

Efeito do Nb na cinética de revenimento de aços de baixo carbono

(Effect of Nb on the tempering kinetics of low carbon steels)

Tahiana Francisca da Conceição Hermenegildo

Mestra em Engenharia de Materiais, REDEMAT, UFOP

E-mail: tataufop@bol.com.br

André Barros Cota

Professor Adjunto, DEFIS/REDEMAT/UFOP

E-mail: abcota@ufop.br

Resumo

Os efeitos da temperatura e do tempo sobre a cinética de revenimento foram estudados, utilizando chapas de um aço baixo carbono e microligado com Nb e de outro aço com composição química similar, porém sem Nb. A lei de cinética de revenimento foi estudada pela equação de Johnson, Mehl e Avrami, a partir da variação da dureza Vickers das amostras revenidas com a temperatura e com o tempo de revenimento para os dois aços. Para o aço sem Nb, verificou-se que a dureza praticamente não variou com o tempo de revenimento, para a temperatura de revenimento de 600°C, e que a dureza tende a saturar para altos tempos de revenimento, para as diferentes temperaturas de revenimento utilizadas. Para o aço com Nb, observou-se uma maior resistência ao revenimento para as temperaturas de revenimento de 500 e 600°C, associada à precipitação de partículas muito finas de carbonetos de Nb dispersos na ferrita. A energia de ativação, para o revenimento, para o aço sem Nb, é de 130kJ/mol e pode-se inferir que o mecanismo que limita a cinética de revenimento, é a difusão intersticial do carbono na ferrita. Para o aço com Nb, a energia de ativação, para o revenimento é de 180kJ/mol e pode-se inferir que o mecanismo que limita a cinética de revenimento é a difusão do Nb na ferrita.

Palavras-chave: Cinética de revenimento, nióbio, aço baixo carbono.

Abstract

The effect of temperature and time on tempering kinetics was studied by using a low carbon steel microalloyed with Nb (0,031) and another steel with a similar chemical composition, however without Nb. After determining the Vickers hardness values, the kinetics law of tempering was studied by the Johnson-Mehl-Avrami equation using a variation of temperatures and time for both steels. The hardness of the steel without Nb did not change with the tempering time at 600°C and tended to saturate at high tempering times, for the different tempering temperatures used. For the tempering temperatures of 500 and 600°C, the steel with Nb has a greater tempering resistance and this effect is associated to the precipitation of very fine NbC particles dispersed in ferrite matrix. The activation energy of the tempering transformation of the steel without Nb is 130kJ/mol and it could be inferred that the mechanism that controls the tempering kinetics of this steel is the interstitial diffusion of carbon in the ferrite. In the steel with Nb the activation energy is 180kJ/mol and the mechanism that controls the tempering kinetics is the Nb diffusion in the ferrite.

Keywords: Tempering kinetics, niobium, low carbon steel.

1. Introdução

Os aços com teores de carbono abaixo de 0,2% (% em peso) são tradicionalmente usados em aplicações estruturais que demandam alta resistência, tenacidade e boa soldabilidade. O efeito de elementos de liga, como o Ni, na cinética de transformações de fases, durante o revenimento desses aços, tem sido estudado por diagramas de transformação no aquecimento contínuo^[1].

Outros estudos recentes têm comparado, através da influência dos elementos de liga V, B e Ti e de parâmetros de processo, as propriedades mecânicas e as estruturas de chapas de aços revenidos, obtidas por laminação a quente e têmpera direta e reaustenitização e têmpera^[2,3]. Outros trabalhos têm descrito o efeito da precipitação do Cu e de partículas de Nb(C,N) na matriz dos aços HSLA classe 100 durante o processo de revenimento sobre as propriedades mecânicas como função da temperatura^[4].

Com relação ao elemento de liga Nb, existem poucos relatos de sua influência nas propriedades mecânicas de chapas de aços submetidas ao tratamento térmico de têmpera e revenimento^[5]. Portanto faz-se necessário um estudo da influência do Nb sobre as propriedades mecânicas de chapas de aços revenidos.

Nesse trabalho, os efeitos da temperatura e do tempo sobre a cinética de revenimento foram estudados, utilizando chapas de um aço baixo carbono e microligado, contendo Nb (0,031%), e de outro com composição química similar, porém sem Nb. A lei de cinética de revenimento foi estudada pela equação de Johnson, Mehl e Avrami^[6], a partir da variação da dureza Vickers das amostras revenidas com a temperatura e com o tempo de revenimento para os dois aços.

2. Procedimento experimental

A composição química dos aços que foram estudados nesse trabalho é dada na Tabela 1. Um dos aços é microli-

gado com Nb e será denominado apenas de I-Nb.

A microestrutura do material na condição como recebido é constituída de ferrita e perlita.

No tratamento térmico de têmpera, foi utilizado um forno mufla e, no tratamento térmico de revenimento, foi utilizado um forno tubular composto por uma retorta de quartzo, na posição vertical, com módulo de controle de temperatura realizado por um microcomputador e atmosfera natural. O controle de temperatura foi feito com o auxílio de um termopar inserido nas amostras, do tipo K, chromel-alumel, de 1,5mm de diâmetro, com isolamento mineral e revestimento de aço inoxidável, e com um sistema para aquisição dos perfis térmicos de aquecimento e resfriamento.

As amostras utilizadas no estudo da cinética de revenimento foram submetidas a dois diferentes tratamentos de austenitização e têmpera: o aço I-Nb foi austenitizado a 1100°C por 30min e temperado em água+gelo, com o objetivo de se obter o tamanho de grão austenítico de 100µm^[5]; o aço I foi austenitizado 1075°C por 30min e temperado em água+gelo, com o objetivo de se obter uma microestrutura com o mesmo tamanho de grão austenítico do aço I-Nb, 100µm.

No tratamento térmico de revenimento, escolheram-se os seguintes parâmetros de processo: temperaturas de 300, 400, 500 e 600°C; intervalos de tempo 300s, 900s, 1800s, 3600s. Foi determinado, para cada temperatura de revenimento utilizada, com um termopar inserido no centro da amostra, o intervalo de tempo para que as amostras atingissem o equilíbrio térmico com o forno e, a partir desse valor, é que foi considerado o intervalo de tempo de permanência.

Após cada intervalo de tempo de revenimento, as amostras foram liberadas ao longo do tubo e deixadas resfriar ao ar.

As propriedades mecânicas das amostras temperadas e das temperadas e revenidas foram avaliadas através das medições da dureza Vickers com carga de 196N (20kgf).

3. Resultados e discussões

Dureza Vickers

As Figuras 1 e 2 mostram o efeito do tempo de revenimento em cada temperatura de revenimento sobre a dureza Vickers, para os aços I e I-Nb, respectivamente. Para o aço sem Nb (Figura 1), observa-se que uma maior temperatura e um maior tempo de revenimento implicam uma menor dureza Vickers e que a dureza praticamente não varia com o tempo para a temperatura de revenimento de 600°C. Observa-se, também, que a dureza tende a saturar para altos tempos de revenimento, para as diferentes temperaturas de revenimento utilizadas. A formação de ferrita e cementita no revenimento explica o resultado de uma baixa dureza na saturação a altas temperaturas e altos tempos de revenimento.

Para o aço I-Nb (Figura 2), verifica-se uma maior resistência ao revenimento para as temperaturas de revenimento de 500 e 600°C, refletida pela maior retenção de dureza. Para a temperatura de revenimento de 600°C, a dureza, inicialmente, aumenta com o tempo de revenimento e, após 900s, diminui com o tempo de revenimento.

No intervalo entre as temperaturas de 300 e 400°C, ocorre uma pequena redução da dureza para os dois aços, com o aparecimento de ferrita nos limites en-

Tabela 1 - Composição química do aço (% em peso).

Aço	C	Mn	Si	Al	P	S	Nb	N
I	0,15	1,39	0,39	0,39	0,016	0,009	----	0,004
I-Nb	0,15	1,42	0,37	0,052	0,023	0,009	0,031	0,0042

tre a martensita de baixo carbono e do carboneto- ϵ e com uma progressiva transformação do carboneto em cementita (Fe_3C com estrutura ortorrômbica)^[7].

Observa-se, também, para o aço I e I-Nb, que ocorre uma grande redução da dureza para o revenimento à temperatura de 500°C comparada com a de 400°C. Isto se deve a uma separação completa da ferrita e da cementita que ocorre nas temperaturas acima de 400°C. Essa diferença na dureza varia pouco com o tempo de revenimento^[7].

Esse aumento na dureza à temperatura de 600°C para o aço I-Nb está associado ao fato de o Nb, utilizado como microligante, ter sido parcialmente solubilizado durante a austenitização a temperatura de 1100°C, levando à formação de partículas muito finas de carbonetos de Nb dispersos na estrutura, durante o tratamento de revenimento no intervalo de temperatura entre 500-600°C. A temperaturas inferiores, o Nb não se difunde de forma suficientemente rápida para permitir a nucleação dos carbonetos de Nb na ferrita^[8]. A cementita pode formar-se a temperaturas baixas, porque a velocidade de difusão do carbono é ainda alta. A 600°C, o coeficiente de difusão em volume do C na ferrita vale $1,65 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ e do Nb na ferrita vale $7,75 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ ^[8].

Esse processo de endurecimento secundário é um tipo de reação semelhante ao endurecimento por envelhecimento, no qual uma dispersão relativamente grosseira de cementita é substituída por uma nova fase muito mais fina e dispersa de carbonetos de Nb, que, ao atingir um valor crítico do parâmetro de dispersão, obstrui o movimento das discordâncias, aumentando a resistência do aço; na medida em que ocorre o coalescimento dos carbonetos de Nb, a resistência diminui.

Com o objetivo de avaliar a maior resistência ao revenimento do aço contendo Nb à temperatura de 600°C, associada à precipitação de NbC na ferrita, a dureza Vickers das amostras revenidas foi correlacionada com o parâmetro de revenimento, descrito pela expressão $M=T(20+\log t)^{[9]}$, onde T é a temperatura

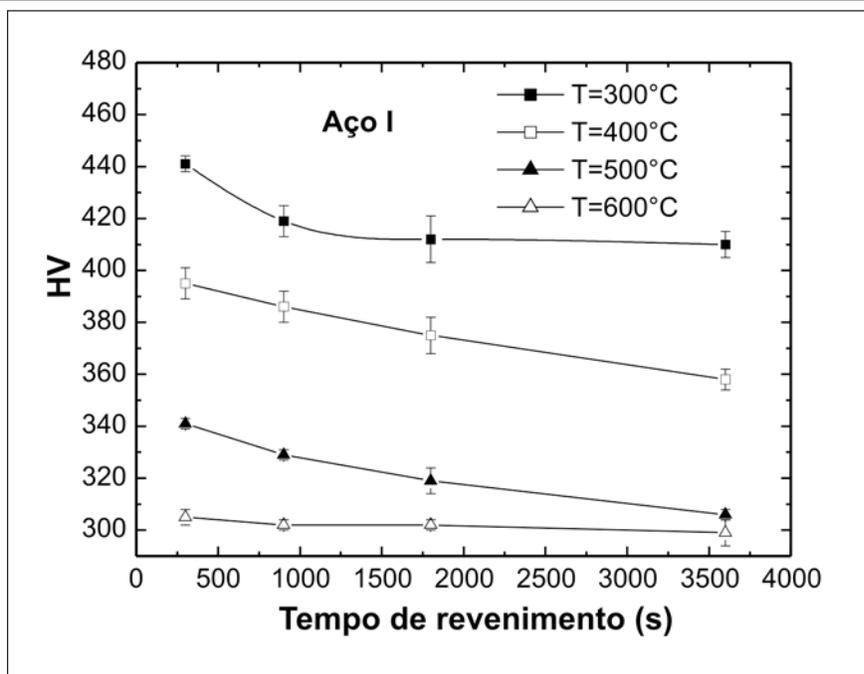


Figura 1 - Dureza Vickers (HV) (carga de 20kgf) das amostras revenidas em função do tempo de revenimento, nas temperaturas de revenimento, para o aço I (sem Nb).

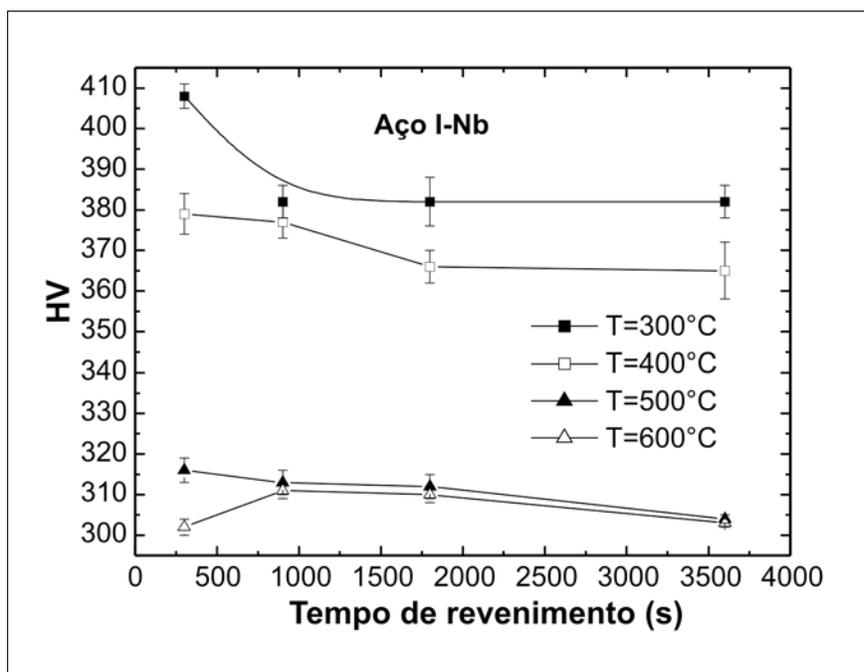


Figura 2 - Dureza Vickers (HV) (carga de 20kgf) das amostras revenidas em função do tempo de revenimento, nas temperaturas de revenimento, para o aço I-Nb.

absoluta e t é o tempo de revenimento em horas. Nas Figuras 3 e 4, representam-se a dureza Vickers das amostras revenidas como uma função do parâmetro de revenimento, para o aço I e I-Nb, respectivamente.

Observa-se, na Figura 4, que o Nb, em solução na martensita metaestável, afeta a cinética de revenimento com a precipitação de NbC na ferrita à temperatura de 600°C. Para essa temperatura, verifica-se um aumento na dureza Vickers

quando o parâmetro de revenimento varia de 16.518 a 17.460.

Cinética de Revenimento

No revenimento, o estado dos elementos de liga, se dissolvidos ou na forma de precipitados, é o principal fator que afeta as propriedades mecânicas das amostras. Para o aço I-Nb, a solubilidade do Nb na austenita a 1100°C é de 44,8%^[10] e se mantém em solução na temperatura. O Nb em solução nessas amostras estará disponível para produzir mudanças microestruturais durante o tratamento de revenimento nas temperaturas entre 500 e 600°C. A resistência ao revenimento, associada à precipitação de partículas de carbonetos de Nb, permite inferir que o Nb deverá afetar a cinética de revenimento, quando comparada com a do aço sem Nb.

O revenimento pode ser considerado como uma transformação de fases promovida pela difusão, de um estado instável (martensita) para o estado de quase-equilíbrio constituído de ferrita e carbonetos. A dureza pode ser usada para definir o estado de revenimento entre esses dois estados, o instável e o de quase-equilíbrio. Contudo a dureza não pode indicar, de forma clara, o amaciamento do estado temperado para o estado de equilíbrio. Assim, a razão de revenimento, τ , é o parâmetro adequado para se avaliar a cinética de revenimento, a partir dos valores da dureza das amostras no estado revenido, temperado e recozido^[11]:

$$\tau = \frac{H - H_0}{H_\infty - H_0} \quad (1)$$

onde H_0 é a dureza após a têmpera, H_∞ é a dureza no estado recozido e H é a dureza de um estado intermediário, após o revenimento. O valor de τ varia de 0 a 1.

Os valores medidos experimentalmente para o aço I-Nb são $H_0=445\pm 2$ e $H_\infty=167\pm 8$, para o aço I são $H_0=469\pm 2$ e $H_\infty=167\pm 3$.

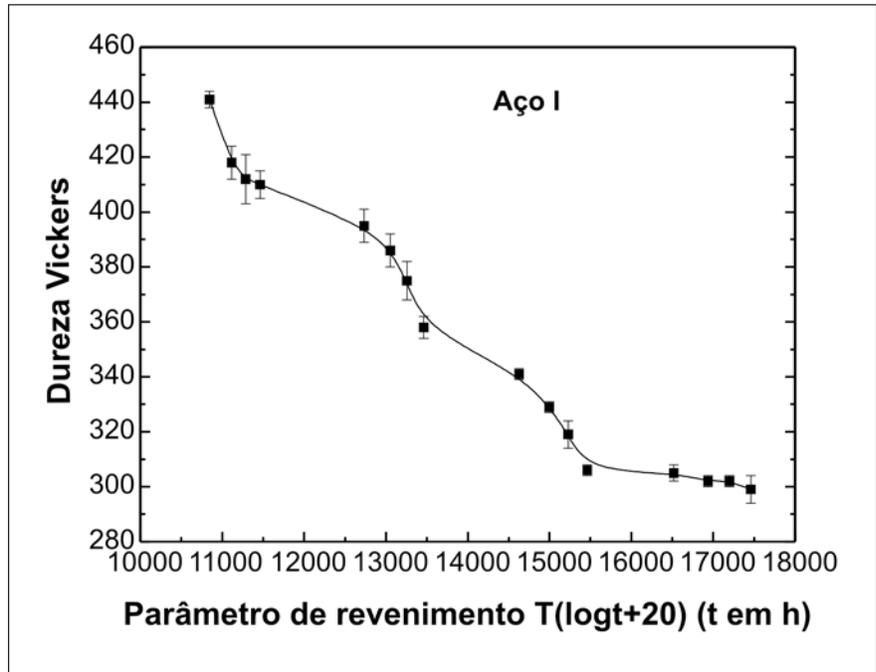


Figura 3 - Dureza Vickers das amostras revenidas do aço I (sem Nb) como uma função do parâmetro de revenimento.

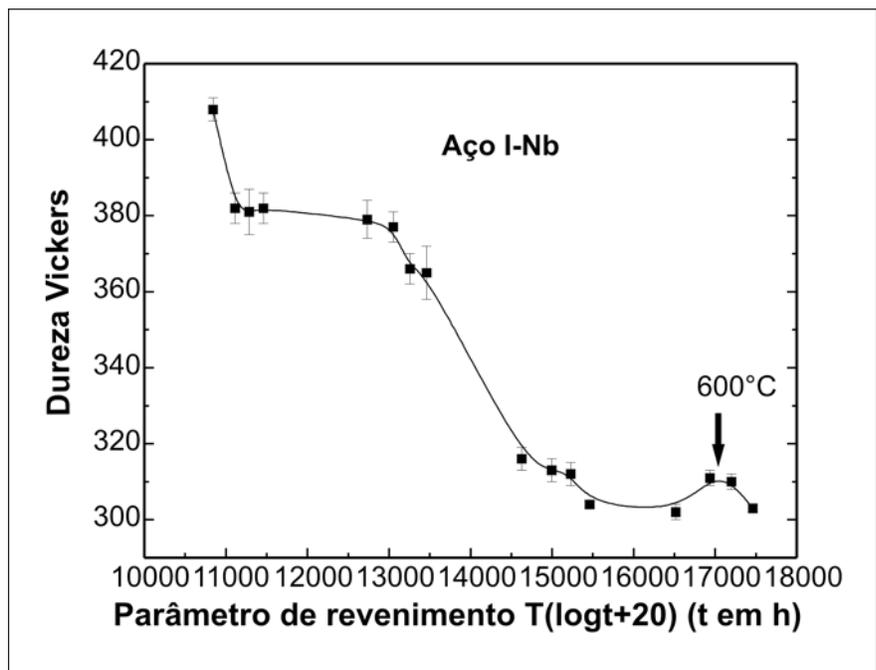


Figura 4 - Dureza Vickers das amostras revenidas do aço I-Nb (com Nb) como uma função do parâmetro de revenimento.

As Figuras 5 e 6 mostram a razão de revenimento como uma função do tempo de revenimento, para os aços I e I-Nb, respectivamente. A razão de revenimento aumenta com o aumento do tempo de revenimento para o aço I, para as

temperaturas de revenimento utilizados. O mesmo não ocorre para o aço I-Nb, devido à resistência ao revenimento para as temperaturas de 500 e 600°C.

A cinética de revenimento pode ser avaliada por uma relação que descreve a

transformação de fase no estado sólido controlado por difusão, proposta por Johnson e Mehl e Avrami^[6]. Essa relação é largamente usada para descrever a cinética de transformações de fase no estado sólido e de recristalização em materiais metálicos. Como a evolução da razão de revenimento com o tempo e a temperatura é também controlada por mecanismos de difusão, a cinética de revenimento pode ser, portanto, avaliada pela equação:

$$\tau = 1 - \exp(-Dt^m) \quad (2)$$

onde τ é tempo de revenimento, m é o expoente de envelhecimento que depende do material e do tratamento térmico prévio. D é um parâmetro que depende da temperatura de revenimento e segue a equação de Arrhenius:

$$D = D_0 \exp(-Q / RT) \quad (3)$$

onde D_0 é um fator pré-exponencial, Q é a energia de ativação da transformação de fases no revenimento, T é a temperatura absoluta e $R=8,31\text{J/molK}$.

A partir das equações (1), (2) e (3), pode-se exprimir a dureza das amostras revenidas como uma função do tempo e da temperatura pela equação:

$$H = H_{\infty} + (H_0 - H_{\infty}) \exp(-Dt^m) \quad (4)$$

Os parâmetros que caracterizam a cinética de revenimento, m , D_0 e Q , foram determinados por regressão linear múltipla, a partir do conjunto de valores das durezas das amostras após o revenimento. Os parâmetros de revenimento, m , D_0 e Q , para os aços I e I-Nb, estão listados na Tabela 2.

Para se avaliar a consistência dos valores da energia de ativação para a transformação de fases no revenimento, utilizaram-se os dados dos coeficientes de difusão do Fe, Nb e C na ferrita, em volume, em contornos de grão e em discordâncias (Tabela 3), compilados por F. Perrard^[8].

Para o aço I, a energia de ativação para a transformação de fases no revenimento calculada é de 130kJ/mol. Quando se compara esse valor com a energia

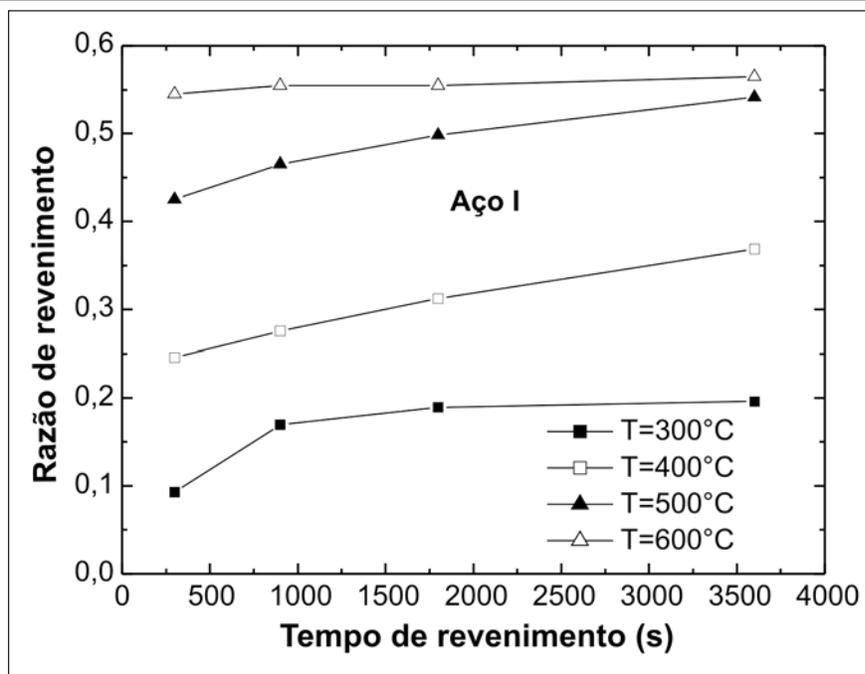


Figura 5 - Razão de revenimento em função do tempo de revenimento para os aços I.

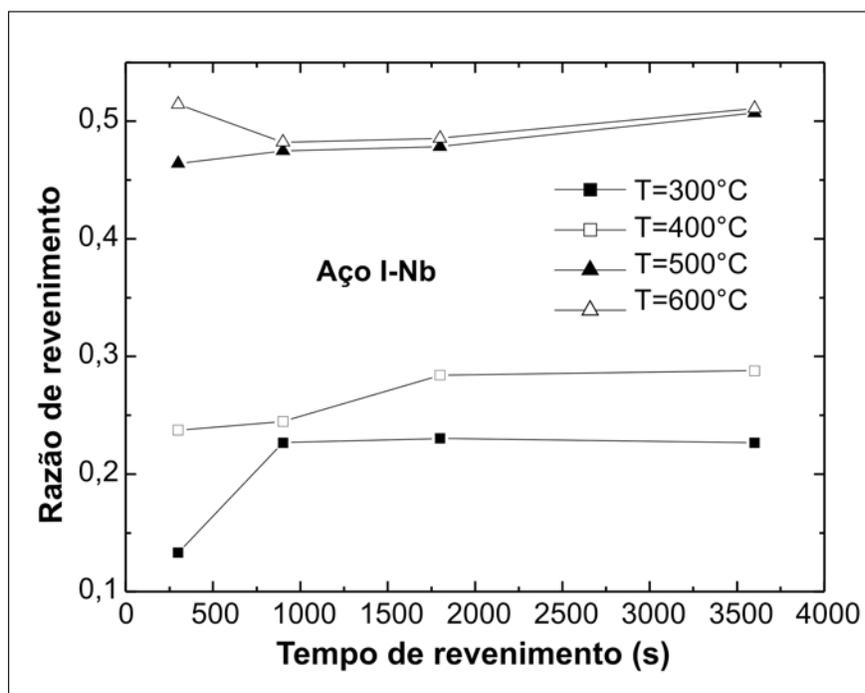


Figura 6 - Razão de revenimento em função do tempo de revenimento para os aços I-Nb.

de ativação de difusão intersticial do C na ferrita, 84,9kJ/mol, é razoável concluir que a taxa que limita a cinética de revenimento é a difusão intersticial do carbono na ferrita e está associada à precipitação de carbonetos e cementita.

Para o aço I-Nb (com Nb), a energia de ativação para a transformação de fases no revenimento calculada é de 180kJ/mol. Quando se compara esse valor com a energia de ativação de difusão do Nb na ferrita em volume, 256,8kJ/mol, e ao

longo das discordâncias e contornos de grão, 214,5kJ/mol, é razoável concluir que a taxa que limita a cinética de revenimento é a difusão do Nb na ferrita e está associada à precipitação de NbC a temperaturas maiores que 500°C.

4. Conclusões

Para o aço sem Nb, verificou-se que uma maior temperatura de revenimento e um maior tempo de revenimento implicam uma menor dureza e que a dureza, praticamente, não variou com o tempo de revenimento para a temperatura de revenimento de 600°C. Além disto, a dureza tende a saturar para altos tempos de revenimento, para as diferentes temperaturas de revenimento utilizadas, devido à formação de ferrita e cementita no revenimento.

O aço I-Nb apresentou uma maior resistência ao revenimento para as temperaturas de revenimento de 500 e 600°C. Para a temperatura de revenimento de 600°C, a dureza, inicialmente, aumenta com o tempo de revenimento e, após 900s, diminui com o tempo de revenimento. Esse aumento na dureza à temperatura de 600°C está associada à precipitação de partículas muito finas de carbonetos de Nb dispersos na ferrita.

Para o aço sem Nb, a energia de ativação para a transformação de fases no revenimento calculada é de 130kJ/mol. Como a energia de ativação de difusão intersticial do C na ferrita é de 84,9kJ/mol, pode-se inferir que o mecanismo que limita a cinética de revenimento do aço sem Nb é a difusão intersticial do carbono na ferrita.

Para o aço com Nb, a energia de ativação para a transformação de fases no revenimento calculada é de 180kJ/mol e, quando se compara esse valor com a energia de ativação de difusão do Nb na ferrita em volume, 256,8kJ/mol, e ao longo das discordâncias e contornos de grão, 214,5kJ/mol, pode-se inferir que o mecanismo que limita a cinética de revenimento é a difusão do Nb na ferrita.

Tabela 2 - Parâmetros da cinética de revenimento obtidos para os aços I-Nb e I.

Aço	Energia de ativação Q (kJ/mol)	Expoente de envelhecimento, m	Fator pré-exponencial D ₀ (s ⁻¹)
I	130	0,169	3,3x10 ⁴ s ⁻¹
I-Nb	180	0,094	3,5x10 ⁶ s ⁻¹

Tabela 3 - Coeficientes de difusão Fe, Nb e C na ferrita.

	Volume		Contorno de grão		Discordâncias	
	D ₀ (m ² /s)	Q(kJ/mol)	δD ₀ (m ³ /s)	Q(kJ/mol)	D ₀ (m ² /s)	Q(kJ/mol)
Fe	6,0x10 ⁻⁴	281	2,4x10 ⁻¹³	159,3	-----	-----
C	2x10 ⁻⁶	84,9	-----	-----	-----	-----
Nb	1,8x10 ⁻³	256,8	7,2x10 ⁻⁹	214,5	1,3x10 ⁻²	214,5

δ - largura do contorno de grão.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, pelo suporte financeiro a esse trabalho.

6. Referências bibliográficas

- [1] ZAJAC, G., PACYNA, J. The kinetics of phase transformations during tempering in structural steels with nickel, *Journal of Materials Processing Technology*, 162-163, p. 442-446, 2005.
- [2] MINTZ, B. The Influence of martensite on the strength and impact behavior of steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.28A, p.2073-2084, 1997.
- [3] WEISS, R.K. et al. Strength Differences Between Direct-Quenched and Reheated and Quenched Plate Steels. In: PHYSICAL METALLURGY OF DIRECT-QUENCHED STEELS, Warrendale, PA, 1993. *Proceedings...* Warrendale: TAYLOR, K.A., THOMPSON, S.W., FLETCHER, F. B.(ed.),TMS, 1993. p. 107-138.
- [4] DHUA, S.K. et al. Effect of tempering temperatures on the mechanical properties and microstructures of HSLA-100 type copper-bearing steels, *Materials Science and Engineering*, A318, p.197-210, 2001.
- [5] COTA, A.B. et al. Microstructure and Mechanical Properties of a Microalloyed Steel After Thermal Treatments, *Materials Research*, v. 6, n. 2, p. 117-121, 2003.
- [6] AVRAMI, M. Transformation-time relations for random distribution of nuclei. Kinetics of Phase Change. II. *J. Chem. Phys*, v. 8, p. 212-224, 2003.
- [7] KRAUSS, G. *Steels: heat treatment and processing principles*. (2st ed.). Colorado: ASM International, 1990. 496p.
- [8] PERRARD, F. *Caractérisation et modélisation de la précipitation du carbure de niobium et du cuivre dans les aciers bas carbone*. Institut National Polytechnique de Grenoble, 2004. 218p. (Tese de Doutorado).
- [9] HERTZBERG, R.W., *Deformation and fracture mechanics of engineering materials*. USA: John Wiley&Sons, 1996. p.185-192.
- [10] HONEYCOMBE, R.W.K. and BHADOSHIA, H.K.D.H., *Steels: Microstructure and Properties*. (2nd ed.) London: Edward Arnold Ltd., 1995. 330p.
- [11] ZHANG, Z et al. Microstructure evolution of hot-work tool steels during tempering and definition of a kinetic law based on hardness measurements, *Materials Science and Engineering A*, 380, p.222-230, 2004.

Artigo recebido em 05/11/2006 e aprovado em 09/03/2007.