneira para a liga estudada e as velocidades de resfriamento obtidas não foi observada mudança de morfologia do eutético.

## 7 - CONCLUSÕES

Os resultados alcançados neste trabalho permitem inferir as seguintes conclusões:

1 - Para a liga Fe-5,2%Nb-1,10%C ocorre a precipitação de carbonetos primários facetados cujo tamanho médio varia com a velocidade de resfriamento segundo a equação:

$$TNbC = 1,9592 \cdot VS^{-1,1773}$$

2 - Para a liga Fe-5,2%Nb-1,10%C aumentando-se a velocidade de resfriamento diminui a espessura dos carbonetos eutéticos.

3 - Para a liga Fe-1,5%Nb-0,27%C os carbonetos eutéticos tem morfologia do tipo escrita chinesa, não sendo observada alguma mudança na morfologia quando a velocidade de resfriamento varia.

## **8 - BIBLIOGRAFIA**

1. TENÓRIO, J.A.S. Estudo da Dissolução do Fe-NbC em Ferro Líquido. São Paulo 1992. (Tese de doutorado apresentada à Escola Politécnica da U.S.P.)
2. De SOUZA, M.H.C.; FALLEIROS, I.G.S.; BARBOSA, C. & KORL, F. Uso do nióbio como substituto do vanádio em aços rápidos(sic). Metallurgia ABM. 38(290):19-25. Jan 1982.
3. RIEDL, R.; KARAGÖZ, S.; FISHMEISTER, H. & JEGLITSCH, J. Developments in High Speed Steels. *The Charles Hatchett Award Papers*. C.B.M.M.. Br. 1986.
4. CESCON, T. Desenvolvimento e Caracterização de Aço Rápido Contendo Nióbio a Partir da Matriz do Aço M2. São Paulo 1990. (Tese de doutorado apresentada à Escola Politécnica da U.S.P.)
5. KESTENBACH, H.J.; MAKRAY, E.T. & RODRIGUES, J.A. Efeito das adições Hipo- e Hiperestequiométricas de Nióbio sobre a solidificação de aços com médio teor de carbono. In: Anais do CBECIMAT 84 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Rio de Janeiro. Dez. 1984.

6. DE SOUZA, M.H.C. Efeitos da substituição do Vanádio pelo Nióbio em um aço rápido comercial. São Paulo 1982. (Tese de Mestrado apresentada à Escola Politécnica da U.S.P.)
7. BONINI, F.F. Montagem de Dispositivo de Solidificação Direcional. São Paulo, Dezembro 1994 (Trabalho de formatura apresentado à Escola Politécnica da U.S.P.)
8. PADILHA, A.F.; AMBRÓSIO FILHO, F. Técnicas de Análise Microestrutural. Ed. hemus. São Paulo. 1985.