

JORGE ALBERTO SOARES TENÓRIO

Engenheiro Metalurgista, Escola Politécnica da USP, 1984.

CARBONETAÇÃO DO FERRO-NIÓBIO

Dissertação apresentada à
Escola Politécnica da USP
para a obtenção do título
de Mestre em Engenharia.

Orientador: Prof. Dr. Cyro Takano
Professor Assistente Doutor do Departa-
mento de Engenharia Metalúrgica da Esco-
la Politécnica da USP.

São Paulo, 1988.

Para
Rosa Maria
e
Maria Cláudia

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Maria Salete e José Batista, por tudo.

Ao professor Dr. Cyro Takano, pela dedicação, estímulo e competência em sua orientação sempre segura e precisa.

Ao técnico Marcelo Fábio Leonardo, pela dedicação dispensada na parte experimental deste estudo.

Ao geólogo Bruno Fernando Riffel, com extensão ao departamento de geologia da C.B.M.M., pela incansável colaboração junto ao microscópio eletrônico de varredura.

Aos amigos Luís Roberto Pardo, Massayoshi Nagoshi, Osvaldo L. G. Branchini, Fábio D. Panoni, Elizabeth V. Hernandez, Ayrton R. M. Leal, Cláudio G. Shon e Mauro de Souza Paraiso, pelo apoio e contribuição de cada um.

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, na pessoa do Prof. Dr. Renato Rocha Vieira, M.D. chefe deste departamento, pelas facilidades, laboratórios e equipamentos gentilmente oferecidos para a realização deste trabalho.

A Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - C.B.M.M. pelo apoio e pelo suporte financeiro concedido.

RESUMO

O objetivo do presente estudo foi o de investigar a carbonetação do ferro-nióbio. A carbonetação do ferro-nióbio é um processo que visa a obtenção de uma liga contendo uma grande quantidade de carbonetos de nióbio através da reação, no estado sólido, do ferro-nióbio com uma atmosfera com alto potencial de carbono.

O ferro-nióbio é utilizado em aplicações siderúrgicas. No presente estudo foi utilizado o ferro-nióbio produzido pela C.B.M.M.-Araxá. Além do ferro, o ferro-nióbio contém 67,3% Nb, 1,2% Si, 0,5% Al e teores residuais de outros elementos. Seus microconstituintes são uma fase primária, FeNb, com morfologia de plaquetas e um eutético ternário $FeNb + FeNb_2 + Nb_3$, formado entre as plaquetas primárias de FeNb. O composto intermetálico FeNb é a fase contínua da microestrutura.

Como consequência do gradiente de carbono gerado durante a carbonetação, quatro camadas são formadas na fase matriz, contendo duas fases em equilíbrio em cada camada, na seguinte sequência de formação: (i)-FeNb+NbC; (ii)-FeNb+NbC₂; (iii)-FeNb₂+NbC; (iv)-Fe+NbC. Propõe-se que no estágio inicial ocorre uma precipitação de NbC₂ na fase matriz. Com o aumento da concentração de carbono há a transformação do NbC₂ em NbC, com a formação da segunda camada: FeNb+NbC. Elevando-se ainda o gradiente de carbono haverá uma intensa precipitação de carbonetos, seguida da transformação da fase matriz pa-

ra $Fe-Nb$ e desta fase para Fe , e conseqüentemente ocorrerá a formação das duas últimas camadas: $Fe-Nb_2C - Fe-NbC$. Na região eutética a reação se processa da mesma forma, porém na solução sólida de nióbio forma-se um carboneto de nióbio com o mesmo formato da fase inicial. Portanto o produto final da reação é um agregado de ferro e carbonetos de nióbio. O crescimento das camadas obedece uma lei parabólica do tipo: $X=A+B\sqrt{t}$.

ABSTRACT

The aim of present work was to investigate the carburizing of ferroniobium; a process by which an alloy with a large amount of niobium carbides can be obtained through a solid state reaction of ferroniobium with a high carbon chemical potential atmosphere.

Ferroniobium is used in iron and steel industry. In the present study ferroniobium produced by C.B.M.M.-Araxá was used. Besides iron it contains 67.3%Nb, 1.2%Si, 0.5%Al and also residuals of other elements. Its microconstituents are a primary phase of FeNb with a platelets morphology and a ternary eutectic of $\text{FeNb} + \text{Fe Nb}_2 + \text{Nb}_3\text{C}$ formed between the FeNb primary platelets. The FeNb_2 intermetallic compound is the continuous phase of the microstructure.

As a consequence of the carbon activity gradient generated during carburizing, four layers are formed in the matrix phase, with a two-phase equilibrium in each layer, in the following formation sequence: (i)- $\text{FeNb} + \text{Nb}_2\text{C}$; (ii)- $\text{FeNb} + \text{Nb}_3\text{C}$; (iii)- $\text{Fe Nb}_2 + \text{Nb}_3\text{C}$; (iv)- $\text{Fe} + \text{Nb}_3\text{C}$. It is proposed that in the initial stage a Nb_2C precipitation in the matrix phase occurs. Enhancing the carbon concentration, the Nb_2C transforms to Nb_3C with the formation of the second layer: $\text{FeNb} + \text{Nb}_3\text{C}$. Still increasing the carbon gradient there will be a more intense carbide precipitation, followed by matrix phase transformation to Fe Nb_2 , and then of this phase to Fe, and consequently the forma

tion of the last two layers will occur: $\text{Fe Nb} + \text{NbC} - \text{Fe} + \text{NbC}$.
In the eutetic zone the reaction proceeds in the same way, but
in the niobium solid solution a niobium carbide is formed with
the same shape as the former phase. Thus the final product of
carburized ferroniobium is an aggregate containing iron and niobium
carbides. The growth of the layers obeys a parabolic law
of the type: $X = A + B\sqrt{t}$.

Í N D I C E

RESUMO.	I
ABSTRACT.	III
ÍNDICE.	v
LISTA DE FIGURAS.	VIII
LISTA DE TABELAS.	XVI
I - CARBONETACAO DO FERRO-NIÓBIO - INTRODUÇÃO.	01
II - FUNDAMENTOS TEÓRICOS.	04
II.1 - Introdução.	04
II.2 - O sistema Fe-Nb	05
II.3 - O sistema Fe-Nb-C.	12
II.4 - Aspectos termodinâmicos.	15
II.5 - Topicos de cementação.	20
II.5.1 - Cementação em caixa.	22
II.5.2 - Formação da camada cementada.	26
II.5.3 - Formação de zona de difusão com múltiplas camadas.	28
II.5.4 - Cementação de nióbio.	35
II.5.4.1 - Crescimento de camadas de NbC e Nb C.	36
II.5.4.2 - Coeficiente de difusão de carbono nos car bonetos.	39
II.5.5 - Cementação de aços com elementos forte formadores de carbonetos.	42

III	- OBJETIVOS.	46
IV	- MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS.	47
IV.1	- Introdução.	47
IV.2	- Materiais.	47
IV.2.1	- Carvão vegetal.	47
IV.2.1.1	- Preparação do carvão vegetal.	48
IV.2.1.2	- Análise do carvão vegetal.	49
IV.2.2	- O ferro-nióbio.	49
IV.2.3	- O ferro-nióbio de alta pureza.	52
IV.2.4	- Preparação das amostras.	53
IV.3	- Tratamentos.	55
IV.4	- Identificação dos microconstituintes.	58
IV.4.1	- Preparação metalográfica.	59
IV.4.2	- Microscopia óptica.	60
IV.4.3	- Microscopia eletrônica de varredura e análise de micro-regiões.	61
IV.4.4	- Difratomia de raios-X.	63
IV.4.5	- Ensaio de microdureza.	64
IV.5	- Profundidade de reação.	65
V	- RESULTADOS E DISCUSSÃO.	67
V.1	- Caracterização do ferro-nióbio.	67
V.1.1	- Microestrutura.	67
V.1.2	- Análise de micro-regiões.	78

V.1.3	- Microdureza.	81
V.1.4	- Difração de raios-X.	82
V.2	- Carbonetação do ferro-nióbio.	84
V.2.1	- Produto da reação - Morfologia.	84
V.2.1.1	- Produto da reação na fase matriz.	84
V.2.1.2	- Produto da reação no eutético.	90
V.2.2	- Produto de reação - Velocidade de cresci- mento.	100
VI	- CONCLUSÕES.	111
APENDICE A	- Quadro de análise de variância.	114
APENDICE B	- Quadro de regressões lineares com análi- se de variância.	120
VII	- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	123

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1-	Parte rica em ferro do diagrama de equilíbrio ferro-nióbio (5).	6
FIGURA 2-	Diagrama de fases Fe-Nb proposto por Goldschmidt (9,10).	8
FIGURA 3-	Resultados obtidos por Kaufman e Nesor (14) em sua revisão do sistema Fe-Nb.	8
FIGURA 4-	Diagrama binário de equilíbrio do sistema Fe-Nb, contendo a suposição da fase sigma (15).	9
FIGURA 5-	Resultados obtidos por Raman (8) em seu estudo experimental do sistema binário Fe-Nb.	10
FIGURA 6-	Isoterma a 1100 °C do sistema Fe-Nb-C (15).	13
FIGURA 7-	Isotermas do sistema Fe-Nb-C (50). (a)- 800; (b)- 1100; (c)- 1400 e (d)- 1700 °C.	14
FIGURA 8-	Diagrama Nb-C-O para pressão total de $\frac{CO}{CO_2}$ de 0,1 Pa.	17
FIGURA 9-	Diagrama Nb-C-O para pressão total de $\frac{CO}{CO_2}$ de 0,1 MPa.	18
FIGURA 10-	Diagrama Fe-Nb-C-O, esquemático, efeito da diluição de nióbio na liga.	19
FIGURA 11-	Curva característica da reação de Boudouard mostrando a variação da fração de CO e de CO_2 em relação a temperatura, para uma pressão e 0,1 MPa (27).	23
FIGURA 12-	Seção do diagrama Fe-C-O, com curvas de iso-	

- concentração de carbono na fase alfa e gama,
a uma pressão de 0,1 MPa. 25
- FIGURA 13- Curvas de aquecimento de peças submetidas à
cementação em caixa. Mostra-se o efeito do
posicionamento relativo das peças com o tem-
po de aquecimento (27). 25
- FIGURA 14- Esquema do gradiente de concentração de car-
bono a tempos sucessivos $t_1 < t_2 < t_3$, em uma ca-
mada monofásica em uma amostra semi-finita
(31). 28
- FIGURA 15- Diagrama de equilíbrio entre os elementos M
e C, genérico. O carbono tem solubilidade
restrita em M e forma carbonetos MC e M_2C 30
- FIGURA 16- Gradiente de concentração de carbono na zona
de difusão para tempos crescentes $t_1 \rightarrow t_6$,
para a cementação de um metal genérico M
(32). 31
- FIGURA 17- (a) Isoterma à temperatura de reação do sis-
tema A-B-C, genérico; (b) perfil de concen-
tração do elemento C na zona de difusão da
liga A-B com composição C_0 34
- FIGURA 18- Estrutura típica de cementação de nióbio.
Formação de três camadas: a de NbC periféri-
ca, a de Nb_2C intermediária e a de nióbio
central (37). 36
- FIGURA 19- Diagrama binário Nb-C (41,42). 37

- FIGURA 20- Estruturas típicas de cementação de nióbio acima de 2000 °C (38). 38
- FIGURA 21- Esquema do gradiente de concentração de carbono formado durante a cementação de nióbio (38). 39
- FIGURA 22- Aspecto geral da liga ferro-nióbio. Fase primária com morfologia de plaquetas e eutético. Ataque ácido oxálico 10%. Aumento 40X. 69
- FIGURA 23- Eutético em liga Fe-Nb. A fase FeNb é contínua. Nota-se a presença da fase Fe Nb₂3 (alaranjada) e de glóbulos de nióbio eutético. Ataque ácido oxálico 10%. Aumento 65x..... 69
- FIGURA 24- Morfologia do eutético da liga Fe-Nb. precipitação de glóbulos de nióbio eutético (lilas) e Fe Nb₂3 (alaranjado). Ataque ácido oxálico 10%. Aumento 65x. 70
- FIGURA 25- Morfologia do eutético da liga Fe-Nb. Região onde há a precipitação de nióbio eutético, Fe Nb₂3 (alaranjado) e de NbC (amarelo) com formato alongado. Ataque ácido oxálico 10%. Aumento 165X. 70
- FIGURA 26- Morfologia de eutético da liga Fe-Nb entre 3 plaquetas da fase primária. Nota-se a continuidade da fase FeNb. O nióbio tem morfologia variando entre bastonetes e glóbulos. Ataque ácido oxálico 10%. Aumento 100X. 71

FIGURA 27- Precipitação da fase $Fe Nb_{23}$ junto à fase primária. Há a precipitação de glóbulos de nióbio eutético e de NbC no interior da fase $Fe Nb_{23}$. Ataque ácido oxálico 10%. Aumento 100X..... 71

FIGURA 28- Precipitação de nióbio eutético e carbonetos em matriz eutética $FeNb_{23}$. Ataque anódico. Aumento 100X..... 72

FIGURA 29- Detalhe da variação morfológica do nióbio, eutético entre globulos e bastonetes. Ataque anódico. Aumento 100X. 72

FIGURA 30- Imagem de elétrons secundários. Aspecto espacial da morfologia do nióbio. Evidencia-se a morfologia globular e de bastonetes. Ataque profundo HNO₃ /HF 1:1. Aumento 300X. 73

FIGURA 31- Imagem de elétrons secundários. Detalhe da figura anterior. Ataque profundo HNO₃ /HF 1:1 Aumento 800X.73

FIGURA 32- Aspecto geral do ferro-nióbio grau vácuo semelhante ao ferro-nióbio convencional. Ataque anódico + luz polarizada. Aumento 40X. 74

FIGURA 33- Detalhe da foto anterior, evidenciando a região eutética. Ataque anódico + luz polarizada. Aumento 65X. 74

FIGURA 34- Isotérma à 800 °C do sistema Fe-Nb-Al. Valores em porcentagem atômica. 76

FIGURA 35- Isoterma à 1150 °C do sistema Fe-Nb-Si. Va-

- lores em porcentagem atômica. 77
- FIGURA 36- Espectro de difração de raios-X típico da liga ferro-nióbio. Mostra-se os picos característicos das fases FeNb e do nióbio. 83
- FIGURA 37- Difratoograma de raios-X característico da camada externa. São identificados os picos da ferrita (J.C.P.D.S.-6-696) e do carboneto de nióbio (J.C.P.D.S.-10-181) (62) 86
- FIGURA 38- Difratoograma de raios-X referente à região das duas camadas periféricas. 88
- FIGURA 39- Imagem de elétrons retroespalhados (composição) - Produto de reação, em camadas, do ferro-nióbio. Aumento 291X. 92
- FIGURA 40- Imagem de elétrons retroespalhados (composição) - Microestrutura característica da camada periférica obtida após o tratamento. Agregado de NbC (claro) e ferro alfa (preto). Aumento 1580X. 93
- FIGURA 41- Imagem de elétrons secundários. Região semelhante à figura anterior. Ataque profundo HF/HNO₃ 1:1. Aumento 2380X. 93
- FIGURA 42- Imagem de elétrons retroespalhados (composição) - Região da interface entre a camada de Fe Nb (cinza) + NbC (branco) e a camada inferior de Fe+NbC. Aumento 3010X. 94
- FIGURA 43- Imagem de elétrons retroespalhados (composi-

- ção) - Região da interface entre a camada inferior de $\text{Fe Nb}_2 + \text{NbC}$ e a superior de FeNb_2 (cinza escuro) + NbC . Aumento 1160X. 94
- FIGURA 44- Imagem de elétrons retroespalhados (composição) - Aspecto da frente de avanço da reação. Fina precipitação em matriz de FeNb_2 . Aumento 2630X. 95
- FIGURA 45- Imagem de elétrons retroespalhados (composição) - Mesmo aspecto da figura anterior. Pode-se observar também as camadas de $\text{Fe Nb}_2 + \text{NbC}$ (direita) e de $\text{FeNb}_2 + \text{NbC}$ (centro-direita). Aumento 1820X. 95
- FIGURA 46- Imagem de elétrons retroespalhados (composição) - Aspecto geral da reação na região eutética. Aumento 381X. 96
- FIGURA 47- Imagem de elétrons retroespalhados (composição) - Detalhe da figura anterior. Formação de grandes carbonetos a partir do nióbio. Detalhe do comportamento do composto $\text{Fe Nb}_2 \text{ Nb}_3$ (cinza claro). Aumento 1280X. 96
- FIGURA 48- Imagem de elétrons retroespalhados (composição) - Detalhe da interação do $\text{Fe Nb}_2 \text{ Nb}_3$ (cinza claro) com as frentes de reação. Aumento 735X. .. 97
- FIGURA 49- Imagem de elétrons retroespalhados (composição) - Aspecto do comportamento de $\text{Fe Nb}_2 \text{ Nb}_3$ (cinza) com as camadas de $\text{FeNb}_2 + \text{Nb}_2\text{C}$ e de FeNb_2

- +NbC. Aumento 735X. 97
- FIGURA 50- Imagem de elétrons retroespalhados (composição) - Interação da fase $Fe Nb$ com as 4 camadas. Aumento 526X. 98
 $2 \quad 3$
- FIGURA 51- Imagem de elétrons retroespalhados (composição) - Interação da fase nióbio com as camadas $Fe+NbC$ (a direita) e de $Fe Nb+NbC$. Aumento 1450X. 98
 2
- FIGURA 52- Imagem de elétrons retroespalhados (composição) - Reação na fase nióbio contida nas camadas de $Fe Nb+NbC$ (direita) e de $FeNb+ NbC$. Aumento 1730X. 99
 2
- FIGURA 53- Imagem de elétrons retroespalhados (composição) - Aspecto da reação de um glóbulo de nióbio no interior da camada de $Fe Nb+NbC$. Observa-se a formação de uma calota periférica de carboneto sobre o glóbulo. Aumento 1370X. 99
 2
- FIGURA 54- Curva de profundidade cumulativa X tempo para a carbonetação do ferro-nióbio à 1000 C. ... 103
 o
- FIGURA 55- Curva de profundidade cumulativa X raiz quadrada do tempo para a carbonetação do ferro-nióbio à 1100 C. 103
 o
- FIGURA 56- Curva de profundidade cumulativa X tempo para a carbonetação do ferro-nióbio à 1100 C. ... 104
 o
- FIGURA 57- Curva de profundidade cumulativa X raiz qua-

	drada do tempo para a carbonetação do ferro-	
	-nióbio à 1100 °C.	104
FIGURA 58-	Curva de profundidade cumulativa X tempo pa-	
	ra a carbonetação do ferro-nióbio grau vácuo	
	à 1100 °C.	105
FIGURA 59-	Curva de profundidade cumulativa X raiz qua-	
	drada do tempo para a carbonetação do ferro-	
	-nióbio grau vácuo à 1100 °C.	105
FIGURA 60-	Curva de profundidade cumulativa total (PC)	
	em função da temperatura recíproca.	106

LISTA DE TABELAS

TABELA 1-	Parâmetros cristalinos experimentais da fase mu.	11
TABELA 2-	Equilíbrios envolvidos no sistema Nb-C-O.	16
TABELA 3-	Constantes de crescimento parabólico para as camadas monofásicas de NbC ¹ e de Nb ₂ C.	42
TABELA 4-	Coeficientes de difusão do carbono no NbC.	42
TABELA 5-	Análise do carvão vegetal utilizado nos tra- tamentos.	50
TABELA 6-	Composição química do ferro-nióbio empregado, resultados em porcentagem em peso.	51
TABELA 7-	Composição química nominal do Fe-Nb grau vá- cuo. Porcentagem em peso (57).	53
TABELA 8-	Tempos de tratamento para as amostras de fer- ro-nióbio à 1000 e 1100 ^o C.	57
TABELA 9-	Tempos de tratamento de Fe-Nb grau vácuo.	57
TABELA 10-	Temperaturas de tratamento para as amostras de ferro-nióbio tratadas por 20h.	58
TABELA 11-	Resultados de análises de micro-regiões pelo método de energia dispersiva, em fases do ferro-nióbio. Composição em porcentagem atô- mica.	80
TABELA 12-	Análise de micro-regiões pelo método do com- primento de onda, em fases da liga ferro-niô- bio. Resultados em porcentagem atômica.	81

TABELA 13-	Resultados dos ensaios de microdureza Vickers nas fases $FeNb$, $Fe Nb$ e NbC , presentes no ferro-nióbio.	82
	$2 \quad 3$	
TABELA 14-	Profundidades cumulativas obtidas para a carbonetação do ferro-nióbio à 1000 C . Medidas em micrometro (μm).	100
TABELA 15-	Profundidades cumulativas obtidas para a carbonetação do ferro-nióbio à 1100 C . Medidas em micrometro (μm).	100
TABELA 16-	Profundidades cumulativas obtidas para a carbonetação do ferro-nióbio grau vácuo à 1100 C . Medidas em micrometro (μm).	101
TABELA 17-	Profundidades cumulativas totais obtidas através de tratamentos com tempos fixados em 20h e temperaturas crescentes. Medidas em micrometro (μm).	102
TABELA 18-	Quadro de análise de variância, para o tempo e a temperatura, para a camada de $Fe+NbC$	115
TABELA 19-	Quadro de análise de variância, para o tempo e a temperatura, para a camada de $Fe Nb+NbC$	115
	2	
TABELA 20-	Quadro de análise de variância, para o tempo e a temperatura, para a camada de $FeNb+ NbC$	116
TABELA 21-	Quadro de análise de variância, para o tempo e a temperatura, para a camada de $FeNb+Nb C$	116
	2	
TABELA 22-	Quadro de análise de variância, para o tipo de material e o tempo, para a camada de	

	Fe+Nb C.	117
TABELA 23-	Quadro de análise de variância, para o tipo de material e o tempo, para a camada de Fe Nb+Nb C.	117
	$\frac{2}{2}$	
TABELA 24-	Quadro de análise de variância, para o tipo de material e o tempo, para a camada de FeNb+NbC.	118
TABELA 25-	Quadro de análise de variância, para o tipo de material e o tempo, para a camada de FeNb+Nb C.	118
	$\frac{2}{2}$	
TABELA 26-	Equações analíticas para as profundidades cumulativas (PC) em função do tempo (t), para a carbonetação do ferro-nióbio à 1000 °C.	121
TABELA 27-	Equações analíticas para as profundidades cumulativas (PC) em função do tempo (t), para a carbonetação do ferro-nióbio à 1100 °C.	121
TABELA 28-	Equações analíticas para as profundidades cumulativas (PC) em função do tempo (t), para a carbonetação do ferro-nióbio grau vácuo à 1100 °C.	122
TABELA 29-	Equações analíticas para a profundidade cumulativa total (PC) em função da temperatura (T).	122
	$\frac{t}{t}$	

I- CARBONETACAO DO FERRO-NIÓBIO - INTRODUÇÃO

Este estudo visa pesquisar a obtenção de uma liga contendo uma grande quantidade de carbonetos precipitados, a través da reação, no estado sólido, de uma liga (liga-mãe) contendo elevados teores de um elemento forte formador de carbonetos com uma atmosfera com alto potencial químico de carbono.

Desta maneira a carbonetação do ferro-nióbio é um processo no qual faz-se a reação do ferro-nióbio com uma atmosfera saturada em carbono, visando a transformação de todo o nióbio existente em carboneto de nióbio precipitado.

Para este fim são utilizados ferro-ligas, uma vez que são de fácil obtenção, baixo custo e apresentam teores elevados do elemento de liga. A utilização do ferro-nióbio, neste estudo, deve-se ao fato de se tratar de um ferro-liga de um metal de transição forte formador de carbonetos e com disponibilidade no mercado.

A carbonetação do ferro-nióbio é efetuada colocando-se o ferro-nióbio juntamente com carvão vegetal em caixa fechada, a qual é submetida ao aquecimento. Trata-se, portanto, de um processo bastante semelhante ao de cementação de aços em caixa.

Espera-se obter como produto desta reação uma liga contendo uma dispersão de carbonetos de nióbio precipitados em uma matriz de ferro, este produto é denominado Fe-NbC.

Em algumas ligas de ferro, uma das funções dos elementos de liga é a de formar carbonetos. Os elementos de liga e o carbono reagem formando carbonetos primários a partir do

banho líquido ou em reações subsequentes no estado sólido.

Em materiais onde os teores de carbono e de elementos de liga, formadores de carbonetos, são relativamente elevados, a utilização de ferro-ligas convencionais é prejudicada devido à formação de carbonetos primários grosseiros, os quais reduzem as propriedades mecânicas do material e limitam a utilização destes elementos de liga.

Assim a utilização de ferro-ligas carbonetadas pode permitir a aplicação de maiores quantidades de elementos formadores de carbonetos. A aplicabilidade é tomada no sentido de que durante a fusão da liga faz-se uso de um ferro-liga que já contém carbonetos. No líquido, a matriz e alguma parte destes carbonetos deve se dissolver permanecendo o restante dos carbonetos dispersos. Estes carbonetos dispersos poderão atuar durante a solidificação como pontos para crescimento ou mesmo permitir a nucleação heterogênea. Espera-se, desta forma, com a utilização do ferro-liga carbonetado, ter uma certa otimização da distribuição e morfologia dos carbonetos primários, nestes tipos de materiais.

No campo da soldagem, o Fe-NbC encontra potencial de aplicação como componente de eletrodo sintético de solda para revestimento duro. Neste tipo de revestimento a dureza e a resistência à abrasão são obtidas pela presença de carbonetos de elementos tais como: Nb, V, W, Ti, Cr e o Mo. Estes elementos são normalmente adicionados ao revestimento do eletrodo na forma de ferro-ligas. Durante a deposição, a recuperação destes elementos na forma de carbonetos é bastante reduzida, devido principalmente as altas velocidades de deposição e de solidi-

ficação. Devido ao seu elevado ponto de fusão e a baixa solubilidade em ligas de ferro, o NbC, na forma de Fe-NbC, adicionado ao eletrodo, deverá apresentar baixa perda durante o processo de revestimento por soldagem.

O ferro-liga carbonetado poderá também ser aplicado no campo da metalurgia do pó, para a produção de aços rápidos. O ferro-liga carbonetado pode, inicialmente, substituir o ferro-liga convencional durante a fusão do aço para obtenção de pó no processo de atomização, porém a grande vantagem estaria na substituição de carbonetos puros de alto custo, os quais são adicionados durante a sinterização.

Para a obtenção do carboneto puro submete-se o Fe-NbC a uma lixiviação ácida seguida de moagem. O ataque ácido deve ser feito para se retirar a matriz de ferro existente, enquanto a moagem é feita para se obter os carbonetos com granulometria bastante fina, necessária ao processo.

Finalmente o ferro-liga carbonetado tem possibilidade de utilização em processo de metalização, substituindo os pós de carbonetos normalmente empregados.

Como pode ser visto, a carbonetação dos ferro-ligas, especificamente a carbonetação do ferro-nióbio visa obter um novo produto que pode ter um uso em diversas áreas de aplicação industrial.

II- FUNDAMENTOS TEORICOS

II.1- Introdução

O tratamento de carbonetação de ferro-liga, no estado sólido, é realizado de maneira semelhante aos processos de cementação em caixa, comumente aplicado para aços. Existe, porém, uma diferenciação na intenção dos métodos, pois na cementação convencional de aços visa-se a produção de uma camada superficial com maior dureza e resistência ao desgaste, além disso o núcleo do material deve permanecer com a maior tenacidade possível; enquanto que na carbonetação do ferro-liga procura-se fazer a reação do elemento de liga forte formador de carbonetos com o carbono, produzindo-se então um "ferro-liga carbonetado", no caso Fe-NbC.

Para se conhecer a reação entre o ferro-nióbio e o carbono é necessário conhecer-se as diversas fases da liga, bem como os principais aspectos dos processos de cementação.

O ferro-nióbio é um material rico em nióbio (65% p.p.), contendo além de ferro teores residuais de outros elementos, notadamente o silício e o alumínio. Os estudos sobre o sistema binário são bastante reduzidos, existindo ainda bastantes pontos de conflito na literatura, principalmente quando se trata de ligas com teores elevados em nióbio. O mesmo acontece com o sistema ternário Fe-Nb-C.

Neste capítulo será feita uma apresentação dos principais aspectos teóricos envolvidos com o processo. Inicialmente será feita uma apresentação do sistema de equilíbrio Fe-

-Nb. Em seguida serão discutidos os aspectos termodinâmicos envolvidos e os tópicos de cementação relacionados ao trabalho desenvolvido, finalizando com a discussão sobre o equilíbrio ternário Fe-Nb-C.

11.2- O sistema Fe-Nb

O sistema de equilíbrio binário, envolvendo os elementos ferro e nióbio, ainda não está completamente definido. Existindo ainda faixas de composição deste sistema que foram muito pouco estudadas, com bastante desacordo entre os trabalhos publicados. Esta situação ocorre para ligas contendo teores de nióbio relativamente elevados, acima de 40 átomos por cento, não estando completamente definidos nos diagramas propostos, as diversas fases juntamente com seus intervalos de equilíbrio. Em contraste, o intervalo entre as fases de Laves e as soluções sólidas de nióbio no ferro parece estar bem definido em trabalhos experimentais sobre o sistema (1-4).

Far-se-á nesta introdução um breve relato da faixa de concentração compreendida entre as soluções sólidas de ferro e a fase de Laves, havendo portanto um maior enfoque no relato das composições com teores crescentes de nióbio a partir da fase de Laves uma vez que a composição do ferro-nióbio se aproxima mais deste último intervalo.

No diagrama proposto por Paul e Swartzendruber (5), em seu recente trabalho de revisão, na reação eutética o líquido, contendo 12,1 at%Nb, se transforma em ferro-delta e fase de Laves na temperatura de 1373 C. Sendo o limite de solubi-

lidade do nióbio no ferro-delta de 3,2 at%Nb.

Abaixo de 1210 °C ocorre o equilíbrio entre a fase de Laves e o ferro-gama. O limite de solubilidade do nióbio no ferro-gama é de 0,9 at%Nb. Enquanto que o equilíbrio entre a fase de Laves e o ferro-alfa se dá para temperaturas inferiores a 961 °C, obtendo-se para esta temperatura o limite de solubilidade de 0,7 at%Nb na fase ferro-alfa.

A fase de Laves é congruente na composição Fe Nb, com ponto de fusão de 1827 °C (6). A fase de Laves, Fe Nb, tem estrutura cristalina hexagonal (7) do tipo MgZn e do grupo espacial P6/mmc (7,8). O intervalo de solubilidade para esta fase não está bem definido na literatura, porém os trabalhos mais recentes indicam este intervalo de 27 a 38 at%Nb (7,8).

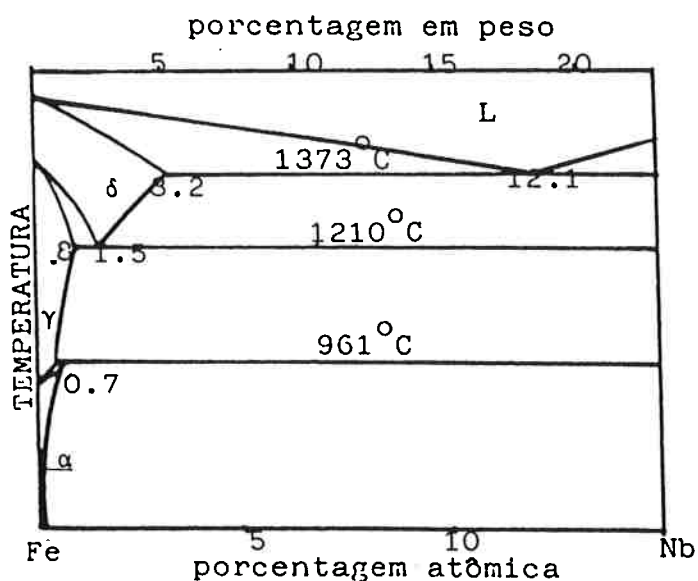


FIGURA 1- Parte rica em ferro do diagrama de equilíbrio Fe-Nb (5).

Segundo Goldschmidt (9,10) o sistema binário Fe-Nb possui os seguintes compostos intermetálicos: a fase de Laves (C14), a fase sigma (σ) e a fase eta-carboneto (η), além de indicar a possibilidade de existência de um quarto composto

intermetálico com 11 at%Fe, supostamente denominada fase mu.

A fase sigma tem composição aproximada $Fe_{21}Nb_{19}$ (9,10). Esta fase é estável no intervalo de temperaturas entre 600 e 1300 °C, porém pode haver a coexistência metaestável da fase sigma com as fases eta e de Laves, pois a transformação $\sigma \rightarrow \epsilon + \eta$ é muito lenta, segundo este autor. Esta fase sigma é isomorfa com as fases sigma encontradas nos sistemas Fe-Cr e Fe-Mo (9,10).

A fase com estrutura cúbica do tipo eta-carboneto existe na região de 60 at%Nb e tem estrutura semelhante a do Ti_2Ni (9, 10). A estrutura, encontrada em carbonetos de aço-ferramenta, Fe_3W_3C , está associada a elementos intersticiais (11), embora também seja encontrada em intermetálicos sem intersticiais tais como o Ti_2Ni e o Ti_2Cu (12,13).

Por outro lado, Rostoker (13) afirma que para existir a estrutura tipo Ti_2Ni em sistemas onde se substitui o níquel por cobalto, ferro ou manganês, deve-se ter obrigatoriamente a presença de elementos intersticiais dissolvidos, notadamente o oxigênio.

O parâmetro de reticulado encontrado por Goldschmidt (9,10) para a fase eta-carboneto é de 112,39 nm.

Na figura 2 é mostrado o diagrama Fe-Nb proposto por Goldschmidt.

O diagrama apresentado por Kaufman e Nesor (14) apresenta, em termos gerais, concordância com o de Goldschmidt, sendo que os dados destes autores são compilados através de revisão bibliográfica. Os autores indicam um composto intermetálico tipo eta (η) contendo 11 at%Fe com intervalo de estabilida-

de nas temperaturas entre 1450 e 1900^o C, conforme pode ser visto na figura 3. Nesta composição, como foi visto, Goldschmidt (9,10) apresenta uma fase mu com estabilidade entre cerca de 1200 a 1300^o C.

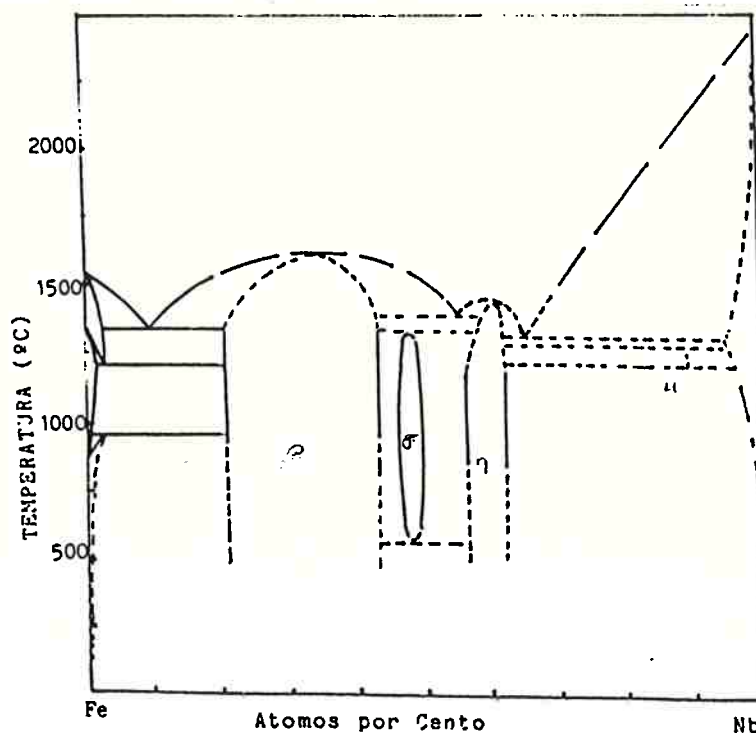


FIGURA 2- Diagrama de fases Fe-Nb proposto por Goldschmidt (9, 10).

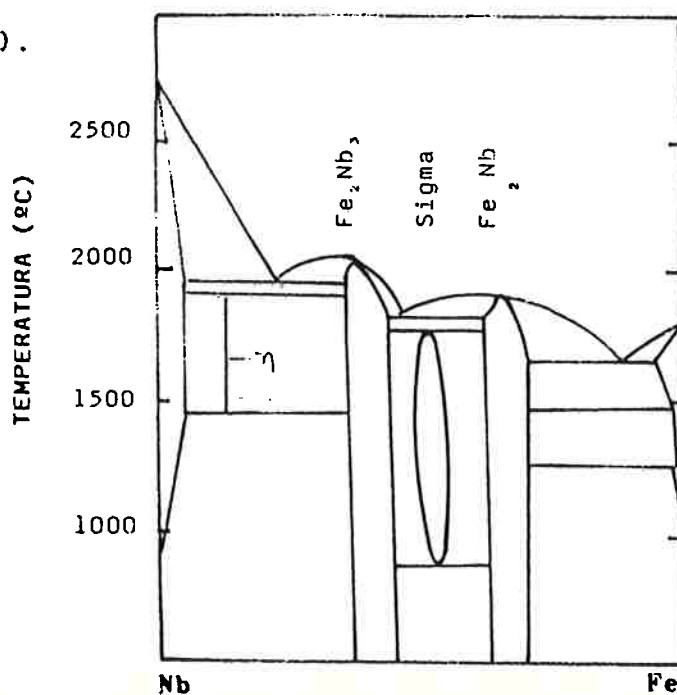


FIGURA 3- Resultados obtidos por Kaufman e Nesor (14) em sua revisão do sistema Fe-Nb.

No estudo de Argent (15) sobre diagramas de equilíbrio de ligas à base de nióbio foi mostrada a existência das fases de Laves e a fase Nb_3Fe_2 , cúbica com estrutura isomorfa à de Ti_3Ni_2 . O autor apresenta, ainda, a suposição de existência da fase sigma, na composição Nb_2Fe , estável no intervalo de 600 a 1500 C e uma outra fase rica em nióbio contendo 11 at.%Fe estável no intervalo de 1200 a 1625 C.

Na figura 4 é mostrado o diagrama proposto (15).

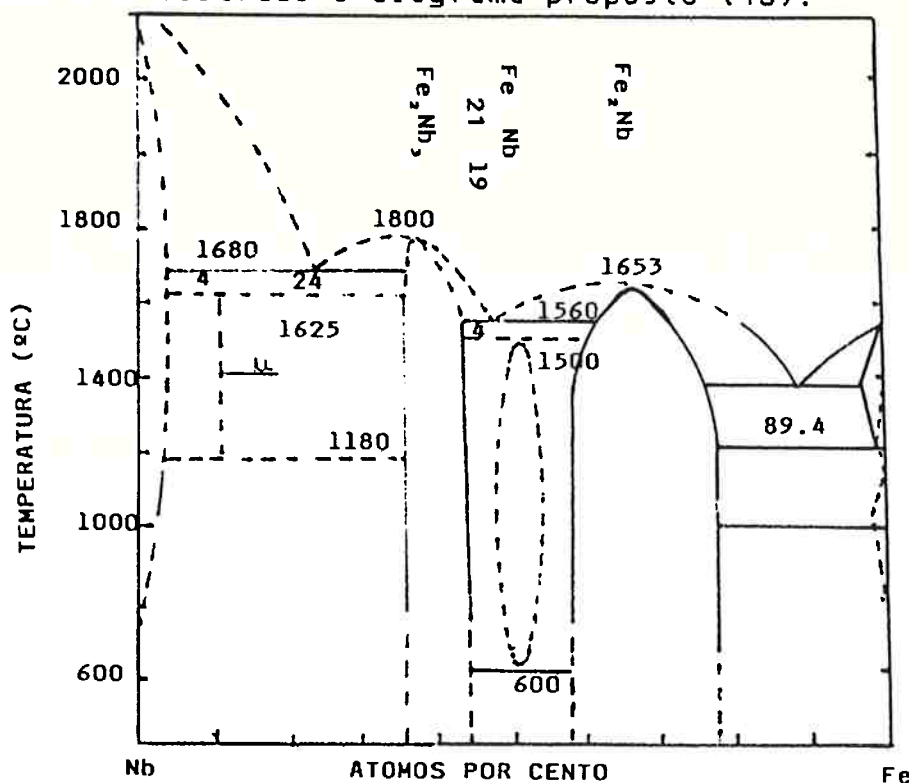


FIGURA 4- Diagrama binário de equilíbrio do sistema Fe-Nb, contendo a suposição da fase sigma (15).

Drobyshev e Rezhukhina (16) identificaram a fase Fe_2Nb_3 , congruente nesta composição, com parâmetro de rede cristalino de 112,62nm; portanto trata-se de uma fase bastante semelhante à fase eta-carboneto de Goldschmidt (9,10).

Raman (8), por sua vez encontrou apenas dois compostos intermetálicos no sistema Fe-Nb, a fase de Laves (C14) e

fase μ com cerca de 50 at%Fe.

A presença de fase μ foi confirmada em outros estudos desta fase (17-22). Esta fase pertence ao sistema hexagonal, é do tipo romboédrica, do grupo espacial $R3m(160)$. O intervalo de homogeneidade para a fase μ , segundo Raman está entre as composições de 47 e 49 at%Nb, enquanto Kripyakevich (18) define esta fase para a faixa de 50 a 52 at%Nb.

Wetzig (20) estudou o equilíbrio entre a fase de Laves e a fase μ , mostrando a existência de um eutético lamelar entre estas fases.

Os parâmetros cristalinos da fase μ foram determinados por diversos autores e estão listados na tabela 1.

A figura 5 mostra o diagrama proposto por Raman (8).

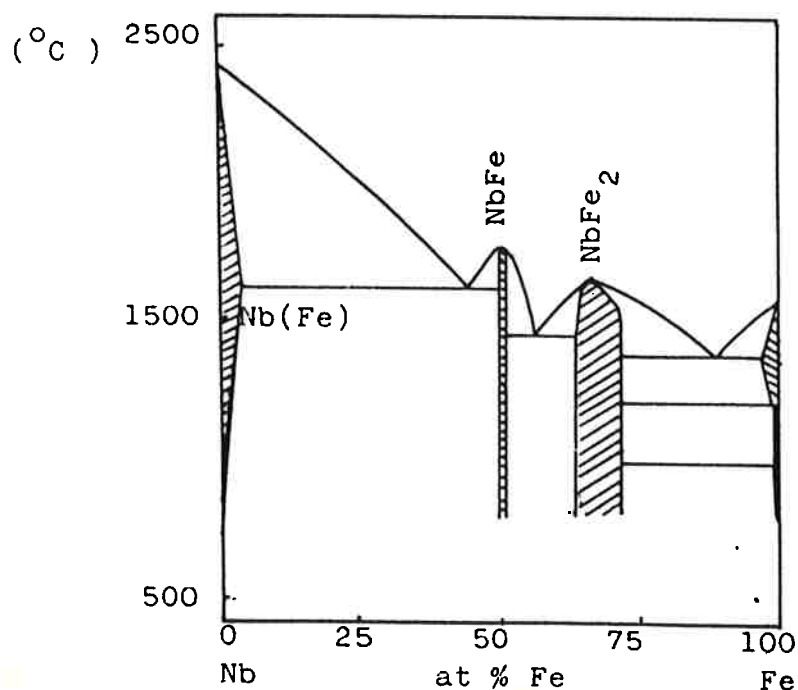


FIGURA 5- Resultados obtidos por Raman (8) em seu estudo experimental do sistema binário Fe-Nb.

TABELA 1 - Parâmetros cristali-
nos experimentais da
fase mu.

* - Fase saturada em
Ferro;

** - Fase saturada em
Nióbio.

REFERENCIA	a (nm)	c (nm)
7	49,3	268,0
8	49,26	266,3
8	49,52	266,7
18	49,28	268,3
19	49,32	268,1
22	49,29	288,0

A presença de uma fase eta-carboneto com estrutura do tipo $TiNi_2$ não é confirmada em diversos trabalhos publicados (8,19,22,23). Kripyakevich (18) encontrou em ligas contendo 20 e 30 at.%Fe, homogeneizadas a 900 °C, a presença desta fase em contato com a fase nióbio com ferro em solução sólida, este autor atribui a presença da fase eta (η) como sendo um aparente produto da reação do nióbio e do ferro com o oxigênio.

Segundo Jack e Lu (22) o sistema Fe-Nb contém apenas dois compostos intermetálicos, a fase de Laves e a fase mu, esta última com cerca de 50 at%Nb. Esta tendência também é

seguida por outros autores (6,8,18,20).

Ligas com altos teores em nióbio foram submetidas a tratamentos prolongados em atmosfera contendo baixos potenciais químicos de nitrogênio e oxigênio (22), obtendo-se os compostos $Fe_3Nb_3N_6$ e $Fe_3Nb_3O_6$ cúbicos com estrutura isomorfa à do $Fe_3W_3C_6$ com parâmetros de reticulados, respectivamente, 113,47 nm e 112,51nm. Como pode-se notar, estes valores estão bastante próximos aos obtidos por Goldschmidt (9,10) e por Drobystev e Reshukima (16) para a fase eta-carboneto. Desta forma, Jack e Lu (22) indicam que a fase tipo eta-carboneto encontradas nas ligas do sistema Fe-Nb, é formada devido à presença de elementos intersticiais.

II.3- O sistema Fe-Nb-C

A literatura sobre o sistema Fe-Nb-C, tal como o sistema Fe-Nb, é bastante reduzida. A maioria dos trabalhos publicados, sobre o sistema ternário, está situada na porção rica em ferro do mesmo, para se determinar o produto de solubilidade do NbC na ferrita e na austenita (24,25).

O diagrama ternário apresentado por Argent (15), figura 6, em artigo de revisão, mostra a presença de 4 fases intermediárias binárias. Os carbonetos NbC e Nb_2C e as fases FeNb e Fe_2Nb , sem nenhum composto ternário.

O diagrama da figura 6 mostra a existência de campos de estabilidade bifásicos para o NbC e a fase $FeNb(u)$ e de NbC com as fases Fe_2Nb , $FeNb(u)$ e austenita, mais os campos bifásicos correspondentes aos sistemas binários.

Os sistemas propostos por Mukherju, Jha e Das

(26), publicado recentemente, foram feitos com base nos diagramas binários Fe-C, Nb-C e Fe-Nb, para as temperaturas de 800, 1100, 1400 e 1700 °C. Neste artigo a fase Fe Nb_{23} é apresentada como pertencente ao sistema Fe-Nb. Assumiu-se que as fases Fe Nb_{23} e Nb_2C estão em equilíbrio nas temperaturas de 800, 1100 e 1400 °C. A 1700 °C o Fe Nb_{23} forma campo bifásico com o Nb_2C e o NbC . A 1700 °C a fase Fe Nb_{2119} (u) não está presente.

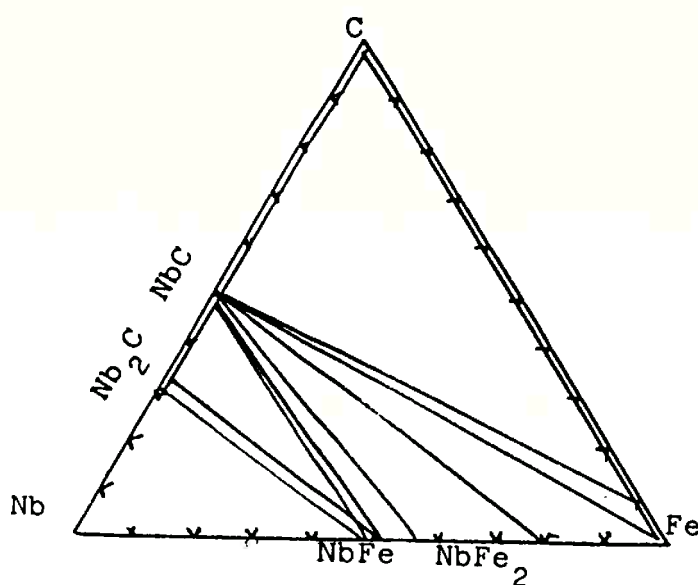


FIGURA 6- Isoterma a 1100 °C do sistema Fe-Nb-C (26).

As isotermas a 800, 1100, 1400 e 1700 °C são mostrados na figura 7(a), 7(b), 7(c) e 7(d), respectivamente.

A denominação da fase μ (u) como FeNb e Fe Nb_{2119} , deve-se à pequena diferença de intervalo de estabilidade da fase 'u', estável no intervalo de 47 a 49 at.% Nb, como foi indicado por Raman (8) enquanto que para Kripyakevich (18) este intervalo está entre 50 a 52 at.% Nb daí as indicações Fe Nb_{2119} e FeNb .

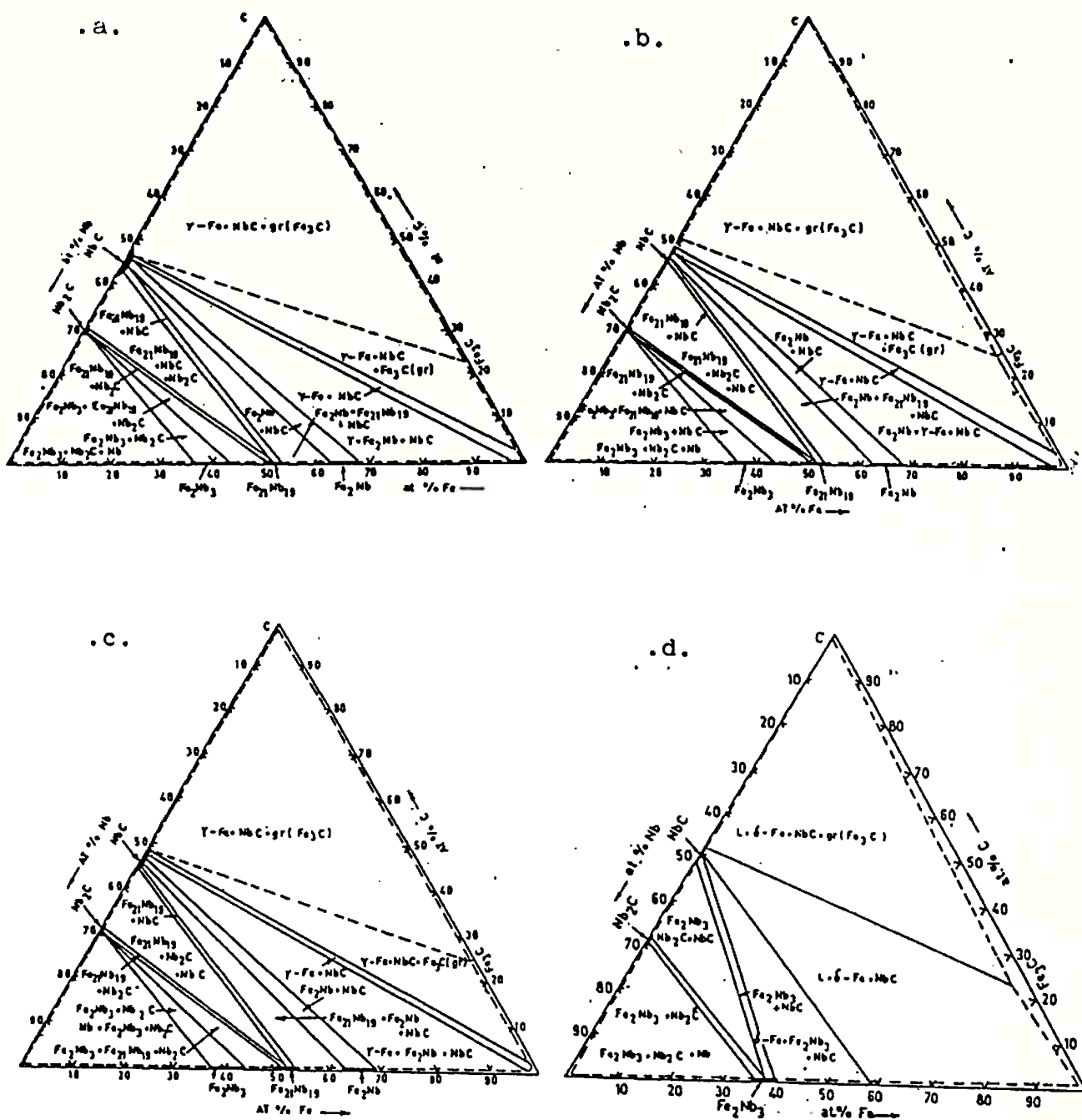


FIGURA 7- Isotermas do sistema Fe-Nb-C (26). (a)-800 C;
 (b)-1100 C; (c)-1400 C e (d)-1700 C.

II.4- Aspectos termodinâmicos

A carbonetação do ferro-nióbio pode ser investigada do ponto de vista termodinâmico através da análise do sistema Nb-C-O, ou seja, através de um diagrama de estabilidade de fases. A fase gasosa nesta investigação é uma mistura de CO-CO₂. As atmosferas produzidas no processo de cementação gasosa e cementação em caixa são misturas destes gases.

Neste sistema as fases presentes são Nb₂O₅, NbO₂, NbC, Nb₂C, Nb, e a fase gasosa.

Para o levantamento das curvas do diagrama foram utilizados os equilíbrios listados na tabela 2.

Através do valor de ΔG^0 calcula-se o valor da constante de equilíbrio K para cada reação a uma dada temperatura. Conhecendo-se o valor da constante de equilíbrio e supondo a atividade unitária das fases condensadas, obtém-se uma relação entre as pressões parciais de CO/CO₂ e a constante de equilíbrio. Fixando a pressão total do sistema pode-se determinar as pressões parciais dos dois componentes gasosos do sistema.

Como o equilíbrio na fase gasosa pode ser expresso pela reação (10), consegue-se então, colocando-se os resultados das pressões parciais de CO e CO₂ obtidos anteriormente, fazer um par de coordenadas (temperatura, $-RT \ln P_0$) para cada reação.

Em um sistema de três componentes a regra das fases requer que o grau de liberdade seja 5 menos o número de fases, portanto no estado invariante é possível o equilíbrio simultâneo de 5 fases, ou seja, 4 fases condensadas e uma fase ga

TABELA 2 - Equilíbrios envolvidos no sistema Nb-C-O

REACAO	$\Delta G^0 = A + BT \ln T + CT \quad (\text{kJ/mol})$			
	A	B	C	Ref.
(1) - $2\text{Nb}_2\text{O}_5 \leftrightarrow 4\text{Nb}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$	628,74	0,021	-0,289	27
(2) - $2\text{Nb}_2\text{O}_3 \leftrightarrow 2\text{Nb}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$	777,41	0,021	-0,334	27
(3) - $2\text{Nb}_2\text{O}_3 \leftrightarrow 2\text{Nb}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$	834,54	0,021	-0,323	27
(4) - $2\text{Nb}_2\text{O}_3 + 6\text{CO} \leftrightarrow \text{Nb}_2\text{C} + 5\text{CO}_2$	-69,3	0,011	0,099	27
(5) - $\text{Nb}_2\text{O}_3 + 4\text{CO} \leftrightarrow \text{Nb}_2\text{C} + 3\text{CO}_2$	99,96	0,023	0,007	27
(6) - $2\text{Nb}_2\text{O}_3 + 4\text{CO} \leftrightarrow \text{Nb}_2\text{C} + 3\text{CO}_2$	-97,02	0,021	0,030	27,28
(7) - $\text{Nb}_2\text{C} + 2\text{CO} \leftrightarrow 2\text{NbC} + \text{CO}_2$	-239,40	---	0,174	27,28
(8) - $2\text{Nb} + 2\text{CO} \leftrightarrow \text{Nb}_2\text{C} + \text{CO}_2$	-360,36	---	0,179	27
(9) - $2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$	-171,36	---	0,175	27
(10) - $2\text{CO} + \text{O} \leftrightarrow 2\text{CO}_2$	-525,00	---	0,173	27

sosa. Fixando-se a pressão total do sistema, diminui um grau de liberdade, tendo-se um equilíbrio entre três fases condensadas e uma fase gasosa.

Nas figuras 8 e 9 é mostrado o sistema Nb-C-O para as pressões de 0,1 Pa e de 0,1 MPa, respectivamente.

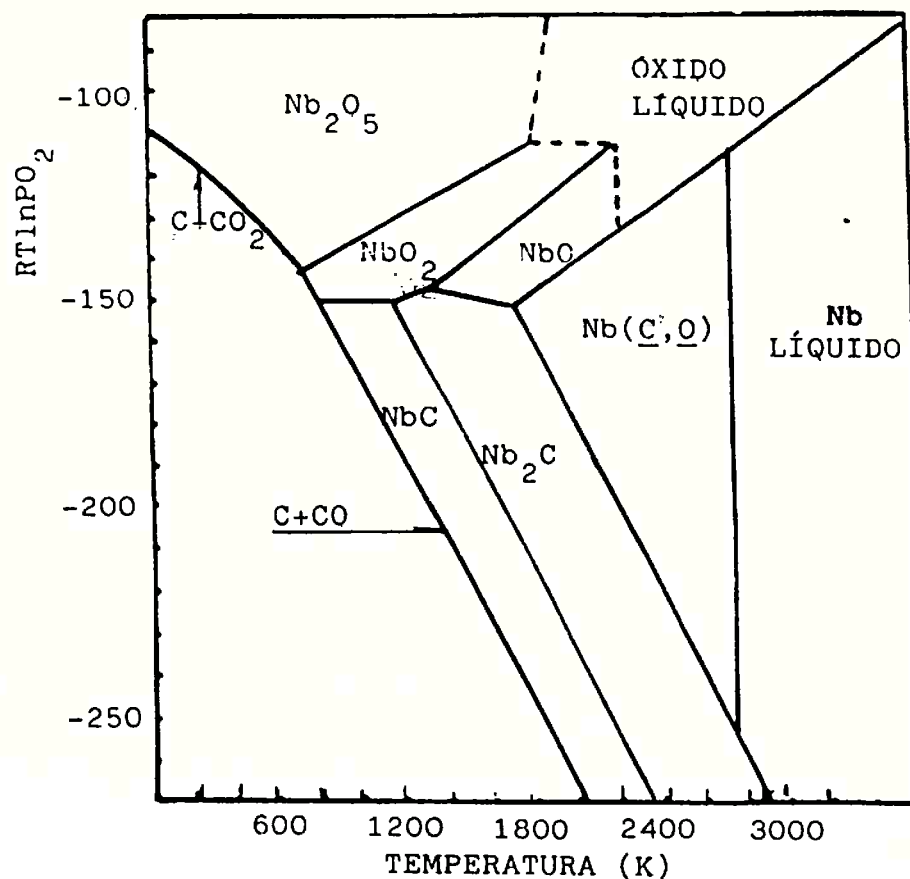
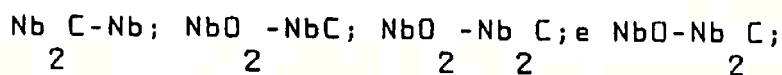


FIGURA 8- Diagrama Nb-C-O para pressão total de CO/CO₂ de 0,1 Pa

O valor de ΔG° da reação de boudouard permite fixar os valores das pressões parciais de CO e de CO₂ para as quais a atividade do carbono é unitária (eq. 9). Esta reação no sentido de formação de CO é favorecida tanto pelo abaixamento da pressão total quanto pela elevação da temperatura. Desta forma o abaixamento da pressão total do sistema facilita a redução dos óxidos de nióbio a carbonetos em temperaturas mais baixas.

Por outro lado nota-se, tabela 2, que os equilíbrios:



no sentido de formação de carbonetos, são desfavorecidos pela

diminuição da pressão total, como pode ser observado nas figuras 8 e 9.

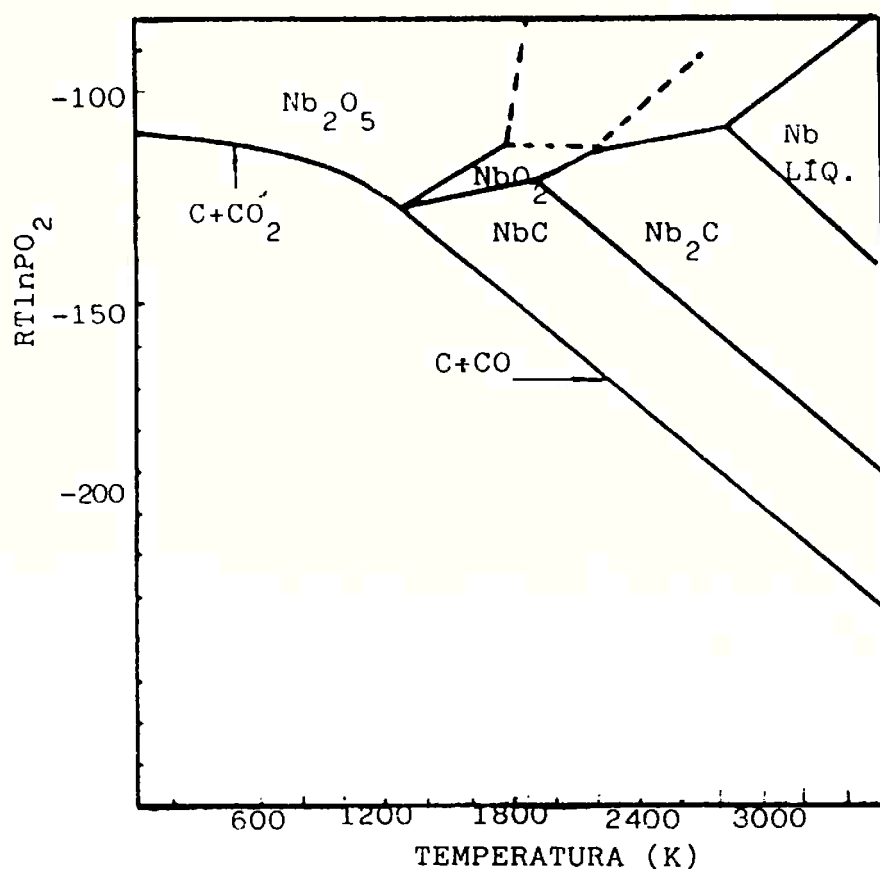


FIGURA 9- Diagrama Nb-C-O para pressão total de CO/CO_2 de 0,1 MPa

As figuras 8 e 9 mostram também como consequência, que a diminuição da pressão de 0,1 MPa para 0,1 Pa causou redução de temperatura mínima para a formação de NbC de cerca de 1300 para 900K.

Para a carbonetação do ferro-nióbio vale a análise termodinâmica a partir do sistema Nb-C-O, pois apenas as relações de fases deste sistema podem ser consideradas, uma vez que o ferro é muito mais nobre que o nióbio e este é o componente da liga binária que pode formar, preferencialmente óxido ou carboneto.

As figuras 8 e 9 foram calculadas para o nióbio

puro e portanto com atividade unitária, logo não se aplicam com exatidão para o caso de uma liga à base de nióbio, ou seja, com atividade de nióbio inferior à unitária.

Sendo um forte formador de óxidos e de carbonetos, o nióbio diminui o coeficiente de atividade tanto do oxigênio dissolvido quanto do carbono em solução, o que acarreta o aumento da solubilidade destes elementos.

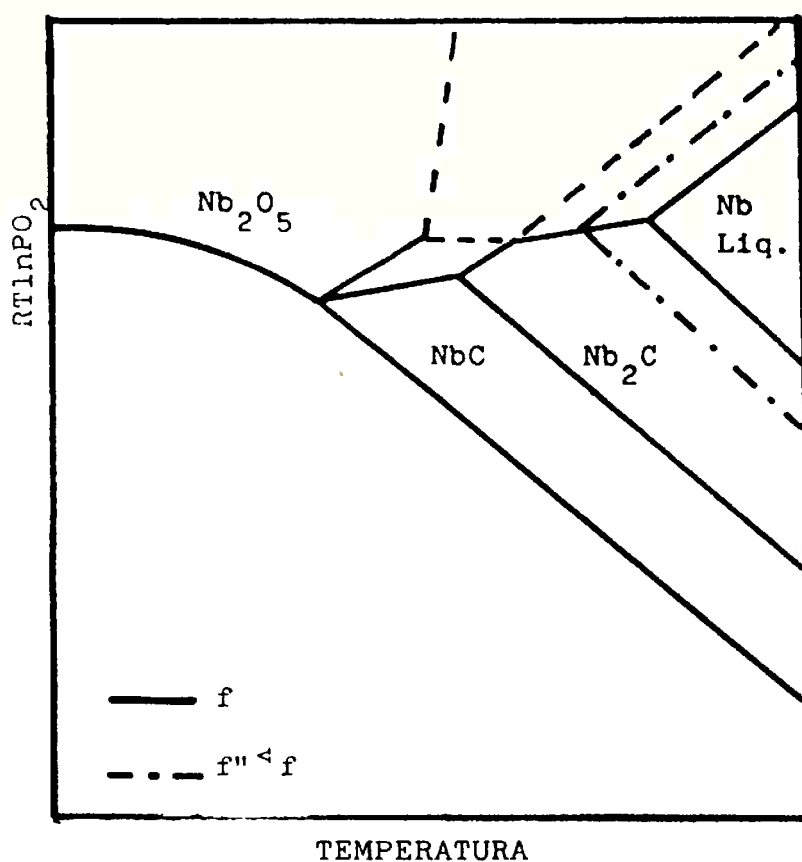


FIGURA 10- Diagrama Fe-Nb-C-O, esquemático, efeito da diluição de nióbio na liga.

Mesmo com a diminuição da atividade do nióbio, a atividade das demais fases condensadas permanece unitária, desta forma as linhas de separação entre essas fases não se alteram.

A interpretação do diagrama Fe-Nb-C-O deve ser feita, a rigor como uma aproximação, no sentido de se analisar as fases que se precipitarão no caso de se submeter a liga a atmosferas contendo CO e CO₂.

Em contato com uma atmosfera saturada em carbono ocorre a reação do nióbio contido na liga com o carbono absorvido pelo metal e a precipitação de carbonetos. A medida que a reação prossegue, todo nióbio existente precipita-se como carboneto, permanecendo a fase matriz cada vez mais rica em ferro. A retirada do elemento formador de carboneto da liga pode fazer com que hajam transformações de fase na matriz, como será visto nos capítulos subsequentes. No estado final ter-se-ia uma mistura de duas fases: o carboneto precipitado em equilíbrio com o ferro, este último contendo nióbio e carbono dissolvidos no limite de solubilidade para a temperatura de tratamento.

II.5- Tópicos de cementação

Cementação é um processo empregado para produzir uma camada superficial com alta dureza em metais. A cementação é feita quase que exclusivamente em aços (29) sendo realizada para produzir uma camada dura, resistente a abrasão, circundando um núcleo que deve manter boas propriedades com relação a ductilidade e tenacidade.

Existem 3 métodos clássicos de se realizar a cementação:

- 1- Cementação em caixa - na qual a fonte de carbono é um material sólido. Nesta operação são normalmente utilizados

carvão vegetal e/ou coque como fonte de carbono;

2- Cementação em banho de sais ou cementação líquida - na qual a fonte de carbono é uma mistura de sais liquefeitos na temperatura do processo. Os sais de cianeto de sódio (NaCN) e de potássio (KCN) são os mais comumente empregados (30).

3- Cementação gasosa - onde se produz uma atmosfera artificial composta principalmente de nitrogênio, monóxido de carbono e hidrogênio na qual é adicionado um hidrocarboneto. O processo de cementação gasosa é o mais aplicado em escala industrial.

A cementação de aços é feita de maneira a se submeter a liga a um meio com alto potencial químico de carbono fazendo com que o mesmo seja adsorvido pela superfície metálica e se difunda para o interior da amostra, gerando um gradiente de carbono a partir da superfície para o interior do metal.

Tanto a difusão quanto a adsorção de carbono são as etapas controladoras do processo de cementação, sendo que estas variáveis dependem de vários fatores (29,31).

Nos estágios iniciais há a adição de carbono rapidamente no metal, devido à grande diferença de potencial químico de carbono entre o meio e a liga. por outro lado a difusão de carbono da superfície para o interior do metal é pequena uma vez que o gradiente formado inicialmente é reduzido.

A medida que a reação prossegue aumenta o teor de carbono na superfície e a velocidade de adsorção de carbono diminui, porém com a elevação do teor de carbono na superfície há uma maior difusão do mesmo pois aumenta o gradiente de concentração.

II.5.1- Cementação em caixa

No processo de cementação em caixa tem-se como fonte de carbono um combustível sólido, sendo normalmente utilizados o carvão vegetal e/ou o coque metalúrgico.

A cementação em caixa consiste em se colocar os componentes carburantes, juntamente com o material a ser cementado, fechados em uma caixa de aço. O oxigênio contido na caixa reage com a fonte de carbono e durante o período de aquecimento uma mistura de CO/CO₂ é produzida, a qual mantém-se em equilíbrio com o carbono, segundo a reação de Boudouard:



Com o aquecimento do meio carburante há o deslocamento da reação no sentido de formação do CO, como pode ser visto na figura 11 (30).

Na superfície metálica ocorre a adsorção do CO seguida da reação de desorção do CO com a liberação de carbono para o metal, o carbono no estado nascente difundirá da superfície para o interior do metal.

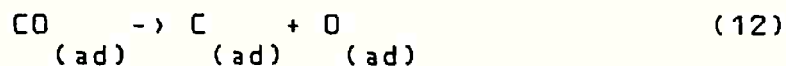
O mecanismo desta reação tem as seguintes etapas principais:

I- Transporte das moléculas do redutor, ou seja, da fase gasosa até a superfície metálica e a subsequente adsorção:



II- Decomposição das moléculas do redutor sobre a su-

perfcie metálica:



III- Recombinação do oxigênio adsorvido produzindo o gás diatômico que é liberado para o meio com formação posterior de CO_2 .

IV- Transição do átomo de carbono entre o estado adsorvido e o dissolvido:



V- Difusão de átomos de carbono a partir da superfície metálica para o interior do material.

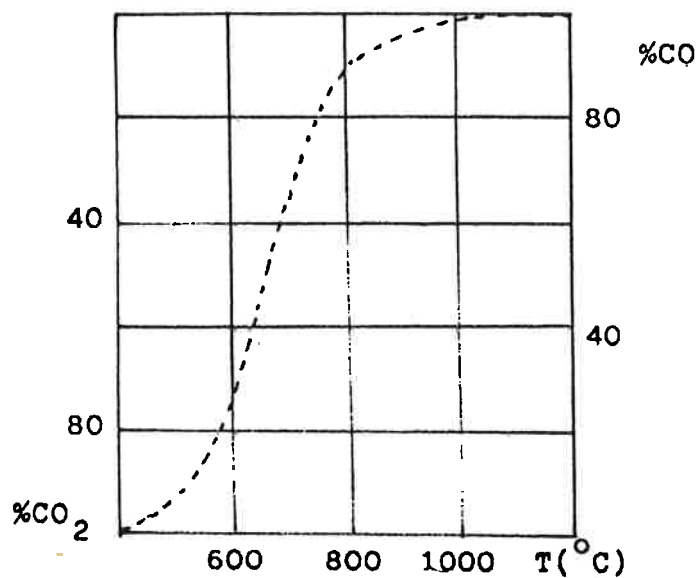


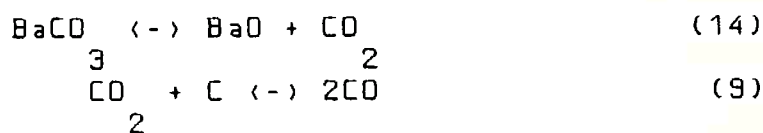
FIGURA 11- Curva característica da reação de Boudouard mostrando a variação da fração de CO e de CO_2 em relação a temperatura, para uma pressão de 0,1 MPa(30).

Nos processos de cementação em caixa a velocidade de formação do gás redutor é constante e existe sempre um

excesso de carbono sobre a superfície, com relação a quantidade que é requerida pela difusão do carbono (32,33). Tal fato deve-se à reação quase que imediata do CO_2 , resultante da decomposição na superfície, com a fonte de carbono; o que regenera o CO consumido.

Na prática de cementação em caixa é comum utilizar-se uma mistura de carbonatos e carvão e/ou coque, uma vez que a quantidade de oxigênio na caixa pode variar e ser insuficiente para a produção do gás redutor (30). O carbonato de bário é o mais empregado, pois o mesmo apresenta um alto grau de dissociação nas temperaturas normais de tratamento.

O efeito dos carbonatos pode ser verificado pelas reações (30):



Na figura 12 (30) é mostrado o efeito da relação CO/CO_2 na composição da superfície cementada, para o sistema Fe-C-O.

Em processo onde não há regeneração de CO , o aumento do teor de CO_2 , mantida a temperatura constante, faz com que diminua a atividade do carbono na fase gasosa, com consequente diminuição do teor de carbono da superfície da amostra, em relação à expectativa do tratamento.

Desta forma, nestes casos a entrada de oxigênio no sistema é indesejável, uma vez que esta contaminação altera os parâmetros do processo.

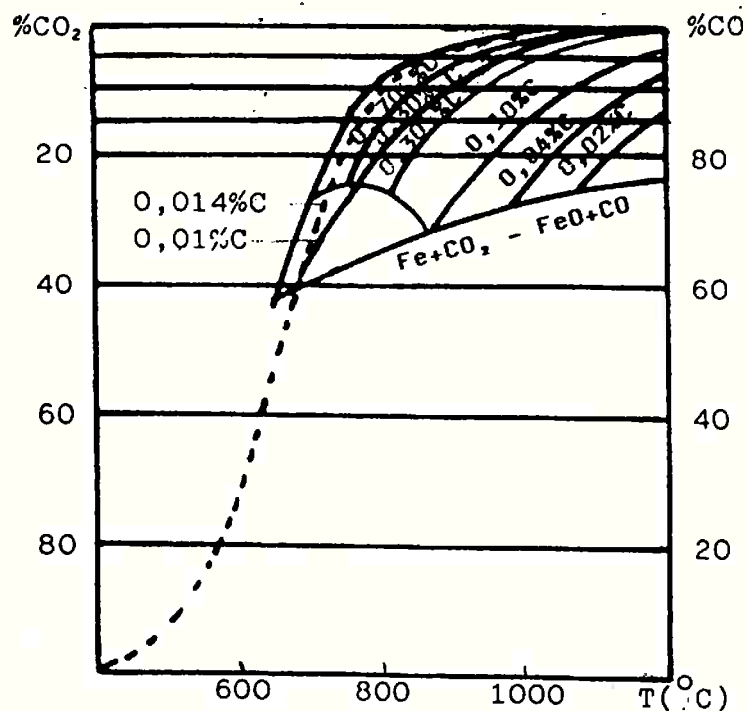


FIGURA 12- Seção do diagrama Fe-C-O, com curvas de isoconcentração de carbono na fase alfa e gama, à pressão total de 0,1 MPa (27).

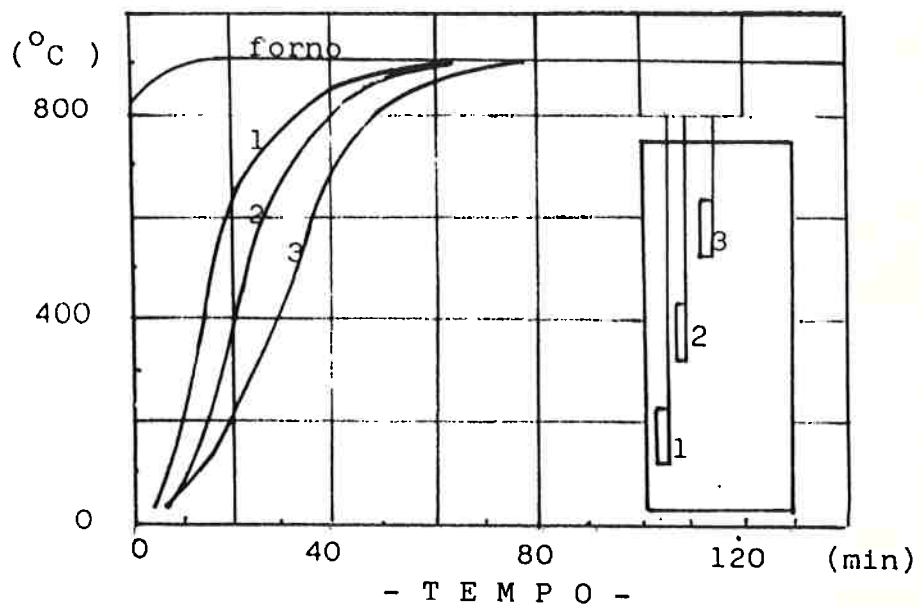


FIGURA 13- Curvas de aquecimento de peças submetidas a cementação em caixa. Mostra-se o efeito do posicionamento relativo das peças com o tempo de aquecimento (27).

Experiências em caixas de 130mm de diâmetro e 320mm de altura, contendo amostras de 10mm de diâmetro e 50mm de altura, as quais foram colocadas em diferentes posições da caixa, mostram que existe um tempo considerável para o aquecimento das peças, para as diversas posições dentro da carga. O perfil de aquecimento é mostrado na figura 13 (30).

II.5.2- Formação da camada cementada

O processo de difusão, na cementação, consiste na penetração do carbono da superfície para o interior do metal. A equação da segunda lei de Fick fornece a concentração de carbono em uma profundidade x da zona de difusão a um tempo t :

$$\delta C / \delta t = -D \delta^2 C / \delta x^2 \quad (15)$$

Uma expressão analítica para este sistema pode ser obtida através da segunda lei de Fick usando como condições de contorno:

$$C_x = C_s \text{ para } x=0 \quad (16)$$

$$C_x = C_0 \text{ para } x \rightarrow \infty \quad (17)$$

A concentração na superfície C_s se mantém constante e a concentração de carbono no interior da amostra é constante e igual à concentração inicial da amostra.

Considera-se que a amostra tenha dimensão semi-infinita e que o coeficiente de difusão D é independente da

concentração.

A resolução da equação diferencial mostra que em um ponto a uma distância x da superfície, a concentração de carbono $C(x,t)$ depende da concentração da superfície C_s , da concentração inicial da amostra C_0 , do coeficiente de difusão D e do tempo decorrido t (34).

$$C(x,t) = C_s - (C_s - C_0) \cdot \text{erf}(x/2\sqrt{Dt}) \quad (18)$$

Para o caso de cementação em um metal puro, ou quando não contenha carbono $C_0 = 0$, e então:

$$C(x,t) = C_s \cdot (1 - \text{erf}(x/2\sqrt{Dt})) \quad (19)$$

onde erf é a função erro:

$$\text{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-y^2) dy \quad (20)$$

Os gradientes de concentração que são resultantes após tempos crescentes t_1 , t_2 e t_3 são indicados, esquematicamente, na figura 14 (34)

Através da equação (18) pode-se mostrar (34) que a profundidade de penetração de carbono a partir da superfície a um ponto qualquer de uma dada concentração é obtida por:

$$x^2 = KDt \quad (21)$$

onde K é uma constante.

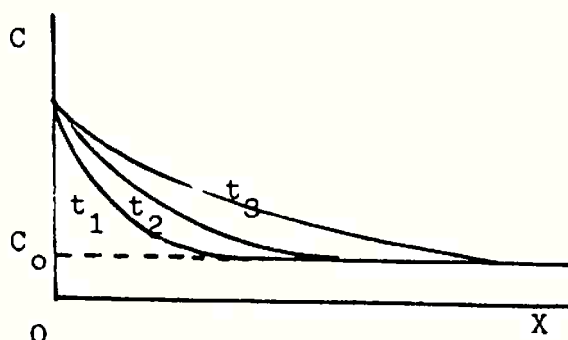


FIGURA 14- Esquema do gradiente de concentração de carbono, a tempos sucessivos t_1 , t_2 , t_3 , em uma camada monofásica em uma amostra semi-infinita (34).

Portanto o crescimento da camada cementada obedece a uma lei parabólica.

Nos processos de cementação o crescimento parabólico da zona de difusão nem sempre é observado devido à variação da concentração da superfície com o tempo (35,36). A concentração de carbono na superfície só atinge o valor de equilíbrio quando se tem tempos de tratamento excessivamente longos (36).

II.5.3- Formação de zona de difusão com múltiplas camadas.

Na zona de difusão pode haver a formação de fases diferentes da fase original da amostra. Durante o resfriamento, a partir da temperatura de tratamento, pode haver a transformação da fase cementada com carbono em solução sólida; seja através de transformação eutetóide ou por precipitação por se ultrapassar o limite de solubilidade na temperatura ambiente.

Os aços normalmente sofrem cementação em temperaturas pertencentes ao campo de estabilidade da austenita. Durante a cementação, forma-se um gradiente de concentração de carbono na austenita e o resfriamento desta fase pode provocar a formação de diversos tipos de fases dependendo da composição do aço, do tratamento, e da velocidade de resfriamento. As estruturas obtidas na camada cementada podem variar desde a martensita até a perlita (37).

Podem aparecer, entretanto, novas fases durante o processo de difusão devido à alteração da liga pelo enriquecimento de carbono. A ocorrência de transformação de fase durante o tratamento é determinada através do diagrama de fases, sendo estabelecida quando existe solubilidade limitada de carbono no estado sólido e a presença de compostos intermetálicos ou fases intermediárias no sistema.

Existem dois mecanismos propostos (35) para explicar o aparecimento de uma nova fase na zona de difusão.

No primeiro mecanismo supõe-se a formação da nova fase através da reação direta na interface metal/gás, formando-se uma película da nova fase que separa o metal base da atmosfera carburante. O crescimento desta camada periférica se dará através da difusão de um ou mais elementos ao longo da camada formada.

No segundo mecanismo há a formação de uma camada com carbono em solução sólida, para que então ocorra a precipitação da nova fase. Na interface entre a fase saturada e a nova fase há o equilíbrio segundo o diagrama de fases. Com a saturação, na superfície, em carbono na fase inicial, criam-se condi

ções para a formação de uma camada da nova fase.

Como exemplo deste segundo mecanismo será analisado o caso de cementação de um metal genérico M na temperatura T. O diagrama M-C, da figura 15, mostra a existência da solução sólida alfa e das fases intermediárias M_2C e MC . Com o aumento do tempo de tratamento transcorrido, a concentração de carbono aumenta na camada superficial da fase alfa (tempo t_1 na figura 16), até que o limite de solubilidade é atingido, no caso de se ter um potencial de carbono suficientemente elevado para tanto.

O limite de solubilidade de carbono na fase alfa na temperatura T é indicado pelo ponto 'a' na figura 15. Neste ponto inicia-se a precipitação da fase M_2C formando uma interface entre a fase alfa saturada em carbono e a fase M_2C (tempo t_2).

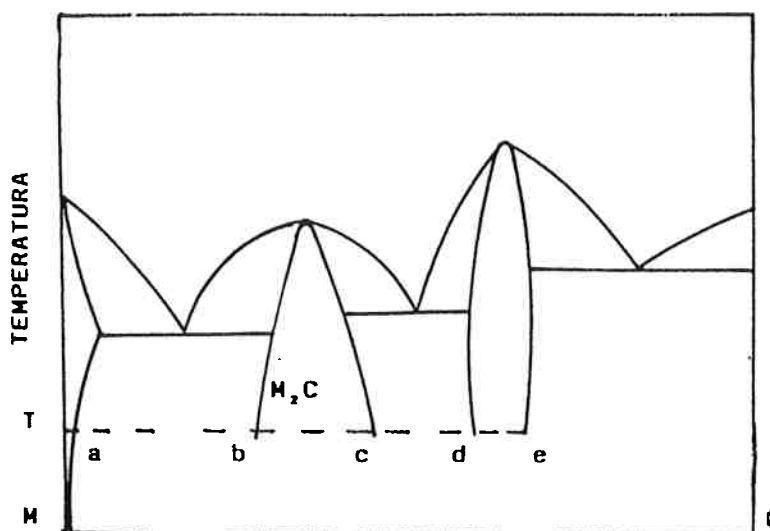


FIGURA 15- Diagrama de equilíbrio entre os elementos M e C, genérico. O carbono tem solubilidade restrita em M e forma carbonetos MC e M_2C .

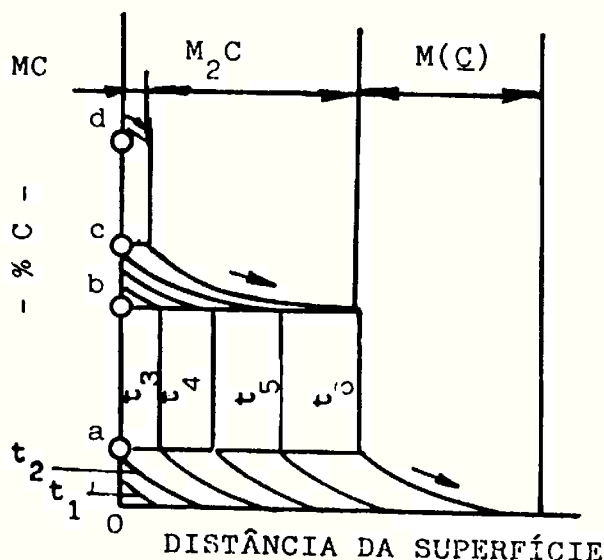


FIGURA 16- Gradiente de concentração de carbono na zona de difusão para tempos crescentes $t_1 \rightarrow t_6$, para a cementação de um metal genérico M (35).

Prosseguindo o suprimento de carbono do gás redutor a concentração aumenta na superfície, formando um gradiente de carbono na camada de M_2C precipitada. O que provoca a contínua difusão de carbono através das duas camadas: a de M_2C e a da fase alfa com carbono em solução. Assim a precipitação e/ou aparecimento de M_2C na interface M_2C /alfa se dá continuamente, fazendo com que este contorno migre para o interior do material (tempo t_3 a t_4).

O aumento da concentração de carbono se dará até que o potencial químico de carbono na superfície metálica seja igual ao do meio redutor.

Para uma atmosfera com alto potencial químico de carbono a reação prossegue até que a concentração de carbono na camada superficial de M_2C atinja a composição 'c' indicada no diagrama de equilíbrio (tempo t_4). A fase M_2C fica supersaturada em carbono na superfície externa, composição 'd', e a partir deste ponto ocorre a precipitação de M_2C havendo a formação de

um contorno entre as fases MC e M_2C , formam-se então duas zonas de carbonetos na região reagida (tempo t_5). O aumento do teor de carbono na camada de MC progride até se atingir a composição de equilíbrio com o meio (tempo t_6).

O gradiente de carbono gerado nestas camadas, figura 16 (35), faz com que haja a movimentação contínua da interface MC/M_2C e M_2C/α para o interior do metal.

Portanto quando se submete um elemento formador de carbonetos a um meio carburante ocorre a formação de camadas de carbonetos na zona de difusão. A formação de carbonetos menos estáveis nas condições de tratamento é obrigatória, uma vez que ocorre a formação de um gradiente de composição a partir da superfície. O gradiente de concentração e portanto, a atividade, faz com que ocorram condições de formação de camadas de carbonetos no metal.

A sequência de reações propostas para a liga binária A-B, baseadas na isoterma do diagrama ternário A-B-C, figura 17, é válida apenas quando a concentração dos componentes 'A' e 'B' é invariável em qualquer ponto da zona de difusão e se as fases nas camadas bifásicas estiverem sempre em equilíbrio.

Com o início da reação as fases alfa e beta terão sua concentração de carbono aumentando com o tempo segundo as linhas 'hk' e 'mn' do diagrama da figura 17 (35). A composição global da liga enriquecida em carbono aumenta segundo a linha C_0a . Prosseguindo-se a reação, a concentração de carbono na superfície salta então para o ponto 'b', com a formação da fase delta, de composição 'p'. Na zona de difusão, neste momento,

existe uma camada externa de alfa+delta e uma camada de alfa+beta interna.

O andamento do processo faz com que a camada de alfa+delta adquira um gradiente de carbono seguindo a linha 'bd' com a composição das fases alfa e delta variando segundo 'kq' e 'pr', respectivamente.

A coexistência de 3 fases se verifica nas interfaces entre as camadas, porém não existe a possibilidade de formação de camadas de 3 fases em cementação de ligas binárias, pois as 3 fases estão em equilíbrio (com mesmo potencial químico) e portanto não há condição para a formação de gradiente de carbono e conseqüentemente da difusão de carbono ao longo da mesma.

Enquanto não houver igualdade entre os potenciais químicos de carbono a reação prosseguirá de maneira análoga ao exposto acima até que se estabeleça o equilíbrio. No estágio final do tratamento, em atmosfera saturada em carbono, se obterá o perfil de concentração deste elemento, conforme indica a figura 17 (b)(35).

Segundo Novikov (35) o crescimento de camadas monofásicas produzidas por cementação rege uma lei parabólica:

$$x^2 = K't \quad (22)$$

Ou seja, a mesma lei que segue o processo de crescimento da zona de difusão sem a formação de uma nova fase. Porém a constante parabólica de crescimento K' apresentada é resultante de um número maior de fatores.

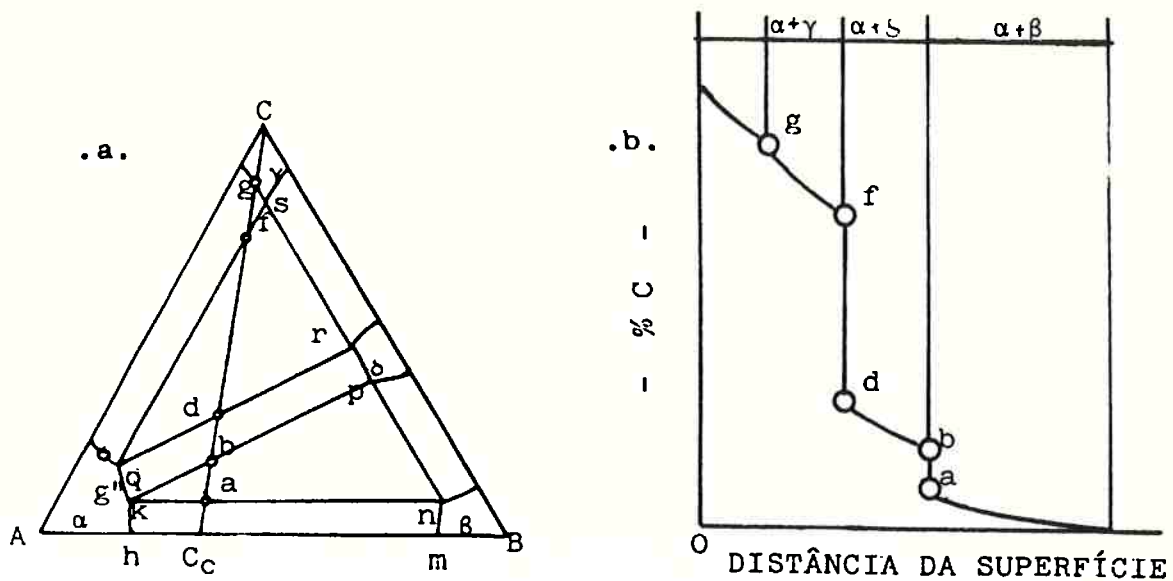


FIGURA 17- (a) Isotherma a temperatura de reação do sistema A-B-C, genérico; (b) Perfil de concentração do elemento C na zona de difusão da liga A-B composição C ;(35).

Grabke e Wolf (38) propõem que o crescimento de camadas contendo carbonetos $M_{23}C_6$ e M_7C_3 em matriz ferrítica em ligas Fe-Ni-Cr, segue uma lei parabólica. Para tanto supõe-se que o processo é controlado pela difusão de carbono, sendo a difusão dos elementos formadores de carbonetos virtualmente desprezível. A constante de crescimento é dada pela equação:

$$K'' = (\epsilon \cdot D_0 \cdot C_0) / (v \cdot C_m) \quad (23)$$

onde: D_0 e C_0 - são a difusividade e a solubilidade do carbono na matriz após a precipitação de carbonetos;

ϵ - indica a redução em área para difusão do carbono

devido a precipitação de carbonetos;

v - é a relação estequiométrica (carbono)/(metal) no carboneto; e

C_m - é a concentração dos elementos formadores de carbonetos na liga .

O valor de K'' apresentado (38) é apenas uma aproximação, mostrando os fatores que influenciam o crescimento.

A presença de silício no aço pode exercer efeito sobre o processo de cementação, pois este elemento diminui a solubilidade e a difusividade de carbono na austenita. A constante K'' sofre uma redução com o aumento do teor de silício, que provoca uma redução na velocidade do processo.

II.5.4- Cementação de nióbio.

A cementação de nióbio segue as etapas de I a V listadas no item II.5.1.

Utilizando difração de raios-X na superfície da amostra para se obter através do parâmetro cristalino a composição do carboneto NbC (39), a literatura (40-42) mostra que a composição da superfície permanece constante durante o período de tratamento em diversas temperaturas analisadas, o que indica que a etapa V, ver item II.5.1, é a que controla a cinética de reação, para as condições destes experimentos.

Horz e colaboradores (43) submeteram filamentos de nióbio à pressões de metano e de acetileno, sendo que para o metano essas pressões foram da ordem de 1000 Pa e para o acetileno de 1 Pa. A etapa II, para estas condições controla a velocidade de adsorção de carbono para o tratamento com metano e a

etapa I controla o processo para o caso do acetileno.

II.5.4.1- Crescimento de camadas de NbC e Nb₂C

A microestrutura típica após o tratamento em atmosfera saturada em carbono é mostrada na figura 18 (40), nota-se que após um determinado período de tratamento 3 fases podem ser observadas, o NbC na periferia seguindo-se por uma camada de Nb₂C e no centro tem-se Nb com carbono em solução sólida.

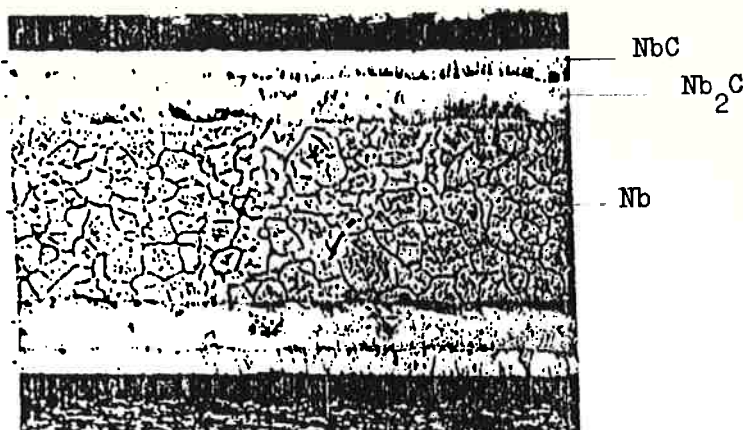


FIGURA 18- Estrutura típica da cementação de nióbio. Formação de três camadas: a de NbC periférica, a de Nb₂C intermediária e a de nióbio central (40).

Takeshita e col. (42) propõem que a difusão do carbono, a partir da superfície, para o interior do metal, gera a seguinte sequência de reação:



$$\text{NbC}_x \rightarrow \text{NbC}_y, y \rightarrow 1. \quad (27)$$

Na sequência acima proposta existe um grande gradiente de carbono na lamela de NbC, este efeito pode ser visualizado através do diagrama binário Nb-C (44-45) mostrado na figura 19 (45), pois existe uma grande faixa de concentração na qual o NbC é estável, enquanto que para o Nb₂C este intervalo é bastante restrito.

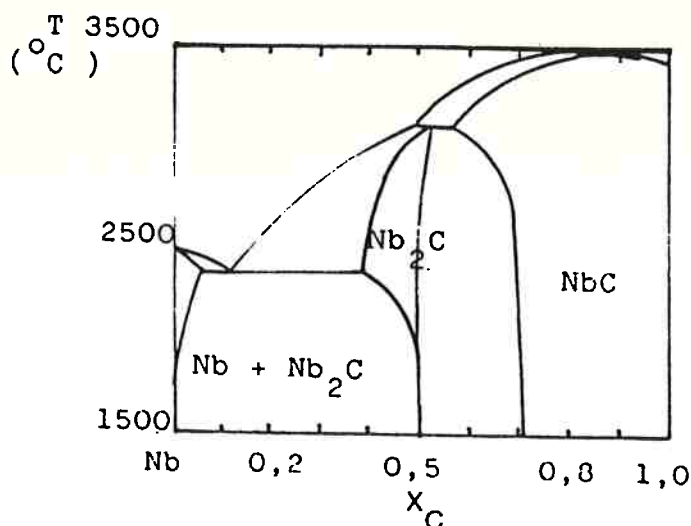


FIGURA 19- Diagrama binário Nb-C (44-45).

Para tratamentos acima de 2000 °C nos quais os limites de solubilidade para as diversas fases são muito sensíveis à temperatura, tem-se a estrutura típica de camadas conforme a figura 20 (41). Mediante a observação do diagrama binário, conclui-se que no resfriamento rápido nas camadas de NbC, Nb₂C e Nb pode haver a precipitação de Nb₂C, Nb e Nb₂C, respectivamente. A precipitação homoganeamente distribuída de Nb₂C na camada de Nb indica que o gradiente de carbono é bastante reduzido.

Como nas figuras 18 e 20 os contornos entre as camadas são praticamente retas pode-se dizer que a difusão nos contornos de grão do nióbio não é um mecanismo preponderante para as temperaturas estudadas.

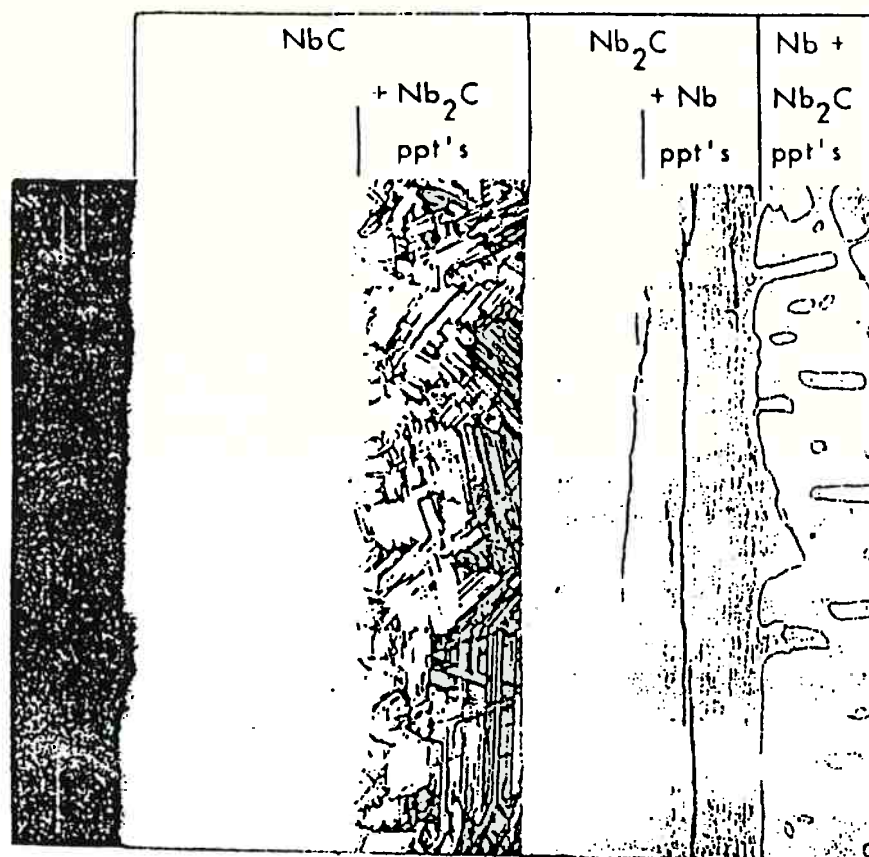


FIGURA 20- Estruturas típicas de cementação de nióbio acima de 2000 °C (41).

Segundo Resnick (40), Brizes (41) e Takeshita (42) o crescimento das camadas de carbonetos é controlado pelo processo de difusão de carbono no carboneto, obedecendo uma lei parabólica.

Evidentemente as condições empregadas nestes trabalhos foram tais que se manteve um excesso de carbono na superfície metálica.

Prosseguindo-se o tratamento por maiores inter-

valos de tempo tem-se a tendência de se obter um material onde o NbC é a única fase existente.

11.5.4.2- Coeficiente de difusão de carbono nos carbonetos

A figura 21 (41) é um diagrama esquemático das condições de contorno para o modelo de cálculo do coeficiente de difusão. Usando o tratamento de Porter (46) para a movimentação de interfaces controlada por difusão, as velocidades de migração das interfaces entre as fases NbC/NbC (I_{1,2}) e NbC/Nb (I_{2,3}) podem ser escritas como:

$$(dI/dt)_{1,2} = (J_{1,2} - J_{2,1}) / (C_{1,2} - C_{2,1}) \quad (28)$$

$$e \quad (dI/dt)_{2,3} = (J_{2,3} - J_{3,2}) / (C_{2,3} - C_{3,2}) \quad (29)$$

assume-se que $J_{3,2} = 0$, pois o NbC fica rapidamente em equilíbrio com o Nb, conforme foi visto anteriormente.

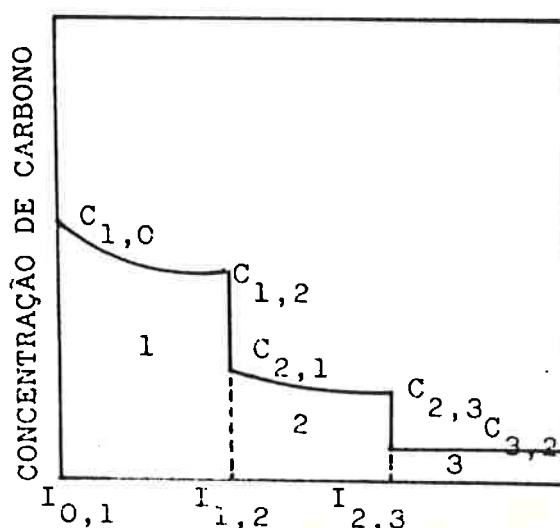


FIGURA 21- Esquema do gradiente de concentração de carbono formado durante a cementação de nióbio (41).

A migração dos contornos pode ser também expressa da seguinte forma:

$$I_{1,2} = E = \sqrt{k} \cdot t \quad (30)$$

$$I_{2,3} = E_1 + E_2 = \sqrt{k_1} \cdot t + \sqrt{k_2} \cdot t \quad (31)$$

Diferenciando-se I em relação ao tempo e substituindo nas equações (28) e (29) obtém-se:

$$1/2 \cdot (\sqrt{k_1} / \sqrt{k_2}) = (J_{1,2} - J_{2,1}) / (C_{1,2} - C_{2,1}) \quad (32)$$

$$1/2 \cdot ((\sqrt{k_1} / \sqrt{k_2}) / (\sqrt{k_2})) = J_{2,3} / (C_{2,3} - C_{3,2}) \quad (33)$$

Supondo que a variação de carbono é linear nas camadas de NbC e NbC₂, tem-se para a camada de NbC₂:

$$C(x) = C_{2,1} - x \cdot (C_{2,1} - C_{2,3}) / E_2 \quad (34)$$

$$dC/dt = - (C_{2,1} - C_{2,3}) / E_2 \quad (35)$$

sendo $J = -D \cdot dC/dt$ e das equações (35) e (33) resulta:

$$D = ((\sqrt{k_1} \cdot \sqrt{k_2} + \sqrt{k_2} \cdot \sqrt{k_2}) \cdot (C_{2,1} - C_{2,3})) / 2(C_{2,3} - C_{3,2}) \quad (36)$$

analogamente,

$$D = ((k_1 \cdot (C_{1,2} - C_{2,1}) + (k_1 + \sqrt{k_1} \cdot \sqrt{k_2}) \cdot (C_{2,3} - C_{3,2})) / 2(C_{1,0} - C_{1,2})) \quad (37)$$

- onde: $C_{1,0}$ - concentração de carbono na interface metal/gás I_{1,0} ;
- $C_{1,2}$ - concentração de carbono na camada de NbC junto à interface I_{1,2} ;
- $C_{2,1}$ - concentração de carbono na camada de NbC₂ junto à interface I_{1,2} ;
- $C_{2,3}$ - concentração de carbono na camada de NbC₂ à interface I_{2,3} ;
- $C_{3,2}$ - concentração de carbono na camada de nióbio;
- $J_{1,2}$ - fluxo de carbono na interface I_{1,2} no sentido interior;
- $J_{2,3}$ - fluxo de carbono na interface I_{2,3} no sentido interior;
- k_1 - constante de crescimento da camada de NbC;
- k_2 - constante de crescimento da camada de NbC₂;
- D_2 - coeficiente de difusão do carbono no NbC₂ e
- D_1 - coeficiente de difusão do carbono no NbC.

As condições de contorno $C_{1,2}$, $C_{2,1}$, $C_{2,3}$, e $C_{3,2}$ podem ser obtidas através do diagrama binário Nb-C (44,45), enquanto que $C_{1,0}$ pode ser obtido por difração de raios-X da superfície tratada (39).

A hipótese do gradiente de concentração linear de carbono produz um erro máximo de 5% conforme foi demonstrado por Brizes (42).

Os resultados citados na literatura são apontados nas tabelas 3 e 4.

TABELA 3- Constantes de crescimento parabólico para as camadas monofásicas de NbC e de Nb C₂

T (°C)	k ₂ (cm ² /s)	k ₁ (cm ² /s)	Ref.
1400-1800	0,022exp(-289 kJ/RT)	0,042exp(-307 kJ/RT)	(41)
1500-1900	0,10 exp(-300 kJ/RT)	7,7exp(-352 kJ/RT)	(42)
1700-2300	0,092exp(-305 kJ/RT)	0,20exp(-322 kJ/RT)	(42)
1700-2300	0,3 exp(-338 kJ/RT)	17,6exp(-403 kJ/RT)	(41)
1900-2300	4,0 exp(-235 kJ/RT)	1,08exp(-347 kJ/RT)	(40)

TABELA 4- Coeficientes de difusão do carbono no NbC.

T (°C)	D ₁	Ref.
1900-2300	7,6exp(-370 kJ/RT)	(41)
1900-2300	1,2exp(-332 kJ/RT)	(40)

II.5.5 Cementação de aços com elementos forte formadores de carbonetos.

A cementação de aços que contêm elementos forte formadores de carbonetos em sua constituição leva à formação de carbonetos destes elementos na zona de difusão.

Como a difusão de carbono é mais intensa em contornos de grão, ocorre inicialmente a precipitação de carbonetos nos contornos, para em seguida, ocorrer precipitação no interior da fase. Com o andamento da reação podem aparecer zonas

ou faixas contendo carbonetos distintos, uma sucedendo a outra a partir da superfície, estando precipitado na camada externa, o carboneto mais estável para as condições de cementação e à medida que se avança para o interior do metal o tipo de carboneto se altera, até o carboneto mais inferior onde termina a zona de reação (38).

Em ligas Fe-Ni-Cr submetidas à cementação há a formação de uma camada externa com carbonetos M_7C_3 precipitados e uma camada interna contendo $M_{23}C_6$ precipitados (38). A presença de titânio ou nióbio, nestas ligas, faz com que haja a precipitação preferencial de MC. Em contraste com os carbonetos de cromo estes carbonetos se distribuem igualmente entre o interior e o contorno do grão.

A cementação de aços ferríticos, em atmosfera saturada em carbono, provoca uma intensa precipitação de carbonetos, com a transformação da ferrita para austenita. Desta maneira os produtos finais são fibras de carbonetos alongados na matriz austenítica segundo a direção de cementação. Estas fibras se formam através da movimentação de uma frente de duas fases, austenita e carbonetos na ferrita. Portanto o crescimento fibroso descrito é produto da decomposição cooperativa da ferrita em austenita + carbonetos, que é causada pela cementação (47-49).

No início da cementação ocorre, principalmente, a precipitação de carbonetos nos contornos de grão da ferrita, isto causa uma redução do teor do elemento de liga junto ao contorno. Precipita-se austenita circundando os contornos. Então ocorre novamente a precipitação de carbonetos, desta vez na in-

terface austenita/ferrita. Inicia-se assim, o crescimento cooperativo das austenitas e dos carbonetos (47-49).

No crescimento cooperativo das fases o elemento de liga sofre redistribuição entre a austenita e o carboneto ao longo das fases. A colônia cresce até encontrar uma outra precipitada no mesmo grão. O avanço da zona de difusão atinge os grãos adjacentes aos da superfície, nestes grãos a saturação de carbono diminui, devido à formação da colônia de austenita-carboneto, não havendo condições para a formação de novas colônias nestes contornos. Então as colônias de austenita+carboneto crescem continuamente e passam de um grão de ferrita para o outro gerando a formação de agregados austenita-carboneto colunares (47-49).

A estrutura dos carbonetos modifica-se com o avanço da interface de reação. Os carbonetos localizados junto à periferia da amostra são grosseiros e não têm estruturas bem definidas. À medida que se avança para o interior do material os carbonetos tomam a morfologia de bastões e/ou plaquetas, alongados no sentido do avanço da reação.

No crescimento das fibras de carbonetos as relações cristalográficas entre a matriz e precipitados dependem da orientação da matriz austenítica com respeito a direção de cementação, de tal maneira que o princípio da mínima energia da interface entre austenita e carbonetos seja observado (47).

Em aços contendo elementos formadores de carboneto do tipo MC (47,48) a morfologia do carboneto pode ter a forma equiaxial ou a forma de plaquetas, dependendo das relações descritas acima.

Na cementação de aços rápidos, em atmosfera saturada em carbono, existe o crescimento cooperativo de colônias de austenita e carbonetos (50). Observou-se experimentalmente que o crescimento desta colônia segue uma lei parabólica com o tempo (50).

III- OBJETIVOS.

Com vistas ao que foi exposto no capítulo I, este trabalho tem por objetivo definir as etapas envolvidas na reação de carbonetação do ferro-nióbio. Neste sentido serão estudados os produtos da reação sob o ponto de vista morfológico e a influência do tempo e da temperatura sobre suas velocidades de crescimento.

IV- MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS.

IV.1- Introdução.

A carbonetação do ferro-nióbio foi efetuada colocando-se uma plaqueta de ferro-nióbio, previamente polida, juntamente com carvão vegetal em caixa fechada, aquecendo-se, então, o conjunto nas temperaturas e pelos tempos fixados.

Neste capítulo serão detalhadas as especificações e procedências, bem como a caracterização das matérias-primas utilizadas, juntamente com os métodos de tratamento e ensaios dos produtos e dos reagentes e os equipamentos utilizados para estes fins.

IV.2- Materiais

IV.2.1- Carvão vegetal

Foi escolhido o carvão vegetal como composto carburante por se tratar de um produto simples, fácil de se encontrar, muito barato, por conter baixo teor de enxofre e por ser mais reativo do que o coque, apesar de apresentar condutividade térmica menor do que este último.

A reação a partir do carvão vegetal fica portanto simples, barata e fácil de se realizar.

Com a finalidade de padronizar e manter constantes as condições de tratamento, o carvão vegetal empregado foi submetido a tratamento para desvolatização e teve sua granulometria fixada.

Efetua-se a desvolatilização do carvão vegetal para se evitar a formação de uma atmosfera contendo elementos voláteis, os quais se liberam à temperaturas relativamente baixas (51,52), podendo vir a reagir com o ferro-nióbio durante o período de encharque da carga.

A sequência aplicada no tratamento de desvolatilização foi feita com base na experiência anterior (51-53).

IV.2.1.1- Preparação do carvão vegetal

Para efetuar-se a desvolatilização do carvão vegetal é colocada uma amostra de cerca de 200g em uma retorta cilíndrica de aço inoxidável.

Na parte superior da retorta tem-se flange, para fixação da tampa através do auxílio de parafusos. Coloca-se entre a tampa e a flange um anel de amianto com espessura de 1,6mm, procurando, desta forma, com o aperto de parafusos, impedir a entrada de ar através da tampa. Pela tampa entram na retorta dois tubos de aço inoxidável, sendo que o primeiro atinge cerca de 80% da profundidade da retorta enquanto o segundo é bastante curto, atingindo cerca de 10% da profundidade citada.

Pelo tubo comprido faz-se a injeção de 0,06Nm³ de argônio por hora (1 litro por minuto), enquanto que o outro tubo da tampa é ligado a um reservatório contendo água. A pressão na linha de entrada de argônio é mantida superior a 0,11 MPa.

Após dez minutos de fluxo de argônio a retorta é colocada em um forno tipo poço previamente aquecido a 1000 °C onde permanecerá por uma hora após o encharque. O fluxo de argônio é mantido neste período. A retorta é retirada do forno

e colocada para resfriar sobre tijolos refratários. Somente quando o equipamento for possível de ser manuseado é que se cessará o fluxo de argônio e a desmontagem da tampa será feita.

E então efetuado um ensaio granulométrico do carvão vegetal desvolatilizado usando uma máquina Telafen Productest. Coloca-se uma amostra de 100g e faz-se o ensaio por 15 minutos. Este critério baseou-se em procedimentos padrões (54). O produto retido na faixa granulométrica de $-5,66\text{mm} +4,00\text{mm}$, é armazenado em um recipiente fechado aguardando os tratamentos.

Após os tratamentos de cementação em caixa, é feito o reaproveitamento do carvão vegetal utilizado. O reaproveitamento só é efetuado após a secagem em mufla a 120°C por uma hora e efetuando-se o ensaio granulométrico já descrito.

IV.2.1.2- Análise do carvão vegetal

Para melhor conhecimento e caracterização do carvão vegetal utilizado foi feita uma análise dos seus componentes principais, ver tabela 5.

IV.2.2- O ferro-nióbio

O ferro-liga, ferro-nióbio contém cerca de 66% em peso de nióbio (55) e é normalmente aplicado para fins siderúrgicos. O ferro-nióbio foi cedido pela CBMM - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração.

A produção do ferro-nióbio é efetuada através da redução aluminotérmica de um concentrado contendo cerca de 68% em peso de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) (55). No reator de redução é colocada uma mistura de alumínio em pó, concentrado, hematita-

ta, fluorita e cal virgem (55). Obtém-se como produto um botão de aproximadamente 11 t que é, após o resfriamento ao ar, britado até atender as especificações de granulometria.

TABELA 5- Análise do carvão vegetal utilizado nos tratamentos

COMPONENTE	(%)
UMIDADE	5,8
MAT. VOLAT. *	19,8
CARB. FIXO *	77,3
CINZAS *	2,8
ENXOFRE *	..0,06
TOTAL *	100,00

* - análise em base seca.

Como se trata de um botão de grande tamanho e está no estado bruto de fusão, é esperado que o mesmo apresente ao longo de sua seção uma variação considerável na morfologia e distribuição das fases, apresentando ainda segregação no seu interior.

Devido a isto, retirou-se um paralelepípedo de aproximadamente 1 kg da parte superior do botão junto à parede

lateral do mesmo. Todas as amostras de ferro-nióbio utilizadas neste trabalho foram retiradas deste paralelepipedo.

Foi feito um exame metalográfico em dez amostras retiradas ao acaso do paralelepipedo, não se encontrando diferenças microestruturais entre as mesmas.

Retirou-se uma amostra para análise química, a qual foi enviada a CBMM-Araxá MG.

Para a análise química é feita a moagem do material. Parte é compactada em pastilhas que irão para o raios-X, onde serão obtidos os teores de silício, alumínio, ferro, titânio e nióbio. O restante vai para um analisador de gases onde se obtém os valores de carbono e enxofre.

Os resultados obtidos pela análise química, em porcentagem em peso, são indicados na tabela 6.

TABELA 6- Composição química do ferro-nióbio empregado, resultados em (%) em peso.

ELEMENTO	!	(%)
Nb	!	67,30
Fe	!	29,40
Si	!	1,20
Al	!	0,46
Ti	!	0,32
C	!	0,15
S	!	0,08
TOTAL	!	98,91

Sob o ponto de vista metalográfico a bibliografia não fornece dados sobre as fases presentes e sua morfologia. Conforme foi visto anteriormente (cap. II.2) os diagramas binários Fe-Nb não fornecem informações claras com relação ao material em estudo, desta maneira foi realizado um estudo das fases presentes e suas microestruturas, conforme será descrito adiante. Tal estudo foi necessário uma vez que as fases presentes na liga podem apresentar comportamentos distintos quando submetidas à reação com o carbono.

IV.2.3- O ferro-nióbio de alta pureza

O ferro-nióbio de alta pureza é também denominado 'grau vácuo' por ser empregado em metalurgia a vácuo. A liga ferro-nióbio grau vácuo é obtida através da redução aluminotérmica do pentóxido de nióbio puro, juntamente com ferro eletrolítico, tendo portanto teores bastante reduzidos de impurezas. O botão desta liga é de cerca de duas toneladas.

O ferro-nióbio de grau vácuo foi utilizado neste trabalho com a finalidade de se poder fazer uma análise comparativa com o ferro-nióbio, uma vez que os teores dos elementos residuais são bastante inferiores, como por exemplo, o silício que atinge teores máximos de 2500ppm.

A composição nominal (56) do ferro-nióbio de alta pureza está indicada na tabela 7.

O ferro-nióbio de grau vácuo utilizado neste estudo também foi produzido e cedido pela CBMM - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração.

TABELA 7- Composição química nominal do Fe-Nb grau vácuo. Porcentagem em peso (57).

ELEMENTO	!	(%)
Nb	!	63 min.
Fe	!	balanço
Al	!	1,5 max.
Si	!	2500ppm max.
Ti	!	1000ppm max.
C	!	1000ppm max.
S	!	100ppm max.
P	!	100ppm max.

IV.2.4- Preparação das amostras

O ferro-nióbio é uma liga bastante frágil. A fase primária, que é a fase contínua, tem dureza de cerca de 1000 HV(0,2), além de ser um composto intermetálico, conforme será visto posteriormente. Desta maneira o corte e a preparação do ferro-nióbio para a reação é um problema bastante delicado.

Para o corte do ferro-nióbio o melhor resultado foi obtido através da utilização de disco de corte abrasivo STRUERS 01TRE, indicado para materiais extra-duros. Consegue-se efetuar o corte após um período relativamente longo de tempo, a velocidade de avanço do disco é cerca de 20 minutos para cada centímetro quadrado de área cortada. Obtém-se, então uma superfície plana porém bastante rugosa, contendo trincas e alguns

vazios.

O ferro-nióbio é cortado de forma a se obter um prisma, não importando o formato da base. As dimensões do prisma devem ser tais que o mesmo possa sofrer processo convencional de embutimento metalográfico. No caso, a base do prisma deve ficar circunscrita a 25,4 mm e com altura máxima de 40mm. Após o embutimento, o prisma de ferro-nióbio é cortado em fatias de aproximadamente 1mm de espessura. O material deve ser embutido para que se tenha um melhor apoio à máquina e principalmente para evitar o esfrelamento de amostra que ocorre invariavelmente quando se tenta fazer este tipo de corte fino sem embutimento. O corte das fatias deve ser procedido com máximo cuidado a fim de evitar a ruptura da camada e a quebra do disco.

Devido a rugosidade apresentada na superfície cortada é necessário fazer-se o polimento das duas superfícies planas da plaqueta obtida, pois existe a necessidade de se ter as superfícies planas livres de porosidades, uma vez que a reação se dará a partir desta interface. Portanto, a partir das mesmas serão feitas as medidas da profundidade de reação.

A plaqueta é então submetida a um disco rotativo contendo lixa de carbeto de silício com granulometria 320, sob um jato contínuo de água. O lixamento nesta granulometria deve ser conduzido até que a quantidade de vazios na superfície seja aceitável. Em seguida, efetuou-se o lixamento no disco rotativo contendo lixa com granulometria 400 e depois 600, segundo os procedimentos metalográficos normais. Finalmente, faz-se o polimento das faces da plaqueta, em pano com pasta de diamante de 6 e de 3 μm ; e retira-se o anel proveniente do embutimento.

No caso de se iniciar o lixamento do material com lixas de granulometria mais grossas que 320, podem haver microfraturas do material de tal forma que o lixamento é prejudicado pelo esfarelamento superficial.

Terminando o polimento das duas superfícies planas, a amostra é lavada com água e detergente e depois com álcool.

O ferro-nióbio grau vácuo é preparado de maneira idêntica ao ferro-nióbio.

Os procedimentos supra-citados são empregados na preparação da amostra para os tratamentos superficiais; a preparação de amostras para análise metalográfica está detalhada no item metalografia.

IV.3- Tratamentos

Para a carbonetação das ligas foram utilizados cadinhos cilíndricos de aço carbono 1020, com altura útil de 90mm, diâmetro interno de 60mm e espessura de 6mm. Na parte superior das paredes dos cadinhos foi feito um degrau interno com altura de 5mm e patamar de 3mm. Sobre o degrau é colocada uma tampa do mesmo material havendo uma folga total de 1mm no diâmetro, entre a tampa e a parede do degrau. Na tampa foi feito um furo central de 4mm.

Coloca-se, no cadinho, carvão vegetal até a metade de sua altura. A amostra é depositada então sobre o leito de carvão vegetal, enchendo-se o cadinho com carvão vegetal em seguida.

Coloca-se uma fina camada de argila úmida no es

pelho do degrau feito na cadinho, a tampa é posicionada pressionando-a levemente contra a argila. Pelo furo da tampa é introduzido um termopar, de 3mm de diâmetro e 1 metro de comprimento, até que este encoste na amostra, veda-se o espaço entre o furo e o termopar com argila.

Para o tratamento das amostras utilizou-se um forno tipo poço de fabricação Lindberg, modelo 56622, controle de aquecimento assintótico e sistema pirométrico aferido.

No forno estabilizado na temperatura desejada é colocado o cadinho juntamente com o termopar tomando-se cuidado para não romper a vedação de argila, pois a entrada de quantidades indesejáveis de ar no cadinho, durante o tratamento, pode prejudicar o resultado do mesmo.

O termopar posicionado junto à amostra, que está dentro do forno, permite a determinação do período de encharque da amostra, Este termopar é do tipo K (composto de ligas níquel/cromo e níquel/alumínio), com isolamento mineral, recoberto com capa de inonel e foi ligado a uma caixa potenciométrica.

Tanto o termopar do forno quanto o da amostra tiveram suas juntas de referência mantidas à temperatura constante (57).

Foi necessário medir-se o tempo de aquecimento da amostra, uma vez que o carvão vegetal tem baixa condutividade térmica, e pode haver um gradiente considerável de temperatura no cadinho (27).

Após o tratamento a peça sofre têmpera em água, separa-se o carvão e o cadinho é descartado.

As tabelas 8,9 e 10 correlacionam os tempos e as temperaturas empregados para os tratamentos das amostras

TABELA 8- Tempos de tratamento para as amostras de ferro-nióbio a 1000 e 1100 °C

1000 °C		!	1100 °C	
AMOSTRA	TEMPO (h)	!	AMOSTRA	TEMPO (h)
FeNb01	0,5	!	FeNb10	10
FeNb02	1,5	!	FeNb11	20
FeNb03	2,5	!	FeNb12	26
FeNb04	10	!	FeNb13	38
FeNb05	20	!	FeNb14	51
FeNb06	30	!	FeNb15	70
FeNb07	50	!	FeNb16	96
FeNb08	71	!		
FeNb09	117	!		

TABELA 9- Tempos de tratamento de Fe-Nb grau vácuo.

AMOSTRA	!	TEMPO (h)
GV01	!	10
GV02	!	20
GV03	!	26
GV04	!	51
GV05	!	70
GV06	!	96

As amostras FeNb01-03 foram tratadas com o objetivo de se efetuar uma difração de raios-X sobre a superfície carbonetada, para que se pudesse acompanhar os estágios iniciais da reação.

As amostras da tabela 10 sofreram tratamento em tempo fixo com temperaturas crescentes, para se observar o efeito da temperatura no processo.

TABELA 10- Temperaturas de tratamento para as amostras de ferro-niobio tratadas por 20 h.

AMOSTRA	TEMPERATURA (C)
FeNb17	900
FeNb18	950
FeNb05	1000
FeNb19	1050
FeNb11	1100

IV.4 - Identificação dos microconstituintes

Para que se possa compreender a reação do ferro-niobio com o carbono é necessário o conhecimento dos constituintes microestruturais. Devido ao desconhecimento das fases existentes no ferro-niobio e acrescentando-se o pouco auxílio que se possa obter através da consulta a diagramas de fases binários ou mesmo ternários, foi necessária a dedicação de parte

deste estudo para a caracterização das fases do ferro-nióbio. Para tanto foram utilizadas técnicas de microscopia ótica, microscopia de varredura, análise de microrregiões pelo método de energia dispersiva (EDS) e pelo método por comprimento de onda (WDS), difração de raios-X e ensaios de microdureza.

As técnicas supra-citadas também foram aplicadas para identificação microestrutural do produto de reação, excetuando-se os ensaios de microdureza.

IV.4.1- Preparação metalográfica

Na preparação do ferro-nióbio, ou ferro-nióbio de grau vácuo, para a microscopia ótica ou de varredura, foi feita a seguinte sequência:

- Corte com disco diamantado BUEHLER número 11-4255, com baixa concentração, para materiais extra-duros. Este tipo de corte metalográfico é feito em uma máquina Isomet de fabricação BUEHLER;
- Embutimento em baquelite, com auxílio da chapas e granalhas de aço;
- Lixamento em disco rotativo contendo lixa com granulometria inicial 320, prosseguindo com as lixas 400 e 600, sempre sob fluxo de água. No lixamento com lixa 320 deve-se procurar retirar a maior quantidade possível de vazios;
- Polimento em politrizes mecânicas BUEHLER com pasta de diamante de granulometria de 6, 3 e 1 um; e
- Polimento vibratório em politriz automática Vibromet BUEHLER, contendo suspensão de óxido de alumínio com granulometria de 0,3 um, por um período de duas horas.

A utilização do disco diamantado para corte do ferro-nióbio, ou do ferro-nióbio de grau vácuo, é recomendado quando se deseja observar o produto da reação, apesar do longo período de duração. A utilização desta técnica faz com que se diminua a ruptura da camada superficial. Enquanto que o corte com disco abrasivo STRUERS 01TRE, de menor intervalo de duração, causa intensa ruptura da camada reagida, prejudicando a observação.

No caso de preparação de amostras que não sofreram tratamento, o corte pode ser executado com o disco de corte STRUERS 01TRE. É evidente que, nestes casos, o tempo de permanência no lixamento inicial será prolongado.

IV.4.2- Microscopia Óptica

Utilizou-se para análise em microscopia óptica um banco metalográfico ZEISS ULTRAPHOT.

Para a identificação dos microconstituintes foram tentados diversos tipos de ataques indicados para ligas a base de nióbio(58), obtendo-se resultados satisfatórios através de ataque anódico.

Como o ferro-nióbio mostrou-se bastante susceptível ao ataque colorido, foram investigados diferentes tipos de ataque; baseando-se em ataques feitos em alumínio (59), titânio (60) e nióbio (58).

O melhor resultado foi alcançado ao se efetuar o ataque em solução aquosa saturada em ácido oxálico, à temperatura ambiente, empregando tensão de circuito aberto de 22,5 V, em um intervalo de tempo de 2 a 10s. A superfície a ser atacada

deve ficar paralela ao catodo, sendo que o espaçamento entre a superfície da amostra e o catodo deve ser mantido o menor possível. O catodo utilizado foi de aço inoxidável.

Outro ataque que apresentou-se satisfatório foi o ataque anódico obtido fazendo-se a seguinte solução:

- 5mg de ácido cítrico;
- 5mg de ácido oxálico;
- 5ml de ácido fosfórico;
- 35ml de álcool etílico; e
- 60ml de água destilada.

Como consequência desses ataques cresce sobre a superfície metálica uma fina camada de óxido, que dependendo de sua espessura apresentará uma determinada tonalidade. Devido às diferentes velocidades de crescimento da película de óxido para as diferentes fases, consegue-se como produto uma superfície onde cada fase apresenta uma coloração diferente.

IV.4.3- Microscopia eletrônica de varredura e análise de micro-regiões

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada neste estudo como ferramenta para identificação e caracterização das fases do ferro-nióbio.

Para tanto utilizou-se um microscópio de varredura tipo CAMBRIDGE, modelo STEREOSCAN 200 com detector de elétrons retro-espalhados marca KE e com sistema de microanálise por dispersão de energia acoplado marca LINK, modelo AN10000, contendo o programa ZAF-4. Para estas análises o microscópio contém um detector de Si(Li) com resolução de 155 eV. Utili-

zou-se também uma microsonda JEOL, modelo JXA 50A, equipado com dois espectrômetros de dispersão de comprimento de onda (WDS) e com um sistema de análise por dispersão de energia (EDS). Além desses aparelhos foi empregado, para análises quantitativas por comprimento de ondas (WDS) foi utilizada uma microsonda eletrônica marca CAMBRIDGE, modelo M-5.

As análises por microregiões foi uma técnica bastante explorada, neste estudo, a fim de se definir as composições químicas das fases.

Através do microscópio CAMBRIDGE, com sistema de análise quantitativa acoplado, realizaram-se análise 'in situ' nas diversas fases do ferro-nióbio. Optou-se por este equipamento uma vez que a imagem definida por contraste de elétrons retro-espalhados permitiu uma excepcional resolução das fases.

O contraste por elétrons retro-espalhados faz com que as fases ricas em elementos com maior número atômico fiquem com tonalidade mais clara, enquanto que as fases com tonalidade mais escura representam maior teor de elementos com menor número atômicos em sua composição (61).

A precisão e a reprodutibilidade das análises por EDS foi por diversas vezes avaliada através de padrões fornecidos por Micro-analysis Consultants Ltd., da liga AISI 316. Além disso, para efeito de confronto, foram feitas algumas análises por comprimento de ondas (WDS) em algumas das fases de ferro-nióbio.

As amostras para as análises quantitativas foram retiradas ao acaso do bloco de ferro-nióbio.

IV.4.4- Difractometria de raios-X

A técnica de difração de raios-X foi empregada como método de identificação de fases, tanto para o ferro-nióbio, como para o produto da reação de carbonetação do ferro-nióbio.

Para identificação das fases do ferro-nióbio foi utilizada uma câmara de Guinier, tipo XDC-700, com radiação incidente de $\text{CuK}\alpha$ e um difratômetro vertical PHILIPS, modelo XRG-3000, com radiação incidente de $\text{CuK}\alpha$ e equipado com monocromador de grafita e filtro de níquel. Em ambos os casos as amostras analisadas foram pós de ferro-nióbio recozido com granulometria inferior a 37 μm . Ainda no difratômetro PHILIPS foram efetuadas análises em superfície polida de ferro-nióbio.

Obtém-se como resposta um filme ou uma carta contendo raias de difração ou picos de difração para os ângulos para os quais há interferência construtiva. Conhecendo-se o comprimento de onda do feixe de raios-X incidente e com o auxílio da lei de Bragg é possível determinar os espaçamentos interplanares (d) das reflexões (hkl) correspondentes as fases atingidas pelo feixe. Fazendo-se a comparação desses valores de espaçamento interplanares com os espaçamentos listados em cartões padronizados do Joint Committee on Powder Diffraction Standards - J.C.P.D.S. (62), é possível se determinar a presença de uma fase na liga.

Para identificação do produto de reação foi utilizado o difratômetro vertical PHILIPS. Neste caso, também foi feita a comparação dos resultados obtidos com os padrões J.C.P.

D.S. para a identificação das fases.

A difração foi feita, inicialmente, sobre a superfície do ferro-nióbio carbonetado. Na sequência foram feitos alternadamente, sobre esta superfície polimentos com pasta de diamante com granulometria de 1 μ m e difração de raios-X, de maneira que a cada polimento foi retirado cerca de 10 μ m da superfície. O controle desta operação foi efetuado com o auxílio de um micrômetro.

É conveniente lembrar, que a técnica de difração de raios-X, não tem resolução para fases presentes com fração volumétrica inferior a 5% (63)

IV.4.5- Ensaaios de microdureza

Os ensaios de microdureza foram efetuados com objetivo de se caracterizar melhor a liga ferro-nióbio.

Cada resultado de microdureza Vickers apresentado neste trabalho representa a média obtida entre 20 ensaios, com exceção do carboneto de nióbio para o qual o resultado representa a média obtida após sete determinações.

No caso dos ensaios efetuados no carboneto de nióbio utilizou-se o microdurômetro LEITZ WETZLER, tipo TYP: 050-105:130. A carga aplicada, pneumáticamente, foi de 0,01 kg.

Optou-se pelo sistema de aplicação de carga pneumáticamente pois o mesmo é mais indicado para se fazer ensaios em materiais de alta dureza, uma vez que no caso de aplicação de carga mecanicamente ocorre frequentemente o trincamento da fase.

Nos demais casos foi feito o uso de um microdu-

rômetro ZEWICK & Co., modelo 3202, aplicando-se uma carga de 0,2 kg sobre a fase.

IV.5. Profundidade de reação

Como resultado do tratamento de cementação foram obtidas diversas camadas, cada uma delas contendo diferentes aspectos microestruturais.

A medida do avanço dessas interfaces entre camadas com o tempo fornece um resultado quantitativo da cinética do processo.

Denomina-se profundidade cumulativa da camada a medida entre a superfície externa do ferro-nióbio e a camada interna adjacente. Desta maneira, a medida da n -ésima camada será sempre superior à da $(n+1)$ -ésima camada. Este critério é justificado pois a $(n+1)$ -ésima camada se forma a partir do enriquecimento em carbono da n -ésima camada.

Como o ferro-nióbio e o ferro-nióbio grau vácuo apresentam trincas e vazios em seu interior, as medidas da profundidade de reação foram tomadas com critério para se evitar a influência destes defeitos na resultado.

O número de medidas da camada foi tomado de maneira a se obter uma precisão de $\pm 5\%$ do valor da média com um nível de confiança de 95%.

Com os resultados dos tratamentos descritos nas tabelas 8 e 9 foram feitas análises de variância, para dois fatores sem repetição (64,65), para se testar as hipóteses de que se o tempo e a temperatura e de que se o tempo e tipo de liga (material) influenciam o processo para uma precisão de 5%.

A hipótese de que se o tempo e a temperatura exercem influência foram realizadas com os valores das tabelas 14 e 15 (ver capítulo V.2.1). Como os tempos de tratamento nessas tabelas não são iguais, a análise foi tomada para os valores de 10 e 20 horas, comuns a ambas tabelas, e para tempos de 50 e 71 horas, os quais se aproximam bastante dos valores das tabelas. As análises das hipóteses tempo e tipo de material foram feitas com os valores das tabelas 15 e 16 (ver capítulo V.2.1) exceto o de 38 horas que não pertence à tabela 16.

Os quadros de análise de variância supra-citada estão dispostas nas tabelas 18 a 25, no apêndice A.

Os resultados dos tratamentos indicadas nas tabelas 8, 9 e 10 foram colocadas nas tabelas 14, 15, 16 e 17 (ver capítulo V.2.1). Através dos dados destas quatro tabelas foram efetuadas regressões lineares, pelo método dos quadrados mínimos (66,67), juntamente com a análise de variância da regressão (67), para se determinar as leis que regem o crescimento do produto de reação com o tempo e com relação a temperatura. Estas regressões estão colocadas no apêndice B.

V- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta e discute os resultados alcançados para a caracterização do ferro-nióbio e para o produto da carbonetação do ferro-nióbio.

Optou-se pela apresentação da caracterização da liga neste capítulo, uma vez que este estudo trouxe uma quantidade de informações significativas sobre o material, sobretudo com relação aos aspectos microestruturais. É necessário reiterar que a caracterização do ferro-nióbio, apesar de não ser o tema central do estudo é parte relevante do mesmo, pois ela relaciona-se com a morfologia dos carbonetos resultantes da cementação, além disso, esta liga está pouco discutida na literatura

V.1- Caracterização do ferro-nióbio

Este item refere-se à caracterização morfológica do ferro-nióbio produzido em Araxá-MG pela CBMM, conforme foi visto anteriormente (item IV.2.2)

V.1.1- Microestrutura

O ferro-nióbio utilizado é uma liga bruta de fusão, produzida por redução aluminotérmica e resfriado lentamente, ao ar.

A microestrutura típica da liga é ilustrada nas figuras 22 a 33. A figura 22 mostra o aspecto geral da liga. Verifica-se a existência de uma fase primária, contínua, com formato de plaquetas alongadas. Entre as plaquetas tem-se o produ-

to da última fração de líquido a se solidificar. Esta região tem o aspecto de um eutético onde a fase contínua é a mesma da fase primária.

A partir da observação das figuras 23 a 28 pode-se verificar a presença de 4 fases distintas na região eutética. A fase idêntica a fase primária (com tonalidade rósea), uma segunda fase globular com cor lilás, a terceira fase, alaranjada e, finalmente, uma quarta fase amarela.

A morfologia e as dimensões destas fases sugerem que as mesmas se formaram a partir do líquido.

Através da análise de micro-regiões pelo método de energia dispersiva (EDS), por comprimento de onda (WDS) e da análise de difratogramas de raios-X, constata-se que a fase primária é um composto intermetálico com estrutura tipo mu (μ) denominada FeNb, contendo, em sua composição, alumínio e silício. A fase lilás são os glóbulos de nióbio contendo elementos de liga em solução sólida. A fase alaranjada tem composição próxima ao composto estequiométrico Fe_2Nb_3 .

A fase amarela foi identificada, por medidas de microdureza e por EDS, como sendo o carboneto de nióbio - NbC

Isto implica que o ferro-nióbio utilizado não pode ser interpretado simplesmente como um binário, mas, sim, um sistema multi-componente Fe-Nb-Si-Al-C. Como o nióbio é um forte formador de carbonetos, praticamente todo o carbono formará carboneto de nióbio, precipitado no líquido, restando em solução uma quantidade reduzida de carbono. Desta maneira, reduz-se o sistema para Fe-Nb-Si-Al.

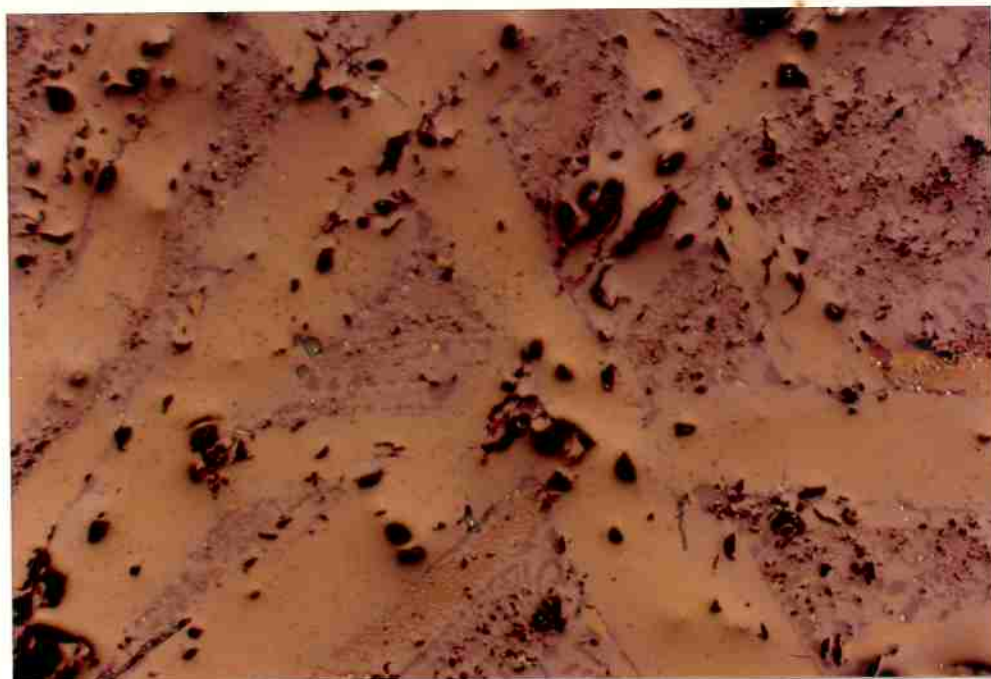


FIGURA 22- Aspecto geral da liga ferro-nióbio. Fase primária com morfologia de plaquetas e eutético. Ataque ácido oxálico 10%. Aumento 40X.

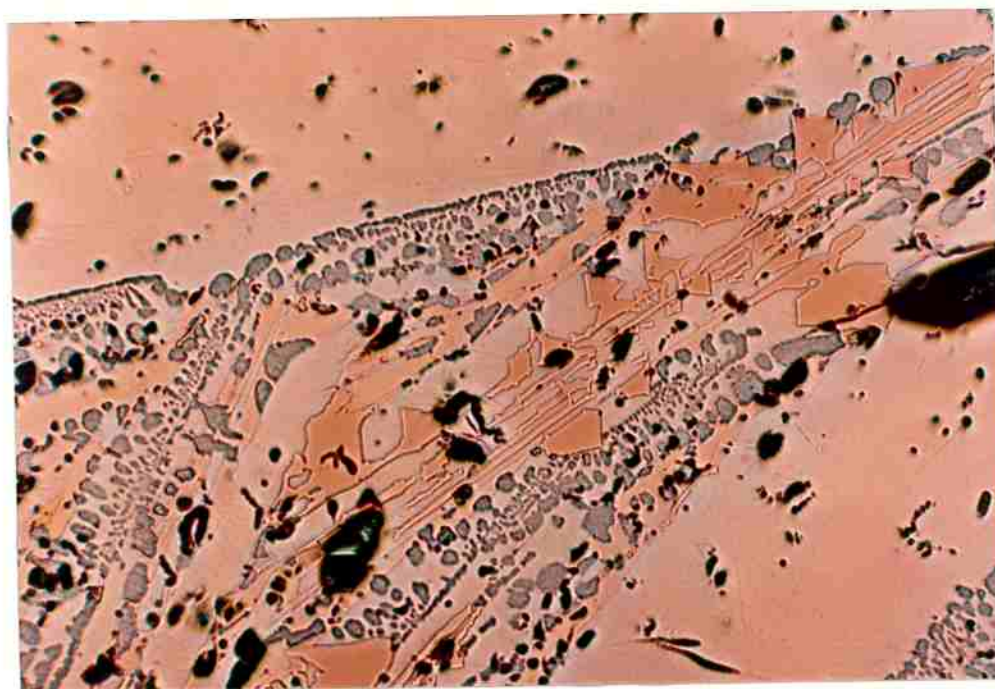


FIGURA 23- Eutético em liga Fe-Nb. A fase FeNb é contínua. Nota-se a presença da fase Fe Nb (alaranjado) e de glóbulos de nióbio eutético. Ataque ácido oxálico 10%. Aumento 65X.



FIGURA 24- Morfologia do eutético da liga Fe-Nb. Precipitação de glóbulos de nióbio eutético (lilás) e Fe Nb₂₃ (alaranjado) . Ataque ácido oxálico 10%. Aumento 100X.



FIGURA 25- Morfologia do eutético da liga Fe-Nb. Região onde há a precipitação de nióbio eutético (lilás), de Fe Nb₂₃ (alaranjado) e de NbC (amarelo) com formato alongado. Ataque oxálico 10%. Aumento 165X.

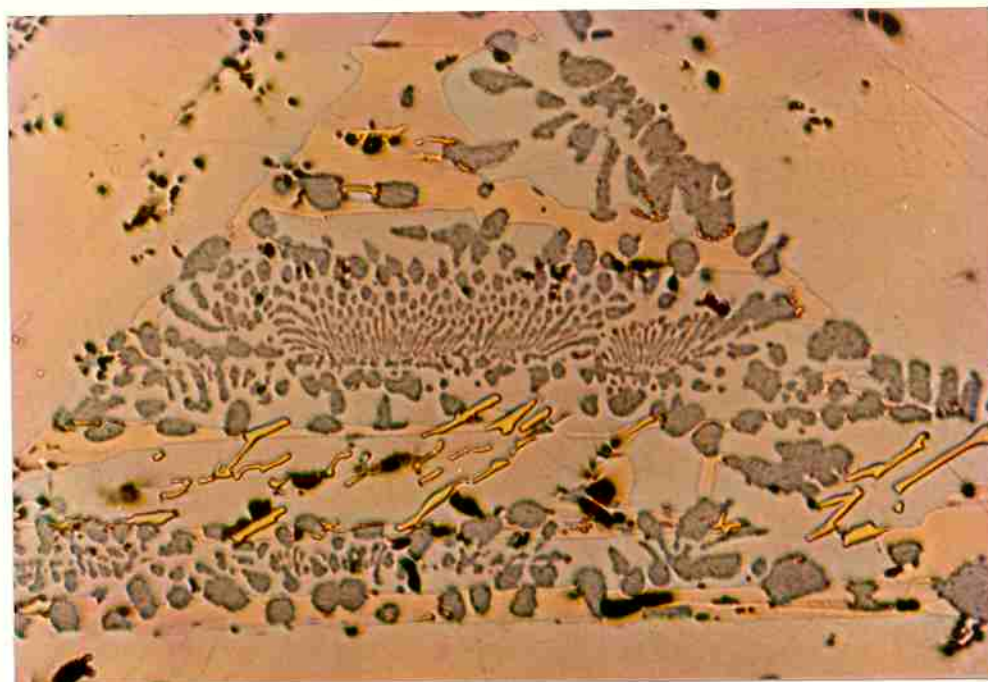


FIGURA 26- Morfologia do eutético da liga Fe-Nb entre 3 plaquetas da fase primária. Nota-se a continuidade da fase Fe b. O nióbio tem morfologia variando entre bastonetes e glóbulos. Ataque ácido oxálico 10%. 100X.

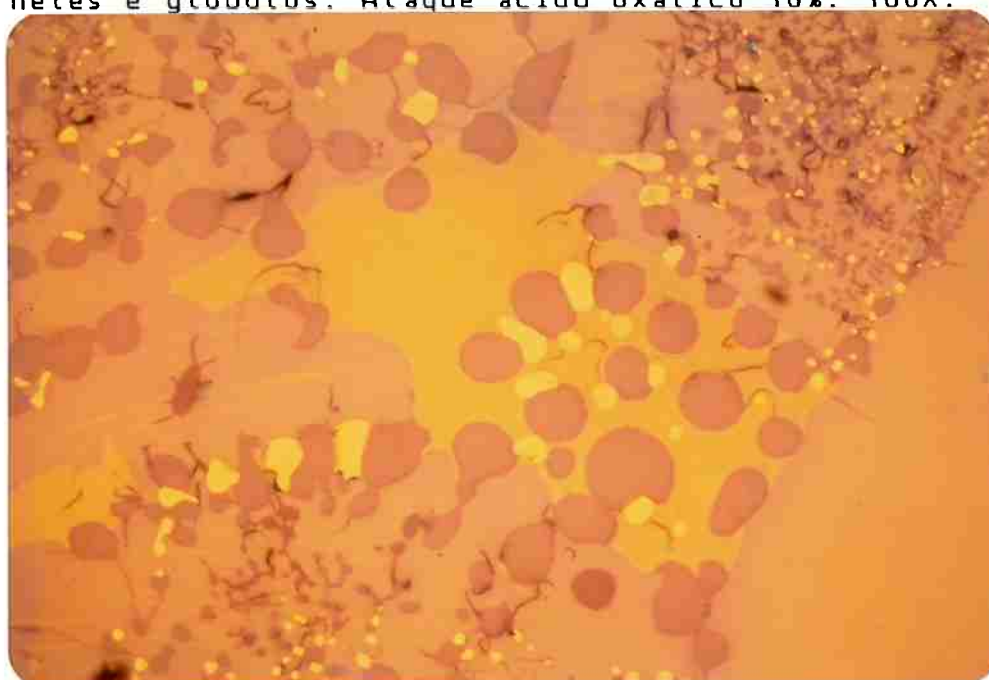


FIGURA 27- Precipitação da fase Fe Nb junto à fase primária.
 $\frac{2}{3}$
 Há a precipitação de glóbulos de nióbio e de NbC
 no interior da fase Fe Nb . Ataque ácido oxálico.
 $\frac{2}{3}$
 Aumento 100X.



FIGURA 28- Precipitação de nióbio e NbC no eutético de Fe-Nb. Ataque anódico. Aumento 100X.



FIGURA 29- Detalhe da variação morfológica do nióbio, entre globulares e bastonetes. Ataque anódico. Aumento 100X.



FIGURA 30- Imagem de elétrons secundários. Aspecto espacial da morfologia do nióbio. Evidencia-se a morfologia globular e de bastonetes. Ataque profundo HND /HF 1:1. Aumento 300X.

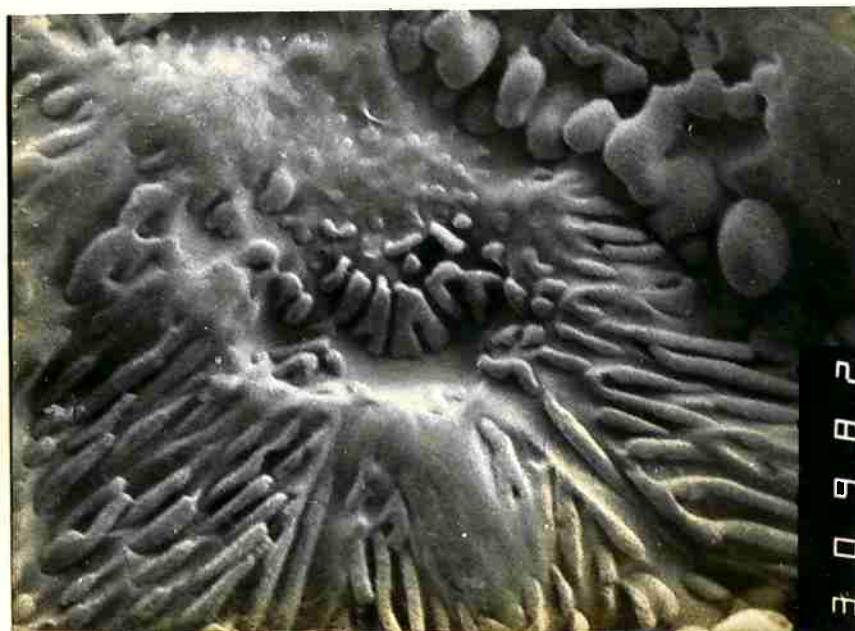


FIGURA 31- Imagem de elétrons secundários. Detalhe da figura anterior. Ataque profundo HND /HF - 1:1. Aumento 800X.

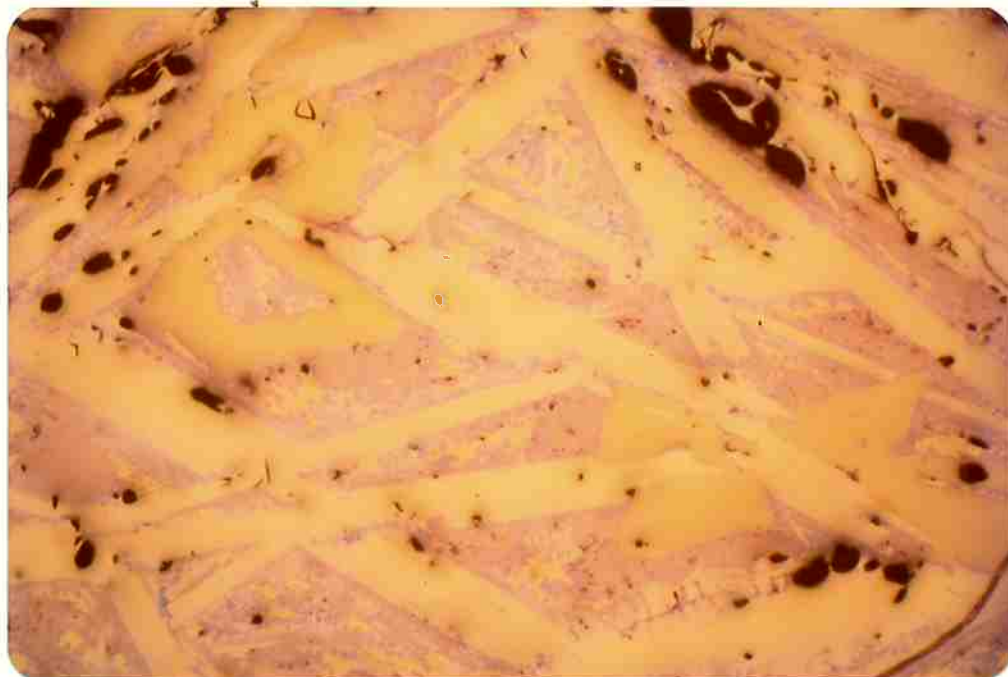


FIGURA 32- Aspecto geral do ferro-niôbio grau vácuo semelhante ao ferro-niôbio convencional. Ataque anódico + luz polarizada. Aumento 40X.

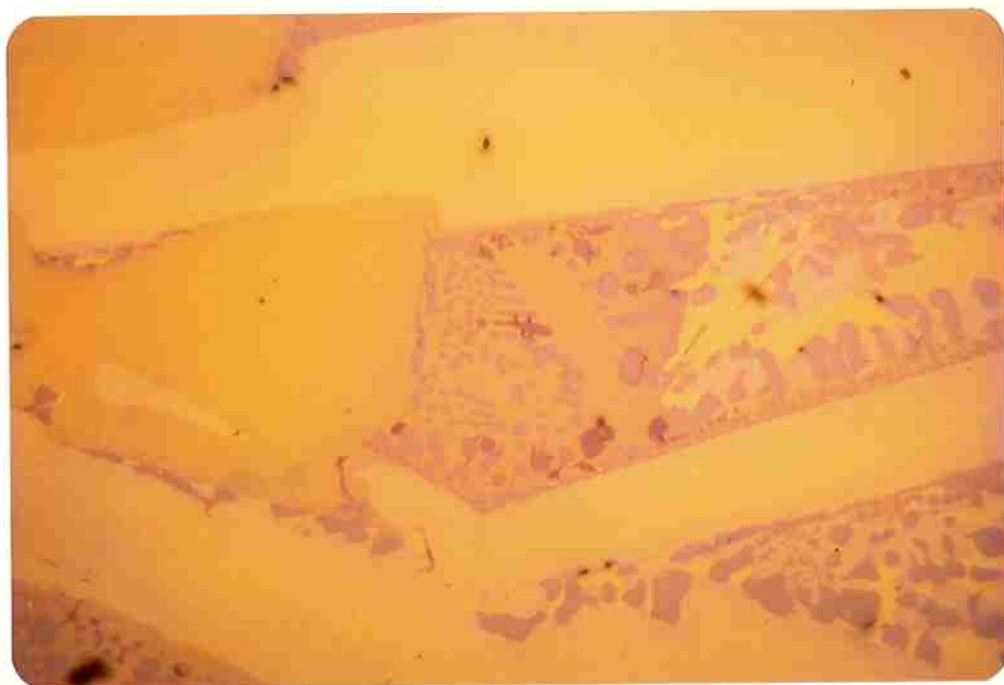


FIGURA 33- Detalhe da foto anterior, evidenciando a região eutética. Ataque anódico + luz polarizada. Aumento 65X.

O equilíbrio no eutético entre a fase FeNb e o nióbio, com ferro em solução sólida, foi constatado por diversos autores (08,18,22) em estudo sobre o sistema binário Fe-Nb. Por outro lado, outros pesquisadores (09,16) indicam uma reação eutética envolvendo o composto $\text{Fe Nb}_{\frac{2}{3}}$ e a fase rica em nióbio.

Esta controvérsia é mantida nos estudos sobre os sistemas ternários Fe-Nb-Si (10,68,69) e Fe-Nb-Al (70,71). Porém todos concordam que a fase FeNb pode absorver, em solução sólida, grandes quantidades de silício, até 15 at.% (10) e de alumínio, até 25 at.% (71).

O equilíbrio ternário envolvendo as fases $u' + \text{Fe Nb}_{\frac{2}{3}} + \text{Nb}(\text{Fe}, \text{Al})$ é sugerido por Raghavam (70), conforme verifica-se na figura 34, em artigo de revisão sobre o sistema Fe-Nb-Al. O mesmo autor apresenta o sistema Fe-Nb-Si (figura 35) para a temperatura de 1150°C . A fase u' encontrada por Raman (71) no sistema Fe-Nb-Al tem estrutura cristalina semelhante a fase u , FeNb .

Foi observado, como pode ser visto na tabela 11 que a fase FeNb contém teores relativamente elevados de silício e de alumínio em solução. A solidificação desta fase empobrece o líquido inicial em silício, conforme será visto no próximo capítulo. Supõe-se então, que a diminuição do teor de silício (e, provavelmente de alumínio, porém não detectado) conduz o líquido para a composição eutética do sistema multi-componente ou de um pseudo-ternário Fe-Nb-(Si+Al). Assim ter-se-ia uma reação eutética com formação das fases $\text{FeNb}(\text{Si}, \text{Al}) + \text{Fe Nb}_{\frac{2}{3}}(\text{Si}, \text{Al}) + \text{Nb}(\text{Fe}, \text{Si}, \text{Al})$.

Não foram encontrados, neste estudo, os picos de difração referentes a fase u' descrita por Raman (71).

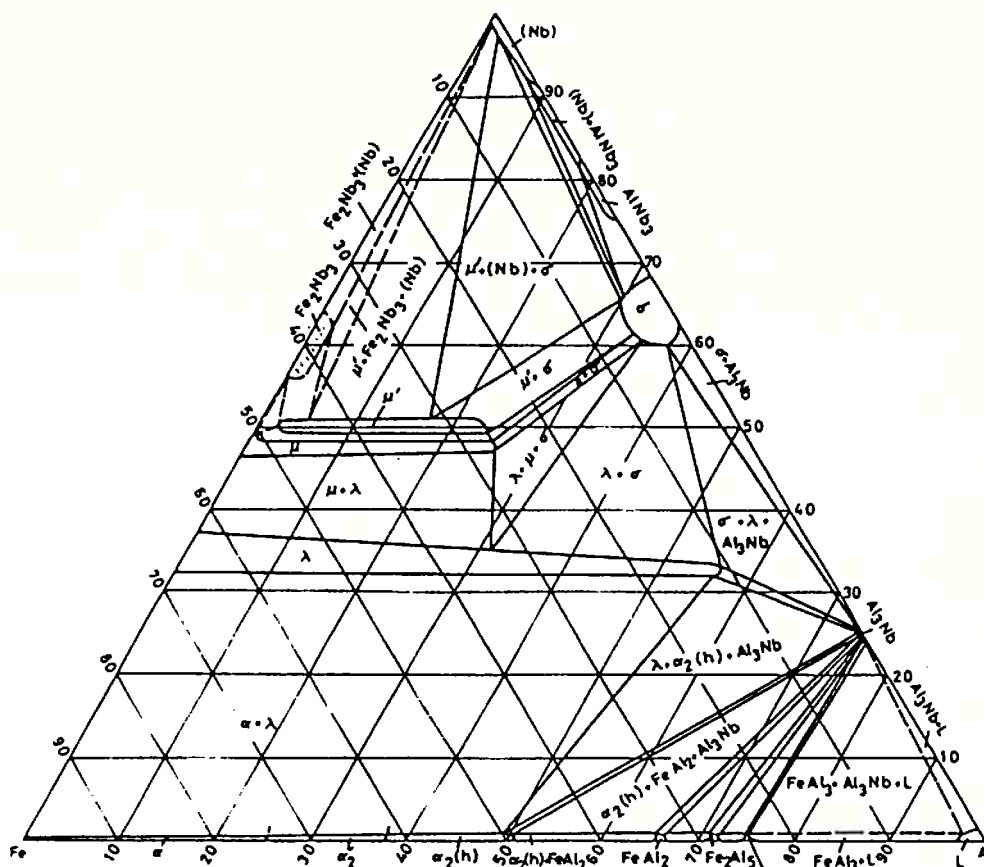


FIGURA 34- Isoterma à 800 °C do sistema Fe-Nb-Al (70). Valores em porcentagem atômica.

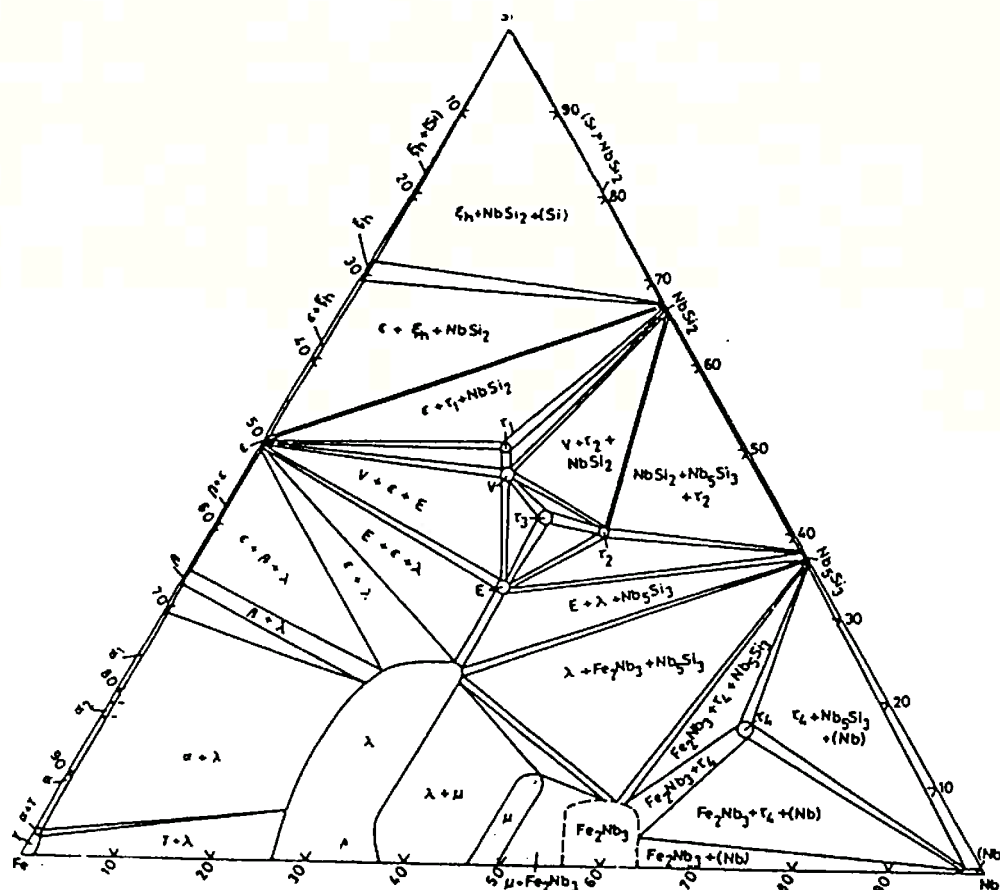


FIGURA 35- Isoterma à 1150 °C do sistema Fe-Nb-Si (69). Valores em porcentagem atômica.

A solução sólida de nióbio tem a morfologia predominante na forma de glóbulos, com variações para glóbulos a-

longados até finos bastonetes, conforme é evidenciado nas figuras 26 e 29. As figuras 30 e 31 permitem que se possa ter uma noção tri-dimensional desta fase, mostrando as variações de morfologia citadas.

Conforme se verifica nas figuras 32 e 33 o ferro-nióbio grau vácuo apresenta os mesmos aspectos morfológicos do ferro-nióbio convencional, porém com maior fração volumétrica do composto Fe_2Nb_3 no eutético e nenhum carboneto precipitado, o que reforça a hipótese de poder analisar a liga segundo o sistema pseudo-ternário Fe-Nb-(Si+Al).

Os resultados alcançados indicam que o ferro-nióbio utilizado, apresenta a seguinte sequência de solidificação:

1- Praticamente todo o carbono existente reage com o nióbio formando carboneto de nióbio, que fica disperso no líquido.

2- O resfriamento conduz a formação da fase primária $FeNb$ (u), inicialmente mais rica em silício e alumínio. O líquido contendo carbonetos tende para a composição eutética.

3- A reação eutética do pseudo-ternário Fe-Nb-(Si+Al) conduz a formação das fases $FeNb$ (empobrecida em Si e Al)+ Fe_2Nb_3 e o nióbio (eutético) contendo elementos de liga em solução sólida.

V.1.2- Análise de micro-regiões

Em cada fase do ferro-nióbio estudado foram efetuadas análises de micro-regiões pelos métodos da energia dispersiva (EDS) e pelo método de comprimento de onda (WDS), os re

sultados destas análises estão dispostos nas tabelas 11 e 12. O carboneto de nióbio apresentou-se ao microscópio de varredura com uma tonalidade um pouco mais escurecida em relação ao nióbio, apresentando também um ligeiro relevo positivo. No carboneto de nióbio foram efetuadas apenas análises qualitativas por EDS, estas análises apontaram o nióbio como sendo o único elemento detectável presente.

Na tabela 11 estão indicadas as médias de valores das concentrações obtidas em porcentagem atômica (x), correspondentes aos 5 principais elementos da liga, juntamente com o número de análises (n) efetuada em cada fase e com o desvio padrão (D.P.) da média.

A tabela 12 indica os resultados alcançados através de análise por comprimento de onda (WDS), para os 4 principais elementos da amostra.

As análises por WDS foram efetuadas apenas para se confirmar os resultados obtidos por EDS. Desta forma justifica-se a menor quantidade de análises e de elementos analisados por WDS. Uma possível fonte de erro, na análise por energia dispersiva, seria a sobre-posição dos picos de energia característicos para o alumínio K_{α} , o silício K_{α} e o nióbio L_{α} : 1,56keV, 1,84keV e 2,37keV (72).

O confronto entre as análises por EDS e WDS mostram resultados compatíveis para o nível de precisão necessário neste estudo.

Os resultados destas análises indicam um gradiente de concentração de silício nas plaquetas da fase primária. A região central da plaqueta é mais rica em silício (5,1 at.%),

ficando as bordas com teores inferiores de silício (3,8 at.%).

TABELA 11- Resultados de análises de micro-regiões pelo método da energia dispersiva, em fases do ferro-nióbio. Com posição em porcentagem atômica.

FASE	n	RESULTADO	Nb	Fe	Si	Al	Ti
GLOBULAR Nb	10	x	93,5	6,4	0,1	0,5	0,3
		D.P.	0,4	0,2	--	0,2	0,1
Fe Nb 2 3	10	x	57,6	39,6	1,2	1,0	1,3
		D.P.	0,5	0,6	0,3	0,2	0,2
PRIMARIA *	10	x	50,3	42,6	5,1	1,7	0,3
		D.P.	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1
PRIMARIA **	10	x	51,2	43,0	3,8	1,6	0,5
		D.P.	0,5	0,4	0,3	0,2	0,2
MATRIZ EUTETICA ***	4	x	50,9	43,5	3,5	1,6	0,5
		D.P.	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1

* - Análises efetuadas no centro da plaqueta da fase;

** - Análises efetuadas na periferia da fase, junto ao eutético. A cerca de 20 um do glóbulo mais externo do eutético;

*** - Resultados de pontos no interior do eutético.

A composição em silício desta fase atinge seu valor mínimo no interior do eutético (3,5 at.%).

A fase alaranjada tem composição em torno de 40 at.% Fe e 60 at.% Nb, conforme mostram as tabelas 11 e 12, sendo denominada, neste estudo, Fe Nb . Nesta fase os teores
2 3
dos elementos silício e alumínio são menores que os obtidos na

fase FeNb; porém nesta fase o titânio, apresenta uma concentração superior em relação às demais.

TABELA 12- Análise de micro-regiões pelo método do comprimento de onda, em fases da liga ferro-nióbio. Resultados em porcentagem atômica

FASE	n	RESULTADOS	Nb	Fe	Si	Al
Nb	4	x	94,3	5,3	0,8	0,4
		D.P.	0,8	0,3	0,2	0,1
Fe Nb 2 3	4	x	60,8	37,2	1,2	0,8
		D.P.	0,8	0,5	0,2	0,2
FeNb	4	x	48	46	5,4	1,4
		D.P.	2	1	0,3	0,2

A fase globular (lilás), do eutético, é constituída basicamente de nióbio contendo em solução sólida principalmente o ferro e teores residuais de silício, alumínio e titânio.

V.1.3- Microdureza

Os resultados para as medidas de microdureza Vickers, das fases do ferro-nióbio, são mostrados na tabela 13 abaixo.

A medida de 2300 HV0,01 mostra que a fase amarela, rica em Nb, observados nas figuras 22 a 29 é o carboneto de nióbio NbC (42).

TABELA 13- Resultados dos ensaios de microdureza Vickers nas fases FeNb, Fe Nb_{2 3}, e NbC, presentes no ferro-nióbio.

FASE	n	DUREZA	MEDIA
FeNb	20	990 +/- 40	HV0,2
Fe Nb _{2 3}	20	890 +/- 20	HV0,2
NbC	07	2300 +/- 120	HV0,01

V.1.4- Difração de raios-X

O espectro típico resultante da difração de raios-X de ferro-nióbio é ilustrado na figura 36.

Foram encontrados picos característicos das fases FeNb (J.C.P.D.S.-20-1142) (62), romboédrica e do nióbio, cúbico de corpo centrado (J.C.P.D.S.-16-1). Devido à baixa fração volumétrica do carboneto, os picos desta fase não podem ser detectados com precisão no espectro.

Eliminando-se os picos pertencentes às fases FeNb e Nb, resultam picos de difração que provavelmente são correspondentes ao composto Fe Nb_{2 3}.

Alguns autores (9,12,16) indicam a existência de uma fase cúbica com estrutura tipo eta, idêntica à do Fe W C_{3 3}, na composição Fe Nb_{2 3}. Entretanto na análise do espectro do ferro-nióbio estudado, não há indícios da presença de picos corres

pondentes a esta estrutura cristalina.

Os picos, para os quais se supõe serem correspondentes ao composto $\text{Fe Nb}_{2/3}$, sugerem uma estrutura tetragonal semelhante à fase sigma encontrada nos sistemas Fe-Cr (62) e Fe-Mo (73), porém o método empregado não permite que se possa a

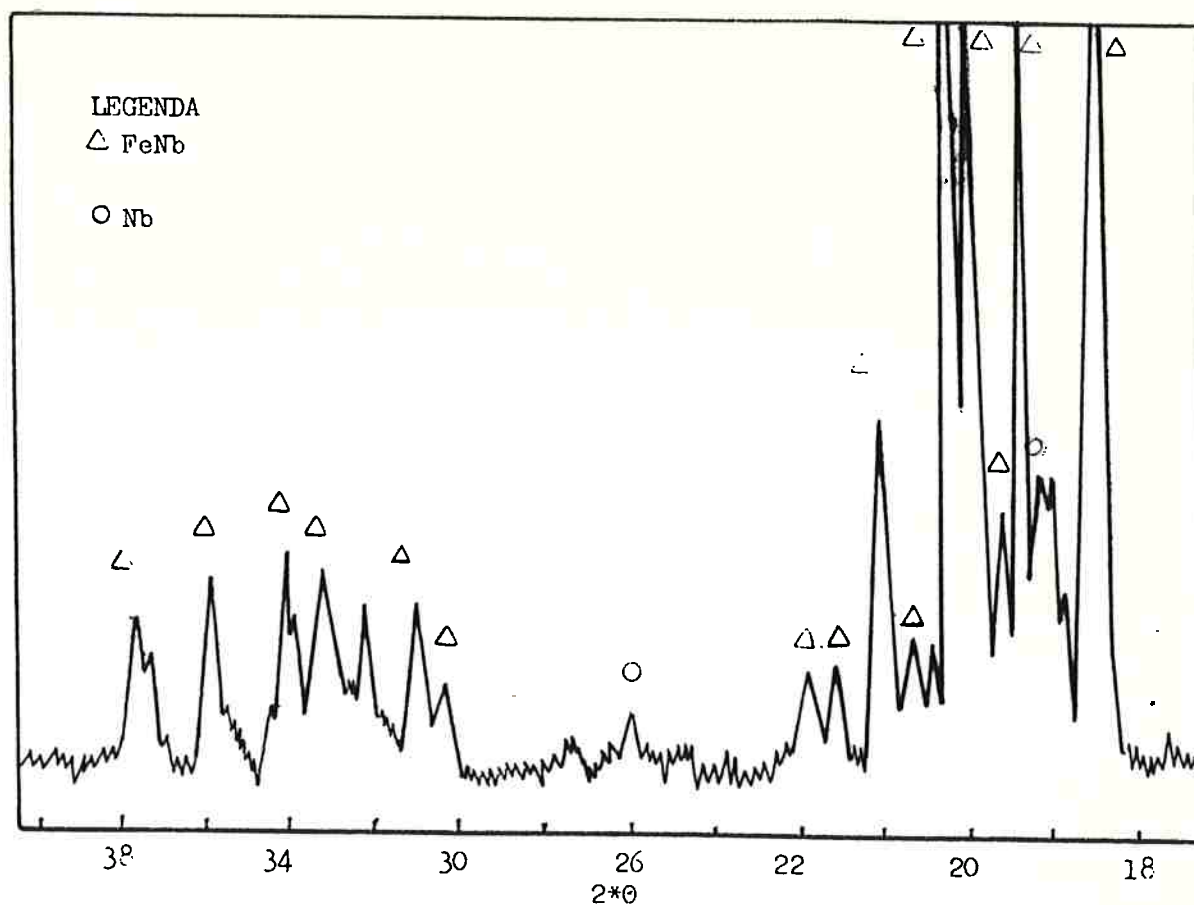


FIGURA 36- Espectro de difração de raios-X típico da liga ferro-nióbio. Mostra-se os picos característicos das fases FeNb e do nióbio.

firmar com precisão, a presença de uma fase sigma para o composto $\text{Fe Nb}_{2/3}$, havendo necessidade de um estudo sistemático, neste aspecto, para se confirmar, ou não, esta indicação.

V.2- Carbonetação do ferro-nióbio.

V.2.1- Produto da reação - Morfologia.

De uma maneira geral o comportamento do produto da reação tanto na região eutética quanto na fase primária foi semelhante, sendo que as principais diferenças de comportamento destas regiões serão apontadas na sequência. As microestruturas típicas do produto da reação estão ilustradas nas figuras 39 a 53.

V.2.1.1- Produto da reação na fase matriz

O produto de reação apresenta-se na forma de camadas ou frentes, uma sucedendo à outra, a partir da superfície externa.

Este aspecto pode ser visualizado na figura 39. Verifica-se também, nesta figura, que a reação se processa de maneira semelhante tanto na fase primária, quanto no eutético.

Foi observado que cada camada é constituída de duas fases. Esta observação está de acordo com o que foi exposto no item II.5.3, onde é descrito o princípio para formação de camadas de duas fases no tratamento superficial de ligas binárias.

Foram observadas 4 camadas sucessivas a partir da superfície externa da liga, as quais estão listadas abaixo na sequência da mais interna, a qual é a primeira a se formar,

para a camada adjacente à superfície e portanto a última a se formar:

PRIMEIRA CAMADA : $\text{FeNb} + \text{Nb} \frac{\text{C}}{2}$
 SEGUNDA CAMADA : $\text{FeNb} + \text{NbC}$
 TERCEIRA CAMADA : $\text{Fe} \frac{\text{Nb}}{2} + \text{NbC}$
 QUARTA CAMADA : $\text{Fe} + \text{NbC}$

A camada periférica (quarta camada) é a que possui as maiores concentrações em carbono e é constituída de carbonetos de nióbio em equilíbrio com a ferrita. Os constituintes desta camada foram determinadas através de difração de raios-X sobre a superfície externa e também por análise de micro-regiões pelo método da energia dispersiva (EDS). Na figura 37 é mostrado o espectro de difração obtido.

Conforme foi descrito no capítulo 'Aspectos Termodinâmicos', em atmosfera saturada em carbono ocorre a precipitação de todo nióbio na forma de carboneto permanecendo o elemento mais nobre livre, no caso, o ferro.

O aparecimento de picos de $\text{Nb} \frac{\text{O}}{25}$, não deveria ocorrer nas condições de temperatura e pressão, conforme diagrama de predominância de Nb-C-O, no espectro da figura 37. Isto se deve a oxidação de alguma parte dos carbonetos superficiais provocada durante o resfriamento da amostra. Como pode ser verificado na figura 9, com o abaixamento da temperatura mantendo-se a atmosfera saturada em carbono, há a oxidação do carboneto formando o $\text{Nb} \frac{\text{O}}{25}$.

É possível que, nas temperaturas de tratamento

esta camada seja constituída de austenita e carboneto, tendo a austenita durante o resfriamento se transformado em ferrita. Esta suspeita é tomada com base nos diagramas Fe-Nb-C indicados nas figuras 6 (15) e 7 (26), nas quais não se observa o equilíbrio entre o ferro alfa e o carboneto de nióbio.

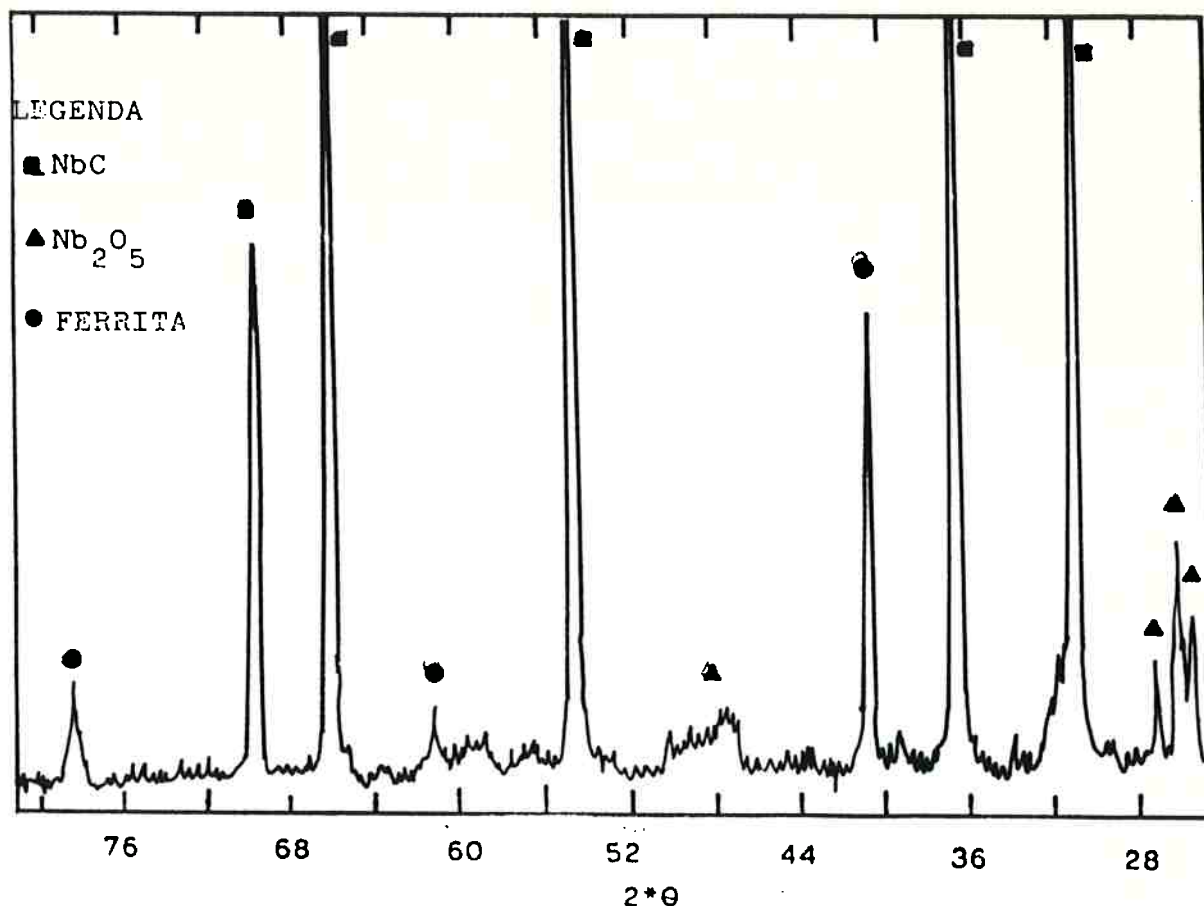


FIGURA 37- Difratoograma de raios-X característico da camada externa. São identificados os picos da ferrita (J.C.P.D.S.- 6- 696) (62), do carboneto de nióbio (J.C.P.D.S.-10-181) (62) e de Nb_2O_5 (J.C.P.D.S.-19-862) (62).

As figuras 40 e 41 ilustram a morfologia característica desta camada. Trata-se de um agregado de ferro alfa

(preto) e de carboneto (branco). Os carbonetos de nióbio parecem estar interligados entre si, não apresentando orientação preferencial de precipitação e não estando alinhados na direção de avanço da reação. A observação desta camada em uma seção paralela à superfície mostrou a mesma morfologia das figuras 40 e 41.

A camada adjacente à camada externa (terceira camada) é constituída de uma matriz de Fe Nb_2 contendo carbonetos de nióbio precipitados. Na figura 42 é mostrada a interface entre a camada externa constituída de ferrita e de NbC e a camada adjacente onde se observa o equilíbrio entre a fase de Laves (cinza) e o carboneto. As fases desta camada foram identificadas através de análise de micro-regiões pelo método de energia dispersiva e por difração de raios-X sobre a superfície polida até a altura da interface entre as duas camadas externas. O espectro de difração onde se observa a presença da fase Fe Nb_2 (J.C.P.D.S.-17-908) (68), do carboneto de nióbio e do ferro alfa é mostrado na figura 38.

A segunda camada é constituída de fibras de carbonetos alongados na direção de avanço da frente de reação em uma matriz da fase FeNb . Na figura 43 é apresentada a região da interface entre as camadas de Fe Nb_2 (preto) com NbC (parte inferior) e a camada adjacente interior constituída de FeNb (cinza escuro) e carbonetos de nióbio (branco).

Foi detectado ainda a presença de uma última camada, a mais interna, com uma espessura bastante inferior às demais e com uma precipitação muito fina, conforme podem ser visualizadas nas figuras 44, 45 e 49. Desta forma não foi possi-

vel de se identificar quais os constituintes desta faixa. Nas

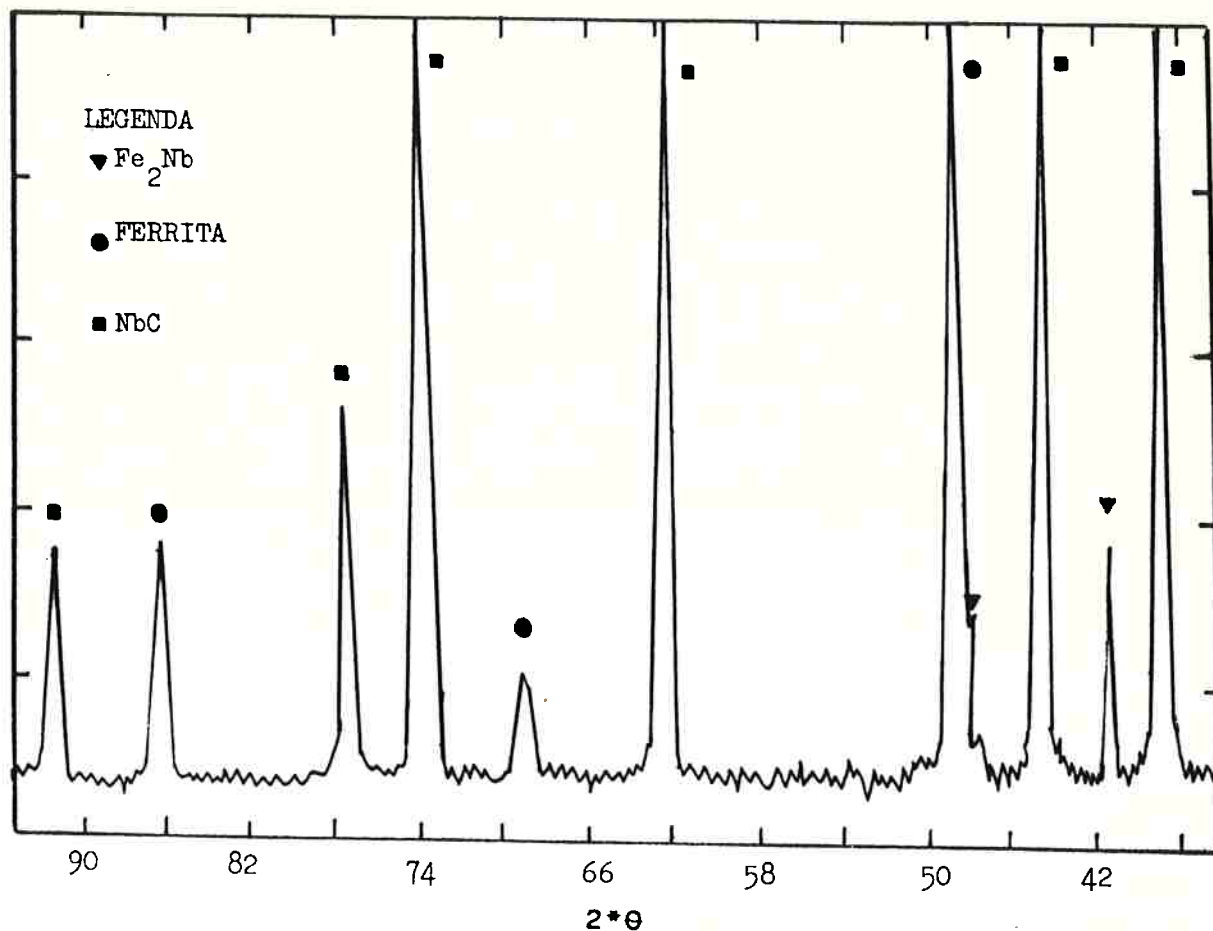


FIGURA 38- Difratoograma de raios-X referente a região das duas camadas periféricas.

figuras 44, 45 e 49 pode-se verificar as interfaces planas entre a segunda camada e a primeira camada e a interface entre a primeira e o metal base.

Supõe-se que nesta camada haja a precipitação do carboneto NbC na fase FeNb₂, pois segundo os diagramas ternários Fe-Nb-C propostos (verificar capítulo II.5), este é o único campo bifásico que poderia se formar antes de um campo bifásico FeNb+NbC.

A precipitação de carbonetos na primeira e na se

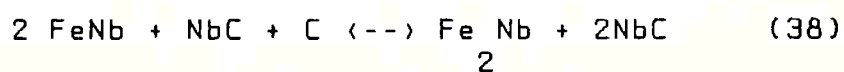
gunda camada faz com que se retire nióbio da fase FeNb, isto é possível pois existe um pequeno intervalo de composições onde esta fase é estável, como foi visto nos sistemas binários Fe-Nb, item II.2, e nos ternários Fe-Nb-C, item II.3. Assim, com o aumento da concentração de carbono nestas camadas há o empobrecimento de nióbio na fase FeNb, até a interface entre a segunda e a terceira camada onde a fase FeNb está no limite de saturação em ferro.

O produto da reação do ferro-nióbio com o carbono é então constituído de 4 camadas. Inicialmente a reação faz com que apareça uma camada onde o carboneto NbC_2 se precipita sobre a fase matriz FeNb, criando-se uma interface entre a fase matriz e a camada de $\text{FeNb} + \text{NbC}_2$.

Com o prosseguimento da reação cria-se um gradiente de carbono, e conseqüentemente a interface se move para o interior do metal.

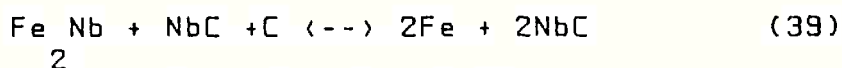
O aumento crescente da atividade de carbono na superfície, faz com que haja a precipitação de carbonetos na matriz FeNb. Cria-se uma interface $\text{FeNb} + \text{NbC}_2 / \text{FeNb} + \text{NbC}_2$.

O avanço desta interface faz com que ocorra a precipitação fibrosa de carbonetos, tal qual é observada em aços com elementos forte formadores de carbonetos (44-46). Prosseguindo, a atividade do carbono aumenta até que hajam condições para a transformação seguindo a reação:



que expressa a interface entre as duas camadas.

E assim segue-se com a formação da última camada de ferro com NbC, segundo a reação:



Finalmente é estabelecido o equilíbrio entre a superfície externa da liga e a atmosfera redutora. Análises em chapas de 0,1mm de aço carbono doce, submetidas às mesmas condições de tratamento indicaram a atividade unitária de carbono.

É evidente que em cada uma destas camadas estabelece-se um gradiente de carbono conforme foi proposto esquematicamente na figura 17 (35), para uma liga hipotética A-B. Analogamente, supõe-se um salto de concentração de carbono em cada interface.

V.2.1.2- Produto da reação no eutético

O produto de reação na região eutética apresenta as mesmas 4 camadas descritas acima, isto deve-se ao fato de que a fase contínua do eutético ser a mesma da fase primária. As figuras 46 a 53 ilustram o produto da reação nesta região.

No eutético são encontrados 3 fases que podem sofrer reação com o carbono: a fase FeNb, a fase $\text{Fe Nb}_{\frac{2}{3}}$ e o nióbio. Os carbonetos de nióbio já presentes na liga (para o caso do ferro-nióbio grau vácuo não foram observados carbonetos precipitados) não sofrem alteração com a carbonetação.

A fase FeNb do eutético apresenta o mesmo comportamento da fase FeNb primária. O composto $\text{Fe Nb}_{\frac{2}{3}}$ também as

sume comportamento semelhante ao da fase FeNb, isto pode ser verificado através das figuras 46 a 49, onde não se notam alterações nas frentes de reação, seja quando o composto $Fe Nb_{2/3}$ está no interior do eutético, figuras 46 e 47, ou mesmo quando este se forma junto à fase primária, figuras 48 e 49. Nota-se também que não existe a precipitação a partir dos contornos entre as fases FeNb e $Fe Nb_{2/3}$, como poderia ser esperado.

Em cementação de aços inoxidáveis ferríticos foi observado (47-49) que nos estágios iniciais do processo a reação se processa preferencialmente nos contornos de grão da ferrita. Após ser estabelecida uma frente de crescimento de colônias de austenita+carbonetos (verificar item II.5.5), a precipitação de carbonetos nos contornos da ferrita cessa. Portanto no caso do ferro-nióbio um efeito semelhante é observado, desta maneira após o estabelecimento das camadas a precipitação de carbonetos se dará ao longo da frente de reação.

A principal alteração morfológica encontrada no produto da reação na zona eutética está na interação entre as camadas e o nióbio.

Nas figuras 45 e 46 pode-se observar que na camada de Fe + NbC existem carbonetos relativamente grandes, que são resultantes da transformação do nióbio eutético em carbonetos. Facilmente, é possível, predizer o formato do nióbio eutético anteriormente à reação ter se processado.

Nas figuras 48 a 53 tem-se uma sequência onde há a presença de nióbio nas diversas camadas. O produto da reação nesta fase parece ser o mesmo nas diversas camadas, ou seja, quando o carbono atinge a superfície do nióbio eutético há a

formação do carboneto de nióbio e há a segregação lateral dos elementos presentes na solução sólida. A formação do Nb_2C deve ser possível, porém o mesmo não foi detectado nesta fase.

A formação de uma calota de carboneto quase que continua sobre o nióbio eutético, inibe o avanço da frente de reação nesta fase. Assim, a reação prossegue ao longo das interfaces do nióbio, resultando em uma porção não reagida no interior. Conforme pode ser verificado na figura 53. Com relação à aplicação do Fe-NbC, a presença de glóbulos de nióbio eutético deve ser indesejável uma vez que o mesmo gera carbonetos de dimensões relativamente grandes no Fe-NbC, podendo causar o mesmo efeito no produto final confeccionado com Fe-NbC no lugar do ferro-liga convencional.

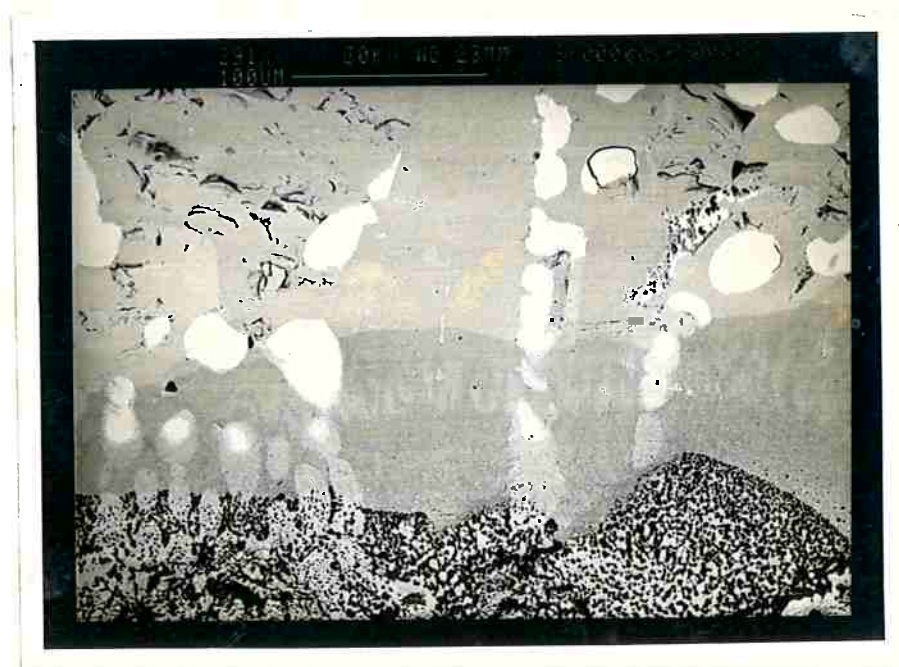


FIGURA 39- Imagem de elétrons retroespalhados (composição) - Produto de reação, em camadas, do ferro-nióbio. Aumento 291X.

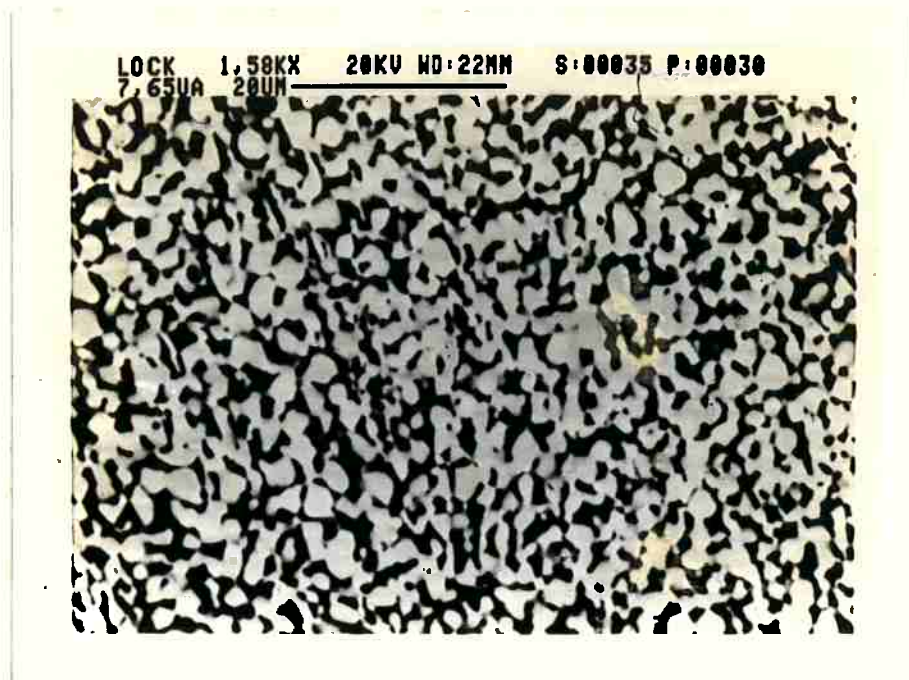


FIGURA 40- Imagem de elétrons retroespalhados (composição) - Microestrutura característica da camada periférica obtida após tratamento. Agregado de NbC (claro) e ferro alfa (preto). Aumento 1580X.

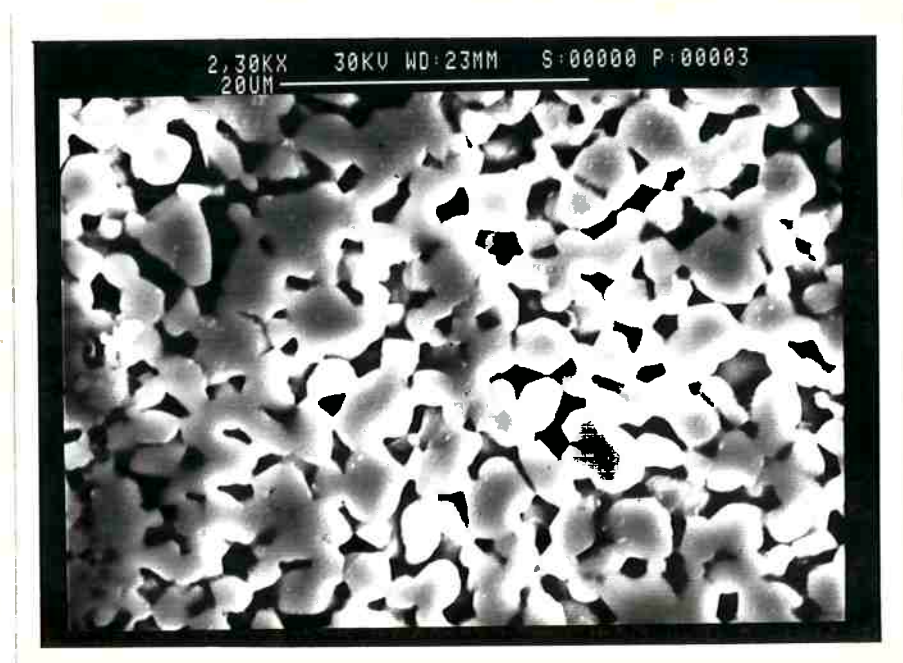


FIGURA 41- Imagem de elétrons secundários. Região semelhante à figura anterior. Ataque profundo HF/HNO₃ 1:1. Aumento 2380X

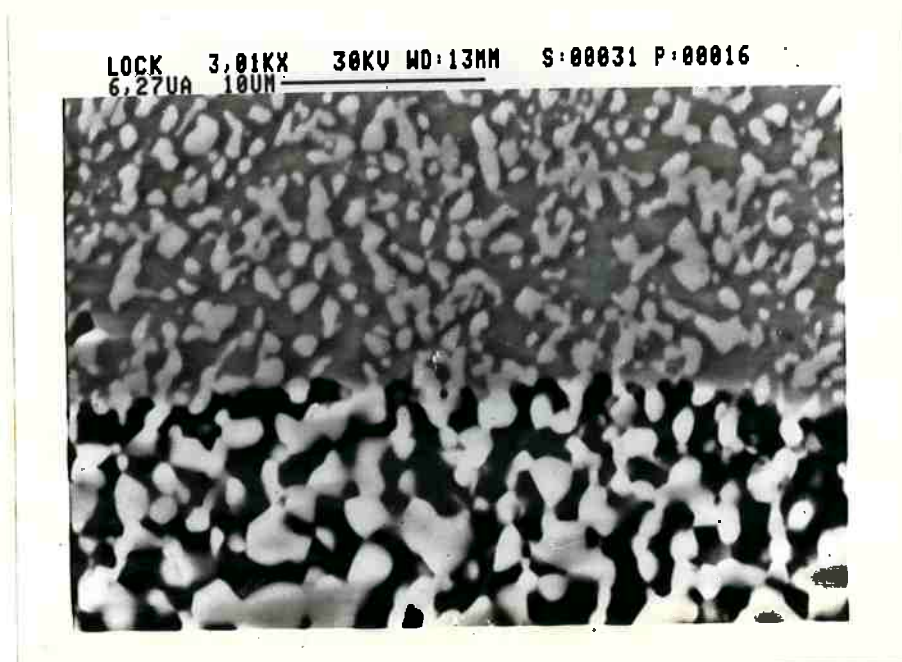


FIGURA 42- Imagem de elétrons retroespalhados (composição) - Interface entre as camadas de Fe Nb (cinza) + NbC₂ (branco) e a camada inferior de Fe+NbC. Aumento 3010X.

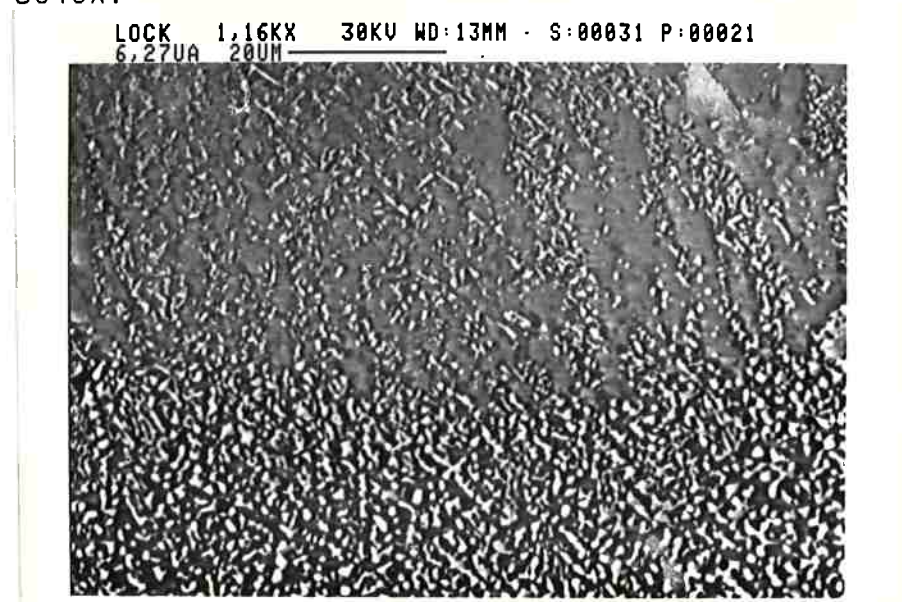


FIGURA 43- Imagem de elétrons retroespalhados (composição) - Região da interface entre as camadas de FeNb+NbC₂ (inferior) e FeNb (cinza escuro) + NbC. Aumento 1160X.

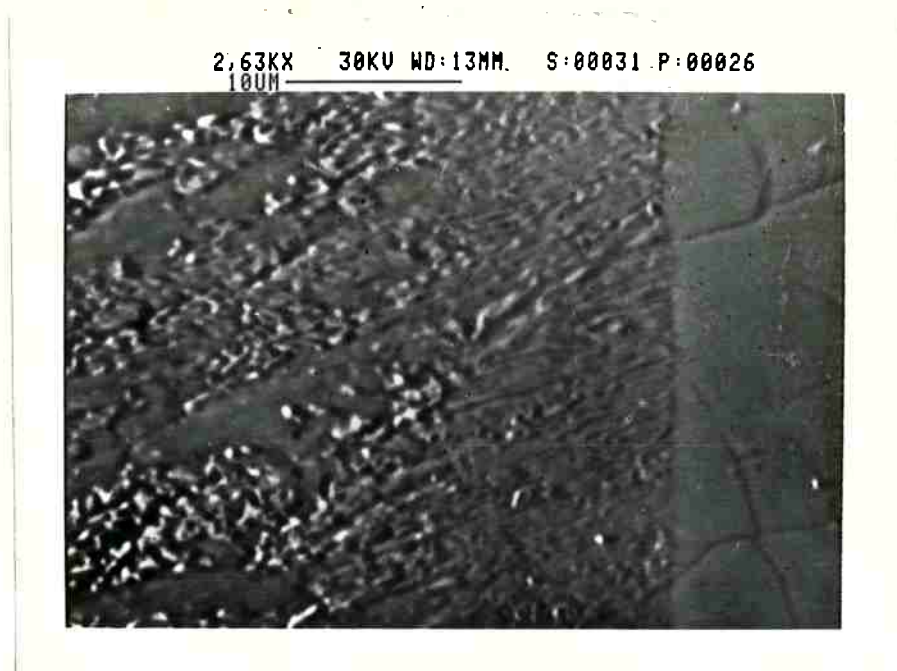


FIGURA 44- Imagem de elétrons retroespalhados (composição). Aspecto da frente de avanço da reação. Fina precipitação em matriz de FeNb. Aumento 2630X.



FIGURA 45- Imagem de elétrons retroespalhados (composição) - Mesmo aspecto da figura anterior. Pode-se observar também as camadas de Fe Nb+NbC (direita) e de FeNb+NbC₂ (centro-direita). Aumento 1820X.



FIGURA 46- Imagem de elétrons retroespalhados (composição) - Aspecto geral da reação na região eutética. Aumento 381X.

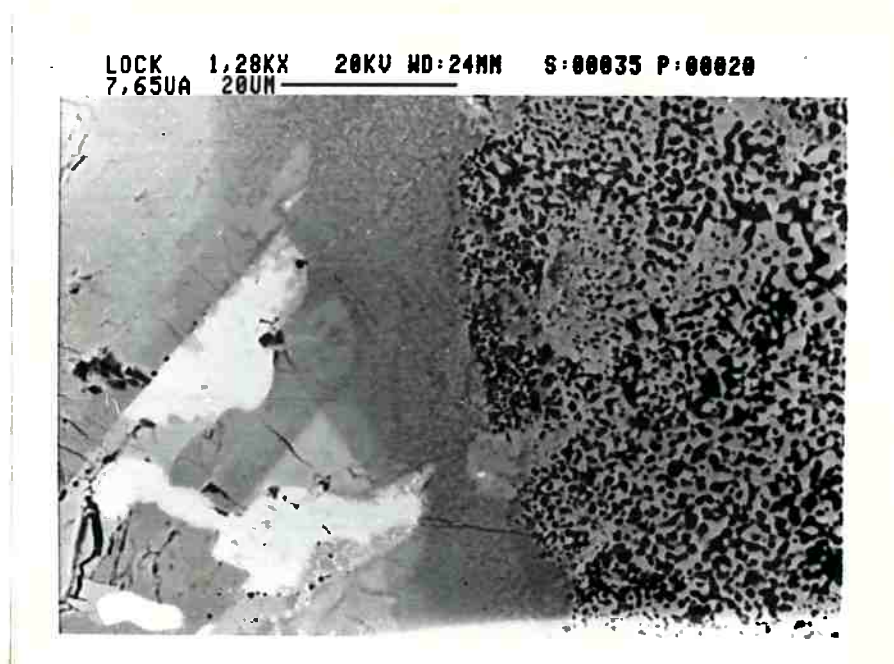


FIGURA 47- Imagem de elétrons retroespalhados (composição) - Detalhe da figura anterior. Formação de grandes carbonetos a partir do nióbio. Detalhe do comportamento do composto $Fe Nb_{2/3}$ (cinza claro). Aumento 1280 X.

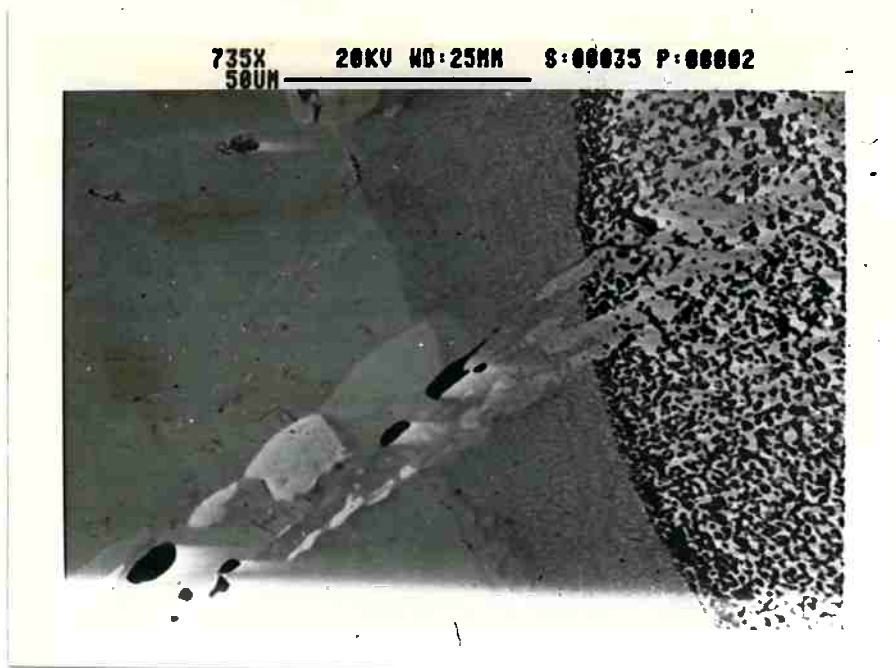


FIGURA 48- Imagem de elétrons retroespalhados (composição) -
 Detalhe da interação do Fe Nb (cinza claro) com as
 frentes de reação. Aumento 735X.



FIGURA 49- Imagem de elétrons retroespalhados (composição) -
 Aspecto da comportamento do Fe Nb (cinza) com as ca
 madas de FeNb+Nb C e de FeNb+NbC (inferior).
 Aumento 735X.

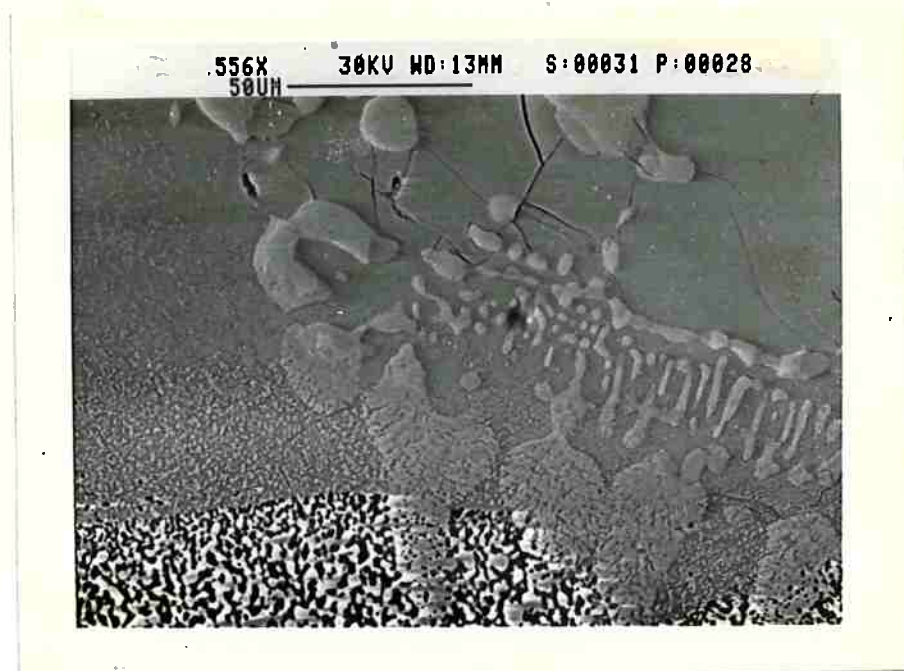


FIGURA 50- Imagem de elétrons retroespalhados (composição) -
Interação Nb com as 4 camadas. Aumento 526X.

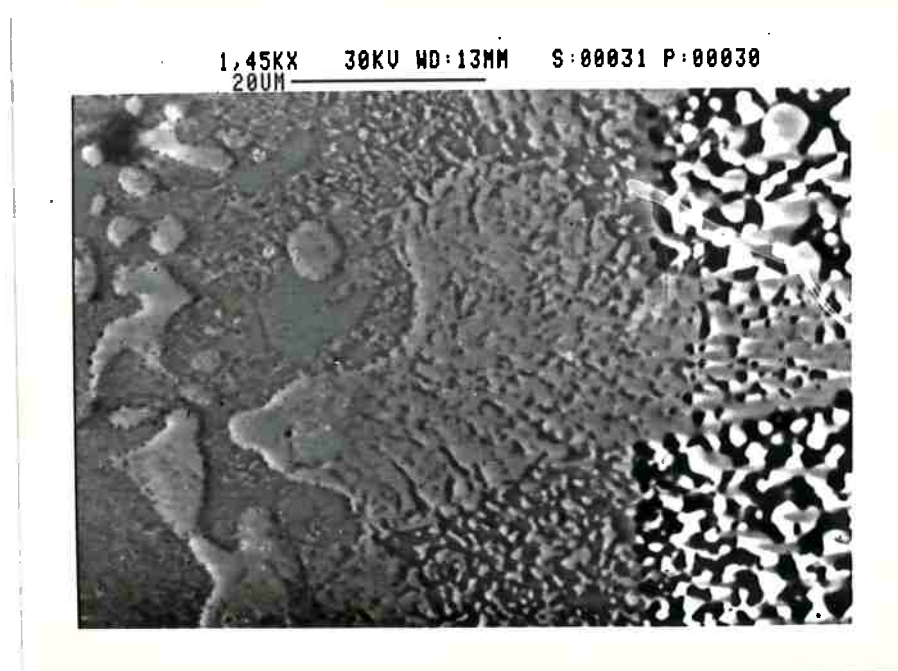


FIGURA 51- Imagem de elétrons retroespalhados (composição) -
Interação da fase nióbio com as camadas Fe+NbC
(a direita) e Fe Nb + NbC. Aumento 1450X.

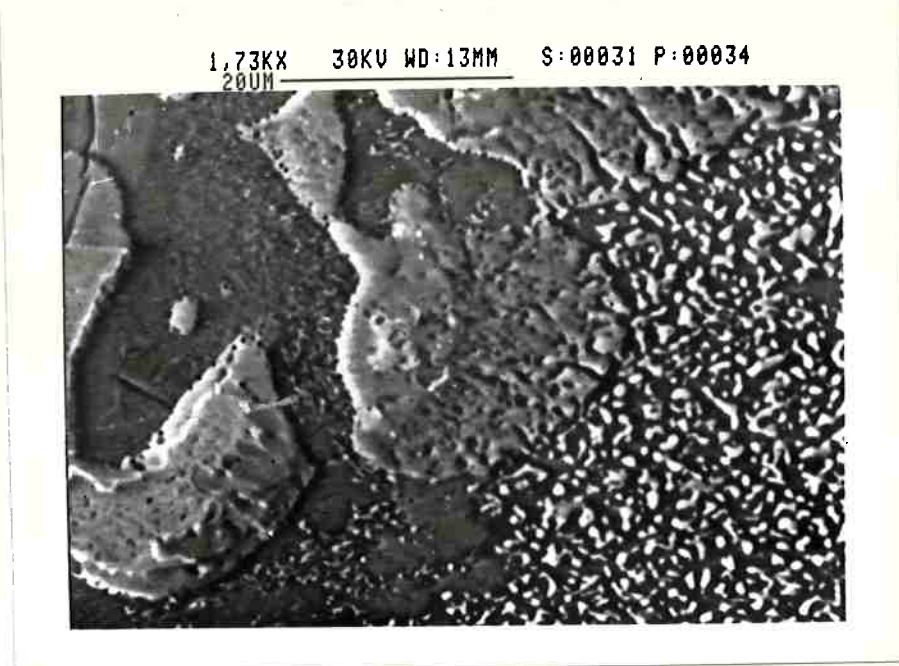


FIGURA 52- Imagem de elétrons retroespalhados (composição) -
Reação na fase nióbio contida nas camadas de Fe Nb_2
 $+\text{NbC}$ (direita) e de $\text{FeNb}+\text{NbC}$. Aumento 1730X.

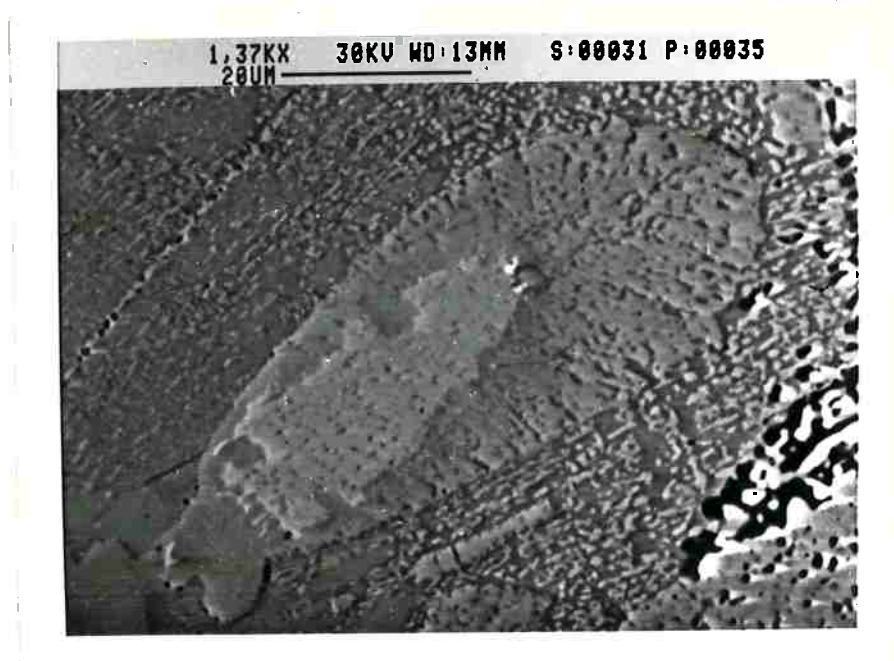


FIGURA 53- Imagem de elétrons retroespalhados (composição) -
Aspecto da reação de um glóbulo de nióbio no interi-
or da camada de $\text{Fe Nb}_2 + \text{NbC}$. Observa-se a forma-
ção de uma calota periférica de carboneto sobre o
glóbulo. Aumento 1370X.

V.2.2- Produto de reação - velocidade de crescimento

Os valores experimentalmente obtidos para as profundidades cumulativas (PC) foram transcritos para as tabelas 14, 15 e 16.

TABELA 14- Profundidades cumulativas obtidas para a carbonetação do ferro-nióbio à 1000 °C. Medidas em micrometro (um).

TEMPO (h)	Fe + NbC	Fe Nb+NbC ₂	FeNb+NbC	FeNb+Nb C ₂
10	3,5	5,9	7,1	8,0
20	11,0	19,4	24,0	28,0
30	20,0	33,3	38,9	41,8
50	26,5	44,5	52,6	57,7
72	33,0	57,6	67,0	75,0
117	39,6	68,4	78,9	86,6

TABELA 15- Profundidades cumulativas obtidas para a carbonetação do ferro-nióbio à 1100 °C. Medidas em micrometro (um).

TEMPO (h)	Fe + NbC	Fe Nb+NbC ₂	FeNb+NbC	FeNb+Nb C ₂
10	13,1	16,4	25,4	29,8
20	22,0	41,2	51,6	57,6
26	29,8	50,9	60,8	67,2
38	39,7	71,4	80,2	87,2
51	44,2	81,3	92,4	99,6
70	58,0	96,8	124,1	125,4
96	64,9	104,6	138,9	153,2

TABELA 16- Profundidades cumulativas obtidas para a carbonetação do ferro-nióbio grau vácuo à 1100 °C. Medidas em micrometro (um).

TEMPO (h)	Fe + NbC	Fe Nb+NbC	FeNb+NbC	FeNb+Nb C
	!	!	!	!
		2		2
10	25,8	38,4	48,0	52,6
20	35,2	56,0	70,4	72,4
26	40,8	65,4	80,6	88,6
51	57,1	93,3	116,0	128,2
70	75,6	111,2	132,0	155,2
96	88,9	130,4	164,4	175,5

Na tabela 17 são mostrados os resultados alcançados mantendo-se o tempo de tratamento constante e variando a temperatura.

Denomina-se profundidade cumulativa total à medida da espessura do produto da reação até a frente mais interna, junto ao metal ainda não reagido.

Os quadros de análise de variância apresentados no apêndice A mostram que a temperatura, o tempo de tratamento e o tipo de material (ferro-nióbio convencional ou ferro-nióbio grau vácuo) exercem, estatisticamente, influência sobre o processo de carbonetação para um grau de significância de 5%.

Com os resultados das tabelas 14, 15 e 16 foram levantados gráficos da profundidade cumulativa em função do tempo, os quais estão ilustrados nas figuras 54, 56 e 58, respectivamente. Estes gráficos indicam uma tendência para o crescimento parabólico dos produtos de reação. Assim, foram feitos gráficos da profundidade cumulativa em função da raiz quadrada do

tempo, ilustrados nas figuras 55, 57 e 59, estas curvas confirmam a tendência observada.

TABELA 17- Profundidades cumulativas totais obtidas através de tratamentos com tempos fixados em 20h e temperaturas crescentes. Medidas em micrometro (μm).

TEMPERATURA ° (C)	!	PROFUNDADIDADE ! CUMULATIVA TOTAL
900	!	3,2
950	!	8,0
1000	!	28,0
1050	!	43,0
1100	!	57,6

A variação da profundidade cumulativa total com a temperatura é apresentada na figura 60, que foi construída com os resultados da tabela 17.

Com os pontos das figuras 55, 57 e 59 foram feitas regressões lineares e análise de variância das mesmas, sendo estes resultados apresentados nas tabelas 26 a 28 do apêndice B. O mesmo foi aplicado aos pontos da figura 58, estando os resultados dispostos na tabela 29 do apêndice B:

Observando os valores dos coeficientes de correlação (r) obtidos pode-se avaliar que os pontos experimentais apresentam um bom ajuste às equações analíticas apresentadas no apêndice B.

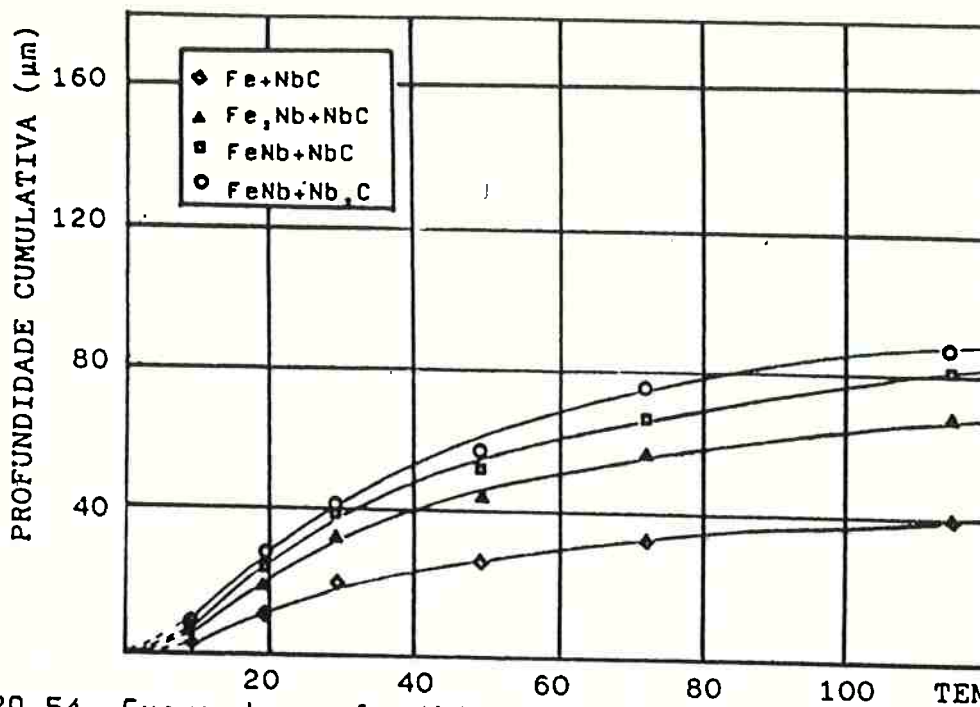


FIGURA 54- Curva de profundidade cumulativa X tempo para a carbonetação do ferro-nióbio à 1000 C.

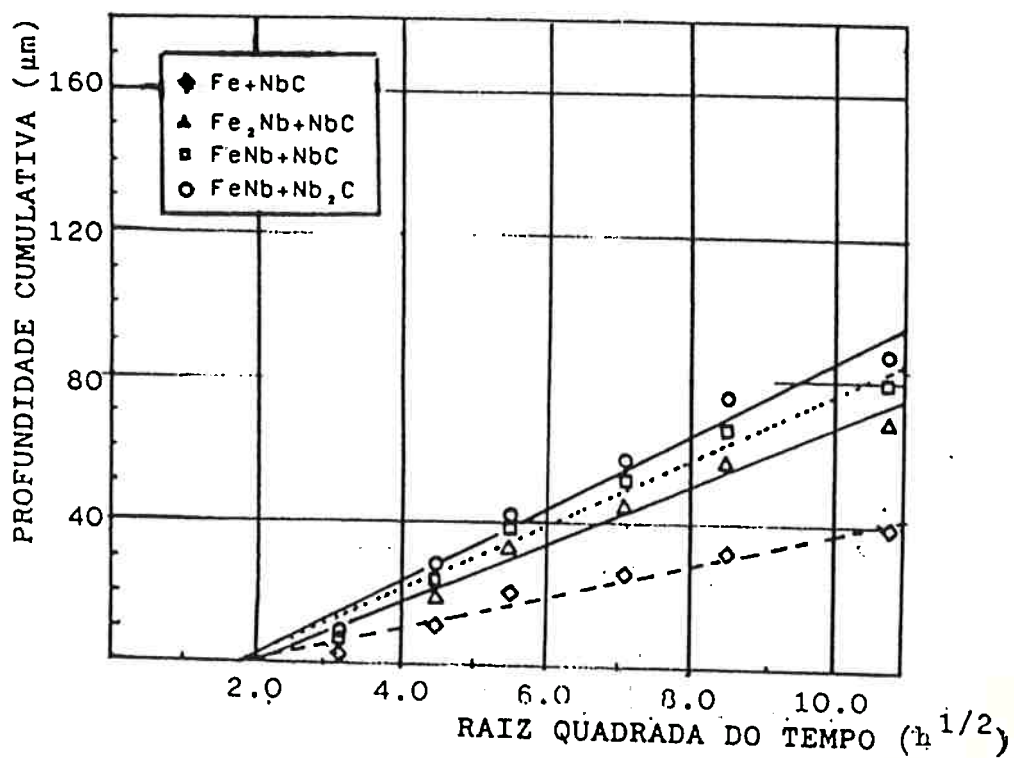


FIGURA 55- Curva de profundidade cumulativa X raiz quadrada do tempo para a carbonetação do ferro-nióbio à 1000 C.

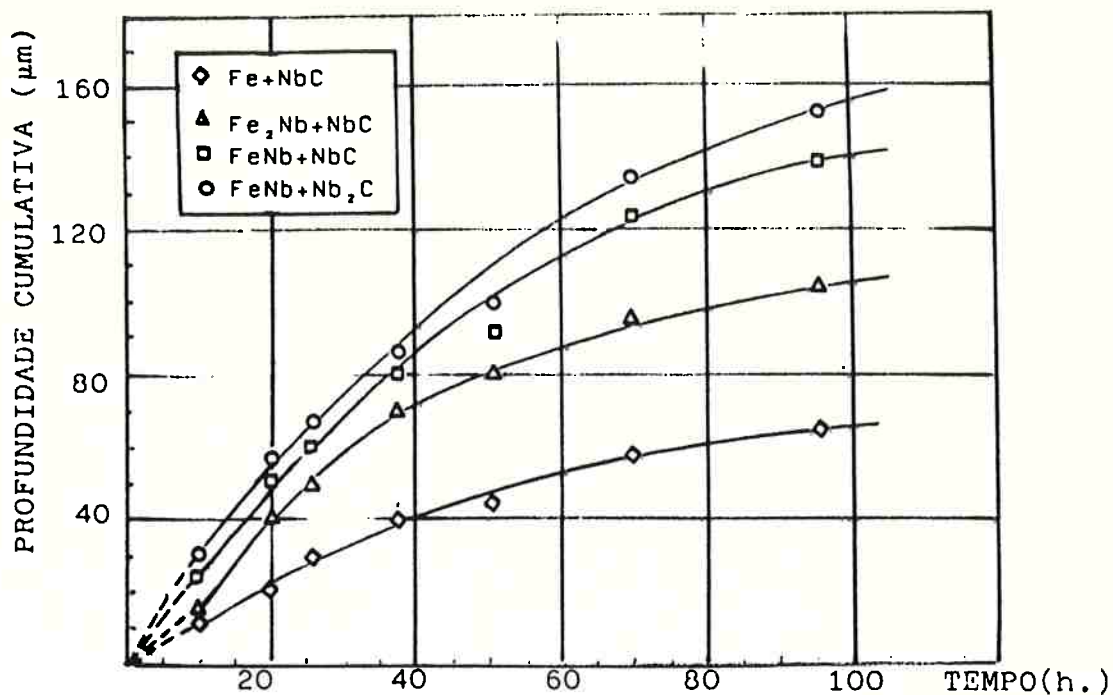


FIGURA 56- Curva de profundidade cumulativa X tempo para a carbonetação do ferro-nióbio à 1100 °C.

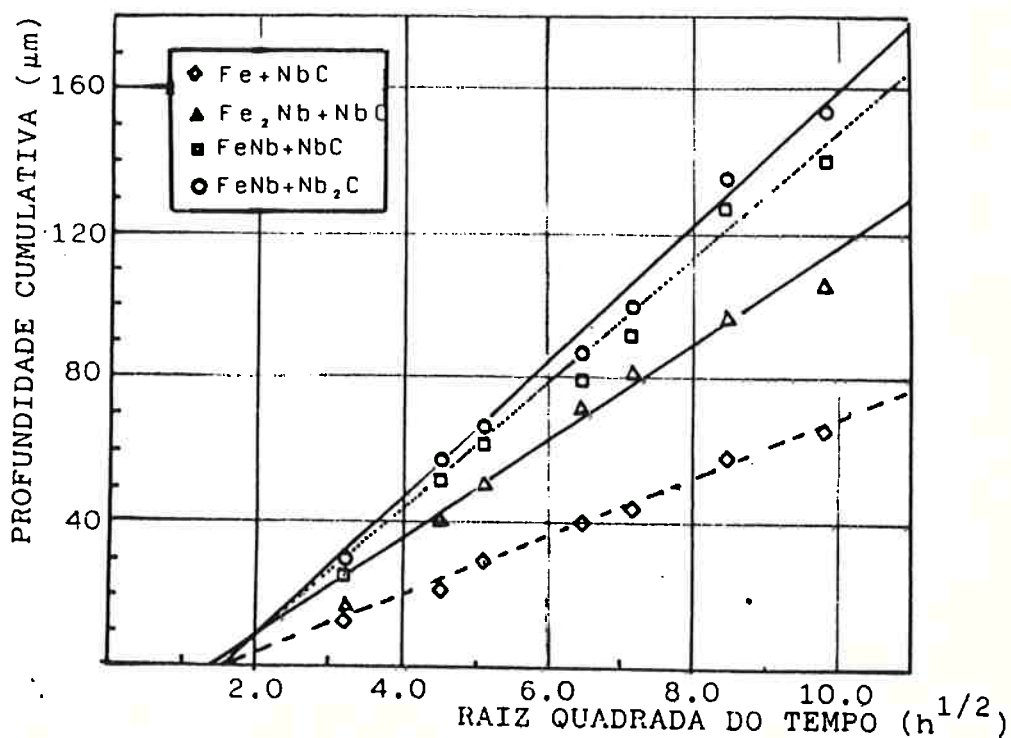


FIGURA 57- Curva de profundidade cumulativa X raiz quadrada do tempo para a carbonetação do ferro-nióbio à 1100 °C.

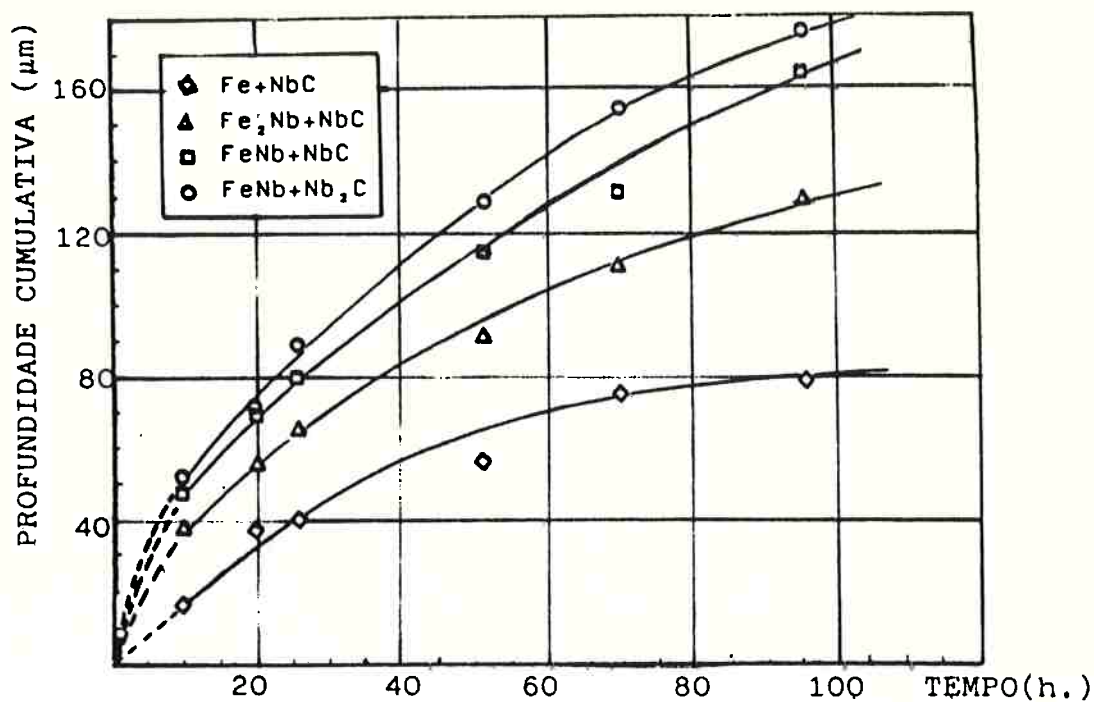


FIGURA 58- Curva de profundidade cumulativa X tempo para a carbonetação do ferro-nióbio grau vácuo à 1100 °C.

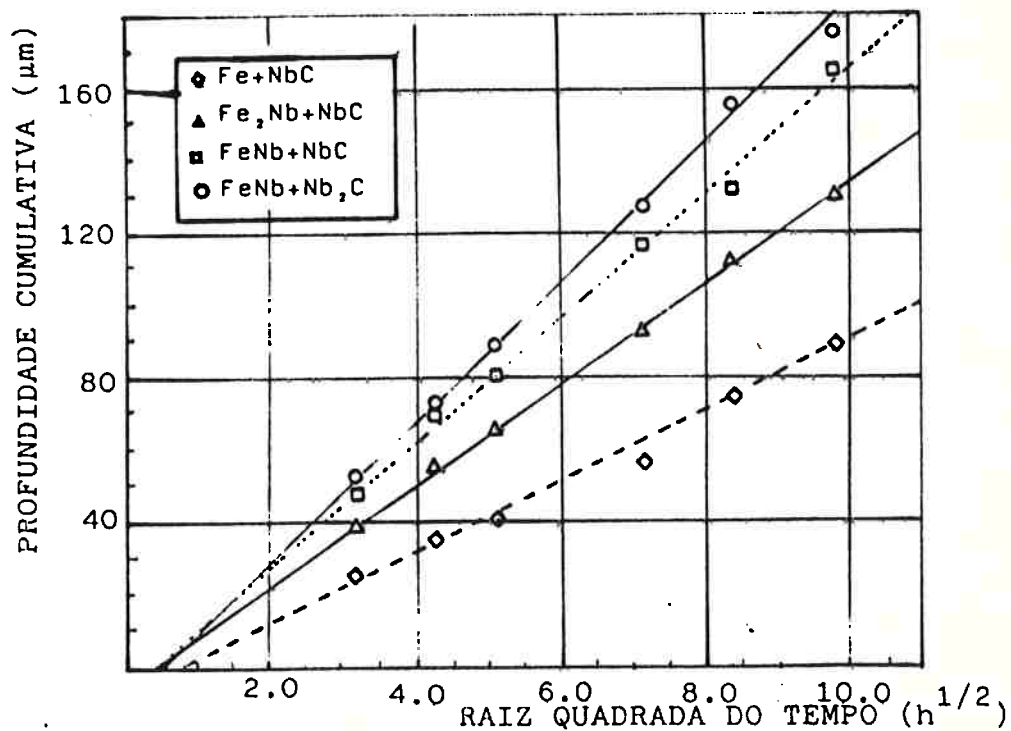


FIGURA 59- Curva de profundidade cumulativa X raiz quadrada do tempo para a carbonetação do ferro-nióbio grau vácuo à 1100 °C.

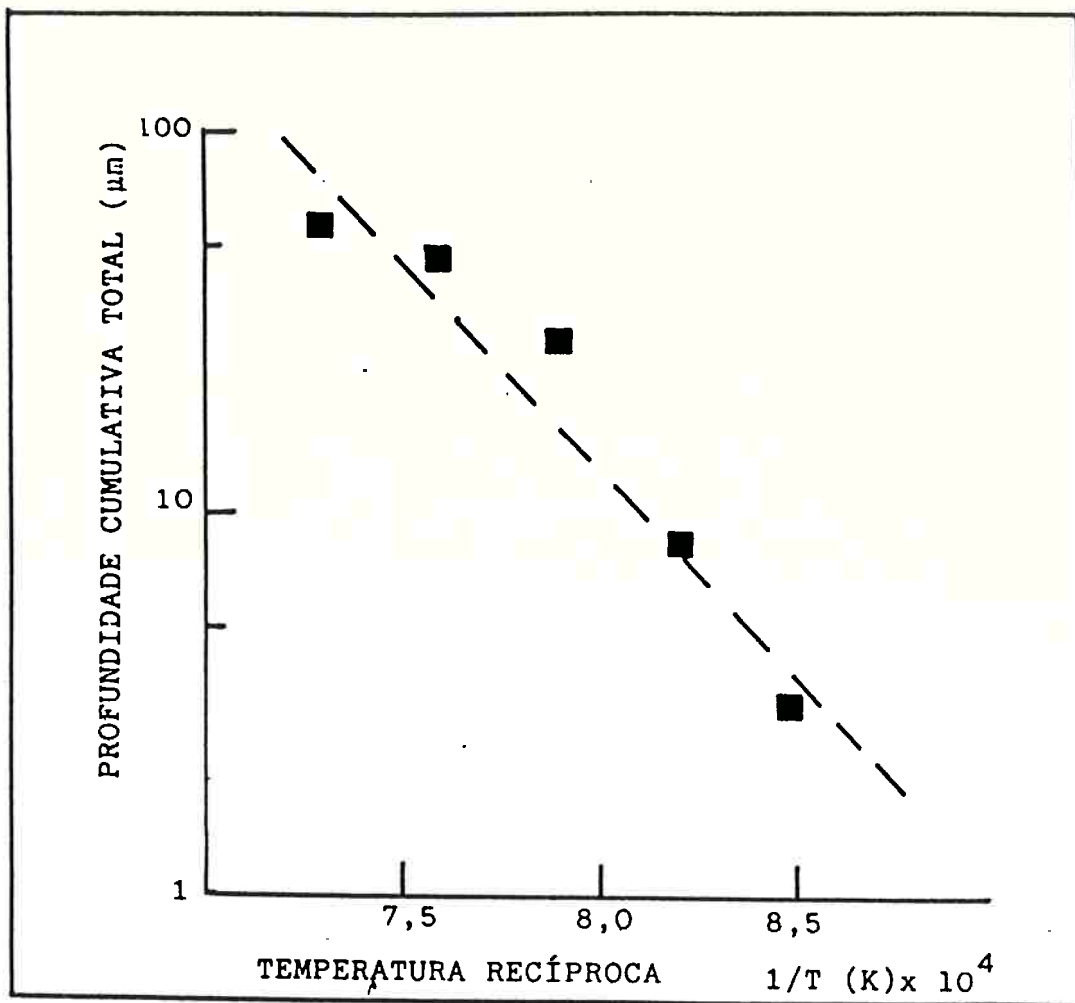
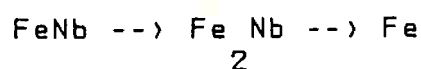


FIGURA 60- Curva da profundidade cumulativa total (PC) em função da temperatura recíproca.

As análises de variância das regressões lineares permitem afirmar, com 5% de grau de significância que os fenômenos descritos seguem as leis propostas. Ou seja, o crescimento das camadas obedece uma lei parabólica do tipo $PC = A + B\sqrt{t}$ e o processo de crescimento das camadas aumenta exponencialmente com a temperatura $\ln PC = A + B/T$.

O crescimento obedecendo uma lei parabólica é bastante comum nas camadas resultantes do tratamento superficial pelo carbono; conforme foi colocado nos itens II.4.2 a II.4.5. Neste processo porém o elemento formador de carbonetos é o metal base da liga, o que implica em aspectos diferentes aos anteriormente observados.

Como as fases das ligas têm altas concentrações de nióbio, a precipitação de carbonetos faz com que ocorram transformações na fase matriz na medida que esta precipitação empobrece a matriz em nióbio. Então observou-se:



Este caráter da reação poderia ser visualizado a través do que foi discutido no sistema A-B-C, genérico, verificar figura 17, extrapolando-se para os diagramas Fe-Nb-C, figuras 6 e 7, para a composição da fase FeNb.

A intensa precipitação de carbonetos nas camadas periféricas faz com que diminua a área para a difusão do carbono, uma vez que a difusão do carbono ao longo do carboneto é bastante reduzida conforme foi visto anteriormente. Desta maneira este fator faz com que a velocidade de crescimento das camadas decresça a medida que se aproxima da superfície externa. Este aspecto pode ser observado através da equação 23 (38)(p.34).

$$K'' = (\epsilon \cdot D_o \cdot C_o) / (v \cdot C_m) \quad (23)$$

Então segundo o termo ϵ da equação 23, o valor

de K'' decresce para as camadas na medida que elas se aproximem da superfície externa.

É razoável supor que a solubilidade (C_o) do carbono seja diminuída à medida que as camadas se afastam da superfície. Desta maneira, a solubilidade do carbono deve ser maior no ferro do que na fase FeNb. Então o termo C_o atua de maneira oposta ao termo ϵ . Analogamente, a concentração de elementos formadores de carbonetos na matriz (C_m) tem o mesmo tipo de efeito sobre K'' do que o termo C_o .

A relação estequiométrica (carbono)/(metal), v , é a mesma para as 3 camadas periféricas. Este termo, todavia, deve duplicar o valor de K'' para a camada de FeNb+ $\frac{1}{2}$ NbC, com relação às demais camadas de NbC precipitado.

Com relação à difusividade, D_o , nada pode ser discutido, uma vez que a literatura não apresenta valores de difusividade do carbono nas diversas fases e a visualização de interstícios octaédricos nas fases Fe Nb e FeNb é bastante difícil.

Além destes fatores, o efeito das camadas adjacentes externas deve exercer influência sobre a constante de crescimento parabólico.

Como ocorre, por exemplo, no crescimento parabólico das camadas de FeO, Fe₂O₃ e Fe₃O₄ no ferro (74) ou ainda no crescimento de camadas de NbC e de $\frac{1}{2}$ NbC no nióbio (41).

Na figura 55 pode-se constatar que as retas das 4 camadas observadas tendem a interceptar o eixo das abcissas (\sqrt{t}) em um ponto comum. O mesmo se verifica nas figuras 57 e 59. Estes resultados sugerem que a reação tenha um período de indu-

ção semelhante ao descrito nos processos controlados por nucleação e crescimento (75).

A estimativa do período de indução é feita elevando-se ao quadrado os valores de t obtido por extrapolação nas figuras 55, 57 e 59. Os períodos de incubação estimados são

- a- ferro-nióbio/1000 °C: 3,4h
- b- ferro-nióbio/1100 °C: 2,3h
- c- ferro-nióbio grau vácuo/1100 °C: 0,3h

Observa-se que o tempo de indução diminui com o aumento da temperatura de 1000 para 1100 °C, e também diminui quando o tratamento é efetuado com ferro-nióbio grau vácuo.

A diminuição do tempo de incubação para o ferro-nióbio grau vácuo só pode estar relacionado aos elementos de liga presentes no ferro-nióbio. Assim, a presença de elementos tenso-ativos, no ferro-nióbio, tais como o enxofre e o fósforo, podem atrasar a etapa de adsorção do CO (29,76). O silício, com concentração no ferro-nióbio pelo menos 5 vezes maior do que no ferro-nióbio grau vácuo, é o principal elemento aplicado para aumentar a resistência à carburação de aços inoxidáveis austeníticos (77-79).

Como o espectro de difração de raios-X efetuado em amostras FeNb 01-03 (0,5-2,5h) apresenta-se idêntico ao demonstrado na figura 37, pode-se dizer que ocorre a formação das 4 camadas desde os instates iniciais de tratamento, assim sendo o efeito dos elementos de liga, presentes no ferro-nióbio, é o de dificultar o estabelecimento de um controle por difusão nos

estágios iniciais do processo.

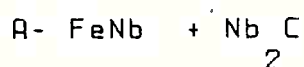
O comportamento da figura 60 e a equação analítica proposta na tabela 29, demonstram que o crescimento das camadas é controlado por difusão, pois o coeficiente de difusão também varia exponencialmente com o inverso da temperatura.

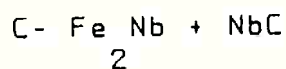
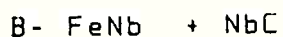
VI-CONCLUSOES

1- O ferro-nióbio contendo Fe-67,3%Nb-1,2%Si-0,5%Al, basicamente, utilizado neste trabalho é constituído de uma fase primária, FeNb, com morfologia de plaquetas. Entre as plaquetas da fase primária encontra-se um eutético ternário formado pelas fases $FeNb + FeNb_2 + Nb_3C$. A fase FeNb é a fase contínua da liga. O Nb tem morfologia globular com variações para bastonetes alongados, enquanto que o $FeNb_2$ tem estrutura massiva sem formato definido. Também na região eutética são encontrados carbonetos de nióbio.

2- O ferro-nióbio grau vácuo apresenta morfologia semelhante ao ferro-nióbio convencional, porém a presença de carbonetos de nióbio não foi detectada e o eutético contém teores maiores da fase $FeNb_2$ em função desta liga conter menor teor de silício.

3- O produto da reação do ferro-nióbio, na fase matriz, é constituído de 4 camadas, com duas fases em cada camada, formadas a partir da superfície externa com crescimento para o interior da amostra. Este produto em camadas é consequência do gradiente de atividade (concentração) de carbono durante o processo de tratamento superficial. As camadas formam-se na seguinte ordem:





A camada $\text{FeNb} + \text{NbC}$ forma-se nos estágios iniciais do processo. Com o aumento da concentração de carbono há a transformação do NbC em NbC , formando-se a camada $\text{FeNb} + \text{NbC}$. Com a elevação da concentração de carbono há a precipitação mais intensa de NbC , retirando o nióbio da fase matriz, havendo então a transformação da mesma para Fe Nb e desta última para Fe ; formando-se então as camadas de $\text{Fe Nb} + \text{NbC}$ e de $\text{Fe} + \text{NbC}$. A camada $\text{Fe} + \text{NbC}$ está localizada junto à superfície externa.

4- O produto final da reação é um agregado de ferro e carbonetos de nióbio.

5- Em cada camada há um gradiente de concentração (atividade) de carbono, para que hajam condições de crescimento das mesmas.

6- A fase FeNb eutética comporta-se da mesma maneira do que a fase FeNb primária, com relação ao produto da reação.

7- A fase Fe Nb apresenta o mesmo comportamento

$$2 \quad 3$$

descrito para a fase FeNb, com relação ao produto de reação. A diferença está apenas na composição inicial da fase.

8- O nióbio eutético forma carbonetos de nióbio com as mesmas dimensões da fase original, porém com pequenas porções ('ilhas') de ferro no interior dos carbonetos.

9- O avanço das frentes das camadas obedece uma lei parabólica de crescimento com o tempo, do tipo:

$$PC = A + BV\bar{t}$$

Este comportamento ocorre nas quatro camadas.

10- A taxa de crescimento das camadas diminui exponencialmente com o inverso da temperatura segundo uma equação do tipo:

$$\ln PC = A + B/T$$

11- O processo necessita de um tempo de incubação para que se estabeleça o regime de crescimento parabólico. O tempo de incubação diminuiu com o aumento da temperatura de 1000 para 1100 C, e diminuiu para o ferro-nióbio grau vácuo com relação ao ferro-nióbio convencional.

12- Para as mesmas condições de tratamento, a profundidade reagida no ferro-nióbio grau vácuo é maior do que a do ferro-nióbio convencional, devido ao menor tempo de incubação do primeiro.

A P E N D I C E A

QUADRO DE ANALISE DE VARIANCIA

TABELA 18- Quadro de análise de variância, para o tempo e a temperatura, para a camada de Fe+NbC

FONTE DE VARIACAO	SOMA DE QUADRADOS	G.L.	QUADRADOS MEDIOS	TESTE F
TEMPERATURA	500,86	1	500,86	F= 20,07) F* =10,13
TEMPO	1741,06	3	580,36	F= 23,26) F* = 9,28
ERRO	74,86	3	24,96	
TOTAL	2316,79	7		

OBS.: Ambos, a temperatura e o tempo influenciam o processo.
para $\alpha = 5\%$

TABELA 19- Quadro de análise de variância, para o tempo e a temperatura, para a camada de Fe Nb+NbC.

2

FONTE DE VARIACAO	SOMA DE QUADRADOS	G.L.	QUADRADOS MEDIOS	TESTE F
TEMPERATURA	974,68	1	974,61	F= 16,28) F* =10,13
TEMPO	4314,62	3	1438,21	F= 24,03) F* = 9,28
ERRO	179,57	3	59,86	
TOTAL	5468,81	7		

OBS.: Ambos, a temperatura e o tempo influenciam no processo.
Para $\alpha=5\%$.

TABELA 20- Quadro de análise de variância, para o tempo e a temperatura, para a camada de FeNb+NbC

FONTE DE VARIACAO	SOMA DE QUADRADOS	G.L.	QUADRADOS MEDIOS	TESTE F
TEMPERATURA	2548,98	1	2548,98	F= 18,14 > F* = 10,13
TEMPO	7493,71	3	2497,90	F= 17,77 > F* = 9,28
ERRO	421,57	3	140,52	
TOTAL	10464,26	7		

OBS.: Ambos, a temperatura e o tempo, influenciam o processo.
Para $\alpha=5\%$.

TABELA 21- Quadro de análise de variância, para o tempo e a temperatura, para a camada de FeNb+Nb C₂

FONTE DE VARIACAO	SOMA DE QUADRADOS	G.L.	QUADRADOS MEDIOS	TESTE F
TEMPERATURA	2956,96	1	2952,96	F= 20,86 > F* = 10,13
TEMPO	8736,42	3	2912,14	F= 20,58 > F* = 9,28
ERRO	424,62	3	141,54	
TOTAL	12114,01	7		

OBS.: Ambos, a temperatura e o tempo, influenciam o processo.
Para $\alpha=5\%$.

TABELA 22- Quadro de análise de variância para o tipo de material e o tempo, para a camada de Fe+NbC.

FONTE DE VARIACAO	SOMA DE QUADRADOS	G.L.	QUADRADOS MEDIOS	TESTE F
MATERIAL	696,16	1	696,16	F= 59,82 > F = 6,61 *
TEMPO	5061,48	5	1012,28	F= 86,99 > F = 5,05 *
ERRO	58,19	5	11,64	
TOTAL	5815,84	11		

OBS.: Ambos, o tempo e o tipo de material, influenciam o processo. Para $\alpha=5\%$.

TABELA 23- Quadro de análise de variância, para o tipo de material e o tempo, para a camada de Fe Nb+NbC₂

FONTE DE VARIACAO	SOMA DE QUADRADOS	G.L.	QUADRADOS MEDIOS	TESTE F
MATERIAL	892,69	1	892,69	F= 61,60 > F = 6,61 *
TEMPO	12073,80	5	2414,76	F=166,63 > F = 5,05 *
ERRO	72,46	5	14,49	
TOTAL	13038,95	11		

OBS.: Ambos, o tempo e o tipo de material, influenciam o processo. Para $\alpha=5\%$.

TABELA 24- Quadro de análise de variância, para o tipo de material e o tempo, para a camada de FeNb+NbC.

FONTE DE VARIACAO	SOMA DE QUADRADOS	G.L.	QUADRADOS MEDIOS	TESTE F
MATERIAL	1172,16	1	1172,16	F= 59,58 > F* = 6,61
TEMPO	18983,57	5	3796,71	F=192,99 > F* = 5,05
ERRO	98,37	5	19,67	
TOTAL	20254,10	11		

OBS.: Ambos, o tempo e o tipo de material, influenciam o processo. Para $\alpha = 5\%$.

TABELA 25- Quadro de análise de variância, para o tipo de material e o tempo, para a camada FeNb+Nb C.

2

FONTE DE VARIACAO	SOMA DE QUADRADOS	G.L.	QUADRADOS MEDIOS	TESTE F
MATERIAL	1399,68	1	1399,68	F=139,52 > F* = 6,61
TEMPO	23082,03	5	4616,41	F=460,17 > F* = 5,05
ERRO	50,16	5	10,32	
TOTAL	24531,87	11		

OBS.: Ambos, o tempo e o tipo de material, influenciam o processo. Para $\alpha = 5\%$.

onde: F* - é o valor teórico ou crítico de F;

α - é o nível de significância; e
G.L. - é o grau de liberdade.

A P E N D I C E B

QUADRO DE REGRESSOES LINEARES COM ANALISE DE VARIANCIA

TABELA 26- Equações analíticas para as profundidades cumulativas (PC) em função do tempo (t), para a carbonetação do ferro-nióbio à 1000^o C.

$$PC \text{ (um)} = A + BV\sqrt{t(H)}$$

CAMADA	A	B	r	TESTE F	**
Fe+NbC	-8,8	4,7	0,98	F= 114,24	F = 7,71 *
Fe Nb+NbC 2	-16,3	8,3	0,98	F= 137,61	F = 7,71 *
FeNb+NbC	-17,4	9,4	0,98	F= 123,38	F = 7,71 *
FeNb+Nb C 2	-18,6	10,4	0,98	F= 119,84	F = 7,71 *

TABELA 27- Equações analíticas, para as profundidades cumulativas (PC) em função do tempo (t), para a carbonetação do ferro-nióbio à 1100^o C.

CAMADA	A	B	r	TESTE F	**
Fe+NbC	-12,2	8,1	0,99	F= 483,27	F = 6,61 *
Fe Nb+NbC 2	-19,1	13,5	0,96	F= 142,07	F = 6,61 *
FeNb+NbC	-29,2	17,8	0,99	F= 625,06	F = 6,61 *
FeNb+Nb C 2	-28,2	18,7	0,99	F= 605,16	F = 6,61 *

TABELA 28- Equações analíticas para as profundidades cumulativas (PC) em função do tempo (t), para a carbonetação do ferro-nióbio grau vácuo à 1100 °C.

CAMADA	A	B	r	TESTE F	**
Fe+NbC	-7,5	9,7	0,99	F= 330,44	> F* = 7,71
Fe Nb+NbC 2	-5,8	13,9	0,99	F= 35074	> F* = 7,71
FeNb+NbC	-6,6	17,1	0,99	F=1143,54	> F* = 7,71
FeNb+Nb C 2	-9,7	19,2	0,99	F=1050,52	> F* = 7,71

TABELA 29- Equações analíticas para a profundidade cumulativa total (PC) em função da temperatura (T)

$$\ln PC_t (\mu m) = A + B/T(K)$$

A	B	r	TESTE F	**
22,53	-2,49	0,97	F = 44,23	> F* = 10,13

onde: o - r é o coeficiente de correlação para a regressão;

* F - é o valor teórico ou crítico de F para 5% de significância;

** - teste F é o resultado comparativo entre o de F calculado e o de F*

VII- REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- (1) GENDERS, R. & HARRISON, R. Niobium-Iron Alloys. Journal of Iron and Steel Institute, 140:29-37, 1939
- (2) FERBIER, A. Etude du Diagramme Fer-Niobium Entre 0 et 12at% de Niobium, dans L'intervallo 1200-1535 C. C.R. Acad.Sc Paris, 67:5424-5427. Juin 1964.
- (3) GIBSON, W.S.; LEE, J.R. & HUME-ROTHERY, W. Liquidus - Solidus Relations with Iron-Rich Iron-Niobium and Iron Molybdenum Alloys. Journal of Iron and Steel Institute, 198:64-68, 1961.
- (4) SPEICH, G.R. Precipitation of Laves Phases from Iron-Niobium (Columbium) and Iron-Tantalum Solid Solutions. Transaction A.I.M.E., 234:850-858, 1962.
- (5) PAUL, E. & SWARTZENDRUBER, L.J. The Fe-Nb (Iron-Niobium) System. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 7(3):248-254, 1986
- (6) CAHN, R.W. & HAASEN, P. Physical Metallurgy. 3rd.ed. North-Holland Physics Publishing, 1983. p.190-192.
- (7) ELLIOT, R.P. & ROSTOKER, W. The Occurrence of Laves - Type Phase Among Transition Elements. Transactions of the A.S.M., 50:617-633, 1958.
- (8) RAMAN, A. Structural Study of Niobium-Iron Alloys. Proceedings of Indian Academy of Science, 65A:256-264, 1967.
- (9) GOLDSCHMIDT, H.J. New Intermediate Phases in the Iron-Niobium System. Research, 10:289-291, 1957.
- (10) GOLDSCHMIDT, H.J. The Constitution of the Iron-Niobium-Silicon System. Journal of Iron and Steel Institute, 194:169-180, 1960.

- (11) KUD, K. The Formation of η Carbides. Acta Metallurgica. 1: 301-304. May 1953.
- (12) WESTBROOK, J.H. Intermetallic Compounds. John Willey & Sons Inc., June 1966. p.220-224.
- (13) ROSTOKER, W. Observations of the Occurrence of Ti X Phases. Journal of Metals. p.209-210. Feb. 1952.
- (14) KAUFMAN, L. & NESOR, H. Coupled Phase Diagrams and Thermochemical data for Transition Metal Binary Systems. Calphad 2(1):55-80, 1978.
- (15) ARGENT, B.B. Phase Diagrams of Alloys Based on Niobium. In: Niobium Proceedings of the International Symposium. San Francisco. The Metallurgical Society of A.I.M.E., Nov. 1981. p.325-416.
- (16) DROBSHEV, V.N. & REZUKHINA, T.N. X-Ray Investigation of the Nb-Fe System and the Determination of the Thermodynamic Properties of the Compound NbFe₂. Russian Metallurgy, 2:85-89, 1966.
- (17) READ, D.A.; HALLAN, G.C.; SAHOTA, M.S.; MUSTAFFA, A. The Magnetic Properties of Fe-Nb Alloys. Physica. 86-88B:66-68. 1977.
- (18) KRIPYAKEVICH, P.I.; GLADYSHEVSKII, E.I.; SKOLOZDRA, R.V. ω Fe₆Fe₇-Type Compounds in the Nb-Fe, Ta-Fe and Ta-Co Systems. Soviet Physics Crystallograph. 12(4):525-527, 1968.
- (19) RAMAN, A. The μ Phases. Zeitschrift für Metallkunde. 57:301-305. April 1966.
- (20) WETZIG, K. Investigation of Intermetallic Compounds in the Binary Systems Nb-Fe and Ta-Co by Means of an Emission Electron Microscope. Physics of Status Solidus, 34:K79-K81, 1969.

- (21) DRYG, M.; SOSNOWSKI, J. & FOLCK Phase Equilibria in the Niobium-Galium-Iron System at 1000 °C. Journal of Less-Common Metals. 65:175-181, 1979.
- (22) LU, F.X. & JACK, K.H. The Occurrence of the High-Speed Steel Carbide-Type Phases in the Fe-Nb System. Journal of Less-Common Metals, 35:77-84, 1984.
- (23) BINARY ALLOYS PHASE DIAGRAMS. v.1. American Society for Metals, Metals Park, Ohio. 1986.p.1083-1084.
- (24) LAKSHMANAN, V.K. & KIRKALDY, J.S. Solubility Product for Niobium Carbide in Austenite. Metallurgical Transactions, 15A:541-544, March 1984.
- (25) SHARMA, R.C.; LAKSHMANAN, V.K.; KIRKALDY, J.S. Solubility of Niobium Carbide and Niobium Carbonitride in Alloyed Austenite and Ferrite. Metallurgical Transactions, 15A:545-553, March 1984.
- (26) DAS, R.C.; JHA, R & MUKERJEE The Carbon-Iron-Niobium System. Journal of Alloy Phase Diagrams, 2(2):131-140, May 1986.
- (27) KUBASCHEWSKI, D. & EVANS, E.L. Metallurgical Thermochemistry. Pergamon Press, 1979.p.378-384.
- (28) WORREL, W.L. & CHIPMAN, J. A Thermodynamic Analysis of the Ta-C-O, Nb-C-O, and V-C-O Systems. Transactions of the Metallurgical Society of A.I.M.E., 230:1684-1688, Dec 1968.
- (29) CARBURIZING AND CARBONITRIDING. American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1977.p.1-4.
- (30) THELNING, K.E. Steel and Its Heat Treatment. Butterworths, 1984.p.444-458.
- (31) DA SILVA Jr., J.V. Cimentação a Gás em Fornos Contínuos. São Paulo, 1978. (Dissertação de mestrado apresentada à

Escola Politécnica da U.S.P.).

- (32) CARBURIZING AND CARBONITRIDING. American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1977. p.179-286.
- (33) METALS HANDBOOK. 9th.ed. American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1981.v.4.p.222-226.
- (34) PORTER, D.A. & EASTERLING, K.E. Phase Transformations in Metals and Alloys. Van Nostrand Reinhold Co. 1981.p.73-75
- (35) NOVIKOV, I. Theory of Heat Treatment of Metals. Mir Publishers, 1978.p.384-397.
- (36) CARBURIZING AND CARBONITRIDING. American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1977.p.5-12.
- (37) METALS HANDBOOK. 9th.ed. American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1981.v.4.p.217-229.
- (38) GRABKE, H.J. & WOLF, I. Carburization and Oxidation. Materials Science and Engineering, 87:23-33, 1987.
- (39) KEMPER, C.P.; STORMS, E.K.; FRIES, R.J. Lattice Dimension of Nb as a Function of Stoichiometry. Journal of Chemical Physics. 33:1873-1874, 1960.
- (40) RESNICK, R.; STEINITZ, R.; SEIGLE, L. Determination of Diffusivity of Carbon in Tantalum and Columbium Carbides by Layer Growth Measurements. Transaction of Metallurgical Society of A.I.M.E. 233:1915-1918, Oct. 1965.
- (41) BRIZES, W.F.; CADOFF, L.H.; TOBIM, J.M. Carbon Diffusion in the Carbides of Niobium. Journal of Nuclear Materials. 29: 57-67, 1966.
- (42) TAKESHITA, H.; MIYAKE, M.; SAND, T. Surface Carburization of Niobium with Propane. Journal of Nuclear Materials. 78: 77-82, 1978.

- (43) HORZ, G. & LINDENMATER, K. The Kinetics and Mechanisms of the Absorption of Carbon by Niobium and Tantalum in a Methane or Acetylene Stream. Journal of Less Common Metals, 53:85-95, 1974.
- (44) TOTH, L.K. Transition Metals Carbides and Nitrides. Academic Press, 1971. p.74-78.
- (45) STORMS, E.K. & KIRKORIAN, H. The Niobium-Niobium Carbide System. Journal of Physical Chemistry, 64:1471-1477, 1960.
- (46) PORTER, D.A. & EASTERLING, K.E. Phase Transformations in Metals and Alloys. Van Nostrand Reinhold Co., 1981 .p.103-106.
- (47) MOVCHAN, V.I.; PEDAN, L.G.; GERASIMENKO, V.P. Growth of Carbide Fibers During Diffusion Carburizing of Iron Alloys. Metal Science and Heat Treatment, 25:664-668. Sept-Oct. 1983
- (48) GRAVLENKO, W.M.; GERASIMENKO, V.P.; MOVCHAN, V.I. Structure of Austenite-Carbide Colonies in Carburized Fe-V Alloys. Russian Metallurgy, (3):65-67. 1984.
- (49) MOVCHAN, V.I.; GERASIMENKO, V.P.; SENYUK, N.V.; GIEBOVA, E.D. Morphological Features of Carburized Chromium Steel. Metal Science and Heat Treatment, 23(1-2):22-25. Jan-Feb. 1981.
- (50) BUNIN, K.P.; IVANOV, L.I.; MOVCHAN, V.I.; PEDAN, L.G. Microstructure and Properties of Carburized High-Speed Tools. Metal Science and Heat Treatment, 17(5-6):455-457. May-June 1976.
- (51) RIOS, C.A.; MATOS, M.; BICHARA, R.; ARAUJO, W.P. Estudos de Desvolatilização de carvão vegetal de madeira. Parte I: Perda de Peso. In:XXXIX Congresso Anual A.B.M., 1984.
- (52) RIOS, C.A.; SAAB, M.U.; ARAUJO, W.P. Estudos de desvolatiliza-

- ção de Carvão Vegetal de Madeira. Parte II: Composição da fase gasosa. In: XXXIX Congresso Anual A.B.M., 1984
- (53) MOURAO, M.B. Tese de doutorado a ser apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- (54) ASTM B-214 Standard Test Method for Sieve Analysis of Granular Metal Powders. Book of ASTM Standards. Part 9. Philadelphia, American Society for Testing and Materials 1982.
- (55) PARAISO, O.S. & DE FUCCIO, Jr., R. Mining Ore Preparation and ferroniobium Production at CBMM. In: Niobium Proceedings of the International Symposium. San Francisco. The Metallurgical Society of A.I.M.E., Nov. 1981, p. 113-131.
- (56) PARAISO, O.S. & DE FUCCIO Jr., R. O Nióbio de Araxá: Mineração e Metalurgia. Mining Magazine, 146(2). Fev. 1982.
- (57) ASTM E-563. Standard Recommended Practice for Preparation and Use of Freezing Point Reference Baths. Book of ASTM Standards. Part 44. Philadelphia, American Society for Testing and Materials, 1983.
- (58) McCALL, J.L. A Review of Metallographic Preparation Procedures for Niobium and Niobium Alloys. In: Niobium Proceedings of the International Symposium. San Francisco, The Metallurgical Society of AIME, Nov. 1981. p. 417-441.
- (59) BERAHA, E. & SHPIGLER, B. Cotar Metallography. American Society for Metals, 1977. p. 85-94.
- (60) BERAHA, E. & SHPIGLER, B. Cotar Metallography. American Society for Metals, 1977. p. 110-119.
- (61) YAKOWITZ, H. & GOLDSTEIN, J.L. Practical Scanning Electron Microscope - electron and ion microscope analysis. Ple-

- num Press, 1975. p. 106-116.
- (62) SELECTED POWDER DIFFRACTION DATA SEARCH MANUAL - Metals & Alloys. 1.ed. Pennsylvania, Joint Committee on Powder Diffraction Standards. International Center for Diffraction Data, 1978. v.1 e 2.
- (63) PADILHA, A.F. & AMBROSIO FILHO, F. Técnicas de Análise Micro Estrutural. Humus Editora Ltda. p. 45-76.
- (64) YAMANE, T. Statistics an Introductory Analysis. Harper International Edition, 1976. p. 791-899.
- (65) HALD, A. Statistical Theory with Engineering Applications. John Willey & Sons Inc., 1962. p. 412-487.
- (66) YAMANE, T. Statistics an Introductory Analysis. Harper International Edition, 1976. p. 383-504.
- (67) COSTA NETO, P.L.O. Estatística. Editora Edgard Blucher Ltda, 1977. p. 178-220.
- (68) SINGH, B.N. & GUPIA, K.P. Laves and σ Phases in the Fe-Nb-Si and Nb-CO-Si Systems. Metallurgical Transactions, 3:1427-1431. June 1972.
- (69) RAGHAVAN, V. The Fe-Nb-Si (Iron-Niobium-Silicon) System. In: Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys. Part I. 1987. p. 55-59.
- (70) RAGHAVAN, V. The Al-Fe-Nb (Aluminium-Iron-Niobium) System. In: Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys. Part I. 1987. p. 3-7.
- (71) HUNT, C.R. & RAMAN, A. Alloy Chemistry of (σ)-Related Phases. Zeitschrift fur Metallunde, 59:701-707. 1968.
- (72) YAKOWITZ, H. & GOLDSTEIN, J.L. Practical Scanning Electron Microscopy-electron and ion microscope analysis. Plenum

Press, 1975. p.75-77.

- (73) WILSON, C.G. & SPOONER, F.J. Ordering of Atoms in the Sigma Phase FeMo. Acta Crystallographica, 1962. p.230-231.
- (74) BIRKS, N. & MEIER, G.H. Introduction to High Temperature Oxidation of Metals. Edward Arnold Ltd., 1983. p.72-80
- (75) CHRISTIAN, J.W. The Theory of Transformations in Metals and Alloys- an introductory text book in physical Metallurgy. Pergamon Press, 1965. p.16-22.
- (76) OUDAR, J. Metal Surface: Structure and Initial Stage of Reactivity. International Metals Reviews. 23:57-73. 1978.
- (77) RAMANARAYANAN, T.A. & PETKOVICH-LUTON, R. A Study of the High Temperature Carburization and its Correlation with the Creep-Rupture Properties of a 30Cr/30Ni Austenite Steel. Corrosion, 72(12):712-721. Dec. 1981.
- (78) BOGGS, W.E. The High-Temperature Oxidation Resistance of Iron-Silicon-Aluminium Alloys. Oxidations of Metals, 10(4):277-289. 1976.
- (79) LEVTONOVA, N.M.; CHESKIS, K.I. & MIKHANOVA, A.F. Effect of Silicon on the Carburizing Mechanism of Cr-Ni Steels. Metal Science and Heat Treatment, 18:433-434. May-June 1976.