

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESTUDO DO DESEMPENHO DO AÇO VÁLVULA AUSTENÍTICO WNr. 1.4882  
(X50CrMnNiNbN21-9) LAMINADO A QUENTE SOB DIFERENTES NÍVEIS DE  
DEFORMAÇÃO E TEMPERATURA**

Thaís Melo Fernandes

São Carlos-SP  
2025



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ESTUDO DO DESEMPENHO DO AÇO VÁLVULA AUSTENÍTICO WNr. 1.4882  
(X50CrMnNiNbN21-9) LAMINADO A QUENTE SOB DIFERENTES NÍVEIS DE  
DEFORMAÇÃO E TEMPERATURA

Thaís Melo Fernandes

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais como requisito  
parcial à obtenção do título de MESTRA EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Eric Marchezini Mazzer

Coorientador: Prof. Dr. Francisco Gil Coury

São Carlos-SP

2025



## DEDICATÓRIA

*Aos meus pais, que não tiveram a oportunidade de cursar o ensino superior, mas não mediram esforços para realizar o meu sonho de me tornar Engenheira Metalurgista em 2019 e, agora, Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais em 2025.*

*Ao meu parceiro de vida, Vinícius, que sempre acreditou no meu potencial, me apoia incondicionalmente e me motiva a ser uma pessoa e profissional melhor a cada dia. Quem me ouviu, aconselhou e ajudou a superar todos os desafios que surgiram ao longo da realização desse trabalho.*

## VITAE

Bacharel em Engenharia Metalúrgica pela Universidade Estadual do Norte  
Fluminense Darcy Ribeiro (2019).





# UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

## Folha de Aprovação

---

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Thaís Melo Fernandes, realizada em 26/02/2025.

### Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Eric Marchezini Mazzer (UFSCar)

Prof. Dr. Lucas Barcelos Otani (UFSCar)

Prof. Dr. Witor Wolf (USP)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.



## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, meus irmãos e meus sobrinhos, que sempre foram a minha fortaleza e para os quais me esforço para ser cada dia melhor.

Ao meu parceiro Vinícius, meus amigos Cátia e Rafael, que sempre acreditaram no meu potencial e me apoiaram nessa conquista.

À Villares Metals, que sempre me abriu portas, me incentivou a buscar mais conhecimento através desse trabalho e proporcionou oportunidades incríveis para o meu desenvolvimento profissional.

Ao meu gestor Rômulo que me incentivou a cursar o mestrado e aos meus colegas da Engenharia que compartilham comigo os desafios diários da nossa profissão, especialmente com os quais percorri essa missão juntos, Pedro e Isabela e aos que me apoiaram diretamente na realização desse trabalho, especialmente Tibúrcio, Farina, Daniel, Vinícius, José Carlos, Paulinho, Mayumi e Nádima.

Aos meus orientadores Eric Mazzer e Francisco Coury que me suportaram tecnicamente e me acompanharam durante toda a trajetória de desenvolvimento do projeto.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.



## RESUMO

O aço válvula austenítico WNr. 1.4882 (X50CrMnNiNbN21-9) é altamente ligado com Cr, Mn, Ni com adições significativas de Nb, W, C e N, possui estreita faixa de temperatura para laminação e é suscetível a trincas durante o processo. Por isso, o presente trabalho tem como objetivo estudar o desempenho desse aço produzido pela Villares Metals SA (siderúrgica fabricante de aços e ligas especiais) quando este é laminado a quente sob diferentes graus de deformação e temperaturas. Utilizou-se o método CALPHAD para a previsão das temperaturas de precipitação, frações mássicas e composição química das possíveis fases formadas na solidificação e no processamento do aço. A conformação foi feita com o uso de cunhas com geometrias e níveis de deformação efetiva definidos por simulação termomecânica no Deform 3D<sup>®</sup>. O material de pesquisa foi laminado sob as temperaturas de 1050, 1100, 1150, 1200 e 1230°C (+30°C no forno de aquecimento) utilizando um laminador em escala piloto do Centro de P&D da Villares Metals SA. Após o processo, foram analisadas as microestruturas via microscopia ótica e MEV/EDS e realizados ensaios de dureza em regiões com diferentes níveis de deformação para cada temperatura aplicada. Os resultados mostraram que a melhor faixa de temperatura para conformação do aço ocorre entre 1100 e 1200°C, condição em que a matriz austenítica contém precipitação significativa de apenas ~2%p de Nb,Cr(C,N). Abaixo disso, tem-se a formação expressiva de  $M_{23}C_6$  nos contornos de grão e pode ocorrer precipitação de  $M_2N$  em pontos com maior perda de temperatura, o que pode tornar o aço mais frágil. Na cunha laminada a 1230°C, a temperatura de aquecimento (1260°C) ultrapassou a liquidus da liga (1242°C em Scheil) localmente nas regiões com a presença de carbonetos  $M_{23}C_6$ . Portanto, conclui-se que se deve evitar também condições de processamento próximas à faixa de 1230-1260°C durante a conformação.

**Palavras-chave:** Aço válvula; Aço austenítico nitrogenado; WNr. 1.4882; X50CrMnNiNbN21-9; VV50HCN<sup>®</sup>; Conformação mecânica; Laminação a quente.



## ABSTRACT

### STUDY OF PERFORMANCE OF AUSTENITIC VALVE STEEL WNR. 1.4882 (X50CRMNNINBN21-9) HOT ROLLED UNDER DIFFERENT LEVELS OF DEFORMATION AND TEMPERATURE

The austenitic valve steel WNr. 1.4882 (X50CrMnNiNbN21-9) is highly alloyed with Cr, Mn, Ni with significant additions of Nb, W, C and N, it has a narrow hot rolling range temperature and is susceptible to cracking during the process. Therefore, the present work aims to study the performance of this steel produced by Villares Metals SA (steelmaker of specialty steels and alloys) when it is hot rolled under different degrees of deformation and temperatures. CALPHAD method was used to predict the precipitation temperatures, mass fractions and chemical composition of the possible phases formed during solidification and steel processing. The forming was done using wedges with geometries and effective deformation levels defined by thermomechanical simulation in Deform 3D<sup>®</sup>. The research material was rolled at temperatures of 1050, 1100, 1150, 1200 and 1230°C (+30°C in the heating furnace) using a pilot-scale rolling mill at the Villares Metals SA R&D Center. After the process, the microstructures were analyzed via optical microscopy and SEM/EDS and hardness tests were performed in regions with different levels of deformation for each temperature. The results showed that the best temperature range for hot forming of steel occurs between 1100 and 1200°C, condition in which the austenitic matrix contains significant precipitation of only Nb,Cr(C,N). Below this temperature range, there is significant formation of  $M_{23}C_6$  at the grain boundaries and precipitation of  $M_2N$  may occur at points with greater temperature loss, which can make the steel more brittle. In the wedge rolled at 1230°C, the heating temperature (1260°C) exceeded the liquidus of the alloy (1242°C in Scheil) locally in the regions with the presence of  $M_{23}C_6$  carbides. Therefore, it is concluded that processing conditions close to the range of 1230-1260°C should also be avoided during forming.

**Keywords:** Austenitic valve steel; Austenitic high nitrogen steel; WNr. 1.4882; X50CrMnNiNbN21-9; VV50HCN<sup>®</sup>; Mechanical conformation; Hot rolling.



## SUMÁRIO

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO .....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT .....	vii
SUMÁRIO.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS .....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xiii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xvii
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 OBJETIVOS DO TRABALHO .....	3
2.1 Objetivo Geral .....	3
2.2 Objetivos Específicos.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 Válvulas aplicadas em motores à combustão interna .....	5
3.2 Tipos de aços válvulas.....	6
3.3 Aços válvulas austeníticos nitrogenados.....	7
3.4 Influência dos elementos de liga nos aços austeníticos nitrogenados .....	8
3.4.1 Adição de Cromo .....	9
3.4.2 Adição de Níquel.....	10
3.4.3 Adição de Manganês .....	11
3.5 Segregação em aços austeníticos nitrogenados.....	12
3.6 Aço válvula X50CrMnNiNbN21-9 (WNR. 1.4882).....	14
3.6.1 Composição química.....	14
3.6.2 Diagrama de fases em equilíbrio.....	15
3.7 Mecanismos de endurecimento nos aços austeníticos nitrogenados .....	18
3.7.1 Endurecimento por solução sólida .....	18
3.7.2 Endurecimento por precipitação.....	19
3.7.3 Endurecimento por refino de grão.....	23
3.7.4 Endurecimento por trabalho a frio .....	24
3.8 Conformação a quente de aços austeníticos nitrogenados.....	25

4	MATERIAIS E MÉTODOS .....	29
4.1	Material utilizado para o estudo .....	29
4.2	Cálculos termodinâmicos .....	31
4.3	Simulação do processo de laminação em escala piloto .....	31
4.3.1	Definição da dimensão final da cunha de laminação .....	31
4.4	Laminação das cunhas .....	32
4.4.1	Parâmetros de laminação das cunhas .....	33
4.4.2	Qualidade superficial das cunhas laminadas .....	34
4.5	Caracterização microestrutural das amostras e dureza .....	34
5	RESULTADOS e DISCUSSÃO .....	37
5.1	Cálculos termodinâmicos .....	37
5.1.1	Equilíbrio .....	37
5.1.2	Scheil .....	40
5.1.3	Comparação Equilíbrio x Scheil.....	44
5.2	Simulações para a definição do processo de laminação .....	46
5.2.1	Definição da dimensão final da cunha de laminação .....	46
5.2.2	Cálculo da deformação efetiva das cunhas durante a laminação .....	50
5.2.3	Cálculo do torque máximo das cunhas durante a laminação .....	50
5.2.4	Simulação da temperatura das cunhas durante a laminação .....	51
5.3	Cunhas laminadas .....	52
5.3.1	Qualidade superficial.....	52
5.3.2	Seleção das amostras para análise .....	53
5.3.3	Caracterização por microscopia ótica .....	54
5.3.4	Caracterização por MEV e EDS.....	58
5.3.5	Dureza (HRC) .....	63
6	CONCLUSÃO .....	65
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	67
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	69
	APÊNDICE A - Simulação do perfil de temperatura inicial de laminação.....	73
	APÊNDICE B - Microestrutura característica por temperatura de laminação...	77
	APÊNDICE C - Micrografias registradas no MEV .....	81

## ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 3.1 - Composição química padrão do aço WNr. 1.4882 [3]. .....	15
Tabela 3.2 - Temperaturas de formação das fases em equilíbrio no aço WNr. 1.4882 [15,16]. .....	16
Tabela 3.3 - Temperaturas de conformação a quente e tratamento térmico para o aço WNr. 1.4882 [17].....	17
Tabela 4.1 - Composição química padrão do aço VV50HCN®.....	29
Tabela 4.2 - Características do laminador utilizado em escala piloto.....	32
Tabela 5.1 - Temperaturas de formação das fases em condição de equilíbrio.	38
Tabela 5.2 - Composição química das fases em condição de equilíbrio. ....	40
Tabela 5.3 - Temperaturas de precipitação das fases em condição Scheil.....	42
Tabela 5.4 - Composição química das fases em condição Scheil.....	44
Tabela 5.5 - Principais características microestruturais identificadas no tarugo. ....	54
Tabela 5.6 - Principais características microestruturais identificadas nas cunhas. ....	55
Tabela 5.7 - Microestrutura do tarugo de partida (não laminado em cunha). ...	56
Tabela 5.8 - Microestruturas por região x temperatura de laminação. ....	57



## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 3.1 - Modelos de válvulas metálicas para aplicação em motores à combustão interna [2].	5
Figura 3.2 - Solubilidade do nitrogênio em ligas Fe-Cr em função da temperatura [12].	9
Figura 3.3 - Solubilidade de nitrogênio em ligas líquidas Fe-Cr-Mn medida por [13] para aços $Cr_{(x)}Mn_{15}$ em temperaturas acima de 2.000 K.	10
Figura 3.4 - Efeitos do Cr e do Ni na solubilidade do nitrogênio gasoso a 1100°C com uma atividade de nitrogênio de $a_N = 0,24$ em aços austeníticos 20(28)Ni e 20Cr, respectivamente [14].	11
Figura 3.5 - Efeitos do cromo (linhas sólidas), manganês (linhas pontilhadas) e níquel (linhas tracejadas) na solubilidade de nitrogênio e carbono em ferro a 1150°C [4].	12
Figura 3.6 - Linhas de segregação em aço PESR $Cr_{15,6}MoC_{0,3}N_{0,42}$ forjado para rd. 60 mm Ø e tratado para dureza 720 HV30 [4].	13
Figura 3.7 - Análise WDX da microsegregação mostrada na Figura 3.6 [4].	13
Figura 3.8 - Cálculo termodinâmico via Thermo-Calc® para as composições de maior e menor teor de liga na co-segregação CrMoCN da Figura 3.6 [4].	14
Figura 3.9 - Diagrama de fases calculado no método CALPHAD (Thermo-Calc®) para o aço WNr. 1.4882 [15,16].	16
Figura 3.10 - Matriz austenítica com $M(C,N)$ , $M_{23}C_6$ e $M_2N$ [15,16].	17
Figura 3.11 - Matriz austenítica com carbonitreto de Nb [15,16].	18
Figura 3.12 - Efeito do teor de N na precipitação de carbonetos $M_{23}C_6$ (linhas sólidas) e $M_6C$ (linhas pontilhadas) no aço $Cr_{17}Ni_{13}Mo_5$ [4,28].	21
Figura 3.13 - Comportamento da precipitação em aços austeníticos Cr-Ni-N e Cr-Mn-N [32].	22
Figura 3.14 - Efeito comparativo do N e C no endurecimento dos contornos de grão dos aços $Cr_{18}Ni_{16}Mn_{10}$ , $Cr_{18}Ni_{14}Mo_3$ . e $Mn_{18}Cr_4$ [39,40].	24
Figura 3.15 - Efeito do nitrogênio no limite de escoamento [41] e de resistência máxima [38] em aços austeníticos trefilados a frio.	25

Figura 3.16 - Temperatura de deformação x redução de área - ensaio de tração a quente [15,16].	26
Figura 3.17 - Temperatura de deformação x carga máxima - ensaio de tração a quente [15,16].	26
Figura 3.18 - Temperatura de conformação a quente - ensaio de compressão a quente [15,16].	27
Figura 3.19 - Laminação de desbaste para obtenção dos tarugos utilizados no projeto.	30
Figura 4.1 - Cunha usinada para a laminação.	30
Figura 4.2 - Laminador duo reversível utilizado na laminação das cunhas.	33
Figura 4.3 - Desenformamento das cunhas para laminação.	33
Figura 5.1 – Fração mássica de fases em condição de equilíbrio.	38
Figura 5.2 - Fração mássica dos elementos na fase líquida x temperatura (equilíbrio).	39
Figura 5.3 - Fração mássica dos elementos que segregam (a) no líquido e (b) na austenita durante a solidificação – condição de equilíbrio.	40
Figura 5.4 - Fração mássica de fases em condição Scheil.	41
Figura 5.5 - % Fração mássica das fases na solidificação - condição Scheil...	42
Figura 5.6 - Fração mássica dos elementos na fase líquida x temperatura (Scheil).	43
Figura 5.7 - Fração mássica dos elementos que segregam (a) no líquido e (b) no sólido durante a solidificação – condição de Scheil.	44
Figura 5.8 - Temperatura final de solidificação - Equilíbrio x Scheil.	45
Figura 5.9 - Segregação dos elementos no líquido - Equilíbrio (a,b) x Scheil (c,d).	45
Figura 5.10 - Representação esquemática da laminação de uma cunha de 45 para 20mm.	46
Figura 5.11 - Simulação da deformação efetiva de laminação de uma cunha de 45 para 20mm a 1050°C.	46
Figura 5.12 - Representação esquemática da laminação de uma cunha de 45 para 25mm.	47

Figura 5.13 - Simulação da deformação efetiva de laminação de uma cunha de 45 para 25mm a 1050°C. ....	47
Figura 5.14 - Representação esquemática da laminação de uma cunha de 45 para 30mm. ....	47
Figura 5.15 - Simulação da deformação efetiva de laminação de uma cunha de 45 para 30mm a 1050°C. ....	48
Figura 5.16 - Comparação da deformação efetiva das cunhas após a laminação. ....	48
Figura 5.17 - Comparação da simulação do torque máximo atingido para cada dimensão final de laminação das cunhas. ....	49
Figura 5.18 - Geometria da cunha definida após simulações no Deform 3D®. ....	50
Figura 5.19 - Simulação de deformação efetiva nas cunhas laminadas. ....	50
Figura 5.20 - Simulação de torque gerado nas cunhas laminadas a 1050, 1100, 1150, 1200 e 1230°C. ....	51
Figura 5.21 - Simulação das temperaturas durante a laminação das cunhas. .	52
Figura 5.22 - Cunhas após a laminação nas 5 temperaturas definidas. ....	53
Figura 5.23 - Seleção das amostras para caracterização. ....	53
Figura 5.24 - Análise de bandeamentos via MEV/EDS. ....	59
Figura 5.25 - Medições de microdureza HV1 nas regiões com e sem bandeamento. ....	59
Figura 5.26 - Análise de precipitados descontínuos via MEV/EDS. ....	61
Figura 5.27 – Análise de precipitados nos contornos de grão e dispersos na matriz via MEV/EDS. ....	62
Figura 5.28 - Índícios de liquação nos contornos de grão - cunha laminada a 1230°C (região cabeça).....	63
Figura 5.29 - Durezas medidas por região x temperatura de laminação. ....	64



## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

**EDS:** Espectroscopia por energia dispersiva de raios X

**Fe- $\alpha$ :** Ferro-alfa (ferrita)

**Fe- $\delta$ :** Ferro-delta (ferrita delta)

**Fe- $\gamma$ :** Ferro-gama (austenita)

**HNS:** High Nitrogen Steel (Aço com alto nitrogênio)

**M<sub>2</sub>N:** Tipo de nitreto

**M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>:** Tipo de carboneto

**M<sub>6</sub>C:** Tipo de carboneto

**M(C,N):** Tipo de carbonitreto

**MEV:** Microscopia Eletrônica de Varredura

**MO:** Microscopia Ótica

**Thermo-Calc<sup>®</sup>:** software para modelamento termodinâmico - método CALPHAD

**WDX:** Espectroscopia Dispersiva de Comprimento de Onda



## 1 INTRODUÇÃO

O aço válvula austenítico X50CrMnNiNbN21-9, também conhecido como WNr. 1.4882, é um aço amplamente utilizado na indústria automotiva para a produção de válvulas de escape aplicadas em motores à combustão interna.

Esse material apresenta uma excelente combinação de alta resistência mecânica e à corrosão em temperaturas até 850°C. Isso ocorre devido à alta estabilidade térmica da sua microestrutura austenítica à base de Fe-Cr-Mn-Ni com adições de C, N, Nb e W e endurecimento pela presença de carbonitretos dispersos do tipo  $M(C,N)$  e  $M_{23}C_6$ .

A Villares Metals é uma das maiores usinas siderúrgicas produtora de aços e ligas especiais na América Latina, está entre as maiores empresas fabricantes de aços válvulas no mundo e é fornecedora do WNr. 1.4882 (marca Villares VV50HCN<sup>®</sup>) para as indústrias do segmento automotivo. Apesar de já possuir vasto conhecimento na produção desse material, é prática da empresa estar sempre buscando melhoria contínua e explorar as variáveis que podem aprimorar a performance dos seus produtos nos processos de conformação a quente.

O aço WNr. 1.4882 possui estreita faixa de conformação termomecânica e é suscetível a trincas durante a laminação a quente - a depender das variações de temperatura e grau de redução aplicados.

Portanto, o objetivo desse trabalho é estudar o comportamento do aço WNr. 1.4882 (VV50HCN<sup>®</sup>) quando este é laminado a quente sob diferentes níveis de deformação e temperaturas de processamento. Para isso, serão realizados testes de laminação em cunha aquecidas em forno estacionário sob temperaturas de 1050, 1100, 1150, 1200 e 1230°C (+30°C).

No estudo, serão comparadas as microestruturas obtidas após a conformação a quente em diferentes condições termomecânicas, assim como a dureza, tamanho de grão, tamanho e distribuição de carbonetos e presença ou não de defeitos superficiais nas cunhas laminadas. As análises serão feitas via Microscopias Ótica, MEV e EDS e medições de dureza Rockwell C e microdureza Vickers.



## **2 OBJETIVOS DO TRABALHO**

### **2.1 Objetivo Geral**

Estudar a evolução microestrutural do aço válvula WNr. 1.4882 quando este é laminado sob diferentes graus de deformação e temperaturas a fim de entender a trabalhabilidade do produto nos processos de conformação a quente.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Analisar a trabalhabilidade a quente do aço (ocorrência de trincas superficiais e integridade interna) quando laminado sob diferentes temperaturas e níveis de deformação;
- Identificar quais são os limites de temperatura para o processamento do aço e qual é a faixa ideal para o controle da microestrutura desejada (matriz austenítica com distribuição uniforme de carbonetos constituídos principalmente por Cr e carbonitretos de Nb – com grãos refinados, equiaxiais e isentos de trincas).



### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Válvulas aplicadas em motores à combustão interna

A seleção da liga a ser utilizada para a fabricação de válvulas depende do estado de tensão, agentes corrosivos e temperaturas aos quais o componente estará submetido na aplicação, assim como dos objetivos econômicos e de vida útil desejada. O desempenho do componente é resultado da combinação entre a composição química da liga, tipo de processamento, tratamento térmico e, por consequência, a microestrutura final obtida. As válvulas metálicas para aplicação em motor à combustão, ilustradas na Figura 3.1, podem ser produzidas a partir de ligas martensíticas, austeníticas ou à base de titânio e aplicadas como válvulas de admissão ou de escape [1].

O aço WNr. 1.4882 pode ser aplicado em válvulas monometálicas, bimetálicas ou ocas, dependendo do tipo de motor. Entretanto, é mais comum a utilização deste material em válvulas de escape bimetálicas e em válvulas monometálicas ocas (*“hollow valves”*).



Figura 3.1 - Modelos de válvulas metálicas para aplicação em motores à combustão interna [2].

As válvulas mostradas na Figura 3.1 são produzidas por forjamento em matriz fechada a partir de barras redondas com diâmetro e comprimento pré-definidos no desenho da peça. Em geral, após a conformação, estas são submetidas a processos de tratamento térmico, usinagem e inspeções de qualidade. Em alguns casos, podem ser realizadas deposições ou recobrimentos

superficiais para prolongar a vida útil do componente através do aumento da resistência à corrosão e ao desgaste.

A maioria das válvulas de admissão aplicadas em motores à combustão interna são monometálicas – compostas por apenas um material metálico, enquanto as válvulas bimetálicas são construídas com a utilização de dois materiais diferentes e são geralmente utilizadas para aplicações como válvulas de escape nos motores à combustão interna [1,3]. No caso de válvulas bimetálicas, dois materiais metálicos diferentes são soldados por fricção (por exemplo, aço inoxidável martensítico + austenítico ou liga à base de níquel).

Em aplicações que requerem alto desempenho, por exemplo, motores de caminhões pesados que trabalham sob condições extremas e motores de aeronaves, podem ser utilizadas válvulas ocas, mais conhecidas pelo termo em inglês “*hollow valves*”. Esse tipo de válvula foi desenvolvido para trabalho sob elevadas temperaturas (no limite da resistência à quente dos aços austeníticos), podendo chegar a temperaturas próximas de 800°C. Para evitar o superaquecimento da peça, essas válvulas são furadas para a criação de uma cavidade interna, dentro da qual é injetado sódio metálico sob vácuo. Após essa etapa, as duas partes (“cabeça” e “haste”) são soldadas por fricção para o fechamento da região oca [1].

### **3.2 Tipos de aços válvulas**

As válvulas de admissão dos motores de combustão interna precisam suportar cargas mecânicas, químicas e tribológicas cíclicas. Apesar de serem resfriadas pela mistura de ar/gás que entra, a temperatura de trabalho dessas válvulas no cabeçote do motor chega a cerca de 500°C. Durante paradas mais prolongadas, o motor resfria e a condensação dos gases de escape proporciona um meio corrosivo para os componentes. A compressão causa flexão da cabeça e pequenos movimentos de atrito entre a válvula e o anel da sede, resultando em desgaste [4].

O aço válvula martensítico X45CrSi9-3 (marca Villares VV45<sup>®</sup>) é o mais utilizado para a fabricação de válvulas de admissão. No entanto, para aplicações em grandes motores a diesel com teores mais elevados de enxofre e cloreto de

alguns óleos pesados, é utilizada uma válvula de aço inoxidável tipo X85CrMoV18-2 (marca Villares VV85®).

Porém, ao contrário das válvulas de admissão, a cabeça das válvulas de escape não é resfriada pela mistura de ar/gás de entrada e, portanto, atinge temperaturas de até aproximadamente 850°C, o que exige a aplicação de aços austeníticos com resistência a quente, à corrosão e ao desgaste em alta temperatura.

Para isso, foram desenvolvidos os aços válvulas austeníticos nitrogenados que possuem alta estabilidade microestrutural sob altas temperaturas e são endurecidos pela presença de carbonitretos - estes serão mais bem detalhados no Tópico 3.3.

### **3.3 Aços válvulas austeníticos nitrogenados**

Os aços válvulas austeníticos são constituídos à base de Fe e amplamente aplicados em válvulas de escape de motores à combustão interna.

Assim como os demais aços austeníticos, estes têm a estrutura cúbica de face centrada austenítica. Além disso, são geralmente ligados com C, Mn, Ni e N e são endurecidos pela presença de carbonitretos primários do tipo M(C,N). Os elementos Cr, Si e, às vezes, Al são adicionados para elevar a resistência à oxidação ou corrosão. Os refratários Mo, Nb, Ta, W e V podem ser acrescentados para aumentar a resistência à alta temperatura [1].

A introdução dos “*High Nitrogen Steels*” (HNS) em válvulas de escape de motores à combustão começou em 1952, quando foi desenvolvido o aço  $\text{Cr}_{21}\text{Mn}_9\text{Ni}_4\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ , que ainda é amplamente utilizado para essa aplicação. Esta liga foi desenvolvida para melhorar a resistência à corrosão por óxido de chumbo, mas também trouxe uma melhor estabilidade da austenita à formação de ferrita e fase sigma [5].

No entanto, estudos mencionam que a exposição prolongada à temperatura de aplicação dessas válvulas ocasionou o crescimento de carbonetos do tipo  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  e  $\text{M}_2\text{N}$  com característica lamelar nos contornos de grão, o que causou fragilização e deterioração da resistência à corrosão do aço. Por isso, observou-se a necessidade de melhorar a estabilidade microestrutural

desse material para a aplicação e, então, foi feita a adição de aproximadamente 2%p Nb e de 1%p W para o desenvolvimento do  $\text{Cr}_{21}\text{Mn}_9\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{W}_1\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,45}$  (W Nr. 1.4882), aço estudado nesse trabalho.

Nesse aço com a adição de Nb, após conformação a quente, solubilização a 1140°C e envelhecimento a 760°C, é notável a presença de uma matriz austenítica com dispersão de M(C,N) primários – causando a redução da precipitação de  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  e  $\text{M}_2\text{N}$  nos contornos dos grãos e aumento do teor de Cr na matriz sem promover a formação de fase sigma [5].

### **3.4 Influência dos elementos de liga nos aços austeníticos nitrogenados**

Os aços nitrogenados são soluções sólidas multicomponentes à base de ferro constituídas por átomos substitucionais (Cr, Ni, Mn, etc.) e intersticiais (N e C) e que podem ser endurecidos pela presença de M(C,N) [4].

Os aços inoxidáveis austeníticos nitrogenados são aços que possuem adição de nitrogênio (geralmente superior a 0,4%p) durante o seu processo de fabricação na aciaria.

O nitrogênio é um forte formador e estabilizador de austenita. A adição desse elemento em solução sólida traz um grande benefício para o aumento da resistência mecânica sem perda significativa de tenacidade e ductilidade. Por isso, pode ser usado em conjunto com o manganês para substituir parcialmente o níquel (que tem alto custo) [6].

Os aços austeníticos nitrogenados apresentam alta taxa de encruamento, o que os torna difíceis para conformação mecânica, pois o nitrogênio reduz a plasticidade a quente desses materiais. Por isso, é necessário controlar as condições de processamento com precisão para obter produtos com diferentes níveis de resistência [7,8,9].

Nesse material, a resistência mecânica é sensível à temperatura de deformação durante o processo de laminação, portanto, a conformação a frio é de difícil execução. Além disso, mesmo quando laminado a quente, se as condições de processamento forem inadequadas, pode ocorrer a formação de carbonetos ou nitretos indesejados nos contornos de grãos, o que é prejudicial

à ductilidade, pois essas partículas são duras e podem causar trincas na matriz austenítica durante a conformação [4,6,10,11].

### 3.4.1 Adição de Cromo

A adição de cromo às ligas Fe-Ni-N provoca não apenas um aumento na solubilidade do nitrogênio em todas as fases, mas, além disso, faz com que a solubilidade do nitrogênio na austenita seja maior que no líquido, como mostrado na Figura 3.2 [4].

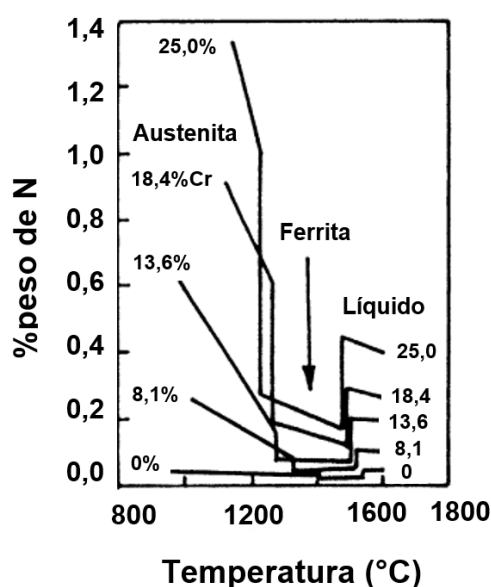


Figura 3.2 - Solubilidade do nitrogênio em ligas Fe-Cr em função da temperatura [12].

A solubilidade do nitrogênio no estado sólido é particularmente importante porque as propriedades benéficas dos aços inoxidáveis austeníticos nitrogenados são obtidas principalmente com o nitrogênio em solução sólida, não em forma de nitretos.

Conforme mostrado na Figura 3.3, a solubilidade do nitrogênio diminui com o aumento da temperatura e aumenta com a pressão do gás nitrogênio ( $N_2$ ). Como esperado, o cromo auxilia um maior teor de equilíbrio de nitrogênio no aço líquido.

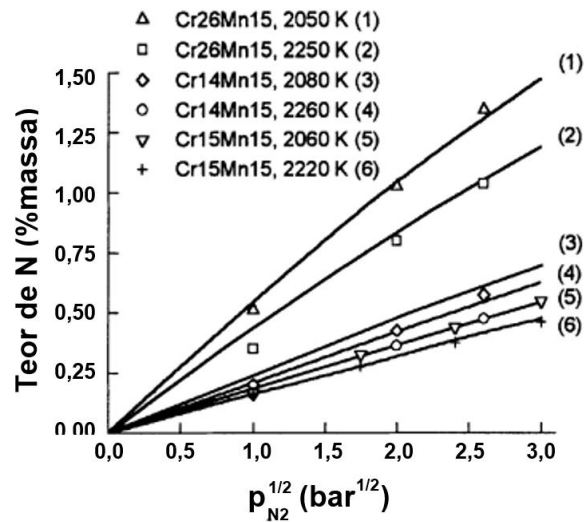


Figura 3.3 - Solubilidade de nitrogênio em ligas líquidas Fe-Cr-Mn medida por [13] para aços  $Cr_{(x)}Mn_{15}$  em temperaturas acima de 2.000 K.

### 3.4.2 Adição de Níquel

Os efeitos do cromo e do níquel na solubilidade do nitrogênio gasoso a 1100°C com uma atividade de nitrogênio de  $\alpha_N = 0,24$  é mostrado na Figura 3.4. As curvas de iso-concentração (linhas tracejadas) e limite de fase  $\gamma-(\gamma + Cr_2N)$  (linha sólida) foram calculadas por com base em dados experimentais [14].

A Figura 3.4 mostra que o cromo aumenta e o níquel diminui a solubilidade do nitrogênio na austenita à base de Fe-Cr-Ni, mas há um limite para a solução sólida de nitrogênio na austenita. Com altos teores de nitrogênio, o  $\epsilon$ -nitreto de cromo ( $Cr_2N$ ) precipita. Portanto, é a solubilidade do nitreto, e não a do nitrogênio gasoso, que determina o teor de nitrogênio em solução sólida na matriz austenítica.

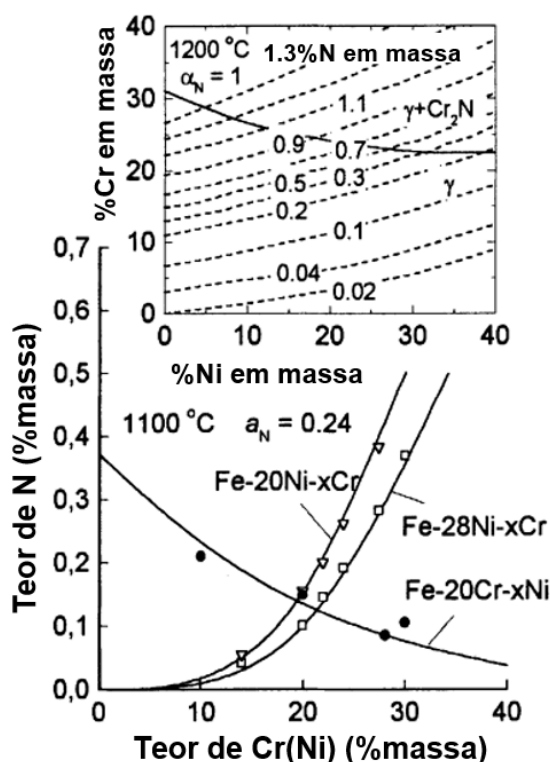


Figura 3.4 - Efeitos do Cr e do Ni na solubilidade do nitrogênio gasoso a 1100°C com uma atividade de nitrogênio de  $\alpha_N = 0,24$  em aços austeníticos 20(28)Ni e 20Cr, respectivamente [14].

### 3.4.3 Adição de Manganês

A substituição do Ni pelo Mn facilita a nitrogenação nos aços inoxidáveis austeníticos, pois tanto o Cr quanto o Mn aumentam a solubilidade do nitrogênio no ferro líquido e na austenita. É por isso que as composições Cr-Mn-N representam um grupo importante de aços com alto teor de nitrogênio [4].

Conforme mostrado na Figura 3.5, o Cr e o Mn diminuem enquanto o Ni aumenta a atividade termodinâmica do nitrogênio e do carbono na austenita. Isto é, os átomos de Cr e Mn interagem atrativamente com os átomos de C e N e o Ni os repelem para fora da solução.

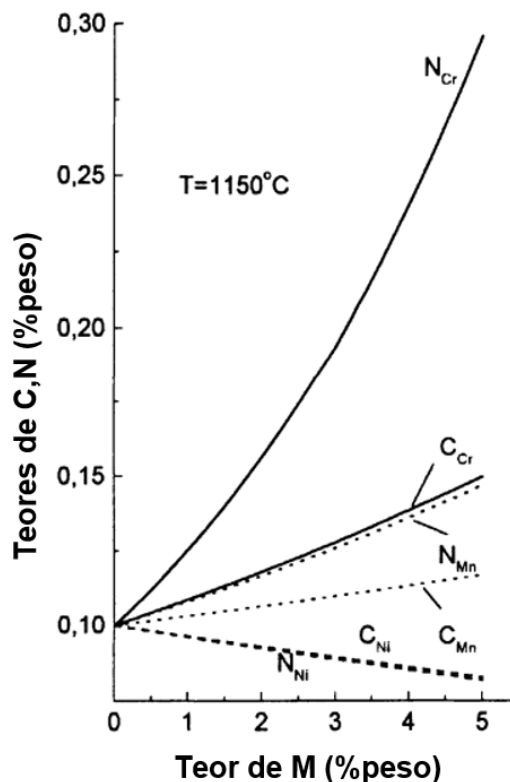


Figura 3.5 - Efeitos do cromo (linhas sólidas), manganês (linhas pontilhadas) e níquel (linhas tracejadas) na solubilidade de nitrogênio e carbono em ferro a 1150°C [4].

### 3.5 Segregação em aços austeníticos nitrogenados

A microsegregação é causada principalmente pela difusão insuficiente na interface entre o líquido em solidificação e o interdendrítico. Como o coeficiente de difusão de N é ordens de magnitude maior que o dos elementos de liga substitucionais, este elemento intersticial não é propenso a gerar segregação. Entretanto, como os elementos substitucionais segregam, o nitrogênio será atraído para áreas de maior teor de Cr, Mn, Mo e repelido por aquelas de maior teor de Ni, Co, C [4].

Durante a conformação a quente, a microsegregação é alongada na direção longitudinal e forma uma estrutura em faixas, conhecida por bandeamento. Em uma microestrutura com ataque químico, essas faixas com diferentes composições químicas e microdureza se revelam de forma diferente, como mostrado na Figura 3.6.

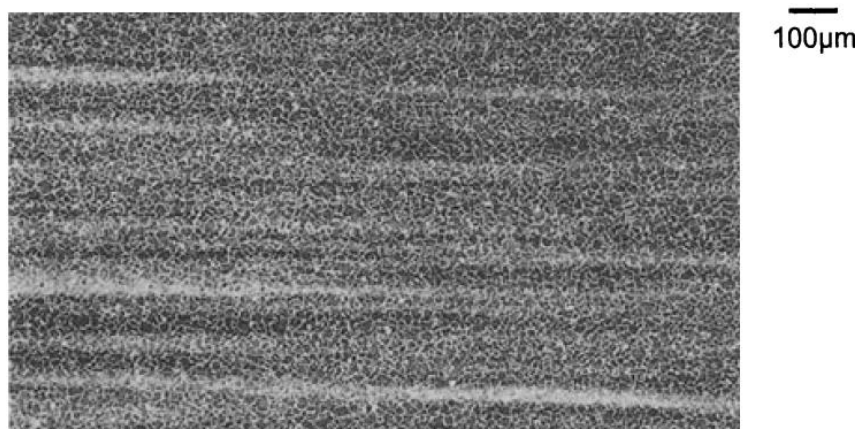


Figura 3.6 - Linhas de segregação em aço PESR  $\text{Cr}_{15.6}\text{MoC}_{0.3}\text{N}_{0.42}$  forjado para rd. 60 mm 0 e tratado para dureza 720 HV30 [4].

Em uma análise por WDX, foi possível mapear a diferença de composição química entre as linhas de bandeamento, conforme mostrado na Figura 3.7 [4].

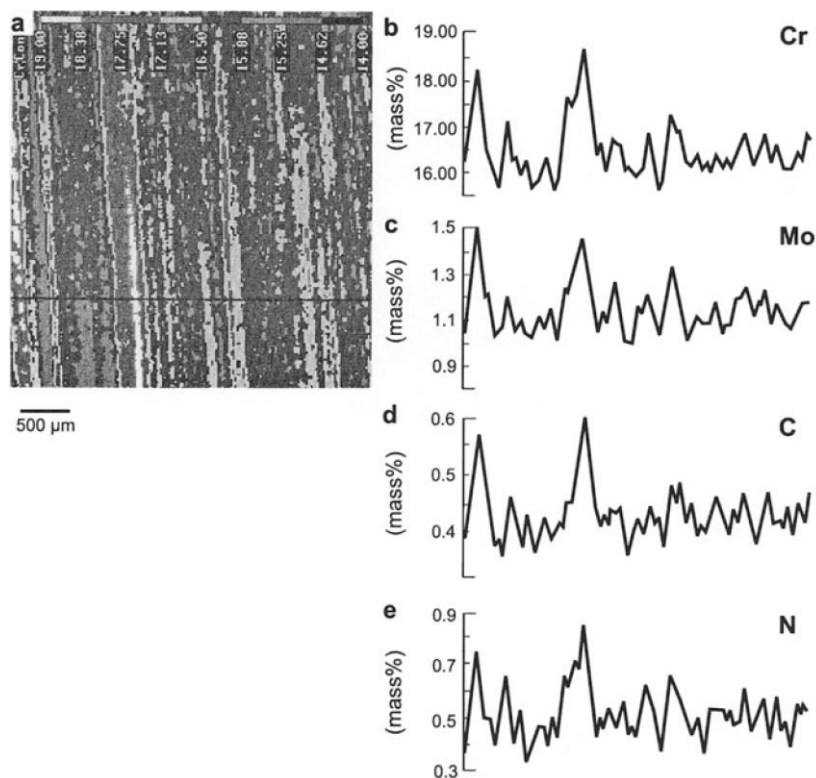


Figura 3.7 - Análise WDX da microsegregação mostrada na Figura 3.6 [4].

O resultado do mapeamento por WDX mostra que os elementos Cr, Mo, C e N estão presentes nas mesmas regiões. Entretanto, o cálculo da composição de fase para as concentrações máxima e mínima do linescan indicam uma distinção na solidificação e precipitação dessas duas áreas - Figura 3.8 [4].

(%massa)	Cr	Mo	C	N
— alto	18.8	1.36	0.61	0.85
--- baixo	15.5	0.96	0.35	0.41

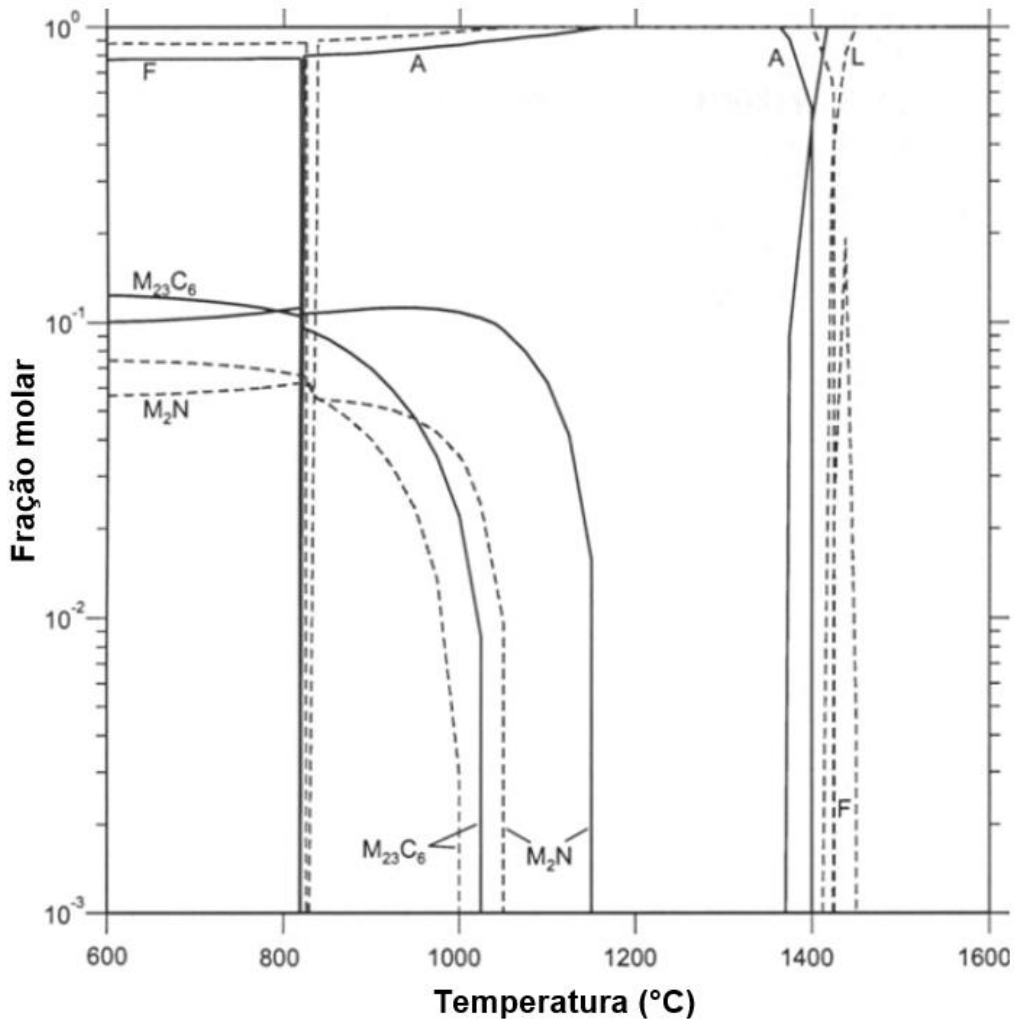


Figura 3.8 - Cálculo termodinâmico via Thermo-Calc<sup>®</sup> para as composições de maior e menor teor de liga na co-segregação CrMoCN da Figura 3.6 [4].

Observa-se que a região mais rica em Cr, Mo, C e N apresenta estabilidade de  $M_{23}C_6$  e  $M_2N$  para temperaturas mais elevadas. A diferença é mais significativa para o  $M_2N$ .

### 3.6 Aço válvula X50CrMnNiNbN21-9 (WNr. 1.4882)

#### 3.6.1 Composição química

O aço WNr. 1.4882 é constituído por uma matriz austenítica à base de Cr-Mn-Ni com adição de Nb, W e N, conforme mostrado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Composição química padrão do aço WNr. 1.4882 [3].

<b>Elemento</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>
C	0,45	0,55
Si	-	0,45
Mn	8,00	10,00
P	-	0,045
S	-	0,030
Cr	20,00	22,00
Ni	3,50	5,50
W	0,80	1,50
Nb+Ta	1,80	2,50
N	0,40	0,60

Essa composição química, aliada à microestrutura, proporciona uma excelente combinação de alta resistência mecânica e à corrosão em alta temperatura. Por isso, esse aço é amplamente utilizado em válvulas monometálicas ou como o material da cabeça em válvulas bimetálicas para aplicação em motores à combustão interna [1].

### 3.6.2 Diagrama de fases em equilíbrio

A Figura 3.9 mostra a isopleta para a estabilidade das fases em função da temperatura e teor de nitrogênio. A linha tracejada indica a quantidade de nitrogênio do aço utilizado no estudo [15,16].

Os cálculos termodinâmicos para temperaturas entre 600 e 1600°C (Tabela 3.2) indicam que a fase sigma e os precipitados  $M_{23}C_6$ ,  $M_2N$  e  $M(C,N)$  podem se formar em condições de equilíbrio, mas a formação de  $M_6C$  não é esperada [15,16].

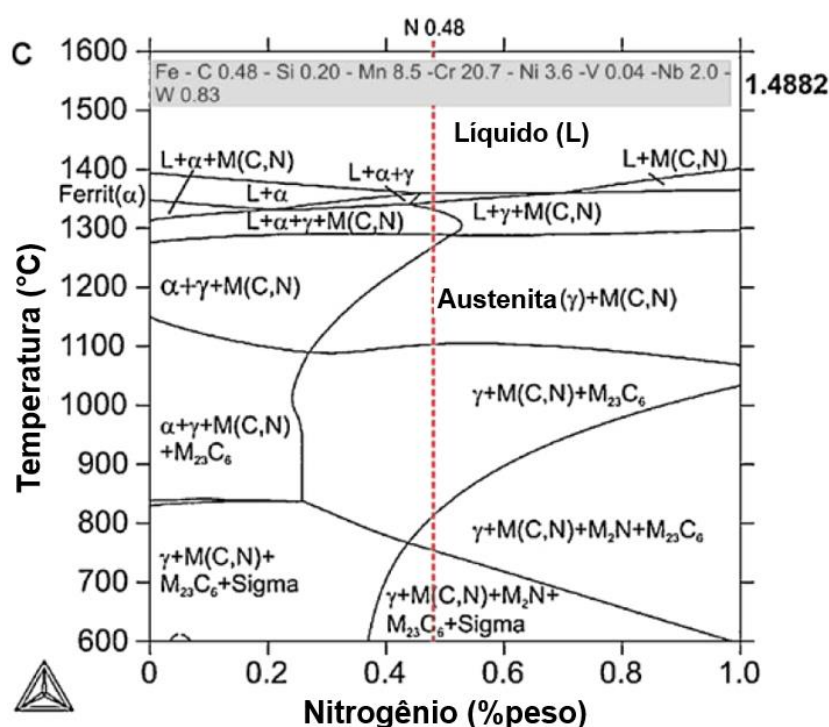


Figura 3.9 - Diagrama de fases calculado no método CALPHAD (Thermo-Calc®) para o aço WNr. 1.4882 [15,16].

Tabela 3.2 - Temperaturas de formação das fases em equilíbrio no aço WNr. 1.4882 [15,16].

Aço	Tipos de fase				
	Intermetálica	Carboneto/nitreto			
WNr.	Fase sigma (Fe,Ni) <sub>x</sub> (Cr,Mo) <sub>y</sub> (°C)	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> (°C)	M <sub>6</sub> C (°C)	M <sub>2</sub> N (°C)	M(C,N) (°C)
1.4882	754	1103	-	813	1344

A fase sigma não é formada no aço WNr. 1.4882, apesar de constar no diagrama de equilíbrio, pois não tem cinética suficiente para a formação devido à adição média de 0,5%p N – que reduz drasticamente a força motriz para a precipitação de fases intermetálicas em aços nitrogenados.

Além disso, conforme mostrado na Tabela 3.3, a temperatura calculada para a precipitação desse intermetálico (754°C) é inferior à temperatura mínima de conformação à quente e dos patamares de temperatura dos tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento recomendados pela norma ISO 683-15 para essa liga [17].

Tabela 3.3 - Temperaturas de conformação a quente e tratamento térmico para o aço WNr. 1.4882 [17].

Aço	X50CrMnNiNbN21-9 (WNr. 1.4882)
Temperatura de conformação a quente	950 a 1150°C
Ciclo de solubilização	1160 a 1200°C (resfriamento em água)
Ciclo de envelhecimento	760 a 815°C por 4 a 8h (resfriamento ao ar)

De acordo com a Figura 3.9 e a Tabela 3.2, os precipitados secundários  $M_{23}C_6$  e  $M_2N$  podem se formar na fase austenita em temperaturas menores que 1103 e 813°C, respectivamente, enquanto a formação primária de  $M(C,N)$  se forma a partir do início da solidificação da liga em temperaturas inferiores a 1344°C.

Conforme previsto na literatura, os nitretos  $M_2N$  se precipitam com a característica de lamelas alternadas, similar ao constituinte perlita. Por isso, o precipitado  $M_2N$  lamelar é também conhecido como “perlita de nitrogênio” [15,16].

A Figura 3.10 mostra a formação de  $M(C,N)$  com geometria cúbica e a formação de aglomerados de perlita de nitrogênio com  $M_{23}C_6$ .

O  $M_{23}C_6$  e o  $M_2N$  geralmente se formam nos contornos de grão e de maclas, mas também podem ser observados na forma lamelar ou dispersa dentro dos grãos austeníticos.

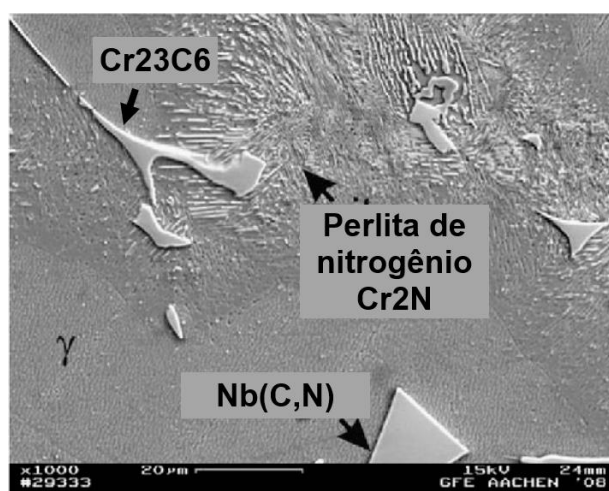


Figura 3.10 - Matriz austenítica com  $M(C,N)$ ,  $M_{23}C_6$  e  $M_2N$  [15,16].

A Figura 3.11 mostra uma micrografia obtida via MEV de uma amostra homogeneizada a 1200°C/15min e resfriada rapidamente à taxa de 200K/s. Observa-se que os precipitados  $M_{23}C_6$  e  $M_2N$  foram totalmente dissolvidos quando o aço WNr. 1.4882 foi aquecido por tempo suficiente sob temperaturas superiores as de solubilização descritas na Tabela 3.2. Como já esperado, o  $M(C,N)$  não foi solubilizado porque este é formado a partir do líquido e a temperatura necessária para esse fenômeno é superior a 1344°C [15,16].

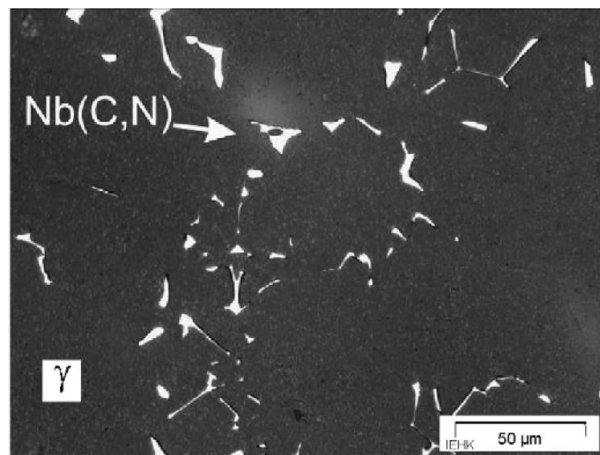


Figura 3.11 - Matriz austenítica com carbonitretos de Nb [15,16].

### 3.7 Mecanismos de endurecimento nos aços austeníticos nitrogenados

#### 3.7.1 Endurecimento por solução sólida

O efeito de diferentes elementos de liga no comportamento mecânico de aços austeníticos nitrogenados foi estudado através de ensaios mecânicos em diversos aços e descrito pelas equações abaixo.

As equações mostram a dependência do limite de escoamento ( $R_{p0,2}$ ) e do limite de resistência à tração ( $R_m$ ) da matriz em relação à fração de  $\delta$ , tamanho de grão, densidade de maclas e composição em %p (em MPa) [18]:

$$R_{p0,2} = 63,5 + 496.N + 356,5.C + 20,1.Si + 3,7.Cr + 14,6.Mo + 18,6.V + 4,5.W + 40,3.Nb + 26,3.Ti + 12,7.Al + 2,5.\delta + 7,1.d^{-1/2} \quad (1)$$

e

$$R_m = 449,5 + 852,5.N + 542,5.C + 37,2.Si - 1,5.Ni + 18,6.Mo + 77,5.Nb + 46,5.Ti + 18,6.Al + 2,2.\delta + 7,1.t^{-1/2} \quad (2)$$

Onde:

$\delta$  - Fração de ferrita delta

$d$  - Tamanho do grão

$t$  – Densidade de maclas

Um caminho livre de discordâncias determinado pelo número de maclas dentro do grão não tem efeito significativo na tensão de escoamento ( $R_{P0,2}$ ), mas afeta o limite de resistência à tração ( $R_m$ ), que está relacionado à taxa de encruamento [18].

As equações mostram que, à temperatura ambiente, o nitrogênio é cerca de 1,5 vezes mais eficaz do que o carbono para o endurecimento da austenita e estes elementos possuem um fator de contribuição elevado para o aumento do limite de escoamento e de resistência à tração.

Importante destacar também a influência do %p Ni como um fator negativo no aumento da resistência máxima do aço (sendo o único componente da equação com fator de subtração).

Além destes, os elementos Si, Cr, Mo, V, W, Nb, Ti e Al contribuem significativamente para o aumento de resistência. Entretanto, para o aço WNr. 1.4882, os teores de V e Al são apenas residuais.

### 3.7.2 Endurecimento por precipitação

Os aços austeníticos convencionais geralmente consistem em soluções sólidas monofásicas de austenita ( $\gamma$ ) onde os precipitados são indesejáveis, com pontuais exceções. A aplicação desses aços sob temperaturas elevadas é acompanhada pela precipitação não intencional de fases, muitas das quais deterioram as propriedades mecânicas e de corrosão [4].

No caso de aços austeníticos nitrogenados, os principais tipos de precipitados podem ser encontrados na austenita são fases intermetálicas, carbonetos, nitretos e carbonitretos [4].

O comportamento de precipitação dos aços austeníticos se torna completamente diferente devido ao nitrogênio. Juntamente com o seu efeito na precipitação de carbonetos e fases intermetálicas, os nitretos de cromo tornam-se um importante constituinte dos aços austeníticos envelhecidos.

Para aplicações que exigem alta resistência mecânica e ao desgaste sob altas temperaturas de trabalho, é desejável a presença de partículas de segunda fase, desde que homoganeamente distribuídas em frações e tamanhos adequados (a depender de cada composição química), pois estas contribuem no aumento da vida útil do componente.

### 3.7.2.1 Carbonitretos M(C,N)

Consiste em uma estrutura cúbica de face centrada e é comumente formado em aços austeníticos CrNi contendo Ti ou Nb. Eles reduzem o teor de carbono na matriz e evitam a precipitação de  $M_{23}C_6$ . Juntamente com um efeito estabilizador, sua presença geralmente ocorre de forma intragranular, em discordâncias ou falhas de empilhamento, aumentando, assim, a resistência à fluência [19,20].

### 3.7.2.2 Carbonetos $M_{23}C_6$

Os carbonetos  $M_{23}C_6$  são geralmente observados em aços com adições de Cr, Mn, W, Mo e V. Nos aços ligados ao Cr, o elemento principal no  $M_{23}C_6$  é o cromo, mas outros elementos podem substituir a sub-rede metálica formando os carbonetos multicomponentes  $(M, M')_{23}C_6$ , onde M usualmente é Cromo e outro metal [21].

Em geral, o carboneto  $Cr_{23}C_6$  pode dissolver átomos de Fe, Cr, Mn, Mo e W e formar fases complexas  $\gamma-(Cr,M)_{23}C_6$  [21, 22, 23]. No caso do aço WNr. 1.4882, de acordo com a composição química, este metal "M" pode ser Fe, Mn ou W.

As adições de W e Mo podem aumentar a estabilidade de carbonetos binários  $M_{23}C_6$  (M=Cr, Fe, Co, Ni) e ternários  $(Cr, M)_{23}C_6$  (M=Fe, Ni). O tungstênio aumenta a solubilidade de Fe e Ni em  $Cr_{23}C_6$ , mas não influencia a solubilidade de Co. A incompatibilidade de rede entre  $M_{23}C_6$  e a matriz de

austenita diminui com o W, o que também pode favorecer a cinética de formação e estabilidade dessas fases [21].

Sabe-se que o  $M_{23}C_6$  deteriora a resistência à corrosão intergranular ao concentrar elevado teor de cromo nos contornos dos grãos através da formação dos carbonetos.

Além disso, os carbonetos  $M_{23}C_6$  precipitados ao longo dos contornos dos grãos dificultam o movimento de discordâncias e, por isso, estes propiciam o aumento da densidade de discordâncias ao redor deles nas interfaces dos grãos. Isso aumenta o limite de escoamento e restringe a deformação do aço, podendo gerar trincas intergranulares. [24,25,26].

O tempo necessário para a formação de  $M_{23}C_6$  em diferentes interfaces aumenta na seguinte sequência: contornos dos grãos → contornos de macla não-coerentes → contornos de macla coerentes → interior dos grãos [27].

A adição de nitrogênio retarda a precipitação do carboneto  $M_{23}C_6$  para tempos mais longos, conforme ilustrado na Figura 3.12.

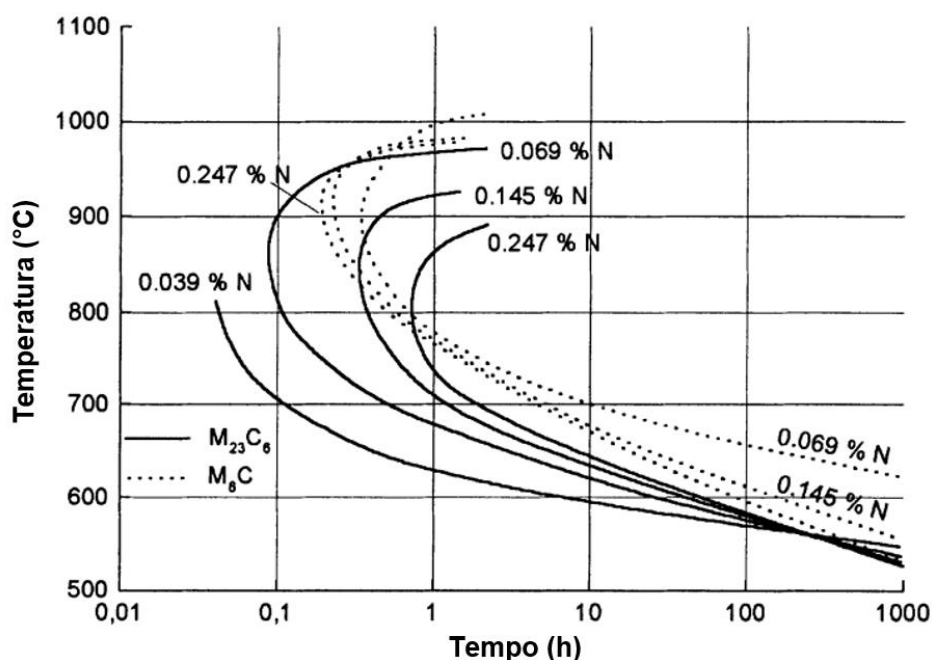


Figura 3.12 - Efeito do teor de N na precipitação de carbonetos  $M_{23}C_6$  (linhas sólidas) e  $M_6C$  (linhas pontilhadas) no aço  $Cr_{17}Ni_{13}Mo_5$  [4,28].

### 3.7.2.3 Nitretos $M_2N$

O  $M_2N$ , também conhecido como “perlita de nitrogênio”, substitui parcialmente o  $M_{23}C_6$  em aços austeníticos nitrogenados em temperaturas acima de  $600^\circ\text{C}$  [29,30,31,32].

A Figura 3.13 mostra um diagrama tempo-temperatura da formação de  $Cr_2N$  para aços Cr-Ni-N e Cr-Mn-N. É possível notar que o tempo necessário para o início da precipitação do nitreto de  $Cr_2N$  nos aços Cr-Ni-N é menor do que nos aços Cr-Mn-N para os mesmos teores de nitrogênio. Isso ocorre porque, conforme explicado anteriormente, o Ni diminui a solubilidade do N na austenita e, portanto, facilita a formação do precipitado  $Cr_2N$ .

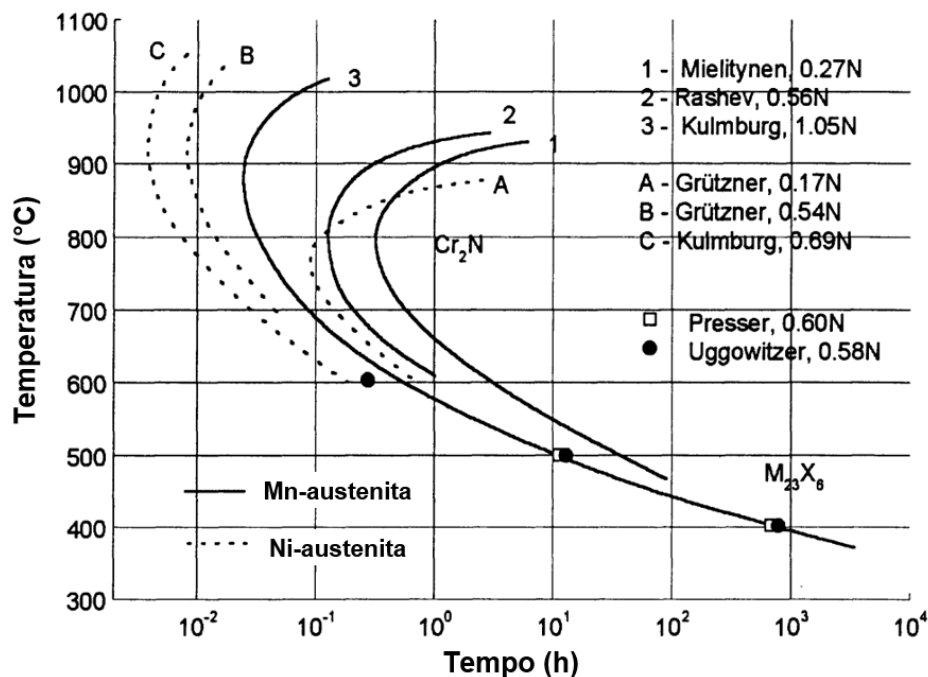


Figura 3.13 - Comportamento da precipitação em aços austeníticos Cr-Ni-N e Cr-Mn-N [32].

A reação de precipitação descontínua de  $Cr_2N$  é de estado não-estacionário e governada por dois processos: primeiro pela difusão intergranular do cromo e depois pela sua difusão em massa – visto que a difusão do Cr é substitucional e, portanto, mais lenta que a do N, que é intersticial [33,34,35].

A formação de  $Cr_2N$  em aços austeníticos com alto teor de nitrogênio é peculiar, pois este possui morfologia de placa fina originada pela decomposição

descontínua da austenita rica em nitrogênio. Por consequência, uma estrutura celular é formada a partir dos contornos dos grãos – ver Figura 3.10 [29,36,37].

### 3.7.3 Endurecimento por refino de grão

O efeito do endurecimento por refino de grão é acentuado com os maiores teores de carbono e nitrogênio da liga.

O endurecimento dos contornos de grão induzido pelo nitrogênio nos aços austeníticos nitrogenados geralmente é expresso como um aumento do coeficiente  $k_y$  na equação de Hall-Petch - que descreve o efeito do tamanho do grão na tensão correspondente ao limite de escoamento:

$$R_{p0,2} = \sigma_0 + k_y d^{-1/2} \quad (3)$$

Onde:

$\sigma_0$  - Tensão de atrito para o início da movimentação de discordâncias (para aços, aproximadamente 70 MPa)

$k_y$  - Coeficiente de endurecimento (para aços, aproximadamente 0,74 MPa.m<sup>1/2</sup>)

$d$  - Tamanho do grão

A Figura 3.14 apresenta o limite de escoamento dos aços austeníticos nitrogenados e aços carbono de acordo com a relação de Hall-Petch. Observa-se que quanto maiores os teores de nitrogênio e carbono, maior é a eficácia do endurecimento através do refino do tamanho de grão. Além disso, o efeito do N no endurecimento é mais pronunciado do que o do C para o aumento de resistência do aço [38].

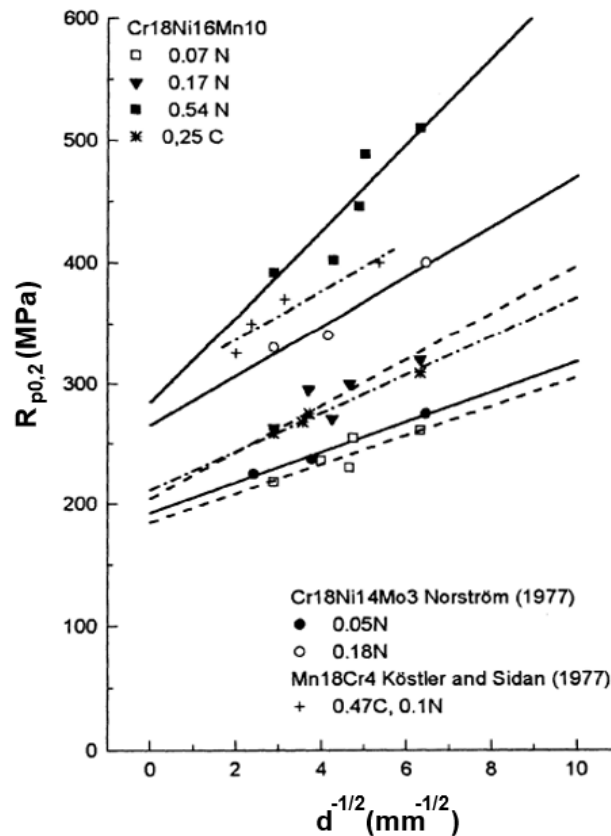


Figura 3.14 - Efeito comparativo do N e C no endurecimento dos contornos de grão dos aços Cr<sub>18</sub>Ni<sub>16</sub>Mn<sub>10</sub>, Cr<sub>18</sub>Ni<sub>14</sub>Mo<sub>3</sub> e Mn<sub>18</sub>Cr<sub>4</sub> [39,40].

### 3.7.4 Endurecimento por trabalho a frio

O endurecimento por trabalho a frio de aços austeníticos nitrogenados, em combinação com o endurecimento por solução sólida e refino de grão, permite que esses aços atinjam elevados valores de resistência mecânica [41].

A Figura 3.15 mostra que a diferença de inclinação entre as curvas de limite de escoamento ( $R_{P0,2}$ ) e de resistência máxima ( $R_m$ ) dos aços trabalhados a frio (em função da deformação) cresce com o aumento do teor de nitrogênio. Isto é, o nitrogênio evita a diminuição do coeficiente de endurecimento a frio em grandes deformações – o efeito típico para aços austeníticos não-nitrogenados.

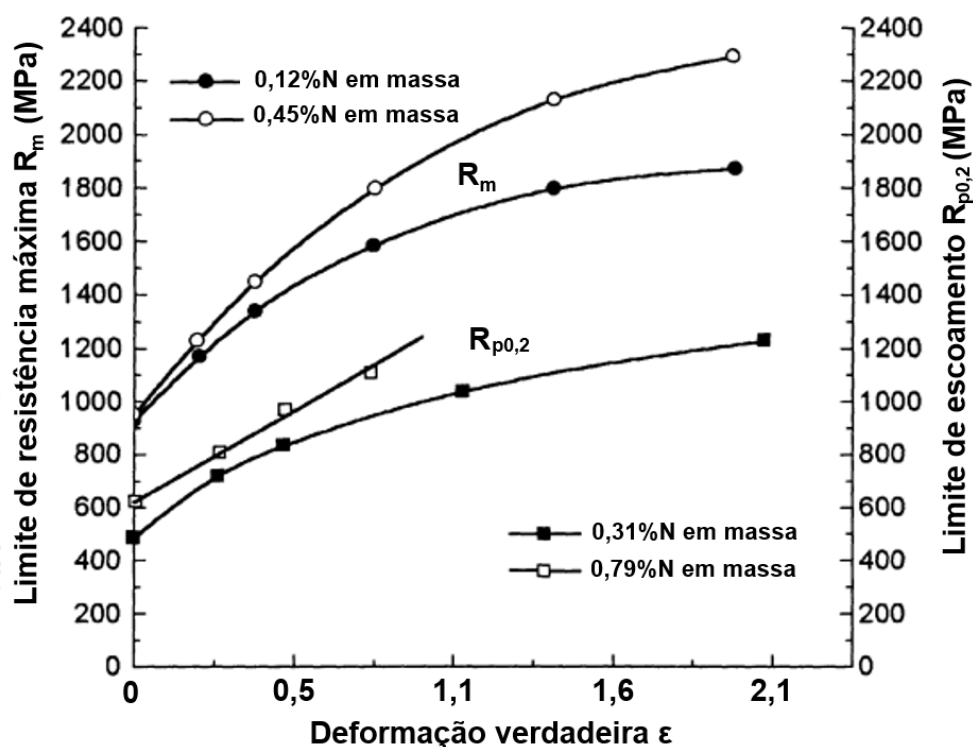


Figura 3.15 - Efeito do nitrogênio no limite de escoamento [41] e de resistência máxima [38] em aços austeníticos trefilados a frio.

### 3.8 Conformação a quente de aços austeníticos nitrogenados

O endurecimento dos aços nitrogenados de alta liga demanda equipamentos de forjamento e laminação capazes de exercer a tensão necessária para promover a deformação do aço no processo à quente.

O aço WNr. 1.4882 contém C+N aproximadamente 1%p e, portanto, exibe alta resistência a quente. Entretanto, esse aço é suscetível a trincas devido a fatores como: presença de precipitados de segunda fase duros (carbonitretos dispersos ou óxidos próximos à superfície) e segregação (devido ao alto % de elementos de liga) [4].

A maioria dos aços inoxidáveis nitrogenados apresentam nitrogênio em solução sólida nas temperaturas usuais de laminação. Entretanto, isso não ocorre com os aços válvulas austeníticos devido à adição de aproximadamente 2%p Nb e 0,50%p N. Nesses materiais, parte do %N estará presente na forma de nitretos que podem ser acumulados nos contornos de grãos primários mesmo em altas temperaturas de laminação. Esses nitretos não dissolvidos, se

presentes em áreas segregadas, diminuem drasticamente a deformação necessária para a geração de trincas durante a conformação a quente [4].

As Figuras 3.16 e 3.17 mostram que o WNr. 1.4882, quando comparado a outros aços, apresenta baixa ductilidade, especialmente em temperaturas acima de 1100°C, a partir da qual tem-se apenas a presença de M(C,N), que é amplamente formado nesse material devido à adição de Nb e que não é solubilizado nas temperaturas usuais de conformação [15,16].

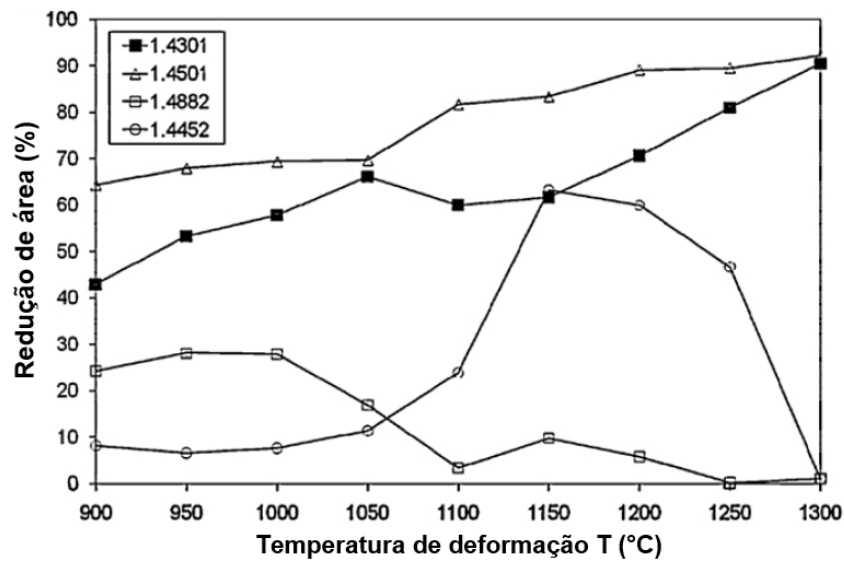


Figura 3.16 - Temperatura de deformação x redução de área - ensaio de tração a quente [15,16].

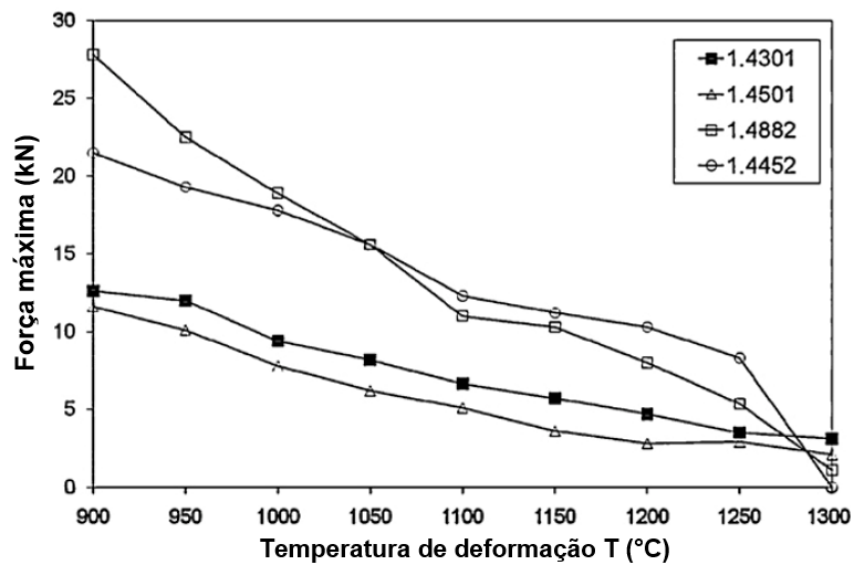


Figura 3.17 - Temperatura de deformação x carga máxima - ensaio de tração a quente [15,16].

A Figura 3.18 ilustra o comportamento dos aços submetidos aos testes de compressão. O aço WNr. 1.4882 apresenta baixa ductilidade durante a conformação a quente, sendo o pico de grau de deformação de apenas 0,25 a 1200°C [15,16].

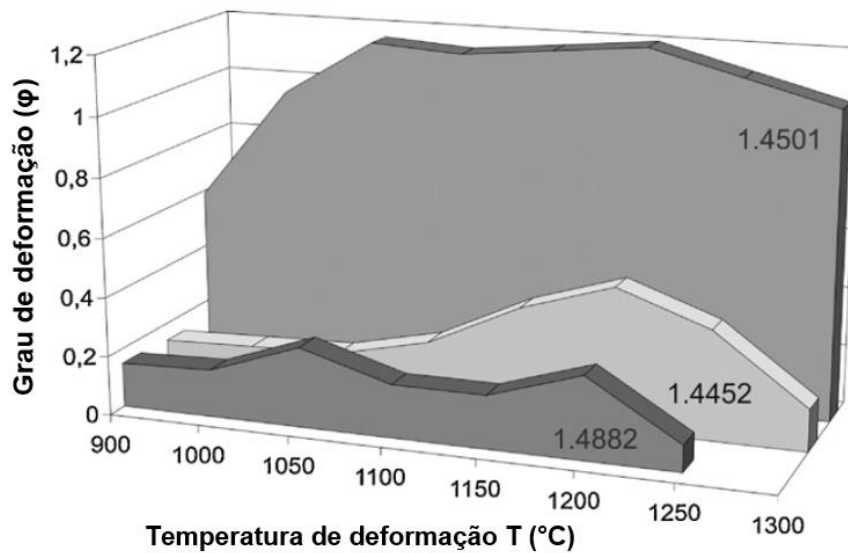


Figura 3.18 - Temperatura de conformação a quente - ensaio de compressão a quente [15,16].



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Material utilizado para o estudo

O produto de partida para a produção das cunhas de teste foi o aço válvula austenítico VV50HCN<sup>®</sup> produzido em escala industrial pela Villares Metals. As amostras utilizadas no estudo foram cedidas pela empresa.

Tabela 4.1 - Composição química padrão do aço VV50HCN<sup>®</sup>.

<b>Elemento</b>	<b>Composição do material utilizado</b>
C	0,54
Si	0,11
Mn	8,70
P	0,029
S	0,001
Cr	20,52
Ni	3,71
W	0,88
Nb+Ta	1,89
N	0,52

O material foi coletado de um lote produzido de uma corrida padrão de lingotamento convencional (composição química conforme Tabela 4.1), aquecido acima de 1200°C e conformado a quente em um laminador do tipo duo reversível até a geometria final de tarugo, conforme mostrado na Figura 3.19. Essa etapa do processo é conhecida como laminação de desbaste.

A região nomeada como cabeça refere-se ao topo do lingote, onde é realizada a etapa de cabeça-quente, enquanto o pé é a região pela qual se inicia o lingotamento indireto.

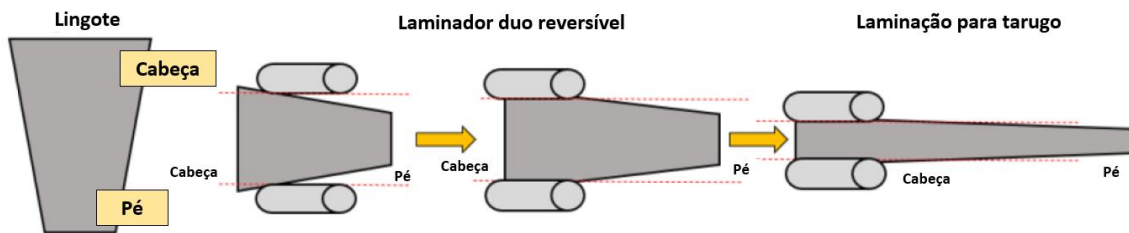


Figura 3.19 - Laminação de desbaste para obtenção dos tarugos utilizados no projeto.

A microestrutura de partida do tarugo foi avaliada e comparada com demais condições de estudo do trabalho (laminadas posteriormente em cunhas).

O método de laminação em cunhas em escala piloto foi escolhido para o estudo devido à possibilidade de este representar, de forma prática, uma parte crítica do processo de laminação ao qual esse aço é submetido em escala industrial para a obtenção da bitola final e porque este permite a realização de testes com diferentes níveis de deformação ao longo da peça. Geralmente, esse aço é laminado em escala industrial em barras longas e redondas em diâmetros menores que 50mm para fornecimento como matéria-prima para a fabricação de válvulas.

O presente estudo consiste na avaliação da performance em relação à qualidade superficial, integridade interna, microestrutura (fases formadas e tipos de precipitação) e dureza após a laminação de cunhas sob diferentes condições. Os resultados das caracterizações foram comparados com as previsões dos cálculos termodinâmicos via Thermo-Calc<sup>®</sup>, simulações termomecânicas feitas no Deform 3D<sup>®</sup> e referências da literatura.

Para isso, as cunhas de teste (Figura 4.1) foram confeccionadas por usinagem na Oficina Central da empresa - de acordo com as dimensões definidas nos estudos de simulação de conformação termomecânica realizados no Deform 3D<sup>®</sup> - detalhadas mais adiante.



Figura 4.1 - Cunha usinada para a laminação.

## 4.2 Cálculos termodinâmicos

O software Thermo-Calc® foi utilizado para o cálculo termodinâmico pelo método CALPHAD.

O objetivo da análise foi estimar as temperaturas de precipitação, frações mássicas e composição química das possíveis fases a serem formadas na solidificação (em equilíbrio e Scheil) e no processamento do WNr. 1.4882, assim como o perfil de segregação no líquido e nos sólidos durante as transformações de fase.

Para isso, foi utilizada a base de dados TCFE12 da Thermotech® (usualmente aplicada para ligas de níquel) e a composição química de estudo foi a da Tabela 4.1 do VV50HCN® da Villares Metals.

## 4.3 Simulação do processo de laminação em escala piloto

### 4.3.1 Definição da dimensão final da cunha de laminação

O software Deform 3D® foi utilizado para a simulação com o objetivo de definir a dimensão final mais adequada para a altura da cunha de laminação. Foram testadas 3 condições (20, 25 e 30mm), sendo consideradas as premissas abaixo:

- A laminação da cunha foi feita em apenas 1 passe de laminação através dos cilindros;
- A temperatura de aquecimento das cunhas foi fixada em 1050°C para análise – condição mais desfavorável para a laminação (maior torque máximo exigido do laminador devido à menor temperatura de trabalho);
- O tempo de transferência da cunha entre o ponto de saída do forno de aquecimento e o ponto de contato com o laminador foi considerado como 30 segundos;
- A velocidade tangencial de laminação foi considerada como 0,8 m/s – valor de referência praticado pelo Centro de P&D da Villares Metals SA;
- O comprimento das cunhas e a dimensão inicial da maior altura da cunha foram fixados em 380mm e 45mm, respectivamente;

As simulações termomecânicas realizadas no Deform® foram baseadas nas curvas tensão x deformação “*flow stress*” obtidas a partir de ensaios de torção da liga.

Condições simuladas via Deform 3D®:

- 1) Laminação da cunha com a dimensão máxima de 45 para 20mm (mais crítica devido à maior deformação efetiva);
- 2) Laminação da cunha com a dimensão máxima de 45 para 25mm (%deformação efetiva intermediário);
- 3) Laminação da cunha com a dimensão máxima de 45 para 30mm (menos crítica devido à menor deformação efetiva).

#### 4.4 Laminação das cunhas

A laminação das cunhas foi executada em um laminador duo reversível de escala piloto - *Rolling Mill Model 163*, que foi criado para laminação a quente e a frio pelo fabricante Marshall Richards Bracro LTD – com características conforme mostrado na Tabela 4.2 e Figuras 4.2 e 4.3.

Tabela 4.2 - Características do laminador utilizado em escala piloto.

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores</b>
Potência Nominal do Acionamento Atual (kW)	162,5
Torque Nominal - Total Cilindros (kN.m)	28,351
Torque Máximo - Total Cilindros (kN.m)	38,557
Torque Máximo - Por Cilindro (kN.m)	19,278
Diâmetro dos Cilindros (mm)	380
Comprimento dos Cilindros (mm)	609,6
Rotação Máxima de Laminação (rpm)	54,7
Velocidade Máxima de Laminação (m/s)	1,1



Figura 4.2 - Laminador duo reversível utilizado na laminação das cunhas.

O forno de aquecimento para a laminação foi construído internamente na Villares Metals, sendo adaptado de um forno mufla grande, que conta com um aquecimento resistivo (resistência de carbeto de silício).



Figura 4.3 - Desenformamento das cunhas para laminação.

#### 4.4.1 Parâmetros de laminação das cunhas

As cunhas foram laminadas em apenas 1 passe. O objetivo do teste foi reproduzir diferentes níveis de deformação efetiva ao longo do comprimento da peça e possibilitar a posterior comparação entre essas condições de deformação em cada temperatura de processo.

As peças foram aquecidas no forno estacionário por pelo menos 15 minutos no patamar desejado para cada uma das 5 temperaturas (1080, 1130, 1180, 1230 e 1260°C – 1 temperatura por cunha), que foram definidas conforme estudos da literatura e conhecimento prático da Villares Metals SA.

Essas temperaturas foram definidas considerando que as cunhas perdem aproximadamente 30°C entre o ponto de saída do forno até o contato com o cilindro de laminação. Assim, considerou-se as temperaturas de laminação reais de 1050, 1100, 1150, 1200 e 1230°C.

Após a laminação, as peças foram resfriadas rapidamente em água para evitar a recristalização estática e possíveis precipitações durante o resfriamento.

#### **4.4.2 Qualidade superficial das cunhas laminadas**

O processo de laminação das cunhas foi acompanhado para análise visual da qualidade superficial do material - avaliar se houve a formação de trincas durante o processo – principalmente nas arestas das cunhas, que são concentradores de tensão e intrinsecamente sofrem maior perda de temperatura.

#### **4.5 Caracterização microestrutural das amostras e dureza**

Após a laminação, foram cortadas 3 amostras de cada cunha laminada nas 5 temperaturas e 1 corpo de prova de condição de partida do tarugo (total de 16 amostras).

A preparação metalográfica dos corpos de prova foi feita na seção longitudinal de laminação através de embutimento em baquelite, preparação nas lixas de #80 a #1200, polimento com pasta de diamante de até 1 µm.

Para a análise inicial, com foco na visualização de bandeamentos e os diferentes precipitados e constituintes na microestrutura, foi realizado o ataque químico por imersão no reagente Vilella por cerca de 1 minuto.

Posteriormente, foi feita nova preparação para a revelação preferencial dos contornos de grão. Para isso, foi utilizada a mistura de reagentes de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M + 0,01M de KSCN eletrolítico.

As análises foram realizadas inicialmente via Microscopia Ótica com resoluções de 50, 100, 200, 500 e 1000x e, posteriormente, algumas amostras foram selecionadas para investigações mais detalhadas via MEV e EDS.

Principais análises:

- Microestrutura → Tamanho e morfologia dos grãos (ASTM E112), presença de precipitados e identificação dos constituintes observados em cada temperatura;
- Ensaio mecânico → Dureza Rockwell C (HRC) e microdureza Vickers (HV1) de acordo com a ASTM A370 e ASTM E384, respectivamente.

Os mesmos ensaios foram feitos em uma amostra de um tarugo na condição inicial (conforme coletado na produção da Villares) para que fosse possível compreender a influência dos processos de aquecimento e laminação das cunhas nas temperaturas de teste e comparar os resultados com a situação de partida.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Cálculos termodinâmicos

#### 5.1.1 Equilíbrio

A Figura 5.1 mostra o resultado do cálculo termodinâmico em condição de equilíbrio para a composição química de estudo do VV50HCN® (WNr. 1.4882). Não foi considerada a fase sigma no cálculo, pois sabe-se que esta não é formada em condição de equilíbrio para esse aço.

A temperatura final de solidificação do líquido foi de aproximadamente 1293°C, com a transformação em M(C,N) + austenita. A última fração de líquido a se solidificar apresentou composição aproximada de 97,8%p de austenita e 2,2%p de M(C,N).

Apesar de prevista a formação de até 10%p de  $M_{23}C_6$  em baixas temperaturas na Figura 5.1, sob condições de processamento das cunhas laminadas entre 1050 e 1230°C com posterior resfriamento em água, a estabilidade dessa fase para essa faixa de trabalhabilidade a quente é reduzida para 0 a 4%.

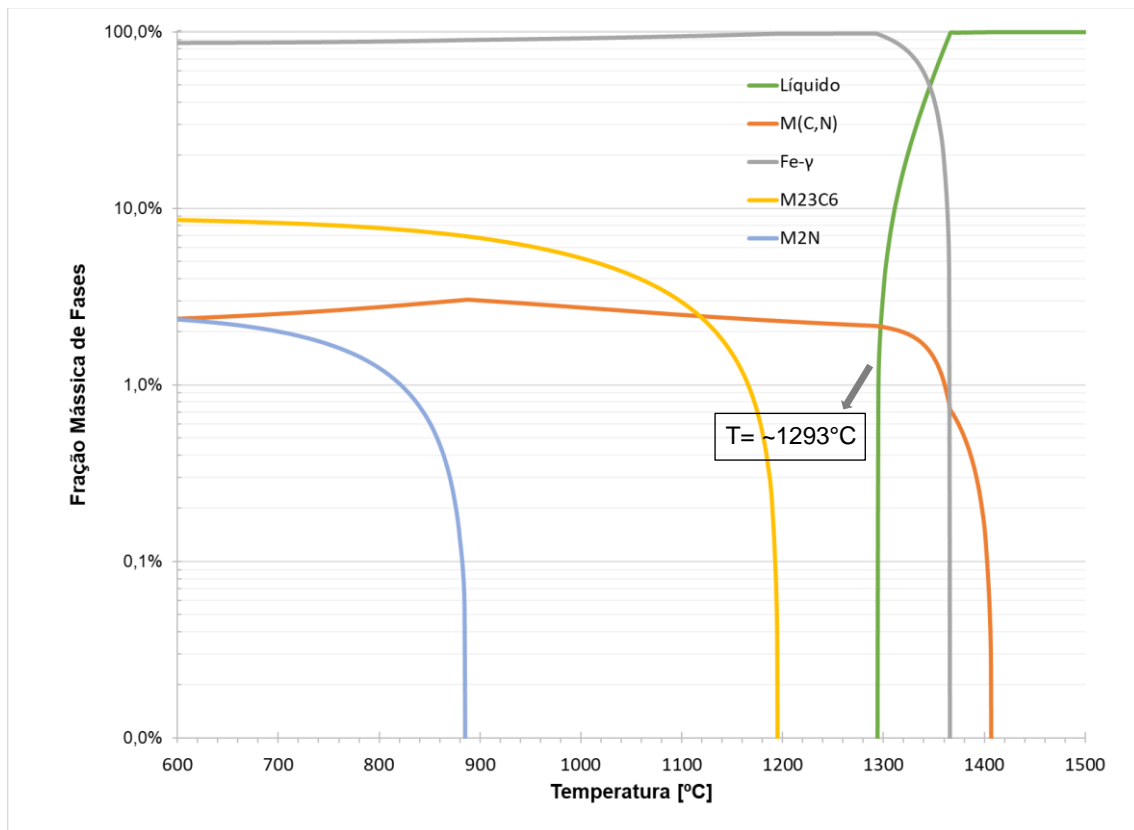


Figura 5.1 – Fração mássica de fases em condição de equilíbrio.

A Tabela 5.1 mostra as temperaturas médias obtidas através método CALPHAD (Thermo-Calc<sup>®</sup>) para o início da formação das fases no resfriamento para a composição química do produto testado.

Tabela 5.1 - Temperaturas de formação das fases em condição de equilíbrio.

Fase	Temperatura de início da formação [°C]
M(C,N)	1408
Fe-γ	1366
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	1196
M <sub>2</sub> N	888

A fim de entender o principal tipo de segregação que pode ocorrer para esse aço, foi avaliada a fração mássica no líquido para os seus principais elementos constituintes, conforme exposto nas Figuras 5.2 e 5.3.

O cálculo termodinâmico indica que alguns elementos tendem a aumentar, enquanto outros tendem a diminuir a sua fração mássica no líquido durante a solidificação.

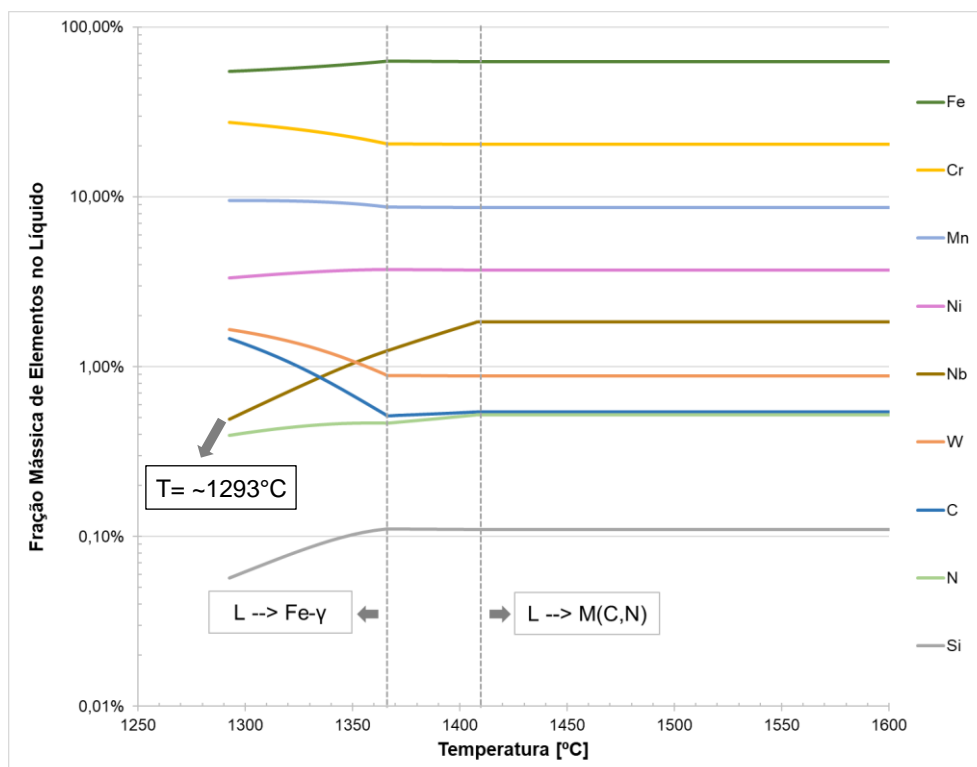


Figura 5.2 - Fração mássica dos elementos na fase líquida x temperatura (equilíbrio).

A primeira variação de composição química significativa no líquido ocorre a migração de Nb, Cr, C e N para a formação de Nb,Cr(C,N).

Em seguida, tem-se:

- Cr, Mn, W, C, Mo e V  $\rightarrow$  tendem a segregar no líquido durante a solidificação, sendo as variações mais expressivas de C, Mo, W e Cr;
- Fe, Ni, Nb, N e Si  $\rightarrow$  tendem a migrar para o sólido na austenita, sendo o Nb e o Si os elementos com segregação mais acentuada.

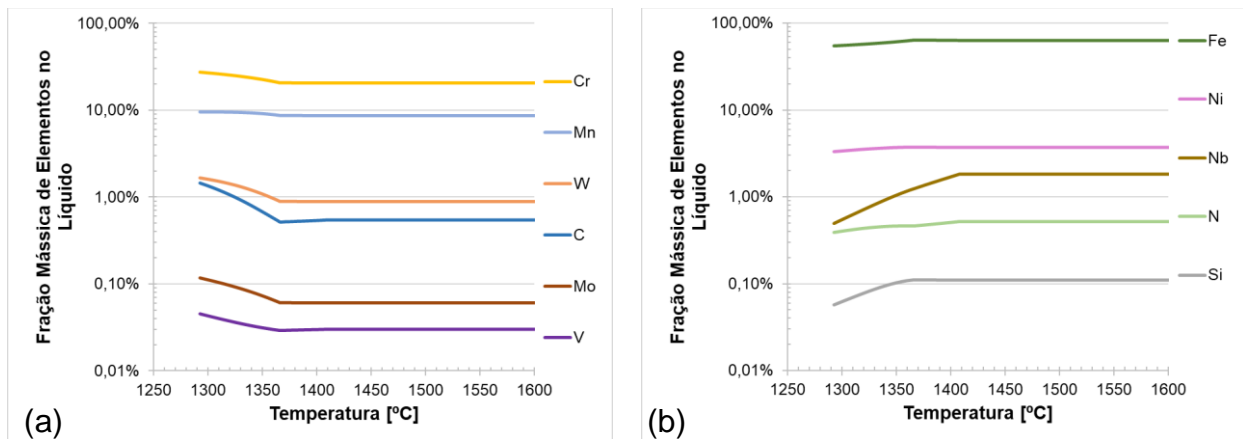


Figura 5.3 - Fração mássica dos elementos que segregam (a) no líquido e (b) na austenita durante a solidificação – condição de equilíbrio.

A Tabela 5.2 resume a composição química das fases sólidas formadas. Dentre elas, destaca-se a composição complexa de  $M_{23}C_6$  e  $M_2N$ , ambos tendo M constituído majoritariamente por cromo. Demais elementos não listados na tabela estão presentes em menos de 1%p.

Tabela 5.2 - Composição química das fases em condição de equilíbrio.

Fase	Composição química (%p)
M(C,N)	Nb,Cr(C,N) – 75%Nb-11%Cr-10%N-3%C
Fe- $\gamma$	Base Fe-Cr-Mn-Ni – 64%Fe-21%Cr-9%Mn-4%Ni
$M_{23}C_6$	(Cr,Fe,W,Mn) $_{23}C_6$ – 71%Cr-8%Fe-8%W-7%Mn-5%C
$M_2N$	(Cr,Mn,Nb,V) $_2N$ – 80%Cr-11%N-4%Mn-3%Nb-1%V

### 5.1.2 Scheil

A Figura 5.4 mostra o resultado do cálculo termodinâmico em condição de Scheil, isto é, fora do equilíbrio, para a composição química de estudo do VV50HCN® (W Nr. 1.4882).

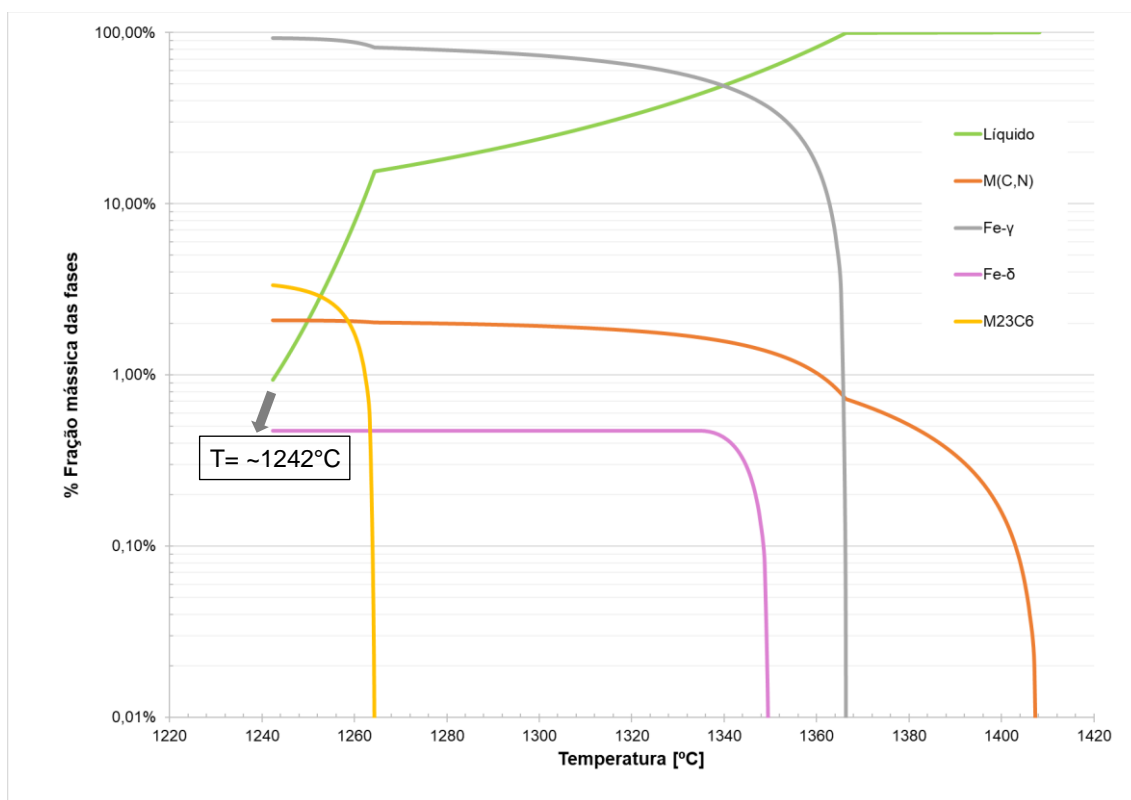


Figura 5.4 - Fração mássica de fases em condição Scheil.

Nesse estudo, considerou-se que a solidificação foi finalizada quando a fração de sólidos ultrapassou 99%p (fase líquida < 1%p). Isso ocorreu na temperatura aproximada de 1242°C e a última fração de líquido a se solidificar apresentou composição aproximada de 93,2%p de austenita, 3,3%p de M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, 2,1%p de M(C,N) e 0,5%p de ferrita delta.

A Figura 5.5 ilustra a sequência de solidificação fora do equilíbrio a partir do líquido. A primeira fase a se formar foi o M(C,N), seguida por Fe- $\gamma$ , Fe- $\delta$  e, por último, M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>.

Apesar de prevista a formação 0,5%p de ferrita delta em condição Scheil, estudos da literatura [15, 16] não indicaram a presença dessa fase nesse aço.

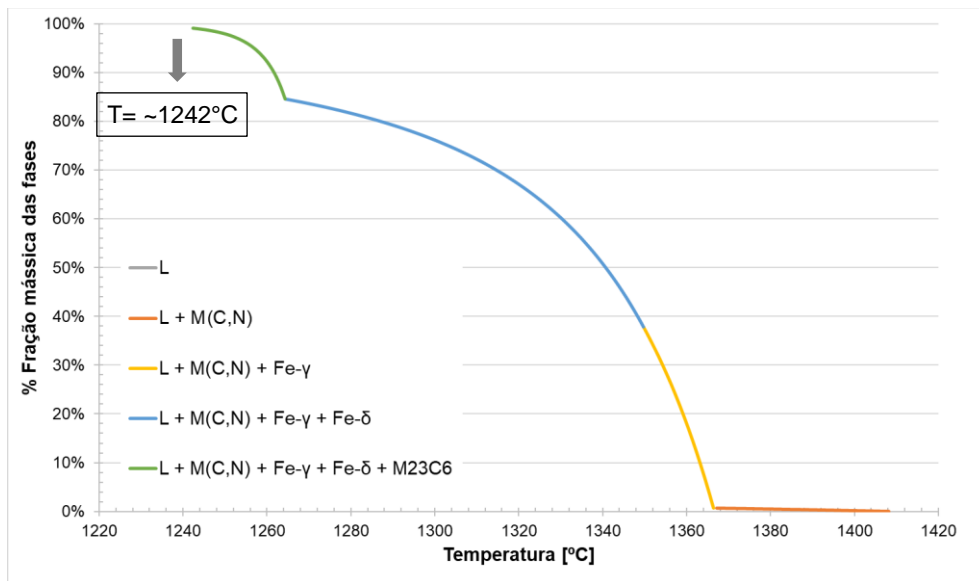


Figura 5.5 - % Fração mássica das fases na solidificação - condição Scheil.

A Tabela 5.3 mostra as temperaturas médias obtidas pelo método CALPHAD (Thermo-Calc<sup>®</sup>) para o início da formação das fases em condição de Scheil para a composição química do material de estudo.

Tabela 5.3 - Temperaturas de precipitação das fases em condição Scheil.

Fase	Temperatura de início da formação [°C]
M(C,N)	1408
Fe- $\gamma$	1366
Fe- $\delta$	1350
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	1264

O cálculo termodinâmico em Scheil indica que alguns elementos tendem a aumentar, enquanto outros tendem a diminuir a sua fração mássica no líquido durante a solidificação, principalmente nas transformações para austenita e M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> – indicadas na Figura 5.6.

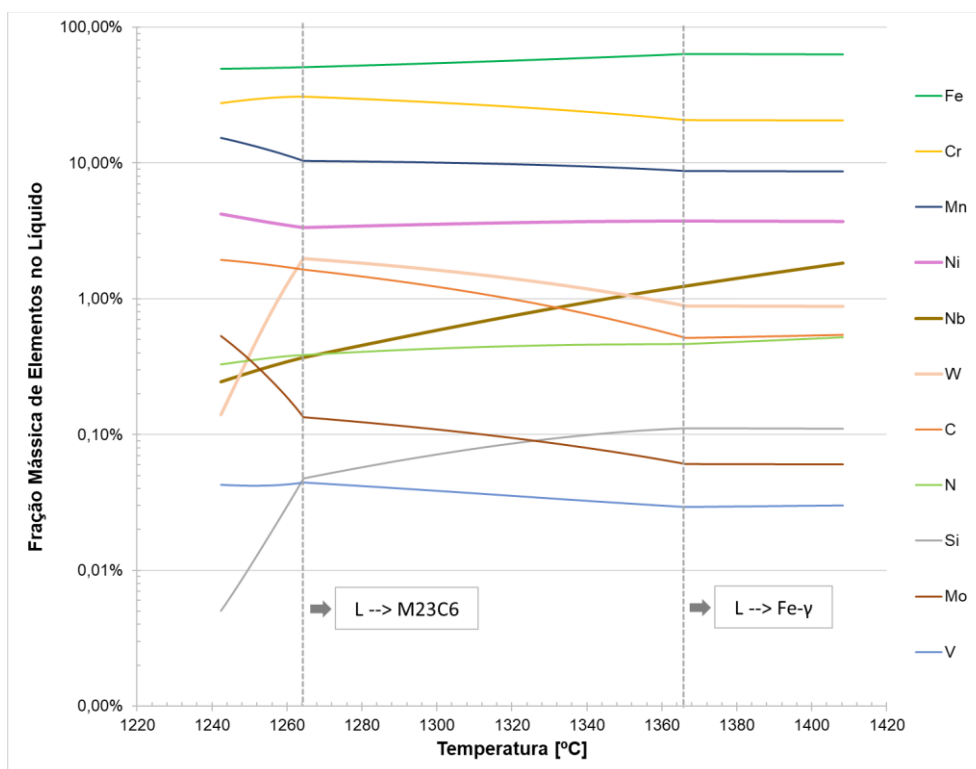


Figura 5.6 - Fração mássica dos elementos na fase líquida x temperatura (Scheil).

A primeira variação de composição química significativa no líquido quando é iniciada a transformação para a austenita a 1366°C. A partir dessa temperatura, tem-se um aumento de concentração significativo de Cr, W, C, Mo e V no líquido, enquanto Nb e Si migram em maior teor para o sólido.

Em seguida, tem-se a transformação para  $M_{23}C_6$ , onde:

- Cr, Mn, Ni, C, Mo e V  $\rightarrow$  tendem a segregar no líquido durante a solidificação, sendo as variações mais expressivas de Mn, C e Mo.
- Fe, Nb, W, N e Si  $\rightarrow$  tendem a migrar para o sólido para a formação de  $M_{23}C_6$ . O W e o Si são os elementos com variação mais acentuada.

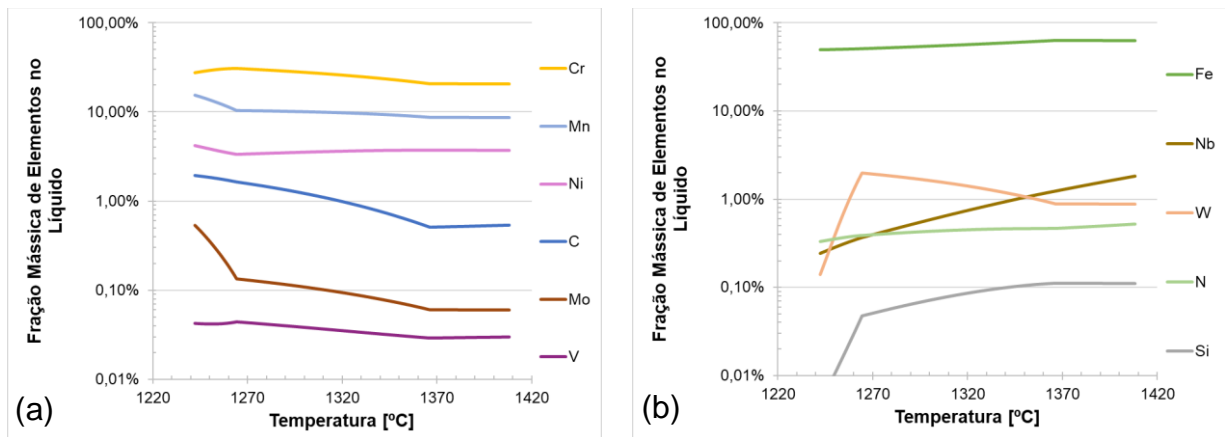


Figura 5.7 - Fração mássica dos elementos que segregam (a) no líquido e (b) no sólido durante a solidificação – condição de Scheil.

A Tabela 5.4 resume a composição química das fases sólidas formadas. Demais elementos não listados na tabela estão presentes em menos de 1%p.

Tabela 5.4 - Composição química das fases em condição Scheil.

Fase	Composição química (%p)
M(C,N)	Nb,Cr(C,N) – 80%Nb-7%Cr-7%C-6%N
Fe- $\gamma$	Base Fe-Cr-Mn-Ni – 59%Fe-21%Cr-14%Mn-5%Ni
Fe- $\delta$	Base Fe-Cr-Mn-Ni – 59%Fe-23%Cr-13%Mn-4%Ni
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	(Cr,Fe,Mn,W) <sub>23</sub> C <sub>6</sub> – 58%Cr-25%Fe-9%Mn-5%C-1%W

### 5.1.3. Comparação Equilíbrio x Scheil

Transformações de fase que ocorrem na solidificação:

- Equilíbrio: L  $\rightarrow$  M(C,N) + austenita
- Scheil: L  $\rightarrow$  M(C,N) + austenita + ferrita delta + M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>

As Figuras 5.8 e 5.9 mostram um comparativo entre as principais observações feitas para a solidificação em equilíbrio e Scheil.

Nota-se que a temperatura final de solidificação em Scheil (1242°C) é de aproximadamente 51°C inferior à do equilíbrio (1293°C), sendo a Scheil abaixo da temperatura de aquecimento para a laminação da cunha de 1230°C (aquecida a 1260°C) – fato que possibilita a ocorrência de liquação nessa cunha.

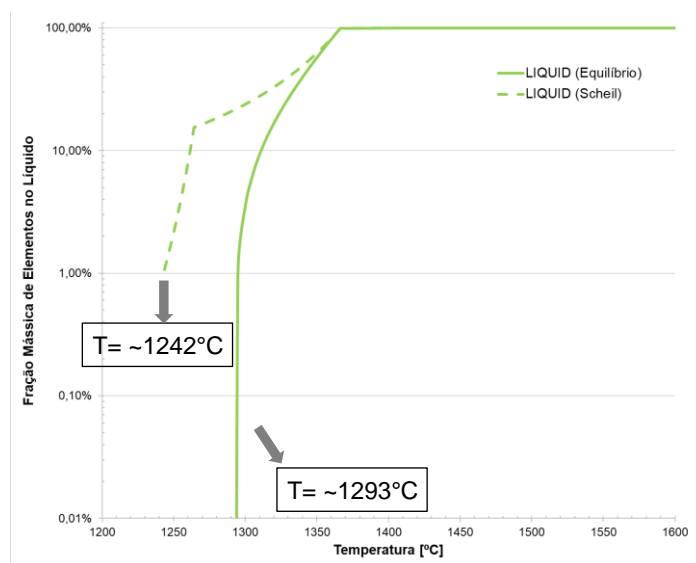


Figura 5.8 - Temperatura final de solidificação - Equilíbrio x Scheil.

Quando comparada à solidificação no equilíbrio, a Scheil proporciona uma segregação mais expressiva, principalmente para Mn, Ni, C, Mo, W, Nb e Si.

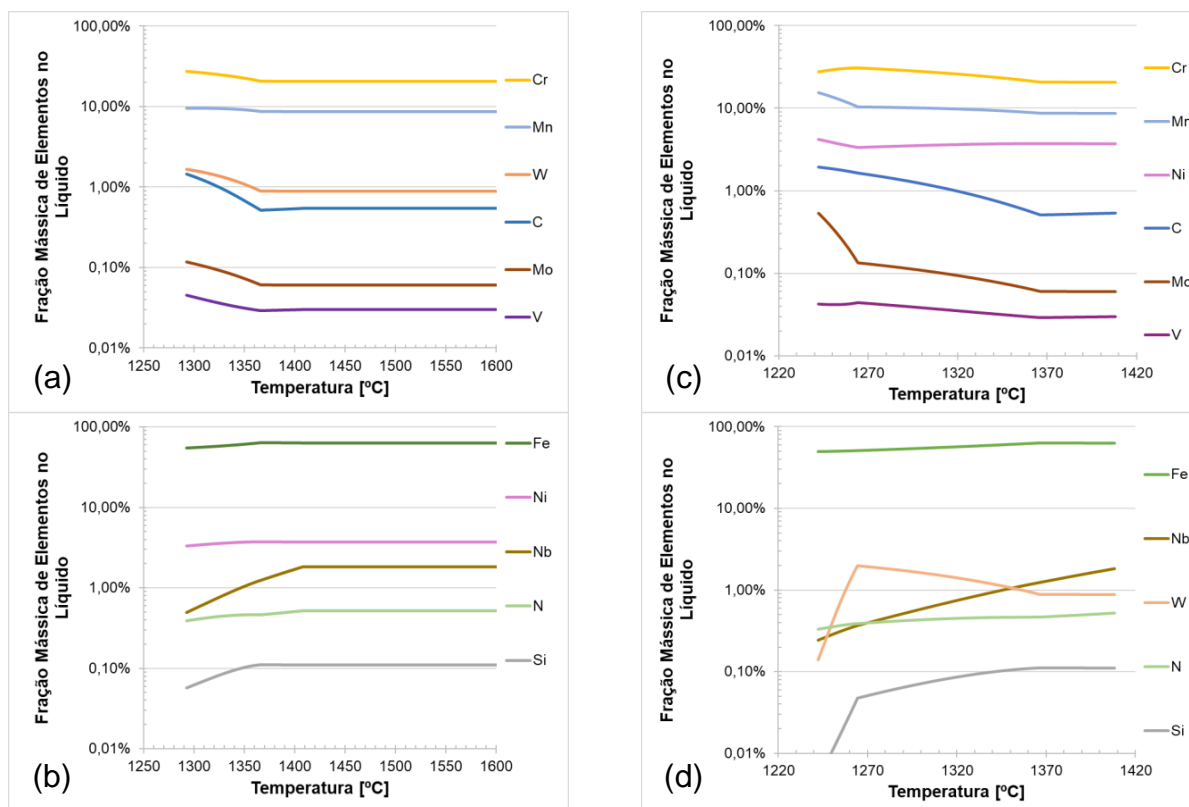


Figura 5.9 - Segregação dos elementos no líquido - Equilíbrio (a,b) x Scheil (c,d).

## 5.2 Simulações para a definição do processo de laminação

As Figuras 5.10 a 5.16 ilustram os resultados das simulações termodinâmicas feitas no Deform 3D® para a definição de qual seria a condição mais adequada para a realização do processo de laminação em escala piloto (laminação em apenas 1 passe). Os cálculos foram feitos considerando a menor temperatura de laminação (1050°C), condição mais crítica para o processo.

### 5.2.1 Definição da dimensão final da cunha de laminação

#### 1) Laminação da dimensão de 45 para 20mm:

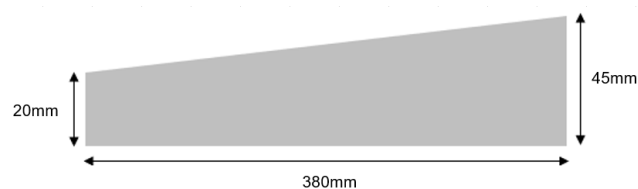


Figura 5.10 - Representação esquemática da laminação de uma cunha de 45 para 20mm.

#### Cálculo da deformação efetiva:

A deformação efetiva máxima calculada para laminação da altura de 45 para 20mm foi de, aproximadamente, 1,0.

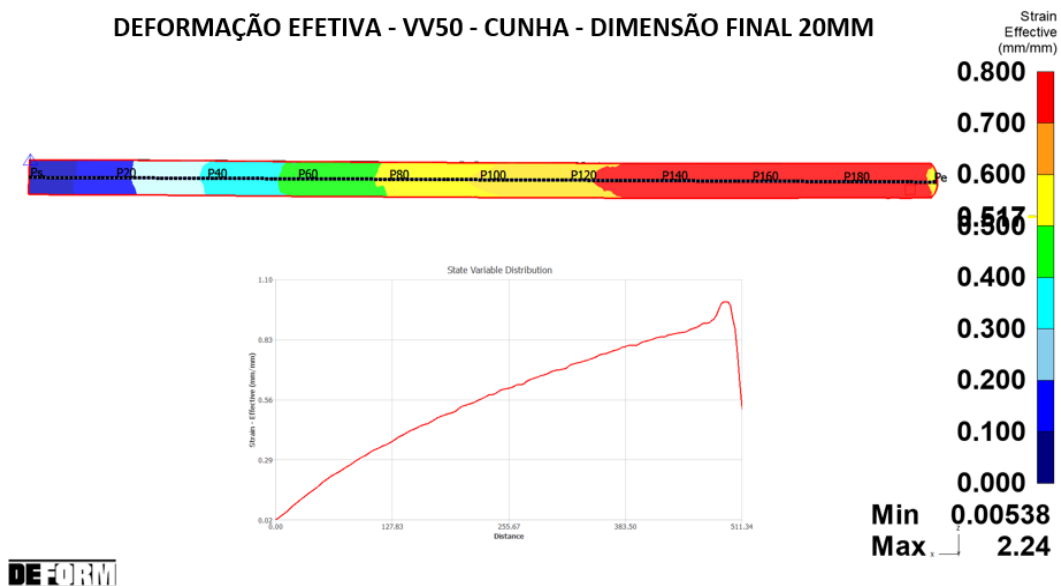


Figura 5.11 - Simulação da deformação efetiva de laminação de uma cunha de 45 para 20mm a 1050°C.

## 2) Laminação da dimensão de 45 para 25mm:

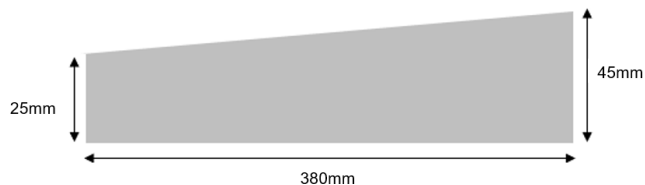


Figura 5.12 - Representação esquemática da laminação de uma cunha de 45 para 25mm.

### Cálculo da deformação efetiva:

A deformação efetiva máxima calculada para laminação da altura de 45 para 25mm foi de, aproximadamente, 0,7.

#### DEFORMAÇÃO EFETIVA - VV50 - CUNHA - DIMENSÃO FINAL 25MM

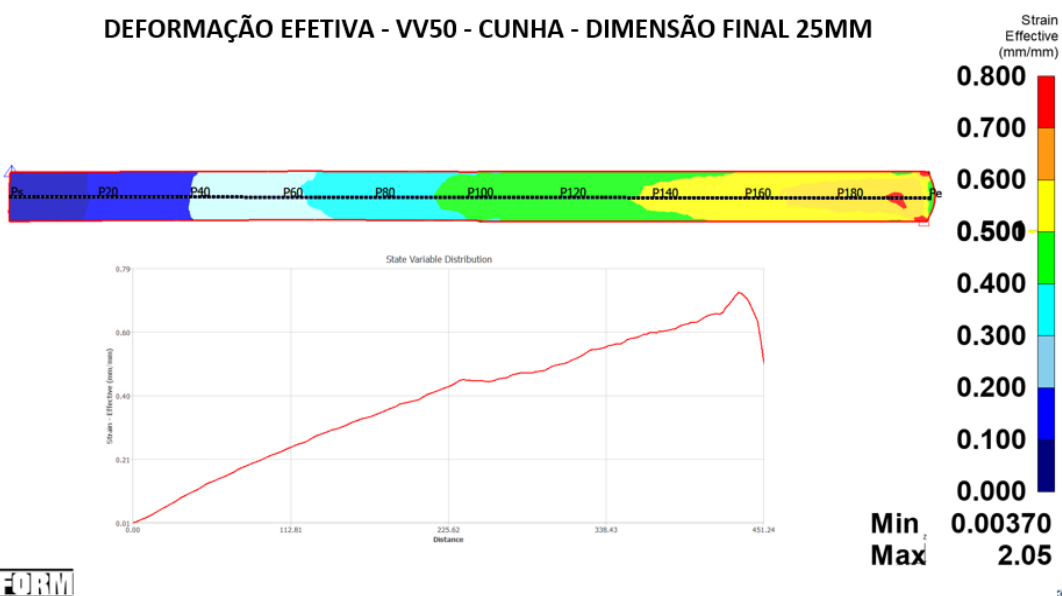


Figura 5.13 - Simulação da deformação efetiva de laminação de uma cunha de 45 para 25mm a 1050°C.

## 3) Laminação da dimensão de 45 para 30mm:

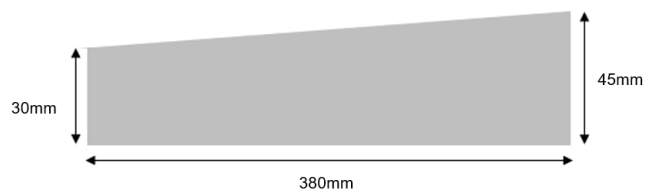


Figura 5.14 - Representação esquemática da laminação de uma cunha de 45 para 30mm.

### Cálculo da deformação efetiva:

A deformação efetiva máxima calculada para laminação da altura de 45 para 30mm foi de, aproximadamente, 0,5.

#### DEFORMAÇÃO EFETIVA - VV50 - CUNHA - DIMENSÃO FINAL 30MM

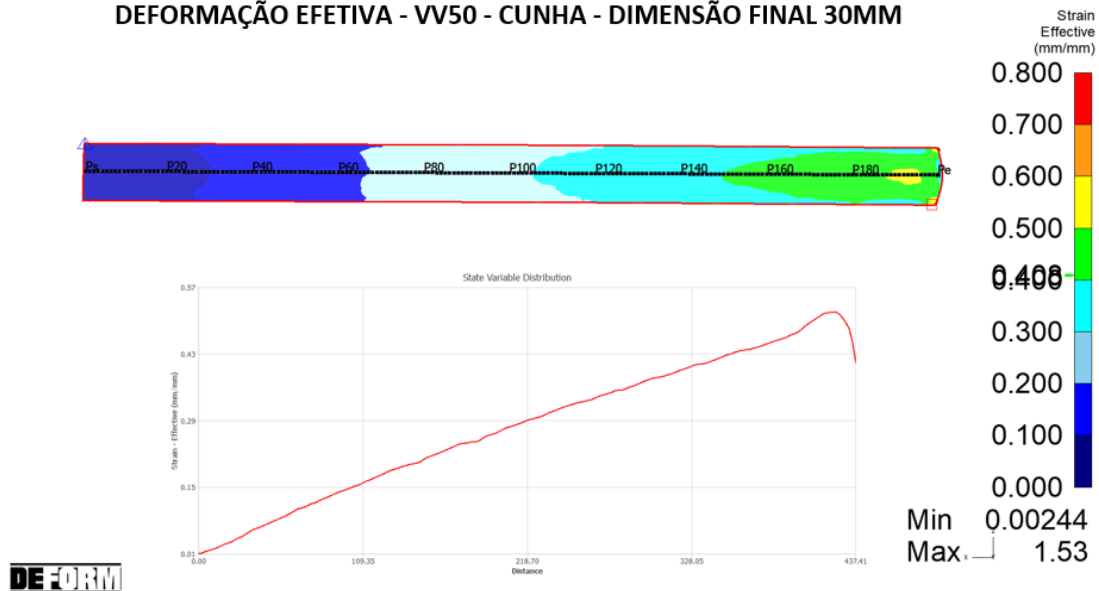


Figura 5.15 - Simulação da deformação efetiva de laminação de uma cunha de 45 para 30mm a 1050°C.

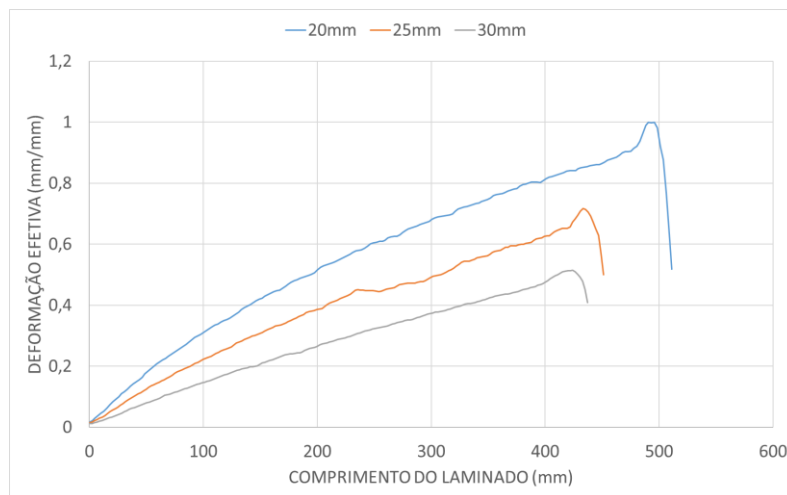


Figura 5.16 - Comparação da deformação efetiva das cunhas após a laminação.

A Figura 5.16 mostra um comparativo da deformação efetiva calculada para laminação da altura de 45 para 20, 25 e 30mm. Observa-se que a extremidade de maior deformação possui um pico que pode ser justificado como um “efeito de ponta” devido ao final de contato com os cilindros.

### Cálculo do Torque máximo:

O torque máximo calculado para laminação da altura de 45 para 20, 25 e 30mm foi de, aproximadamente, 36, 27 e 19 kN.m, respectivamente.

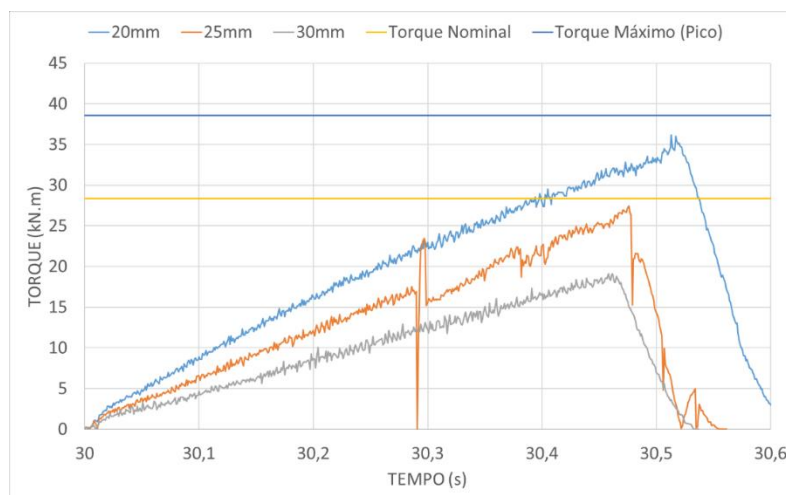


Figura 5.17 - Comparação da simulação do torque máximo atingido para cada dimensão final de laminação das cunhas.

Tem-se a referência empírica de que o laminador de escala piloto da P&D da Villares Metals suporta um torque máximo de, aproximadamente, 38,5 kN.m.

Portanto, entende-se que as condições simuladas são viáveis e seguras para execução, visto que estão dentro do limite de operação do equipamento.

- **Geometria da cunha definida após as simulações no Deform 3D®:**

Após a análise dos resultados dos estudos, foi definida que a melhor dimensão final para a realização dos testes é a laminada de 45 para 20mm, pois essa condição permitirá a observação da microestrutura do material produzido com o maior grau de deformação efetiva e o torque máximo imposto aos cilindros de laminação está de acordo com o padrão já praticado em outros testes realizados no Centro de P&D da Villares Metals.

Portanto, a dimensão final da altura da cunha após 1 passe de laminação será de 20mm e esta será testada sob as temperaturas propostas de 1050, 1100, 1150, 1200 e 1230°C. A Figura 5.18 mostra as dimensões iniciais da cunha para a execução do trabalho. As cunhas possuem comprimento inicial de 380mm e, após a conformação, estas se alongam para, aproximadamente, 510mm.

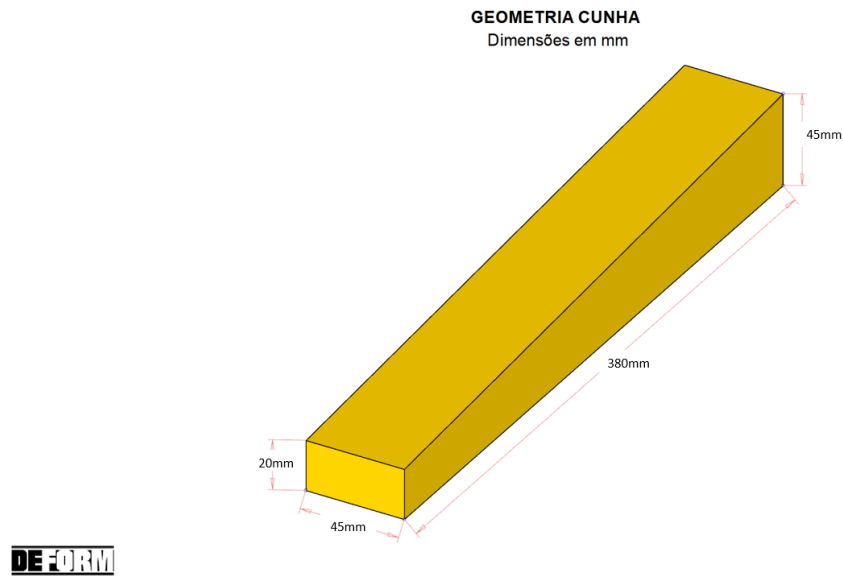


Figura 5.18 - Geometria da cunha definida após simulações no Deform 3D®.

A Figura 5.19 mostra que a deformação efetiva é aproximadamente a mesma para todas as temperaturas de laminação. Isso ocorre porque as dimensões da cunha são as mesmas para todas as condições de estudo.

### 5.2.2 Cálculo da deformação efetiva das cunhas durante a laminação

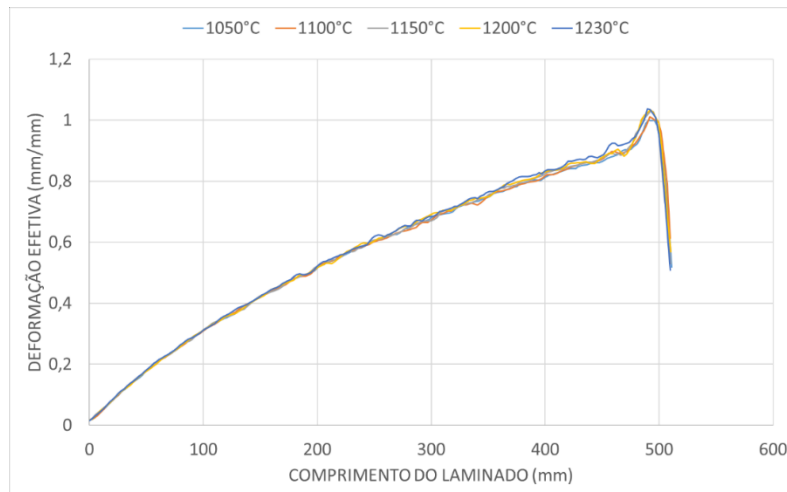


Figura 5.19 - Simulação de deformação efetiva nas cunhas laminadas.

### 5.2.3 Cálculo do torque máximo das cunhas durante a laminação

A Figura 5.20 mostra que o torque máximo imposto aos cilindros para cada temperatura de laminação (considerando a deformação máxima da altura

de 45 para 20mm) ocorre para a temperatura de 1050°C e diminui gradativamente à medida que a temperatura de processo é aumentada. Esse comportamento é esperado porque os aços austeníticos nitrogenados apresentam alta resistência para baixas temperaturas de conformação.

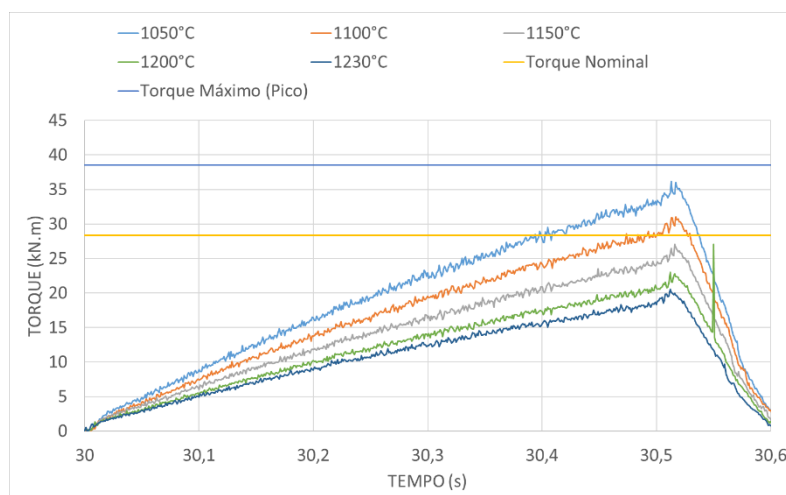


Figura 5.20 - Simulação de torque gerado nas cunhas laminadas a 1050, 1100, 1150, 1200 e 1230°C.

#### 5.2.4 Simulação da temperatura das cunhas durante a laminação

A Figura 5.21 mostra que há uma expressiva perda de temperatura na superfície das cunhas quando estas são desenformadas para a laminação. A perda térmica na extremidade sem deformação é de, aproximadamente, 100°C para as temperaturas de 1050 e 1100°C e de até 130°C para as condições de 1150, 1200 e 1230°C. Isso ocorre devido ao gradiente de temperatura em relação ao meio e contato com os ferramentais durante o processo.

Por outro lado, quando se compara as temperaturas de laminação inicial e final, nota-se que para as temperaturas de laminação mais baixas (1050 e 1100°C), tem-se um ganho de calor adiabático significativo (maior do que a perda térmica padrão do processo) à medida que se aumenta a deformação efetiva ao longo do comprimento da cunha. Isso faz com que a temperatura final de laminação seja maior do que a inicial.

A partir da temperatura de 1150°C, devido ao fato de as temperaturas iniciais já serem mais elevadas, o ganho do calor adiabático não é tão

expressivo, sendo similar à perda térmica do processo e, como resultado, tem-se a temperatura final máxima de laminação é aproximadamente igual a inicial.

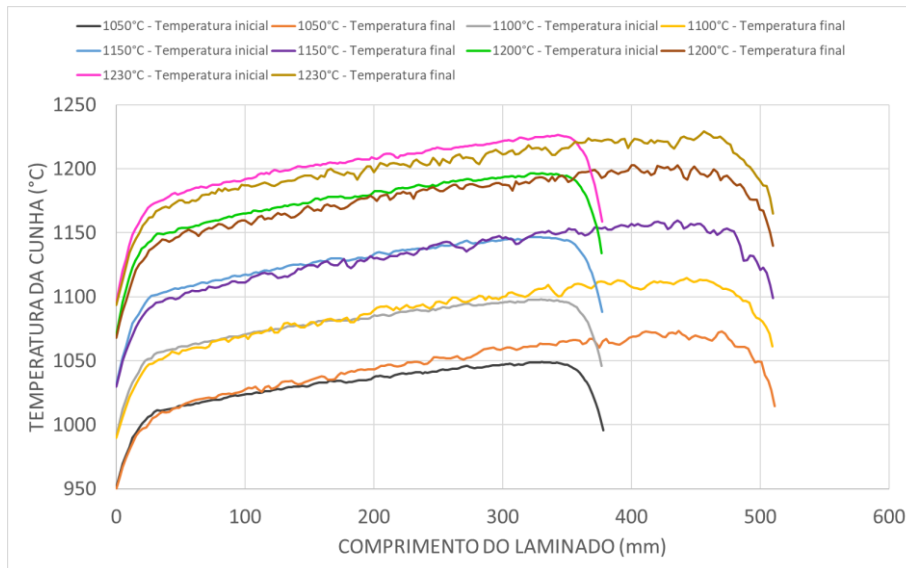


Figura 5.21 - Simulação das temperaturas durante a laminação das cunhas.

### 5.3 Cunhas laminadas

#### 5.3.1 Qualidade superficial

As 5 peças laminadas foram identificadas conforme mostrado na Figura 5.22. A extremidade de menor dimensão foi marcada com a letra “P”, enquanto a de maior dimensão (consequentemente, maior redução de área na laminação) foi registrada com a letra “C”.

Visualmente, observou-se que a cunha laminada a 1230°C (maior temperatura) foi a que apresentou pior desempenho, com a ocorrência de trincas na face da extremidade com a maior deformação. Não foi possível notar defeitos grosseiros por inspeção visual nas demais peças.



Figura 5.22 - Cunhas após a laminação nas 5 temperaturas definidas.

### 5.3.2 Seleção das amostras para análise

Foram preparadas 3 amostras de cada cunha para análise representativa do material sob diferentes graus de deformação efetiva aplicados em cada temperatura (pontos 1, 6 e 11 indicados pelas setas na Figura 5.23). A extremidade de menor deformação foi identificada como pé (ponto 1) e a de maior foi marcada como cabeça (ponto 11).

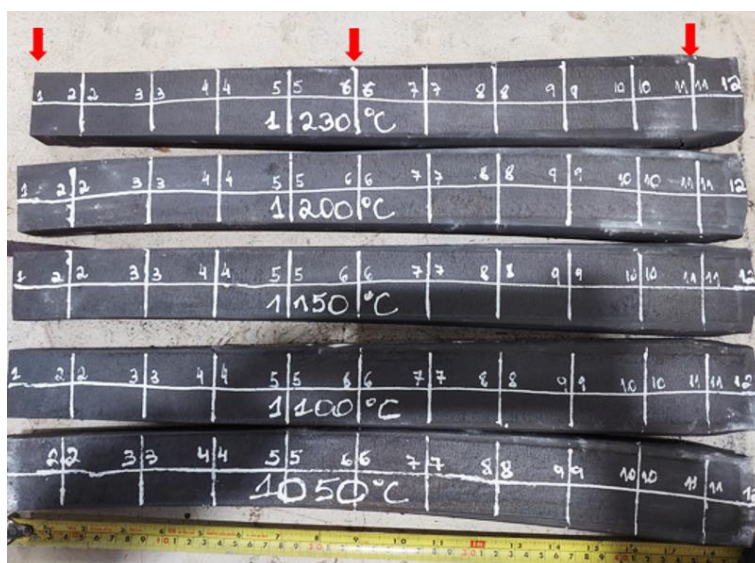


Figura 5.23 - Seleção das amostras para caracterização.

### 5.3.3 Caracterização por microscopia ótica

As análises das microestruturas foram realizadas inicialmente após preparação metalográfica + ataque químico com Vilella por 1 minuto na região do núcleo das cunhas laminadas – seção longitudinal – análise no núcleo.

Nessa primeira observação via microscopia ótica, foi investigada, a depender da condição de laminação, a possível presença de  $M_2N$ ,  $M_{23}C_6$ ,  $M(C,N)$ , bandeamentos típicos de microsegregação e resquícios de porosidades (apenas na região do pé - características de baixa deformação). As micrografias analisadas foram comparadas com as referências da literatura.

As Tabelas 5.5 e 5.6 evidenciam as microestruturas observadas em escala  $50\mu m$ . As temperaturas finais estimadas de laminação descritas foram calculadas com base na simulação prévia realizada via Deform 3D<sup>®</sup>.

Tabela 5.5 - Principais características microestruturais identificadas no tarugo.

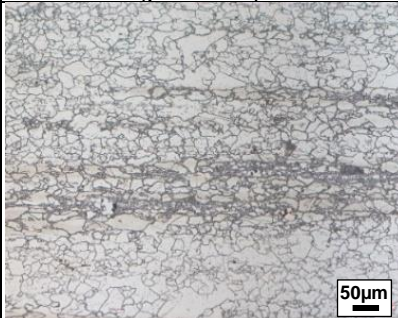
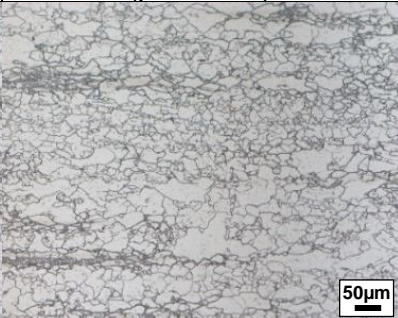
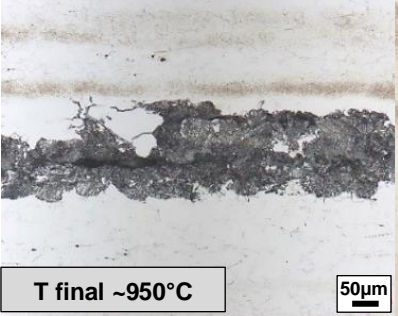
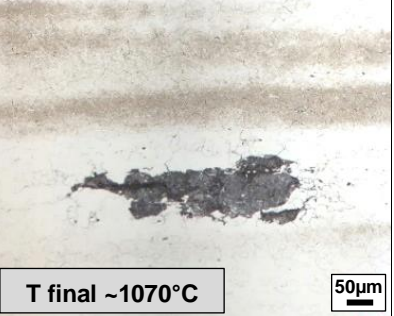
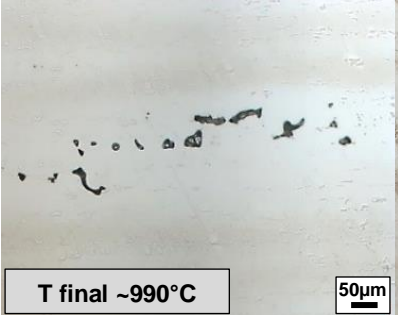


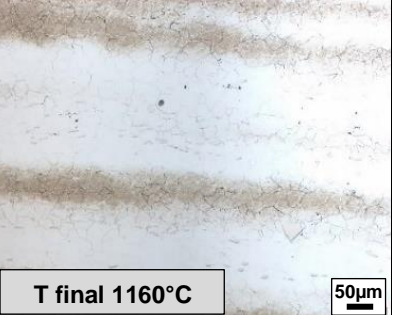

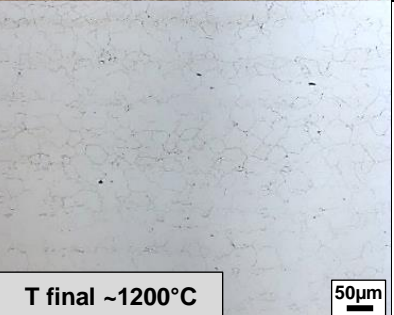
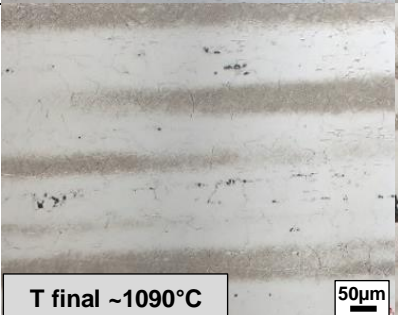
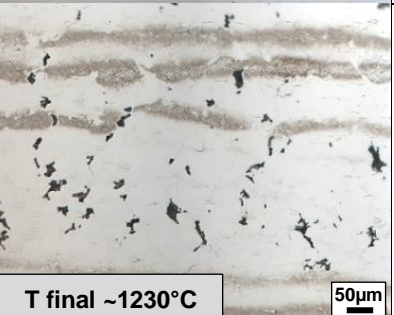
T (°C)	Microestrutura – pé (ponto 1)	Microestrutura – cabeça (ponto 11)	Principais observações
Tarugo de partida			<p>Contornos de grão marcados pela presença de precipitados</p> <p>Resquícios de porosidade</p>

Tabela 5.6 - Principais características microestruturais identificadas nas cunhas.

T (°C)	Microestrutura – pé (ponto 1)	Microestrutura – cabeça (ponto 11)	Principais observações
1050			<p>Presença de precipitados descontínuos e lamelares + partículas dispersas na matriz e bandeamento (pé e cabeça)</p> <p>Resquícios de porosidade no pé</p>
1100			<p>Presença de precipitados nos contornos de grão (pé) e dispersos na matriz e bandeamento (pé e cabeça)</p> <p>Resquícios de porosidade no pé</p>
1150			<p>Presença expressiva de precipitados nos contornos de grão (pé) e dispersos na matriz e bandeamento (pé e cabeça)</p> <p>Resquícios de porosidade no pé</p>
1200			<p>Presença discreta de precipitados nos contornos de grão (pé) e dispersos na matriz e bandeamento</p> <p>Resquícios de porosidade no pé</p>
1230			<p>Presença de precipitados nos contornos de grão, dispersos na matriz e bandeamento</p> <p>Resquícios de porosidade no pé</p> <p>Presença de trincas intergranulares</p>

Posteriormente, foi feita nova preparação para a revelação preferencial dos contornos de grão. Para isso, foi utilizada a mistura de reagentes de  $H_2SO_4$  1M + 0,01M de KSCN eletrolítico.

A Tabela 5.7 mostra a condição inicial dos tarugos coletados da produção, enquanto a Tabela 5.8 mostra o comparativo das microestruturas obtidas para cada condição após a laminação das cunhas – temperatura x região de retirada da amostra em relação à cunha., sendo: Pé (ponto 1), Meio (ponto 6) e Cabeça (ponto 11) da Figura 5.23. A escala utilizada nas micrografias foi de  $20\mu m$ .

Ao comparar as microestruturas observadas com as temperaturas estimadas de laminação em cada região, observa-se que os precipitados lamelares ( $M_2N$ ) foram mais bem revelados no ataque com Vilella e estiveram presentes nas temperaturas finais mais baixas (laminadas a  $1050^\circ C$ ). Teoricamente, essa fase deveria iniciar a solubilização em temperaturas superiores a  $\sim 888^\circ C$  em condição de equilíbrio. Uma das hipóteses para a ocorrência dessa estrutura HCP após a conformação é a possibilidade de esta ter se formado no resfriamento do processo, que inicialmente ocorreu ao ar, pois as cunhas tiveram que ser movimentadas com uma tenaz para o resfriamento em água após a laminação.

Nas amostras com temperatura final entre  $1100$  e  $1230^\circ C$ , foi observada a possível presença de  $M_{23}C_6$  nos contornos de grão e  $M(C,N)$  dispersos na matriz austenítica.

Tabela 5.7 - Microestrutura do tarugo de partida (não laminado em cunha).

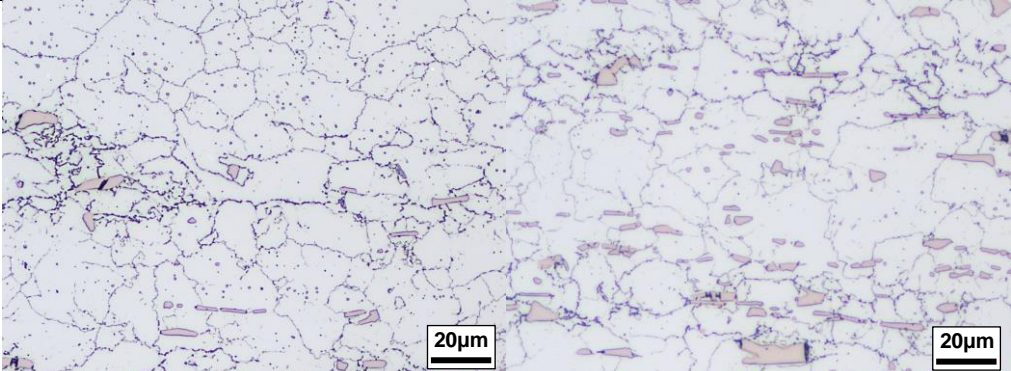

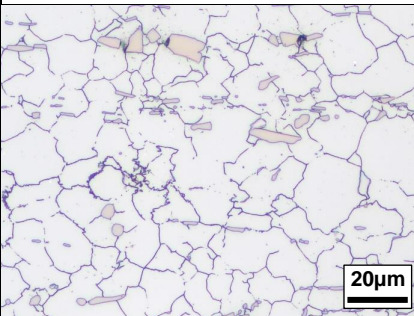
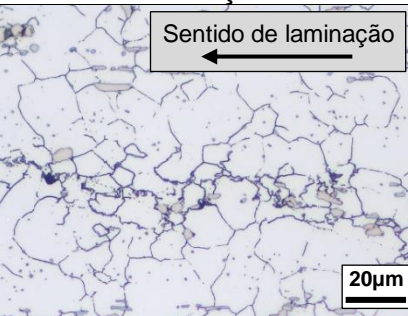
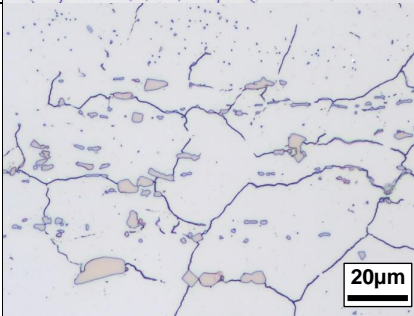
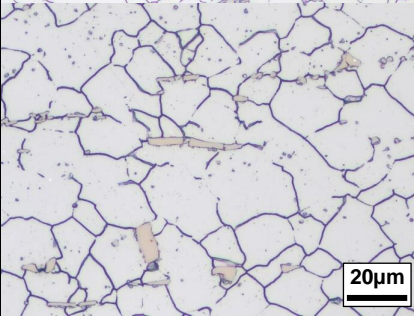
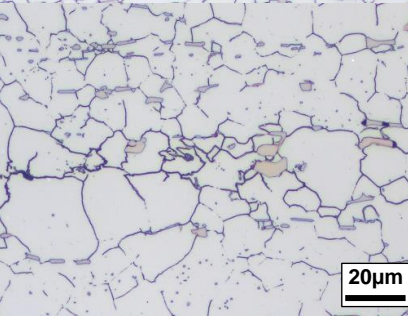
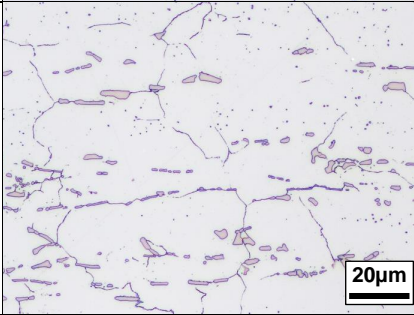
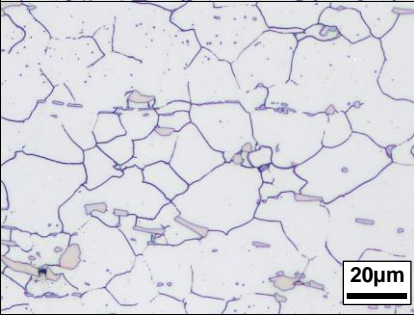
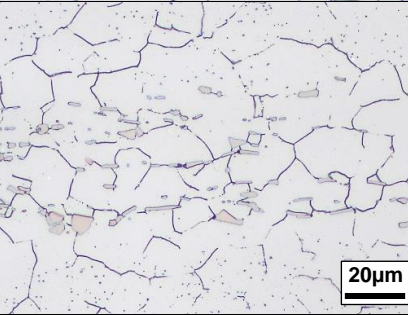
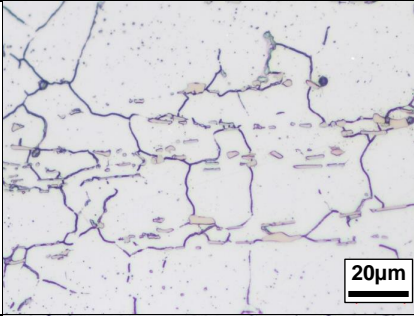
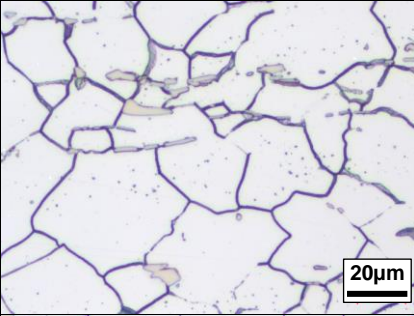

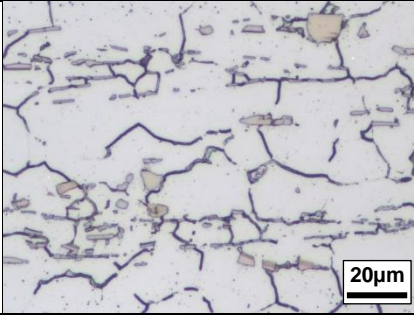
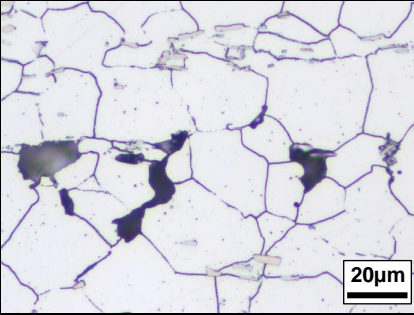
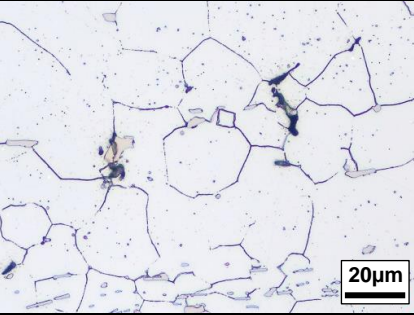
Condição	Tarugo de partida (microestrutura inicial das cunhas)
Antes da laminação em cunhas	

Tabela 5.8 - Microestruturas por região x temperatura de laminação.

T (°C)	Pé	Meio	Cabeça
1050			
1100			
1150			
1200			
1230			

Apesar de prevista a formação de 0,5%p de ferrita delta em Scheil, essa fase não foi observada nas micrografias avaliadas. Isso pode ter ocorrido porque as amostras coletadas da produção industrial da Villares já haviam sido submetidas a um ciclo prévio de homogeneização acima de 1200°C.

A presença de trincas intergranulares ao longo de toda a amostra foi observada apenas na amostra da cabeça da cunha laminada a 1230°C. As análises indicam que essa cunha (que foi aquecida a 1260°C) ultrapassou a temperatura solidus da liga no Scheil (1242°C). Esses resultados estão de acordo com as previsões dos cálculos termodinâmicos realizados no ThermoCalc® para a condição de Scheil da seção 5.1.2.

#### **5.3.4 Caracterização por MEV e EDS**

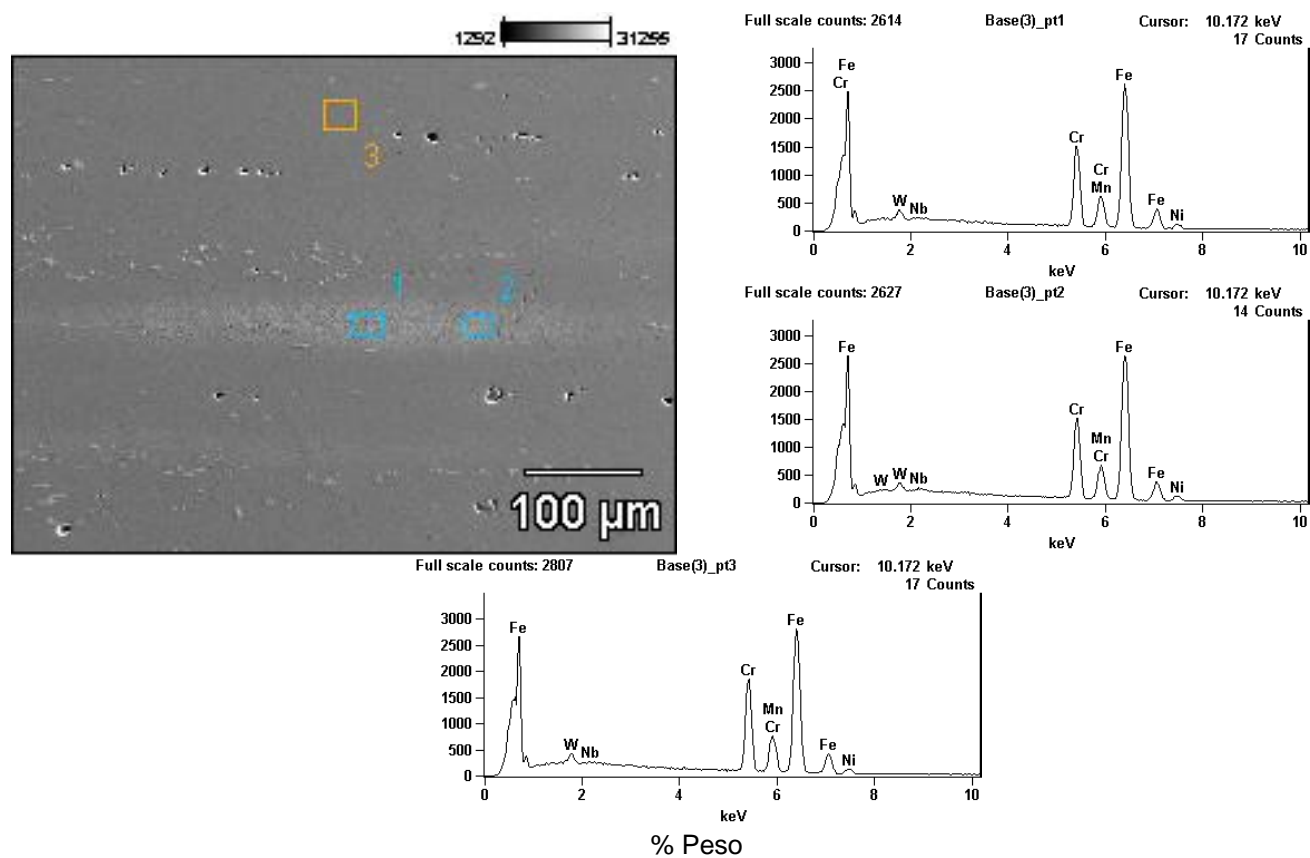
As análises via MEV e EDS foram realizadas com o intuito de compreender as principais características microestruturais resumidas nas Tabelas 5.5 e 5.6:

- 1) Linha de segregação/bandeamento
- 2) Precipitação descontínua descrita na literatura como “Perlita de nitrogênio”
- 3) Precipitados presentes nos contornos de grão e dispersos na matriz
- 4) Defeitos intergranulares com decoesão dos contornos de grão

Os resultados obtidos são mostrados nos tópicos 1 a 4 a seguir.

##### **1) Linhas de segregação/bandeamento**

A análise por EDS realizada nas linhas de bandeamento (pontos 1 e 2) da Figura 5.24 mostra que essas regiões possuem menor teor de Cromo - aproximadamente 20-21%p em relação aos ~23%p (ponto 3) da matriz à base de Fe-Cr-Mn-Ni do aço.



	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb	W
Base(3)_pt1	20.92	8.78	66.12	2.22	0.05	1.91
Base(3)_pt2	20.63	9.51	64.57	3.29	0.28	1.71
Base(3)_pt3	23.27	9.34	62.13	3.27	0.27	1.72

Figura 5.24 - Análise de bandeamentos via MEV/EDS.

Com o objetivo de entender os possíveis efeitos do menor %p Cr no aço, foram feitas medições de microdureza Vickers (HV1) nas regiões de bandeamento (pontos 1 e 2) e da matriz (pontos 3 e 4), conforme Figura 5.25.

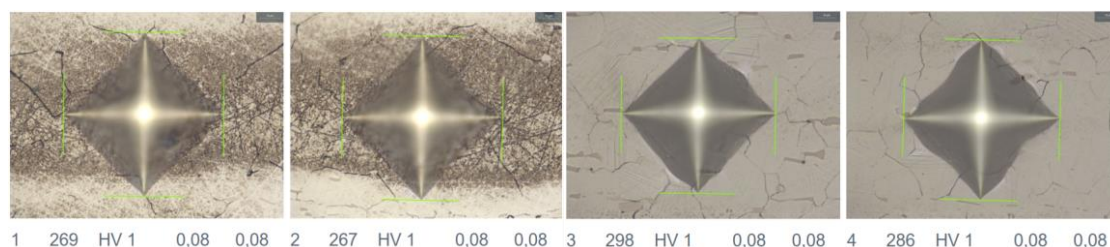


Figura 5.25 - Medições de microdureza HV1 nas regiões com e sem bandeamento.

O ensaio mostrou que as regiões de bandeamento (com menor %p Cr) possuem dureza média de 268 +/- 1 HV1, enquanto a matriz é de 292 +/- 6 HV1.

Essa variação de dureza está possivelmente correlacionada com a segregação química identificada nesses pontos.

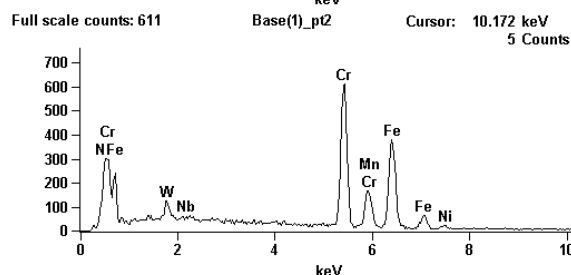
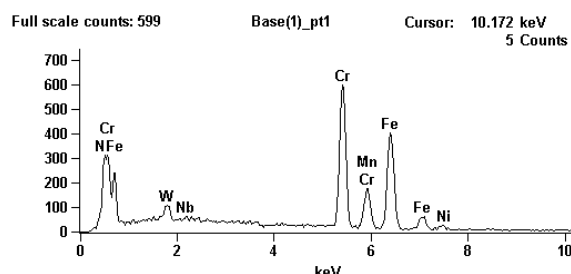
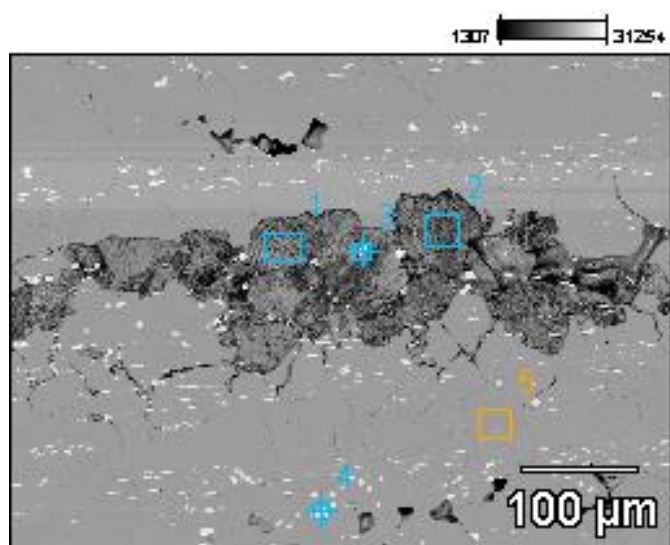
## 2) Precipitação descontínua descrita na literatura como “Perlita de nitrogênio”

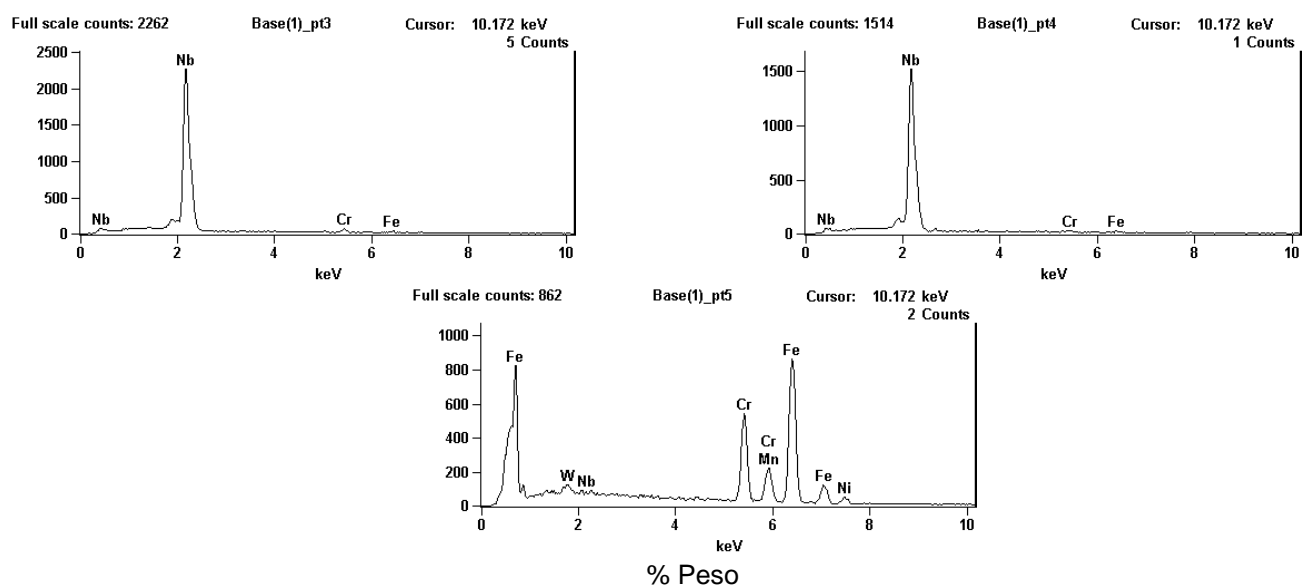
Esse tipo de precipitado foi observado com maior frequência nas amostras laminadas a 1050°C (menor temperatura do estudo).

A análise realizada via MEV/EDS, mostrada na Figura 5.26, corrobora com os estudos de literatura [15,16] que descrevem que a fase avaliada dos pontos 1 e 2 contém principalmente Cr (com teor de 39 a 40%p), mas também são observados Fe (40 a 42%p), Mn (9 a 10%p), W (3 a 4%p) e Ni (2 a 3%p), além de N (que não podem ser estimados com precisão nas análises via EDS).

De acordo com a previsão do Thermo-Calc®, o  $M_2N$  seria um nitreto complexo de  $(Cr,Mn,Nb,V)_2N$ . Entretanto, é possível notar a presença de precipitados finos dispersos nessa região, além do fato de este ter característica de lamelas alternadas. Essa dispersão nos elementos de liga encontrados ocorre porque a bolha de interação é maior do que o precipitado em questão.

Na mesma região de estudo, foram avaliados também os pontos 3, 4 e 5, sendo os dois primeiros em partículas dispersas e o ponto 5 na matriz austenítica do aço. Identificou-se que 3 e 4 são pontos ricos em Nióbio (aproximadamente 95%p) – entende-se que esses são os carbonitretos  $Nb,Cr(C,N)$  previstos no cálculo termodinâmico.





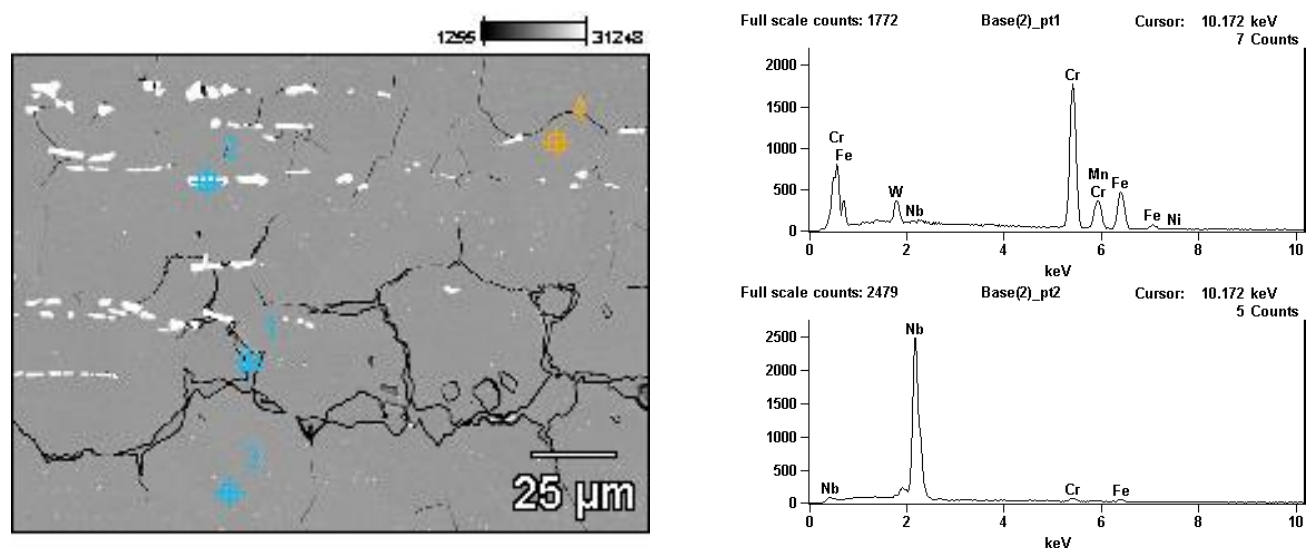
	N	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb	W
Base(1)_pt1	1.97	39.80	9.57	42.24	2.94	0.00	3.48
Base(1)_pt2	4.48	39.79	9.09	40.38	2.12	0.30	3.84
Base(1)_pt3		2.76		1.87		95.37	
Base(1)_pt4		2.49		1.54		95.97	
Base(1)_pt5		21.64	9.04	63.03	3.86	0.04	2.38

Figura 5.26 - Análise de precipitados descontínuos via MEV/EDS.

### 3) Precipitados presentes nos contornos de grão e dispersos na matriz

Os precipitados em contornos de grão foram observados com maior frequência nas amostras laminadas a 1150°C.

A análise realizada via MEV/EDS mostrada na Figura 5.27 foi realizada em 4 pontos, sendo o 1° referente ao precipitado presente nos contornos de grão, o 2° e o 3° dos dispersos na matriz e o 4° da matriz do aço.



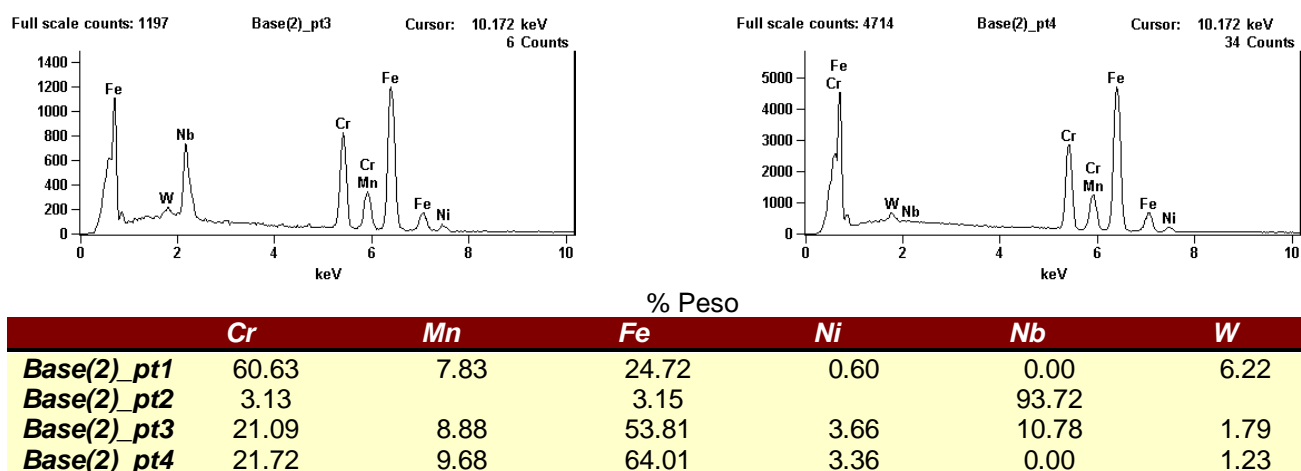


Figura 5.27 – Análise de precipitados nos contornos de grão e dispersos na matriz via MEV/EDS.

No ponto 1 foi identificada a presença de precipitados ricos em Cr (~60%p), W com teor acima da matriz (~6%p), além de Fe, Mn e resquícios de Ni.

Sabe-se que o carboneto  $M_{23}C_6$  é constituído principalmente de Cromo, mas este também pode dissolver átomos de Fe, Mn, Mo e W e formar fases complexas  $\gamma-(Cr,M')_{23}C_6$ . Portanto, com base nas referências de literatura estudadas [15,16,21,22,23] e no cálculo termodinâmico via Thermo-Calc®, entende-se que essas partículas são de  $(Cr,M')_{23}C_6$ , podendo M' ser uma combinação complexa dos elementos Fe, Mn e W para o aço em estudo.

O ponto 2 apresenta alto Nióbio (aproximadamente 94%p) e foi identificado como carbonitretos de Nb do tipo Nb(C,N) com presença de Cromo.

A análise do ponto 3 representa as partículas brancas com tamanho equivalente inferior ao observado no ponto 2. Essas partículas também apresentam presença significativa de Nb característica de Nb(C,N), mas devido a menor área da partícula em relação ao feixe, o EDS identificou outros elementos provenientes da matriz do aço.

A região 4 é a referência da composição base da matriz do aço.

#### 4) Defeitos intergranulares com decoesão dos contornos de grão

A análise das amostras da cunha laminada a 1230°C no microscópio ótico evidenciou que para essa temperatura de conformação foram gerados defeitos

com característica de liquação nos contornos de grão, conforme mostrado na Figura 5.28.

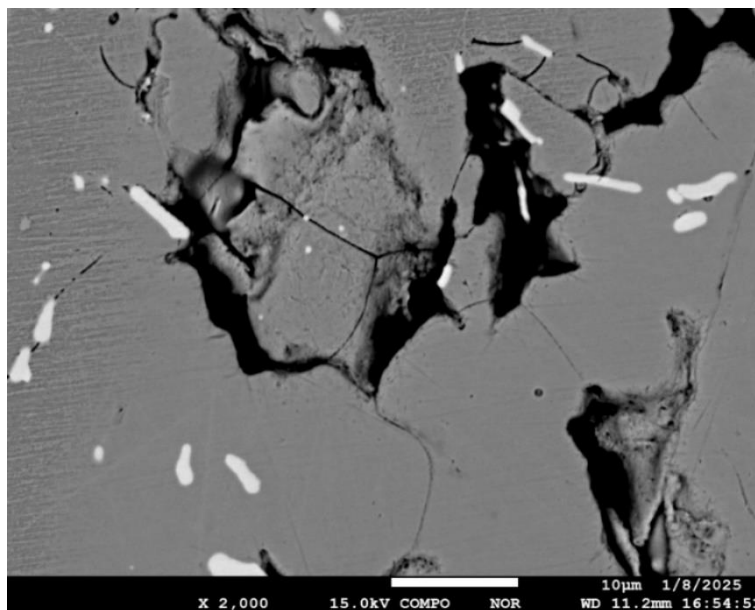


Figura 5.28 - Indícios de liquação nos contornos de grão - cunha laminada a 1230°C (região cabeça).

De acordo com as análises por microscopia ótica, MEV/EDS e as previsões dos cálculos termodinâmicos, a cunha laminada a 1230°C (que foi aquecida a 1260°C) ultrapassou a temperatura solidus da liga em regiões com a presença de carbonetos  $M_{23}C_6$  (1242°C - Scheil) - que apresenta temperatura de liquação inferior à da matriz. Isso ocorreu nos contornos de grão das amostras analisadas do meio e da cabeça (com deformação). Não foi evidenciado esse fenômeno no pé (~0% de deformação efetiva). Isso indica que o início de liquação real da liga está próximo à faixa da temperatura de trabalho de 1230-1260°C.

As cunhas laminadas a temperaturas iguais ou inferiores a 1200°C mantiveram a sanidade interna e não apresentaram trincas superficiais.

### 5.3.5 Dureza (HRC)

A medição de dureza HRC foi realizada nas 16 amostras de estudo:

- Tarugo de partida
- Pé, meio e cabeça – 5 Temperaturas de laminação (1050 a 1230°C)

Os resultados mostrados na Figura 5.29 indicam que as amostras obtidas de cunhas laminadas tiveram dureza menor que a do tarugo de partida (que foi apenas desbastado em escala industrial). A diminuição da dureza foi de aproximadamente 35 HRC para 26 a 30 HRC.

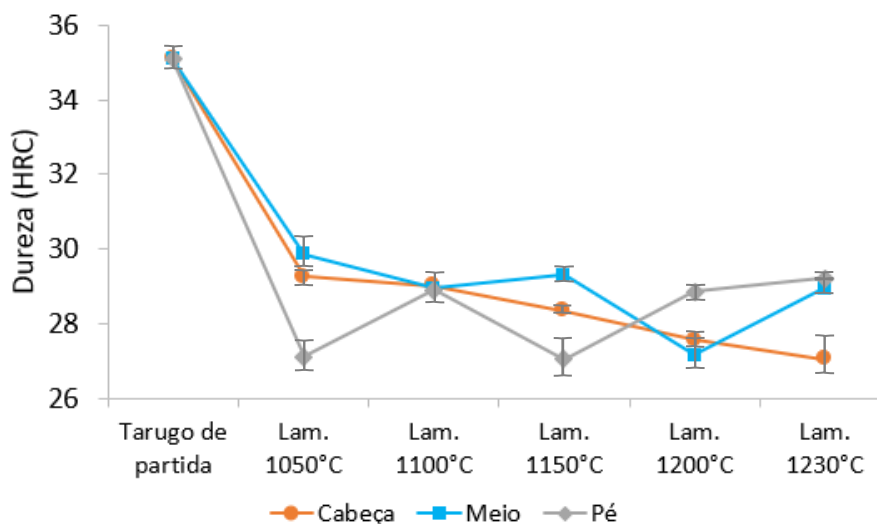


Figura 5.29 - Durezas medidas por região x temperatura de laminação.

A queda de dureza se deve ao fato de que as amostras reaquecidas para laminação em cunhas tiveram crescimento de grão e solução de parte dos precipitados que estavam presentes na condição de partida.

Foi observada tendência de maior redução da dureza nas condições de laminação de 1200 e 1230°C. Nessas amostras, não houve a formação de  $M_2N$  e a presença de  $M_{23}C_6$  (carboneto duro) estava significativamente inferior ao observado nas temperaturas mais baixas e, conseqüentemente, notou-se um aumento no tamanho de grão. Isso ocorre porque os contornos de grão com menor quantidade de  $M_{23}C_6$  apresentam mais liberdade para movimentação (sem restrições por presença de partículas de segunda fase).

Além disso, sabe-se que a presença de partículas de segunda fase duras e o tamanho de grão influenciam de forma expressiva na dureza dos aços austeníticos nitrogenados.

## 6 CONCLUSÃO

Os estudos de conformação mecânica, cálculos termodinâmicos e caracterização metalográfica das cunhas do aço WNr. 1.4882 laminadas em temperaturas de 1050, 1100, 1150, 1200 e 1230°C mostraram que:

A faixa de temperatura ideal para trabalhabilidade a quente do aço ocorre em temperaturas entre 1100 e 1200°C.

Nessa condição, para as amostras deformadas, isto é, regiões do meio e cabeça, obteve-se uma matriz austenítica com formação de Nb,Cr(C,N) distribuídos de forma intragranular. Apesar de impactarem negativamente na trabalhabilidade a quente do aço, este carboneto é primário e, portanto, não pode ser solubilizado em temperaturas práticas de conformação. Não foi observada presença significativa de  $(Cr,Fe,Mn,W)_{23}C_6$  nas amostras com deformação.

Para o caso de laminadores contínuos como o utilizado para laminação de barras redondas na Villares Metals, a variação da temperatura entre os diversos cilindros de laminação é um fator crítico. Por isso, deve-se controlar o processo para evitar pontos com queda de temperatura abaixo de 1100°C e garantir que o resfriamento do produto será rápido o suficiente para evitar precipitações em frações significativas de  $M_2N$  e  $M_{23}C_6$ , visto que estas fases aumentam a suscetibilidade a trincas.

A cunha laminada a 1230°C (aquecida a 1260°C) apresentou uma queda acentuada de resistência mecânica e defeitos que comprometeram a integridade interna e a qualidade superficial, principalmente em regiões com maior deformação efetiva. Nesse caso, a temperatura de processo ultrapassou a solidus da liga (1242°C em Scheil) localmente nas regiões com a presença de carbonetos  $M_{23}C_6$  - que apresenta temperatura de liquação inferior à da matriz.

Esse fato indica que o início de liquação real da liga, para essa composição química, está próximo à faixa da temperatura de trabalho de 1230-1260°C. Nesse caso, a deformação (com o ganho de calor adiabático) foi o fator crucial que determinou a ocorrência da liquação. Por isso, não é recomendado o processamento do aço em condições que excedam 1230°C.



## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se os seguintes temas para projetos futuros:

- *Influência da atmosfera dos fornos de aquecimento na superfície de laminação do aço WNr. 1.4882;*  
Avaliação do impacto de diferentes teores e pressões de gases atmosféricos na formação de óxidos e nitretos na superfície que podem contribuir na fragilidade a quente e formação de trincas no material durante a conformação a quente.
- *Análise da influência da somatória C+N na fração de precipitados e trabalhabilidade a quente do aço WNr. 1.4882;*  
Sabe-se que o maior teor de C+N nesse material leva a uma maior formação de carbonitretos. Entretanto, no presente trabalho, foi utilizada apenas uma composição química de referência para o estudo. Sugere-se variar os teores de C e N para avaliar a influência quantitativa na fração de precipitados e comparação de desempenho na conformação a quente.
- *Influência do balanceamento entre Cr, Mn e Ni na solubilidade do nitrogênio para aços válvulas austeníticos nitrogenados*  
É conhecido que os elementos Cr e Mn aumentam a solubilidade do nitrogênio, enquanto o Ni diminui. Estudos da literatura demonstram essa influência para alguns aços, mas não foram encontrados trabalhos que tenham avaliado o balanceamento desses elementos para aços válvulas austeníticos nitrogenados ligados ao Cr, Mn e Ni.
- *Estudo de correlação entre a temperatura de conformação a quente e a resistência à corrosão do aço WNr. 1.4882;*  
Durante o projeto, foi observada a influência da temperatura de laminação na precipitação de diversos constituintes. Sabe-se que a presença desses precipitados afeta a resistência à corrosão, mas não foram encontrados estudos que demonstrem uma correlação quantitativa para esse aço.



## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Society of Automotive Engineers. SAE J775: Engine Poppet Valve Information Report. Warrendale; PA: SAE, 2018.
- [2] <https://www.br.mahle.com/pt/products-and-services/commercial-vehicles/valve-train/>. Visitado em 10/11/2023.
- [3] British Standards Institution. BS EN10090: Valve steels and alloys for internal combustion engines. Londres: BSI, 1998.
- [4] Gavriljuk V. G., Berns H. High Nitrogen Steels: structure, properties, manufacture, applications. Springer Science & Business Media, Berlin, 1999.
- [5] Müller R., Weintz R., "Ventilwerkstoffe für Verbrennungsmotoren." *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 29, no. 3, 97-130, 1998.
- [6] Wang W., Chen S. M., Yan W. Effects of nitrogen on microstructure of cold deformed high nitrogen austenitic stainless steels. *Trans Mater Heat Treat* 2010;31(7):59–65.
- [7] Kaputkina L. M., Prokoshkina V. G., Kviat O. V., Dyja H., Siwka J., Wiedermann J. Structure and properties of nitrogen steels under hot deformation. *J Mater Process Technol* 2000;125–126:188–92.
- [8] Hänninen H., Romu J., Ilola R., Tervo J., Laitinen A. Effects of processing and manufacturing of high nitrogen-containing stainless steels on their mechanical, corrosion and wear properties. *J Mater Process Technology* 2001;117(3):424–30.
- [9] Ilola R., Hänninen H., Kauppi T. Hot and cold rolling of high nitrogen Cr–Ni and Cr–Mn austenitic stainless steels. *J Mater Perform* 1998;7(5):661–6.
- [10] Saller G., Spiradek-Hahn K., Scheu C., Clemens H. Microstructural evolution of Cr–Mn–N austenitic steels during cold working hardening. *Mater Sci Eng A* 2006;427(1–2):246–54.
- [11] Sheng L. Y., Yang F., Xi T. F., Lai C., Ye H. Q. Influence of heat treatment on interface of Cu/Al bimetal composite fabricated by cold rolling. *Compos Part B: Eng* 2011;42(6):1468–73.
- [12] Feichtinger H. K., Satir-Kolorz A., Zheng Xiao-Hong: Proc. Of Int. Conf. HNS-88, Inst. of Met., London & Soc. Francaise Metallurgies, France, 53, 1988.

- [13] Pomarin, Y. M., Grigorenko, G. M., Latash, Y. V., Kanibolotskij, S. A. Study of nitrogen solubility in multicomponent iron alloys at its pressure in gaseous phase up to 1000kPa. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Metally*, 27-33, 1983.
- [14] Kikuchi M., Kajihara M., Frisk K. Solubility of nitrogen in austenitic stainless steels. In: Foct J, Hendry A (eds) *High Nitrogen Steels, HNS 88*. Institute of Metals, London, pp 63-74, 1989.
- [15] Erisir E., Modellierung und Simulation des Warmumformverhaltens von hoch stickstofflegierten Stählen, Publikationsserver der RWTH Aachen University (2009) Doktorarbeit. Aachen, Techn. Hochsch., Diss., 2009.
- [16] Erisir E., Prahl U., Bleck W. Effect of precipitation on hot formability of high nitrogen steels, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 528, Issue 1, Pages 519-525, 2010.
- [17] International Organization for Standardization. ISO 683-15 - Heat-treatable steels, alloy steels and free-cutting steels - Part 15: Valve steels for internal combustion engines. Geneva, Switzerland: ISO, 1992.
- [18] Irvine K. J., Gladman T. and Pickering P. B. The strength of austenitic stainless steels. *JISI* 199: 1017-1028, 1969.
- [19] Irvine K. J., Murray J. D., Pickering F. B. The effect of heat-treatment and microstructure on the high-temperature ductility of 18%Cr-12%Ni-1 %Nb steels. *JISI* 196(1): 166-179, 1960.
- [20] Van Aswegen I. S. T., Honeycombe R. W. K., Warrington D. H. Precipitation on stacking faults in Cr-Ni austenitic steels. *Acta Metallurgica* 12(1): 1-13, 1964.
- [21] Medvedeva N. I., Van Aken D. C., Medvedeva J.E., Stability of binary and ternary M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> carbides from first principles, *Computational Materials Science*, Volume 96, Part A, 2015, Pages 159-164.
- [22] Xiaoguo Gong, Can Cui, Qiang Yu, Wei Wang, Wei-Wei Xu, Lijie Chen, First-principles study of phase stability and temperature-dependent mechanical properties of (Cr, M)<sub>23</sub>C<sub>6</sub> (M = Fe, Mo) phases, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 824, 2020, 153948.
- [23] Yangzhen Liu, Yehua Jiang, Jiandong Xing, Rong Zhou, Jing Feng, Mechanical properties and electronic structures of M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> (M = Fe, Cr, Mn)-type multicomponent carbides, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 648, 2015, Pages 874-880, ISSN 0925-8388.

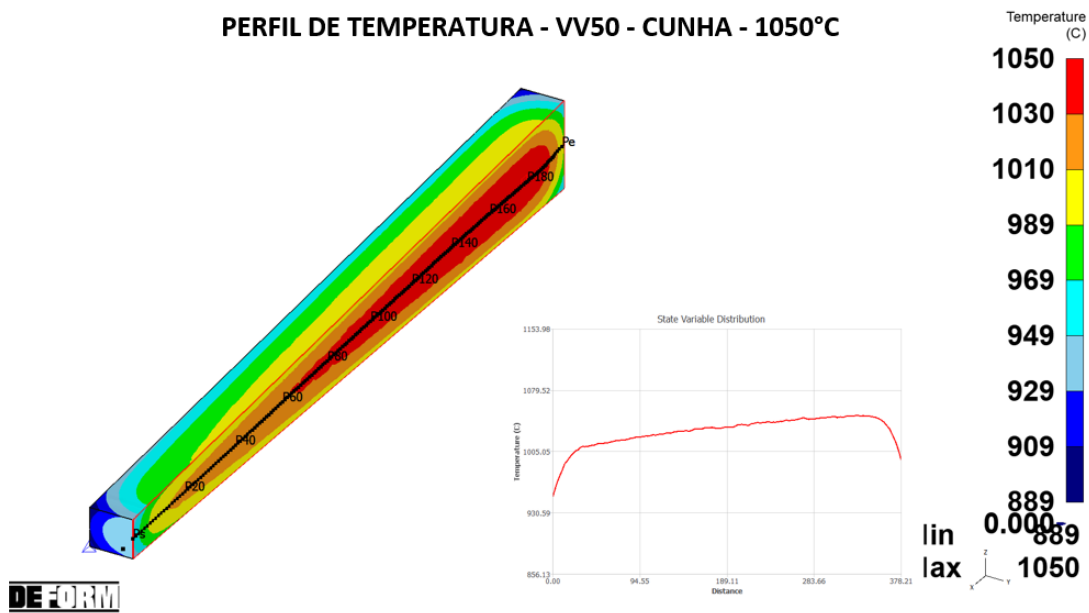
- [24] Bai G., Li J., Hu R., Tang Z., Xue X., Fu H., Effect of temperature on tensile behavior of Ni–Cr–W based superalloy, *Mater. Sci. Eng. A* 528 (2011) 1974–1978.
- [25] Dong R., Li J., Zhang T., Hu R., Hongchao Kou, Elements segregation and phase precipitation behavior at grain boundary in a Ni-Cr-W based superalloy, *Mater. Charact.* 122 (2016) 189–196.
- [26] Wenhao Ren, Limin Wang, Precipitation behavior of M23C6 in high nitrogen austenitic heat-resistant steel, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 905, 2022, 164013.
- [27] Cihal V. On some questions of intercrystalline corrosion of corrosion-resistant steels. *Protect Met (in Russian)* 4(6): 637-655, 1968.
- [28] Thier H. Der Einfluss von Stickstoff auf das Ausscheidungsverhalten des austenitischen Chrom-Nickel-Stahles X 5 CrNiMo 1713. Doctoral Thesis, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Aachen, 1967.
- [29] Kulmburg, A., Wagner, J., Kubisch, C. Metallography of Steels Melted Under Pressure with High N Contents. *Praktische Metallographie*, 9(5), 256-269, 1972.
- [30] Presser R., Silcock J. M. Aging behaviour of 18Mn-18Cr high nitrogen austenitic steel for end rings. *Metal Science* 17(5): 241-248, 1983.
- [31] Rashev T. V., Dzhambazova L. P., Kovacheva R. S., Andreev C. A. Processes of precipitation and intercrystalline corrosion in high-nitrogen Cr-Mn steels after isothermal annealing. *Metal Science and Heat Treatment*, 23(5): 310-313, 1981.
- [32] Uggowitzer P. J., Holm Ch, Speidel M. O., Harzenmoser M. Das Ausscheidungsverhalten stickstofflegierter austenitischer Stähle. Interner Forschungsbericht Nr XLVI am Institut für Metallforschung und Metallurgie, ETH, Zürich, 1985.
- [33] Rawers J. C., Dunning J. S.; Asai J., Reed R. P. Characterization of stainless steels melted under high nitrogen pressure. *Metallurgical Transactions A*, 23, 2061-2068, 1992.
- [34] Simmons J. W., Covino B. S. Jr., Hawk J. A., Dunning J. S. Effect of nitride (Cr<sub>2</sub>N) precipitation on the mechanical, corrosion and wear properties of austenitic stainless steel. *ISIJ International* 36(7): 846-854, 1996.

- [35] Vanderschaeve F., Taillard R., Foct J. Discontinuous precipitation of Cr<sub>2</sub>N in high nitrogen chromium-manganese austenitic stainless steel. *Journal of Materials Science*, 30(23): 6035-6046, 1995.
- [36] Harzenmoser M. A., Uggowitzer P. J. Neue aufgestickte austenitisch-rostfreie Stähle und Duplexstähle. In: Speidel MO (ed) *Moderne Stähle*. Verlag der Schweizerischen Akademie der Wissenschaften, Zürich, pp 219-246, 1987.
- [37] Rayaprolu D. B., Hendry A. Cellular precipitation in a nitrogen alloyed stainless steel. *Materials Science and Technology* 5(4): 328-332, 1989.
- [38] Gavriljuk V. G., Duz V. A., Yephimenko S. P. The structure and mechanical properties of cold worked nitrogen austenite. *High Nitrogen Steels, HNS 90*. Stahl&Eisen, Düsseldorf, pp 100-103, 1990.
- [39] Köstler H. J., Sidan H. Einfluß der Korngöße auf die Kaltverfestigung des nichtmagnetisierbaren Stahles X40MnCrNi9. *Z Wirtsch Fert* 72(10): 785-788, 1977.
- [40] Norström L. A. The influence of nitrogen and grain size on yield strength in type AISI 316L austenitic stainless steel. *Metal Sci* 11(6): 208-212, 1977.
- [41] Uggowitzer P. J., Harzenmoser M. Strengthening of austenitic steels by nitrogen. In: J.Foct and A.Hendry (eds) *High Nitrogen Steels, HNS 88*. Institute of Metals, London, pp 174-179, 1989.

## APÊNDICE A - SIMULAÇÃO DO PERFIL DE TEMPERATURA INICIAL DE LAMINAÇÃO

1)  $T = 1050^{\circ}\text{C}$

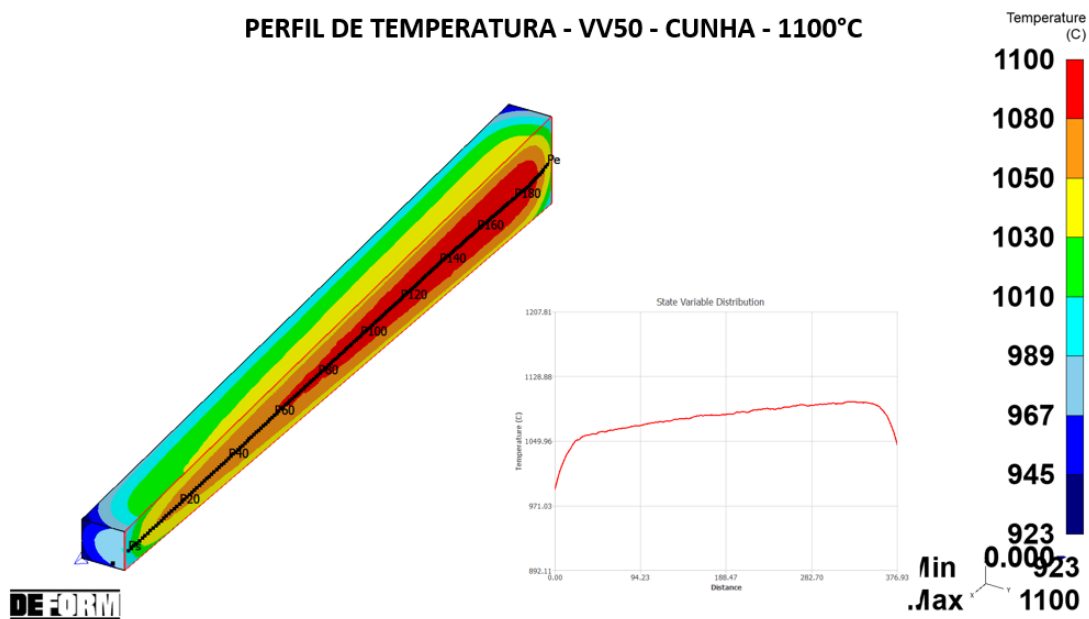
PERFIL DE TEMPERATURA - VV50 - CUNHA -  $1050^{\circ}\text{C}$



Simulação do perfil de temperatura da cunha no início da laminação a  $1050^{\circ}\text{C}$ .

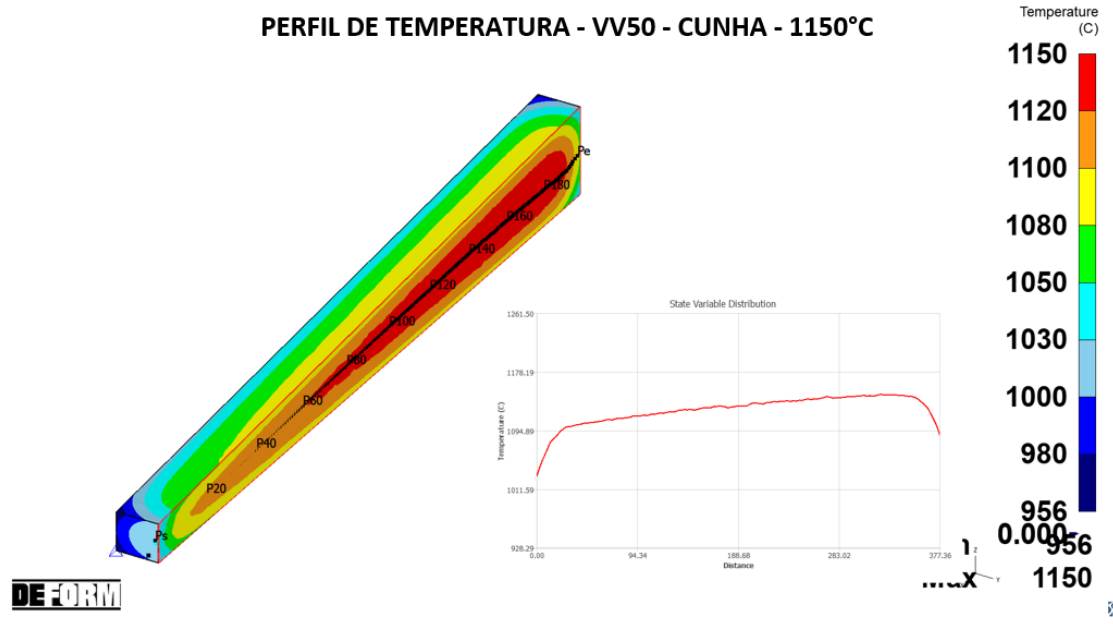
2)  $T = 1100^{\circ}\text{C}$

PERFIL DE TEMPERATURA - VV50 - CUNHA -  $1100^{\circ}\text{C}$



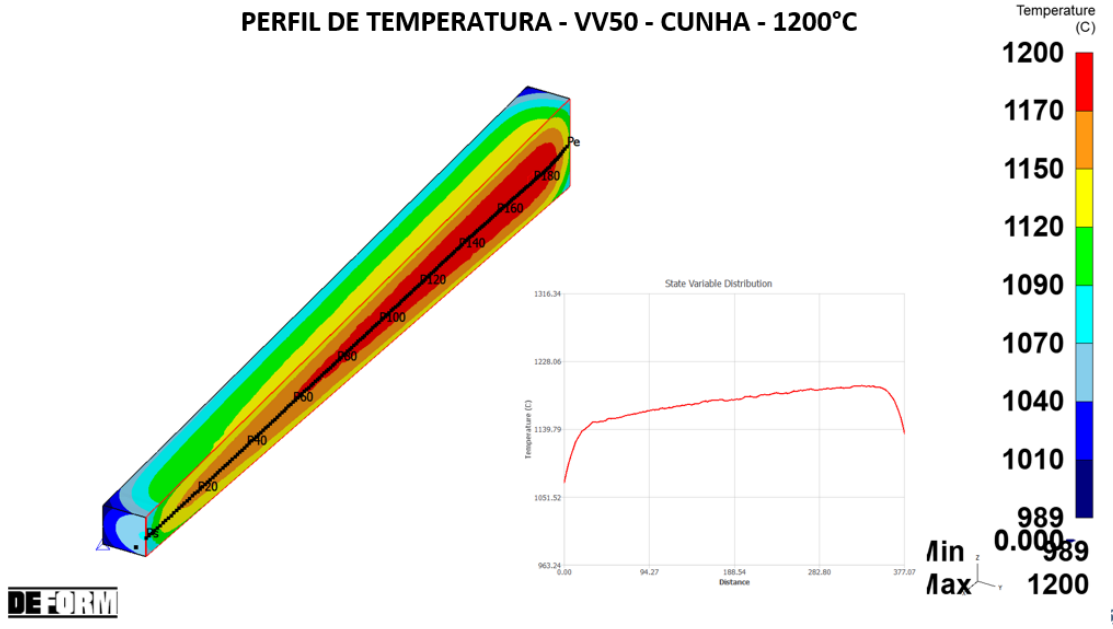
Simulação do perfil de temperatura da cunha no início da laminação a  $1100^{\circ}\text{C}$ .

3) T = 1150°C



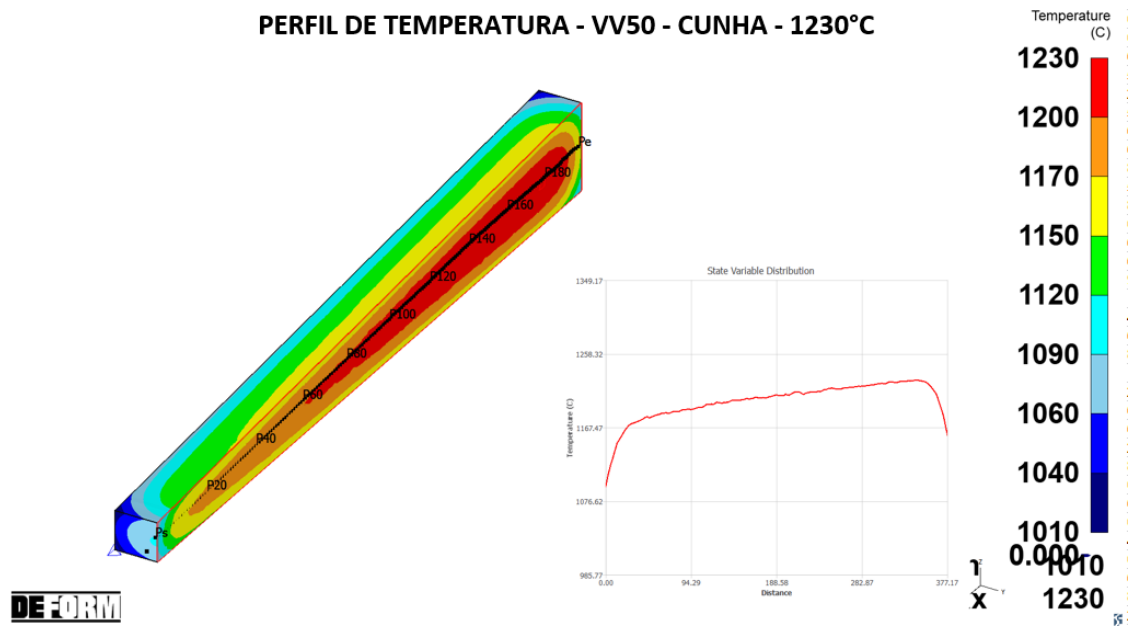
Simulação do perfil de temperatura da cunha no início da laminação a 1150°C.

4) T = 1200°C



Simulação do perfil de temperatura da cunha no início da laminação a 1200°C.

5)  $T = 1230^{\circ}\text{C}$



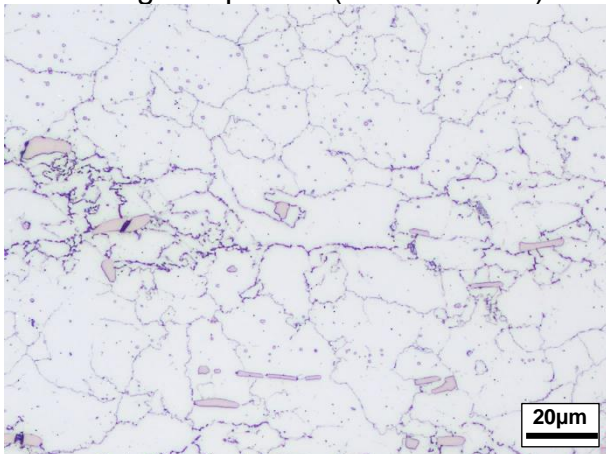
Simulação do perfil de temperatura da cunha no início da laminação a  $1230^{\circ}\text{C}$ .



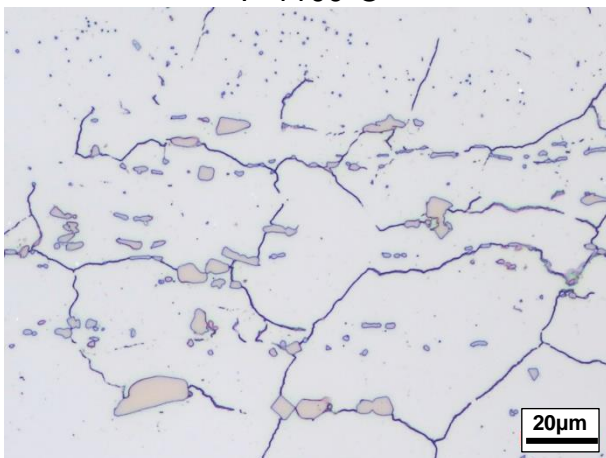
## APÊNDICE B - MICROESTRUTURA CARACTERÍSTICA POR TEMPERATURA DE LAMINAÇÃO

### 1) Região do pé (deformação efetiva mínima)

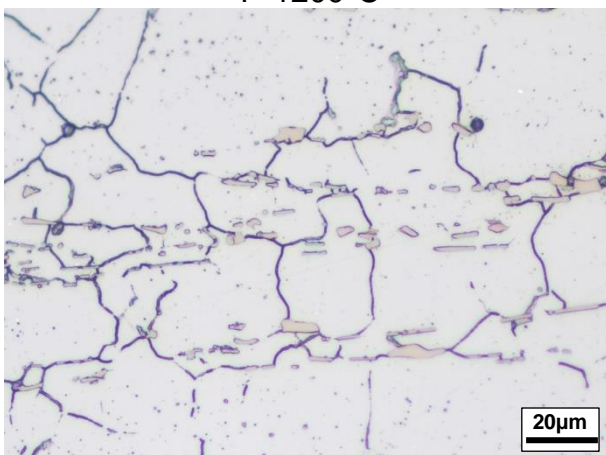
Tarugo de partida (não laminado)



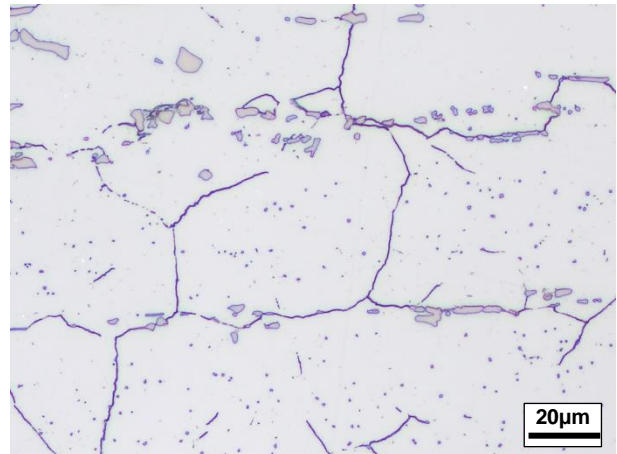
T=1100°C



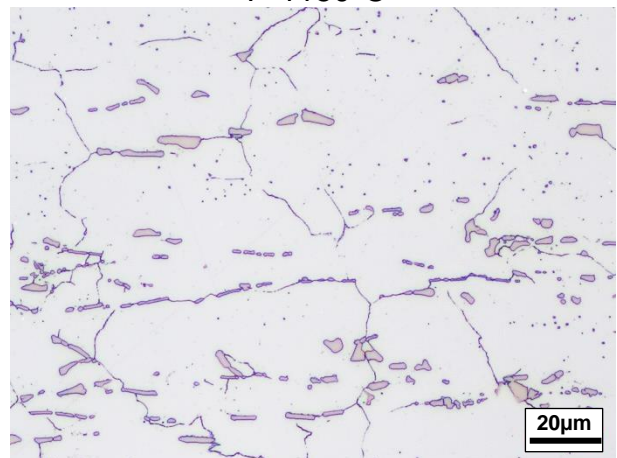
T=1200°C



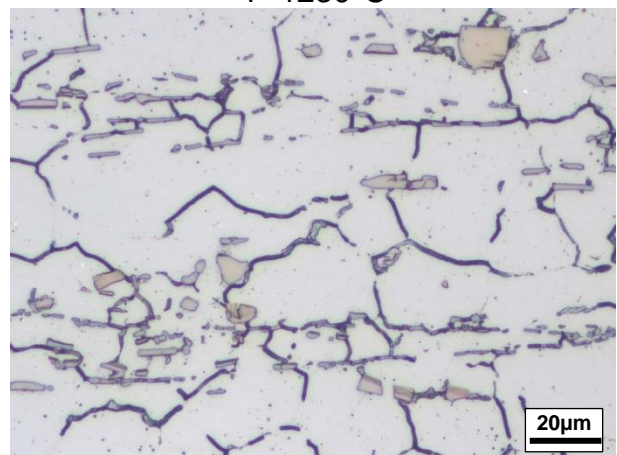
T=1050°C



T=1150°C

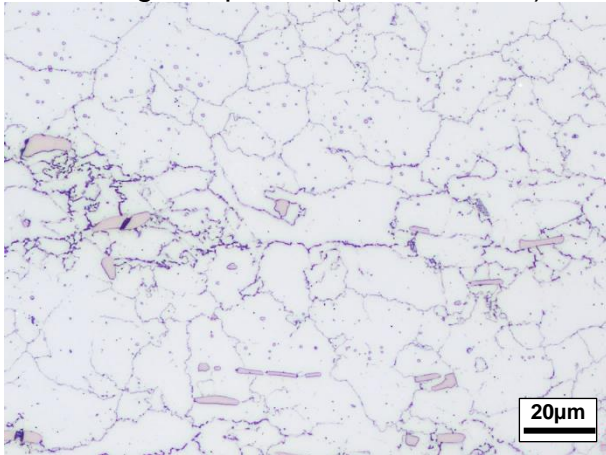
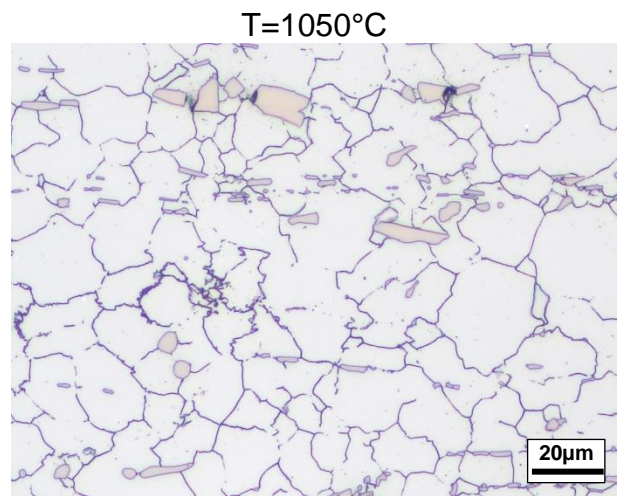
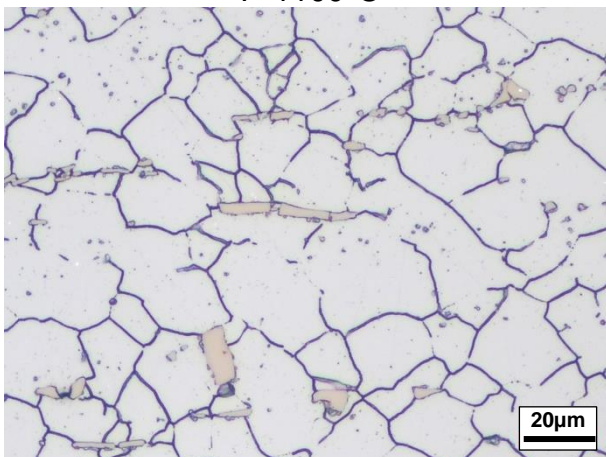
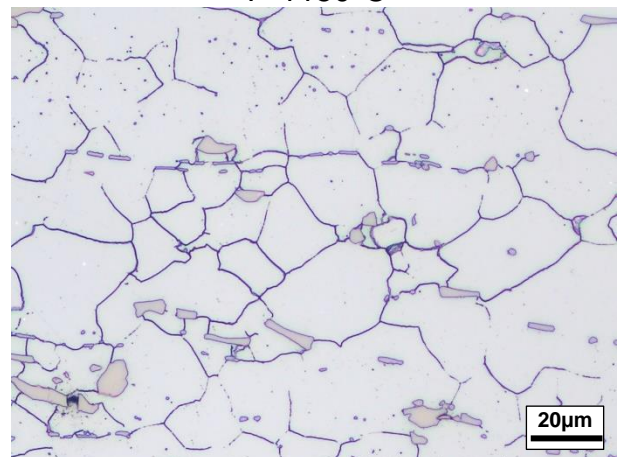
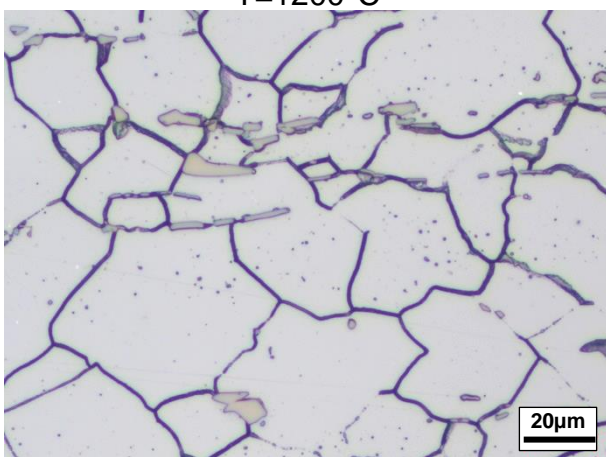
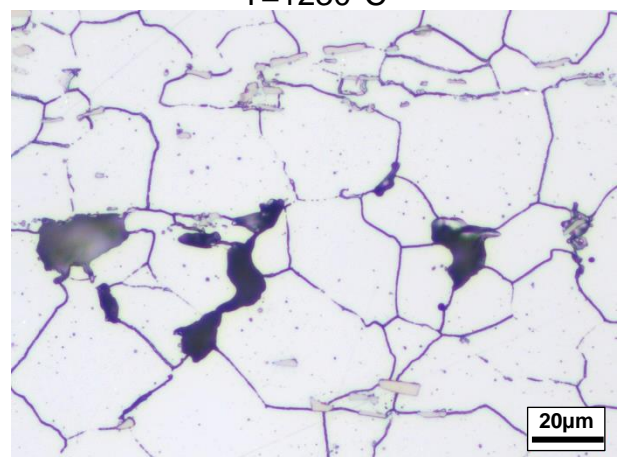


T=1230°C



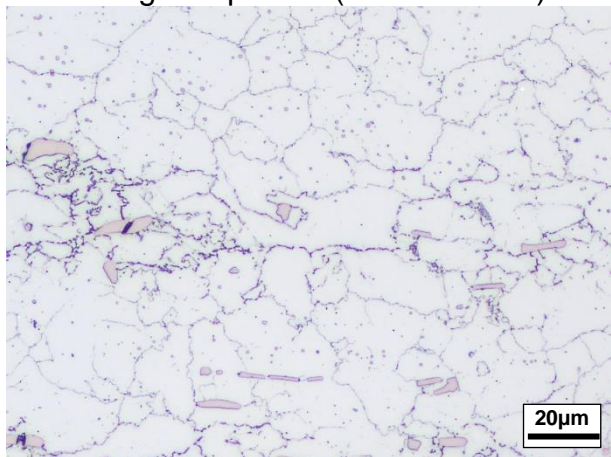
## 2) Região do meio (deformação efetiva intermediária)

Tarugo de partida (não laminado)

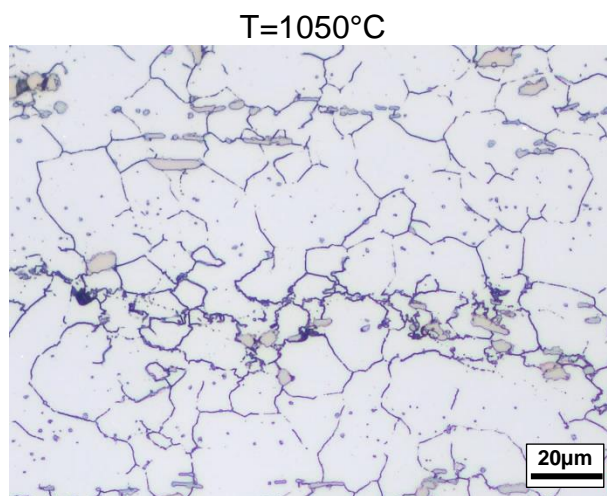
 $T=1100^{\circ}\text{C}$  $T=1050^{\circ}\text{C}$  $T=1200^{\circ}\text{C}$  $T=1150^{\circ}\text{C}$  $T=1230^{\circ}\text{C}$  $20\mu\text{m}$

## 3) Região da cabeça (deformação efetiva máxima)

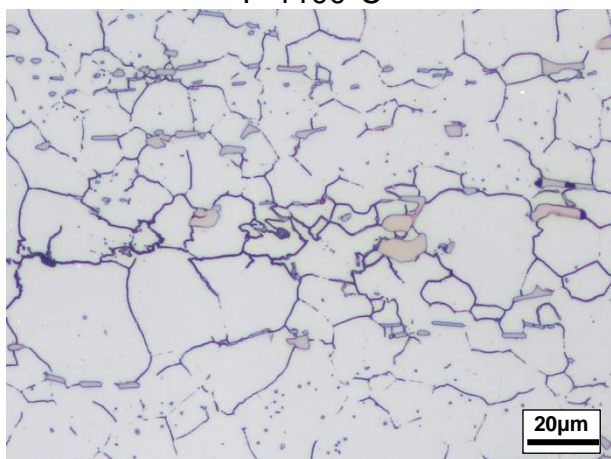
Tarugo de partida (não laminado)



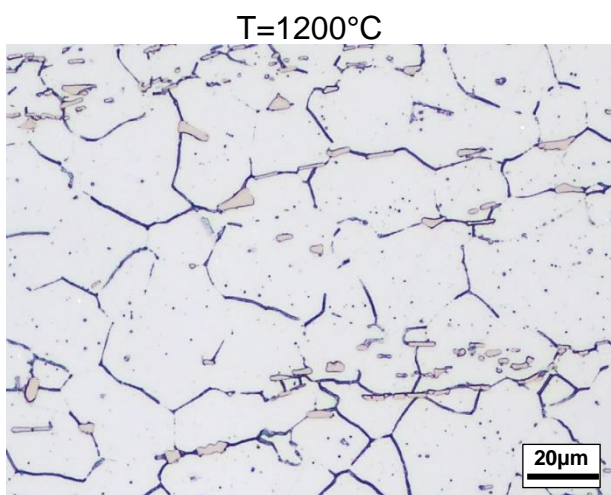
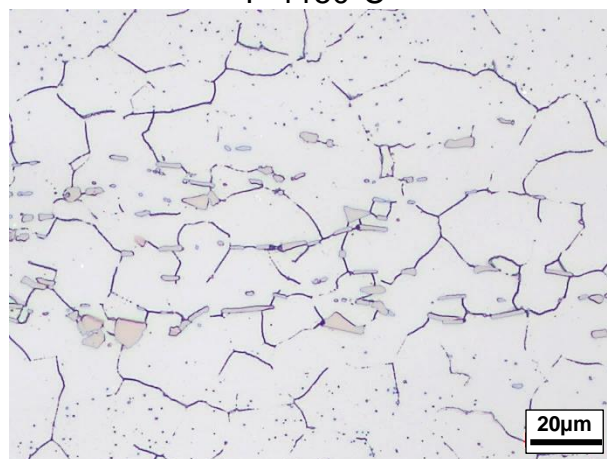
T=1100°C



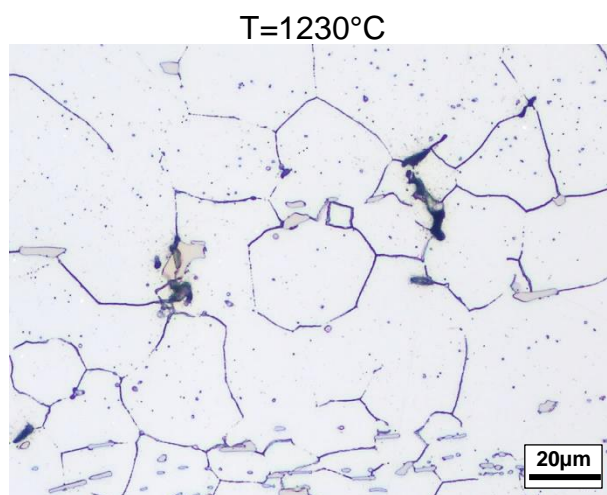
T=1050°C



T=1150°C



T=1200°C

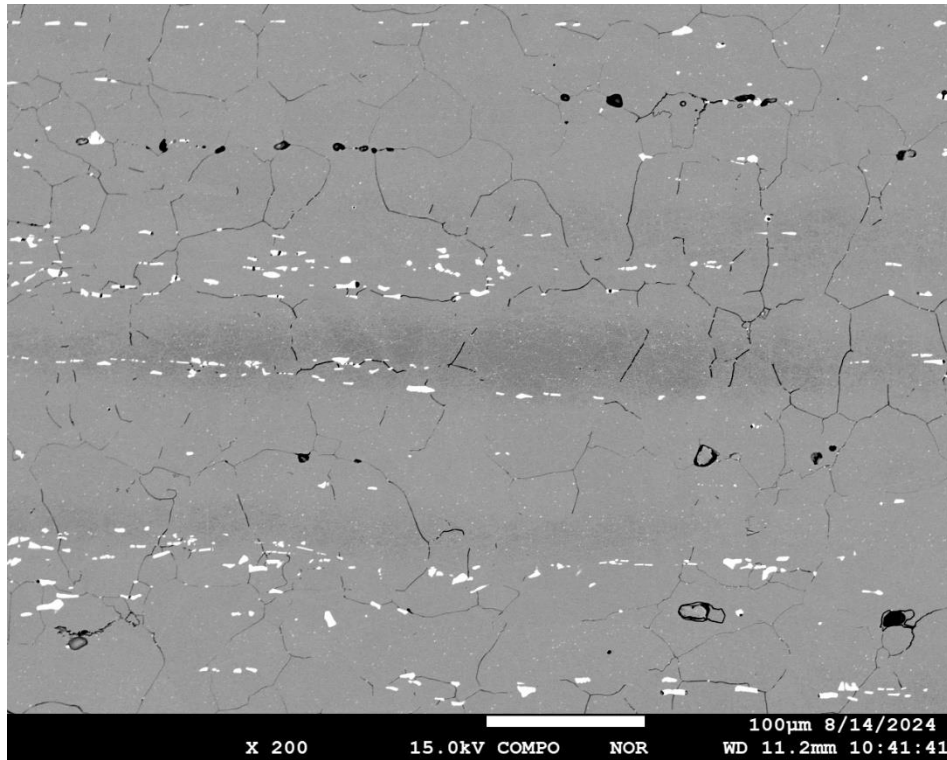
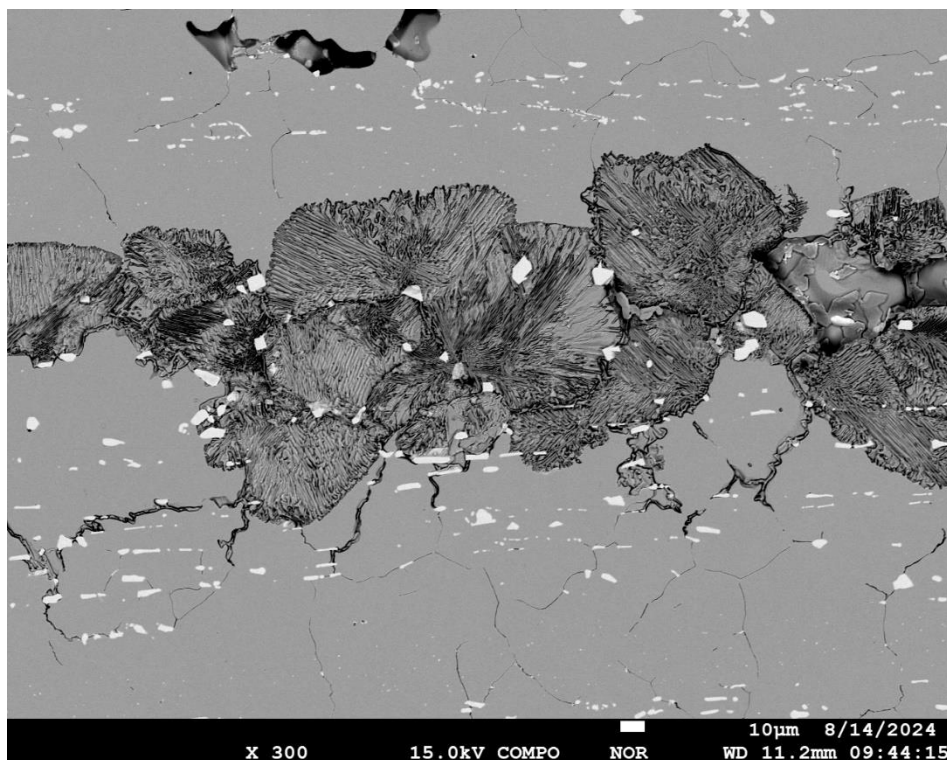


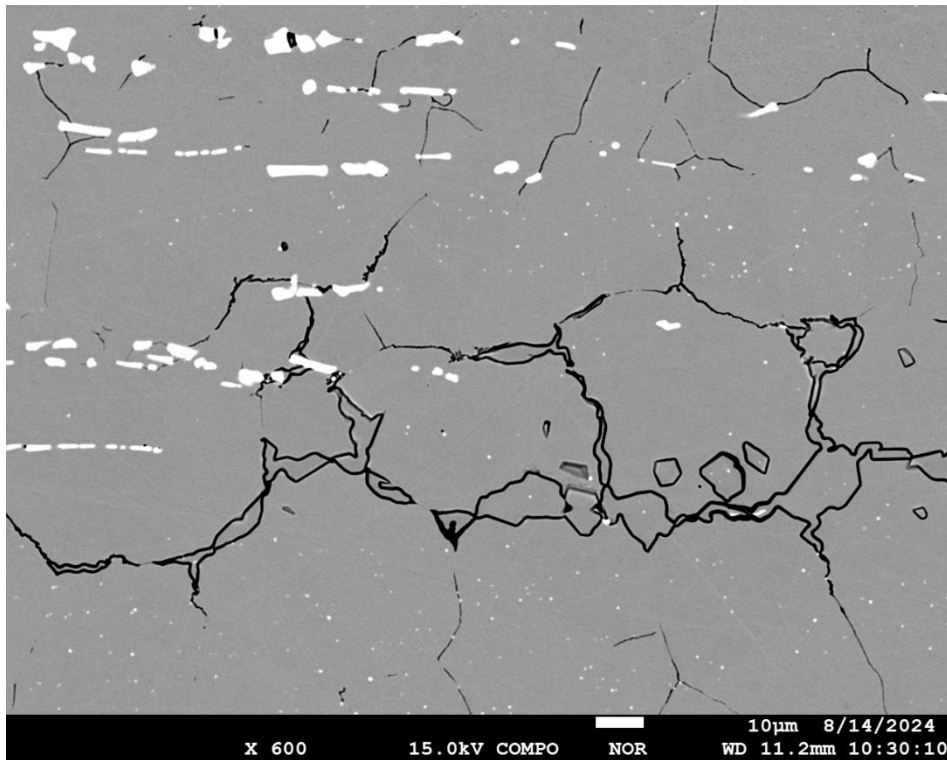
T=1230°C



**APÊNDICE C - MICROGRAFIAS REGISTRADAS NO MEV**

## 1) Linhas de segregação/bandeamento

2) T=1050°C – Perlita de nitrogênio ( $M_2N$ ) e carbonitretos M(C,N)

3)  $T=1150^{\circ}\text{C}$  – Carbonetos  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  e carbonitretos  $\text{M}(\text{C},\text{N})$ 4)  $T=1230^{\circ}\text{C}$  – Carbonitretos  $\text{M}(\text{C},\text{N})$  e vazios característicos de liquação nos contornos de grão