EDUARDO FRANCO DE MONLEVADE

**RELAÇÕES DE ORIENTAÇÃO RESULTANTES DA PRECIPITAÇÃO DE
AUSTENITA EM FERRITA EM AÇO INOXIDÁVEL DÚPLEX**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Engenharia

São Paulo
2002

EDUARDO FRANCO DE MONLEVADE

**RELAÇÕES DE ORIENTAÇÃO RESULTANTES DA PRECIPITAÇÃO DE
AUSTENITA EM FERRITA EM AÇO INOXIDÁVEL DÚPLEX**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Engenharia

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Ivan Gilberto Sandoval Falleiros

São Paulo
2002

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Ivan Gilberto Sandoval Falleiros, pela orientação.

À Prof. Dra. Zara Issa Abud, do Instituto de Matemática e Estatística da USP, pelo auxílio com o desenvolvimento do método algébrico para cálculo das relações de orientação.

Aos técnicos e funcionários do departamento pelo auxílio prestado durante o trabalho.

Aos colegas e amigos do departamento pelo apoio e amizade. Em particular, aos amigos Augusto Teruo Morita, pela ajuda na automação do procedimento algébrico para cálculo das relações de orientação, e Antonio Jose Ramirez-Londoño, pelas trocas de idéias e informações.

RESUMO

Aços inoxidáveis dúplex apresentam uma estrutura composta por ferrita e austenita. O fato de a austenita ser estável à temperatura ambiente possibilita que esses aços sejam usados no estudo da reação de formação da austenita a partir da ferrita, podendo os resultados ser aplicados a aços de baixa liga, em que a austenita se transforma em martensita no resfriamento brusco, e a outros sistemas com transformações entre fases cúbicas de corpo centrado (CCC) e cúbicas de face centrada (CFC). Foram realizados estudos em um aço inoxidável dúplex do tipo DIN W.Nr. 1.4462 (UNS 31803). As amostras foram solubilizadas no campo ferrítico a 1325°C e resfriadas em água. As amostras foram ainda tratadas isotermicamente em temperaturas entre 700°C e 1100°C por tempos entre 5.000 e 30.000 segundos. Deste modo, a formação de austenita a partir da ferrita foi estudada em seu estágio inicial e em estágios avançados da reação, com relação aos seus aspectos morfológicos e cristalográficos. As morfologias encontradas apresentaram variações dependentes dos segmentos de contorno de grão em que as partículas se formam. As partículas nucleadas nos contornos de grão podem ser adequadamente descritas pela classificação morfológica de Dubé. Além disso, essas partículas apresentaram, em geral, relações de orientação do tipo Kurdjumov-Sachs e Nishiyama-Wassermann com pelo menos um dos dois grãos, podendo ser encontradas relações intermediárias entre essas duas. . Em alguns casos, as partículas mantêm relações de orientação com os dois grãos adjacentes, apresentando pequenos desvios das relações exatas relatadas na literatura. As partículas de austenita intragranulares apresentam desvios em relação à relações exatas maiores do que os encontrados nas partículas de contornos de grão. Em alguns casos, as partículas intragranulares aparentam não apresentar relações de orientação com a matriz ferrítica.

ABSTRACT

Duplex Stainless Steels have a structure composed by ferrite and austenite. The fact that austenite, in these steels, is stable at low temperatures, allows the use of these steels in studies of austenite formation from ferrite, in such way that the results can be applied to low alloy steels, in which austenite transforms to martensite upon rapid cooling, and to other systems containing transformations between body-centred cubic (BCC) and face-centred cubic (FCC) phases. Studies were performed on a DIN W.Nr. 1.4462 (UNS 31803) duplex stainless steel. The samples were solution treated in the ferrite region at 1325°C and water cooled. Samples were then submitted to isothermal treatments at temperatures between 700°C and 1100°C for up to 30.000 seconds. In this way, austenite formation from ferrite was studied on initial and advanced stages of the reaction, concerning morphological and crystallographic aspects. The morphologies observed varied with the grain boundary segment in which the particles were formed. The grain boundary particles may be adequately described by the Dubé classification. Moreover, these particles presented Kurdjumov-Sachs and Nishiyama-Wassermann orientation relationships with at least one of the adjacent grains, with possibilities of occurrence of intermediate relationships between K-S and N-W relationships. In some cases, the particles show orientation relationships with both adjacent grains, with small deviations from the exact relationships reported in literature. Intragranular austenite particles show higher deviations from the exact relationships than grain boundary particles. In some cases, intragranular particles have no apparent orientation relationships with the ferrite matrix.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS

RESUMO

ABSTRACT

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS

LISTA DE SÍMBOLOS

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	OBJETIVOS.....	3
3.	REVISÃO DA LITERATURA.....	4
3.1	Precipitação	4
3.2	Precipitação em aços dúplex.	10
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	17
4.1	Material	17
4.2	Tratamentos:.....	17
4.3	Análise dos resultados	18
4.3.1	Microscopia Óptica;	18
4.3.2	Metalografia Quantitativa	18
4.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	19
4.3.4	EBSD.....	19
4.3.4.1	A técnica de EBSD.....	19
4.3.4.2	Preparação das amostras para EBSD	20
4.3.4.2.1	Polimento mecânico em Sílica Coloidal:	21
4.3.4.2.2	Polimento eletrolítico	22
4.3.4.2.3	Polimento e ataque químico	23
4.3.4.3	Obtenção das relações de orientação.....	27
5.	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	29
5.1	Caracterização do material como recebido	29
5.2	Tratamentos de solubilização.	32
5.2.1	Morfologia das partículas de austenita	35

5.2.2	Análises por EBSD.....	41
5.2.2.1	Precipitados de contornos de grão.....	41
5.2.2.2	Precipitados Intragranulares	58
5.3	Tratamentos Isotérmicos	60
5.3.1	Formação de Austenita.....	60
5.3.2	Análises por EBSD.....	71
5.3.2.1	Tratamentos realizados a 1000°C.....	72
5.3.2.2	Tratamentos realizados a 1100°C.....	77
6.	CONCLUSÕES.....	80
ANEXO A - MÉTODO ALGÉBRICO PARA CÁLCULO DAS RELAÇÕES DE ORIENTAÇÃO ENTRE CRISTAIS CÚBICOS A PARTIR DE DADOS DE DIFERENÇA DE ORIENTAÇÃO.....		82
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88

Índice de Figuras

<i>Figura 1 - Classificação morfológica de Dubé e Aaronson.</i>	<i>5</i>
<i>Figura 2 - Crescimento diferenciado de um precipitado devido a diferenças de mobilidade entre as interfaces.</i>	<i>6</i>
<i>Figura 3 - Esquema da migração de interfaces de discordâncias por um mecanismo de degraus.</i>	<i>8</i>
<i>Figura 4 - Mecanismos de movimentação de interfaces de discordâncias por degraus; a) degraus com interface de estrutura desordenada; b) degraus com interfaces de discordâncias, em que há a formação de novos degraus, de estrutura desordenada, para permitir a movimentação.</i>	<i>8</i>
<i>Figura 5 - Mecanismo da "placa coletora" para crescimento de precipitados de contorno de grão.</i>	<i>10</i>
<i>Figura 6- amostra polida com sílica coloidal de granulometria 0,05 μm, sem ataque metalográfico; mapa de fases associado a mapa de qualidade de imagem</i>	<i>25</i>
<i>Figura 7 – Exemplo de uma amostra pré-atacada com reagente de Behara e polida com sílica coloidal de granulometria 0,05 μm durante um minuto; mapa de fases associado ao mapa de qualidade da imagem;</i>	<i>25</i>
<i>Figura 8 - a) Mapa de fases aliado à qualidade de imagem de uma amostra preparada pelo método (c), mostrando ataque excessivo da matriz ferrítica ; b) mapa de orientações dos dados úteis(confiáveis) da análise.</i>	<i>26</i>
<i>Figura 9 - Amostra polida mecanicamente até 1 μm e polida eletroliticamente(método d); mapa de fases associado ao mapa de qualidade da imagem</i>	<i>26</i>
<i>Figura 10 - Estrutura da amostra como recebida. Fase escura: ferrita; fase clara : austenita; a) Direção de laminação; b) direção transversal. Ataque: Behara</i>	<i>29</i>
<i>Figura 11 - Análise por difração de raios X do material como recebido - Direção de laminação.....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 12 - Análise por difração de raios X do material como recebido - Direção transversal.....</i>	<i>30</i>

<i>Figura 13 - Análise por EBSD do material como recebido - mapa de fases; fase azul: ferrita; fase branca: austenita; Os contornos de macla na austenita estão marcados em vermelho.</i>	<i>31</i>
<i>Figura 14 - Análise por EBSD do material como recebido; mapeamento de orientações.</i>	<i>32</i>
<i>Figura 15 – Aspecto geral da microestrutura da amostra solubilizada a 1325°C; ataque: Behara.</i>	<i>33</i>
<i>Figura 16 - Microestrutura da amostra solubilizada, composta de grãos ferríticos(fase marrom), partículas de austenita(brancas) e nitretos de cromo.</i>	<i>33</i>
<i>Figura 17 - Precipitação de nitretos de cromo na matriz ferrítica.</i>	<i>34</i>
<i>Figura 18 - Formação de nitretos na matriz ferrítica. Destaca-se a zona livre de nitretos que caracteriza a vizinhança de partículas de austenita.</i>	<i>34</i>
<i>Figura 19 - Diferenças de morfologia da austenita entre diferentes segmentos de contorno de grão.</i>	<i>36</i>
<i>Figura 20 - Contorno de grão isento de precipitação</i>	<i>37</i>
<i>Figura 21 - Segmentos de contorno de grão ferrítico praticamente isento de precipitação. Composição de 6 fotografias; ataque: Behara</i>	<i>38</i>
<i>Figura 22 - Partículas de austenita facetadas.</i>	<i>39</i>
<i>Figura 23 - partículas de austenita facetadas. Em destaque, partícula perfeitamente hexagonal.</i>	<i>39</i>
<i>Figura 24 - Partícula de austenita fechada, contendo fase matriz em seu interior... </i>	<i>40</i>
<i>Figura 25 - Partículas de Austenita em forma de flecha.</i>	<i>40</i>
<i>Figura 26 - Partículas de austenita nucleadas em inclusões.</i>	<i>41</i>
<i>Figura 27 - Contorno de grão com partículas de austenita aciculares crescendo para dentro de apenas um dos grãos.</i>	<i>42</i>
<i>Figura 28 - mapeamento de orientação de agulhas de austenita formadas em contorno de grão ferrítico.</i>	<i>43</i>
<i>Figura 29 - MDF dos pares a1/g e a2/g mostrando a existência de relações de orientação do tipo K-S ou N-W entre a austenita e os dois grãos ferríticos, conforme previsão de Davies et al³⁴</i>	<i>44</i>
<i>Figura 30 - Figuras de pólo correspondentes aos pólos (011) e (111) de a1</i>	<i>45</i>
<i>Figura 31 - Figuras de pólo (110), (111) e (211) da austenita</i>	<i>45</i>

<i>Figura 32 - Figuras de pólo (011) e (111) do grão ferrítico a2.....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 33 - Sobreposição das figuras de pólo (011)a1 e (111)g(a), e das figuras (111)a1 e (011)g(b), mostrando a existência das relações de orientação de Kurdjumov-Sachs. As setas indicam os pólos coincidentes, indicando a ocorrência de paralelismo entre os respectivos planos.....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 34 - Sobreposição das figuras de pólo (011)a2 e (111)g(a), (111)a2 e (011)g(b), e (001)a2 e (211)g(c), mostrando a existência da relação de orientação de Nishiyama-Wassermann entre a2 e g.....</i>	<i>47</i>
<i>Figura 35 - Contorno de grão em que houve crescimento da austenita para dentro dos dois grãos adjacentes, sendo este mais pronunciado para um dos lados.</i>	<i>48</i>
<i>Figura 36 - Figuras de Pólo (011) e (111) de a3.....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 37 - Figuras de Pólo (011) e (111) de a4.....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 38 - Figuras de pólo (011), (111) e (211) de g.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 39 - Sobreposição das figuras de pólo (011)a3 e (111)g(a), e das figuras (111)a3 e (011)g(b), mostrando a existência de relações de orientação do tipo Kurdjumov-Sachs.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 40 - Sobreposição das figuras de pólo (011)a4 e (111)g(a), e das figuras (111)a4 e (011)g(b), mostrando a existência de relações de orientação próximas às de Kurdjumov-Sachs. As direções que apresentam um pequeno ângulo entre si, indicadas pela seta em (b) não estão contidas nos planos paralelos.</i>	<i>51</i>
<i>Figura 41 –Mapeamento de orientações de amostra solubilizada a 1325°C.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 42- figura de pólo 011 e 111 de a5.....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 43 - figuras de pólo 011 e 111 de a6.....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 44 - Figuras de Pólo 011, 111 e 211 da austenita formada no contorno de grão entre a5 e a6.</i>	<i>54</i>
<i>Figura 45 - Sobreposição das figuras de pólo 011a5 e 111g(a) e 011a5 e 211g(b), mostrando a existência de relações de orientação próximas às de Nishiyama-Wassermann.</i>	<i>54</i>
<i>Figura 46- Sobreposição das figuras de pólo 011a6 e 111g(a) e 111a6 e 011g(b), mostrando a existência de relações de orientação próximas às de Kurdjumov-Sachs.</i>	<i>55</i>

<i>Figura 47 - Análise por EBSD de agulha de austenita que cresceu nos dois grãos de ferrita. Composição de duas varreduras.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 48 - Contorno de grão praticamente isento de precipitados.</i>	<i>58</i>
<i>Figura 49 - Mapeamento de Orientação de região de Contorno de grão sem precipitação mostrado na figura 20.....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 50 - Análise por EBSD de precipitados intragranulares. Mapa de orientações associado à qualidade de imagem. gn1 e gn2 correspondem a uma partícula de austenita que sofreu maclação.....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 51 - 700°C - 30.000s.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 52 Resultados dos tratamentos isotérmicos a 800°C - a) 5000s; b) 15000s; c) 20000s; d) 25000s, a) até d) - microscopia óptica; e)30000s - Microscopia eletrônica de varredura, elétrons retroespalhados;</i>	<i>62</i>
<i>Figura 53 - Resultados dos tratamentos isotérmicos a 900°C; a) 5000s; b) 10000s; c) 15000s; d) 20000s; Microscopia óptica; ataque: Behara.</i>	<i>63</i>
<i>Figura 54 - Resultados dos tratamentos isotérmicos a 1000°C - a) 5000s; b) 10000s; c) 15000s. Fase clara: austenita; fase escura: ferrita.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 55 - Resultados dos tratamentos isotérmicos a 1100°C - a) 5000s; b) 10000s; c) 15000s. Fase clara: austenita; fase escura: ferrita.....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 56 - Formação de fase sigma nas interfaces entre a e g permitindo a diferenciação entre a austenita formada antes do tratamento e aquela formada durante o tratamento isotérmico. Amostra tratada a 900° por 5.000 s.....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 57 - Estrutura de agulhas paralelas em amostra tratada a 900°C por 5000s.</i>	<i>67</i>
<i>Figura 58 - Amostra tratada por 5000s a 1000°C, contendo agulhas e outras partículas resistentes à esferoidização.</i>	<i>68</i>
<i>Figura 59 - Visão em detalhes de agulhas na amostra tratada a 1000°C por 5.000s</i>	<i>68</i>
<i>Figura 60 - Agulhas de austenita alinhadas; amostra inclinada a 75°.....</i>	<i>69</i>
<i>Figura 61 - Presença de agulhas de contorno de grão e intragranulares(provavelmentecortando o plano de polimento) em amostra tratada por 10.000s a 1000°C.....</i>	<i>69</i>
<i>Figura 62 –Agulhas de contorno de grão em amostra tratada por 15.000s a 1000°C.</i>	<i>70</i>

<i>Figura 63 - Agulhas de contornos de grão em amostra tratada a 1100°C por 5.000s. O interior do grão encontra-se em estágio avançado da esferoidização.</i>	<i>70</i>
<i>Figura 64 - Partícula de austenita apresentando interfaces planas em diversas direções. As interfaces planas apresentam-se em direções diferentes, tornando mais difícil a compatibilização de sua estrutura com a da matriz, levando a instabilidade em tempos curtos.....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 65 – Mapeamento de orientações da amostra tratada isotermicamente por 5.000s a 1000°C</i>	<i>72</i>
<i>Figura 66 - Figuras de Pólo 011a e 111g(apenas das partículas intragranulares); As setas indicam pólos coincidentes.</i>	<i>73</i>
<i>Figura 67 - Figuras de Pólo 111a e 011g(apenas das partículas intragranulares); As setas indicam pólos coincidentes.</i>	<i>73</i>
<i>Figura 68 - Figuras de Pólo 011a e 211g(apenas das partículas intragranulares); As setas indicam pólos coincidentes</i>	<i>74</i>
<i>Figura 69 - Amostra tratada a 1000°C por 15000s. Microscopia óptica, composição de duas imagens. Ataque: Behara.....</i>	<i>75</i>
<i>Figura 70 - Análise por EBSD da região mostrada na figura 68.....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 71 - Mapeamento de orientações de região da amostra tratada isotermicamente por 5000s a 1100°C</i>	<i>78</i>
<i>Figura 72 - Mapeamento de orientações partículas de contorno de grão que apresentaram uma macla de recozimento(detalhe da figura 71). As setas indicam as interfaces de baixa energia (que apresentam as relações de orientação).....</i>	<i>78</i>
<i>Figura 73 - Tela do programa para cálculo das relações de orientação.....</i>	<i>87</i>

Índice de tabelas

<i>Tabela 1 - Relações de orientação encontradas nos aços e suas variantes (Ray e Jonas).</i>	<i>12</i>
<i>Tabela 2- Composição química(porcentagem em massa) do aço utilizado no trabalho</i>	<i>17</i>
<i>Tabela 3 - Composição do reagente metalográfico utilizado. Descrito por Behara e Shpigler</i>	<i>18</i>
<i>Tabela 4- Composição do reagente para polimento eletrolítico</i>	<i>24</i>
<i>Tabela 5 - Fração volumétrica de austenita nas amostras como recebidas, medidas por difração de raios X e pelo método dos interceptos.</i>	<i>30</i>
<i>Tabela 6 - Comparação dos parâmetros de rede calculados para ferrita e austenita com os valores tabelados</i>	<i>31</i>
<i>Tabela 7 - Diferença de orientação entre partículas de ferrita e austenita dadas por ângulos de Euler e as respectivas relações de orientação correspondentes</i>	<i>43</i>
<i>Tabela 8 - Diferença de orientação entre a1 e a2 dada pelos ângulos de Euler e ângulos entre planos dos dois cristais</i>	<i>47</i>
<i>Tabela 9 - Diferenças de orientação entre a3 e g e a4 e g dadas pelos ângulos de Euler, e relações de orientação correspondentes.</i>	<i>51</i>
<i>Tabela 10 - Diferença de orientação entre a3 e a4 analisada algebricamente.</i>	<i>51</i>
<i>Tabela 11 - Diferenças de orientação entre a5 e g e a6 e g dadas pelos ângulos de Euler, e relações de orientação correspondentes.</i>	<i>55</i>
<i>Tabela 12 - Análise algébrica da diferença de orientação entre a5 e a6.</i>	<i>55</i>
<i>Tabela 13- Análise algébrica das relações de orientação encontradas entre a austenita e os grãos ferríticos a7 e a8.</i>	<i>56</i>
<i>Tabela 14 - diferença de orientação entre a7 e a8 analisada algebricamente</i>	<i>57</i>
<i>Tabela 15 – Diferenças de orientação entre ferrita e austenita(ângulos de Euler) e relações de orientação correspondentes, referentes à figura 65</i>	<i>74</i>
<i>Tabela 16 - Diferenças de orientação(Ângulos de Euler) e relações de orientação correspondentes calculadas na amostra tratada a 1100°C (referente às figuras 52 e 53).</i>	<i>79</i>

<i>Tabela 17 - ângulos de Euler para mudança de origem dos planos da família {111}</i>	85
<i>Tabela 18 - Ângulos de Euler para mudança de origem dos planos da família {110}</i>	86

LISTA DE ABREVIATURAS

AID	Aço Inoxidável Dúplex
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
CFC	Cúbica de Faces Centradas
EBSD	<i>Electron Back-Scattered Diffraction</i> – Difração de Elétrons Retroesplhados
K-S	Kurdjumov-Sachs
MDF	<i>Misorientation Distribution Function</i> – Função de Distribuição de Diferenças de Orientação
N-W	Nishiyama-Wassermann

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Ferrita
γ	Austenita
σ	Fase Sigma
χ	Fase Chi
R	Fase R
α'	Fase alfa linha
a_α	Parâmetro de rede da ferrita
a_γ	Parâmetro de rede da austenita
α_n	Grão ferrítico identificado pelo índice n (n=1,2,3...)
$(hkl)_a \xrightarrow{x^\circ} (uvw)_g$	Plano (hkl) da ferrita forma x graus com o plano (uvw) da austenita
$(hkl)_g \xrightarrow{x^\circ} (uvw)_a$	Plano (hkl) da austenita forma x graus com o plano (uvw) da ferrita

1. INTRODUÇÃO

Aços Inoxidáveis Dúplex são aços inoxidáveis que apresentam uma estrutura composta por ferrita e austenita. Eles apresentam resistência mecânica maior do que a dos aços inoxidáveis comuns, bem como boa resistência à corrosão intergranular e localizada, e à corrosão sob tensão^{1,2,3,4}.

A morfologia das fases tem importância fundamental na definição das propriedades, e está intimamente relacionada com as características das interfaces durante os vários estágios da sua formação.

A estrutura de ferrita e austenita é normalmente proveniente da precipitação de austenita a partir dos contornos de grão ferríticos e no interior do grão em altas temperaturas. As partículas de austenita tendem a se formar mantendo relações especiais de orientação com a matriz ferrítica, como forma de baixar o excesso de energia livre do núcleo crítico nos estágios iniciais da reação.

Em sistemas que sofrem transformações de fases envolvendo estruturas CCC e CFC, foram relatadas relações de orientação de cinco tipos (Bain, Kurdjumov-Sachs, Nishiyama-Wassermann, Grenniger-Troiano e Pitsch).⁵

Alguns estudos realizados em ligas de cobre^{6,7} e ligas ferro-cromo-níquel^{8,9} mostram que apesar de haver a possibilidade de as relações de orientação na transformação de CCC para CFC serem as mesmas encontradas na reação inversa, as morfologias das fases formadas são bem diferentes, tendo sido encontradas as mais diversas morfologias, como plaquetas côncavas em uma extremidade e convexas na outra e estruturas formadas por extensos alinhamentos de plaquetas ou agulhas paralelas.

As propriedades dos aços estão fortemente ligadas a estes fatores, bem como com a textura das fases presentes. No caso de aços dúplex, Hutchinson et al.¹⁰ estudaram os efeitos da textura das fases presentes sobre a ocorrência de anisotropia de suas propriedades, e indicaram que esta é causada pela presença da austenita na estrutura, uma vez que as estruturas puramente ferríticas não apresentam essas características, mesmo apresentando texturas acentuadas.

Além disso, a orientação entre as fases presentes é de vital importância no desenvolvimento da estrutura, e influencia as propriedades mecânicas. Diversos

estudos foram feitos com relação a este fator, destacando-se os estudos das relações entre as lamelas de ferrita e cementita na perlita¹¹ e sobre a decomposição da austenita.^{12,13}

Recentemente, estudos foram feitos utilizando-se a técnica de difração de elétrons retroespalhados(ESBD), para determinação de relações de orientação entre fases diferentes e para determinação das texturas das fase presentes^{14,15,16}. Esta técnica encontra uma grande vantagem na capacidade de serem realizadas medidas individuais em algumas poucas dezenas de grãos, ao invés de realizar medidas do comportamento médio de milhares deles, como ocorre com a difração de raios X. O uso da técnica de ESBD associada a observações por microscopia óptica e eletrônica de varredura é uma oportunidade de se realizar um estudo detalhado da transformação δ/γ , com possibilidade de serem estudados aspectos cristalográficos, por meio de mapeamento de orientações de regiões selecionadas e análises realizadas ponto a ponto nas regiões de interesse, bem como a morfologia das fases em vários estágios da transformação.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivos:

Realizar um estudo das características morfológicas presentes na reação de formação de austenita a partir da ferrita, em um aço inoxidável dúplex.

Determinar, por meio da técnica de EBSD, as relações de orientação cristalográficas entre a austenita e a ferrita durante a formação da austenita, comparando com resultados previamente relatados na literatura.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 *Precipitação*

A morfologia das partículas precipitadas tem grande relação com as condições encontradas durante os eventos de nucleação e crescimento. Os precipitados podem ter diversas morfologias, representadas na classificação morfológica de Dubé¹⁷, e sua extensão por Aaronson¹⁸.

O sistema de classificação morfológica de Dubé está esquematizado na figura 1. As classes de morfologias, de acordo com esse sistema de classificação são:

- Alotriomorfos: nucleiam nos contornos de grão e crescem preferencialmente ao longo dos contornos(figura 1a e 1d₂).
- Placas laterais: estruturas alongadas que se desenvolvem a partir da região dos contornos de grão para dentro do grão. As placas se formam em geral com a um único plano de hábito.
 - Placas laterais primárias: São placas laterais que se desenvolvem diretamente a partir dos contornos de grão(figura 1b₁).
 - Placas laterais secundárias: São placas laterais que se desenvolvem a partir de um alotriomorfo de contorno de grão(figura 1b₂).
- Partículas serrilhadas (dentes de serra): partículas com seção triangular no plano de polimento e que se desenvolvem a partir da região dos contornos de grão.
 - Primárias: originam-se diretamente do contorno de grão(figura 1c₁);
 - Secundárias: crescem a partir de alotriomorfos de contornos de grão(figura 1c₂).
- Agulhas Intragranulares: Placas e agulhas formadas no interior dos grãos(figura 1e).
- Idiomorfos intragranulares: partículas aproximadamente equiaxiais formadas no interior dos grãos(figura 1d₁ e 1f).

Figura 1 - Classificação morfológica de Dubé e Aaronson.

A descrição das microestruturas resultantes de precipitação pode ser baseada em dois princípios diferentes segundo sugestões de Aaronson:

- Princípio do sítio de transformação, que postula que a estrutura dos defeitos nos quais o precipitado nucleia controla a taxa de nucleação e pode exercer grande influência na morfologia dos precipitados, bem como na cinética de crescimento.
- Princípio do crescimento, que define que a estrutura da interface determina o mecanismo de migração da interface durante o crescimento. Uma vez que o mecanismo de migração tem grande importância na taxa de crescimento, fatores que influenciem a estrutura da interface, como a orientação, terão consequências no mecanismo e na cinética de crescimento.

Considerando um cristal de uma fase β formando-se em uma fase α com composição química e estrutura diferentes. O núcleo tenderá a apresentar uma relação de orientação com a matriz de modo a reduzir sua energia interfacial, sempre que houver uma compatibilidade razoável entre os dois reticulados. Desta forma, obtêm-se núcleos com interfaces coerentes, ou semicoerentes.

Figura 2 - Crescimento diferenciado de um precipitado devido a diferenças de mobilidade entre as interfaces.

No entanto, a interface do cristal abrangerá todas as possíveis orientações, de modo que possa englobar toda a partícula. Em algumas orientações, a compatibilidade entre os reticulados poderá ser favorável à formação de uma superfície de baixa energia. Nas demais orientações, a interface será incoerente com diferentes graus de desordem. Aaronson et al.¹⁹ propuseram que a mobilidade da interface é geralmente uma grandeza dependente da sua estrutura. Portanto, a cinética e o mecanismo de crescimento são dependentes da orientação das partículas e da posição do contorno com relação à matriz. No caso de fases com relações de orientação, a interface pode ter uma multiplicidade de orientações. A anisotropia de mobilidade decorrente deste conceito é um fator determinante na morfologia do precipitado²⁰.

A taxa de nucleação por unidade de área pode ser escrita por:

$$N_s = K \cdot \exp \left\{ - \frac{ \left\{ \left[A \gamma^3 \right] / \left(\Delta G_v^n + \Delta G_s \right)^2 \right\} + \Delta G_D }{ RT } \right\} \quad (1)$$

em que:

N_s = taxa de nucleação por unidade de área de catalisador de nucleação

K = Constante;

A = Constante geométrica

γ = energia livre de interface que uma flutuação deve adquirir para ser um núcleo crítico;

ΔG_v^n = variação de energia por unidade de volume na nucleação;

ΔG_S = Energia de deformação associada com o núcleo crítico;

ΔG_D = Energia de ativação para difusão

ΔG_S depende principalmente da diferença de volume específico entre a matriz e o precipitado. Com o aumento dessa diferença, a força motriz para nucleação é rapidamente consumida, afetando diretamente a taxa de nucleação.

Quando a nucleação ocorre heterogeneamente, ou seja, sobre uma superfície pré-existente, o raio crítico para que a flutuação se torne um núcleo é o mesmo que para nucleação homogênea (no interior do grão). Assim, o núcleo crítico se forma mais facilmente, já que são necessários menos átomos para um núcleo com o mesmo raio de curvatura de um núcleo formado no interior do grão²¹.

No caso de nucleação heterogênea, os sítios de nucleação são rapidamente destruídos, sendo substituídos pelas partículas. No entanto, a taxa de nucleação influencia diretamente na disposição das partículas durante os estágios iniciais da reação, desempenhando um papel importante na definição da estrutura final após a reação²².

A energia interfacial necessária à formação do núcleo é o fator mais importante que afeta a taxa de nucleação²². Há resultados na literatura^{23, 24} que mostram como mudanças na orientação do contorno têm consequências na taxa de nucleação em um dado segmento de contorno. Isso se deve principalmente à influência da cristalografia na energia do contorno, e por consequência, na energia necessária à formação do núcleo. Como forma de baixar a energia superficial, as partículas tendem a se formar mantendo relações de orientação com a matriz. Em geral, essas relações de orientação correspondem a planos paralelos entre o precipitado e a matriz (normalmente planos compactos das duas estruturas), e direções, contidas em cada um desses planos, paralelas.

Devido à baixa mobilidade das interfaces com orientações particulares, as interfaces de discordâncias deslocam-se predominantemente por meio de um mecanismo de degraus. As extremidades dos degraus apresentam estrutura desordenada, sendo portanto bastante móveis.

Decorrido algum tempo após a nucleação, é de se esperar que a morfologia do precipitado exiba sinais da diferença de mobilidade entre as interfaces de baixa energia (com orientações particulares) e as interfaces de maior energia e maior mobilidade, conforme esquematizado na figura 2.

No caso das interfaces planas de placas e agulhas, que são interfaces compostas por arranjos de discordâncias, a migração será controlada pela movimentação dos degraus na interface^{20,22}, conforme ilustrado na figura 3.

Figura 3 - Esquema da migração de interfaces de discordâncias por um mecanismo de degraus.

Uma característica muito importante da migração de interfaces de discordâncias é o fato de haver uma grande variação de comportamento entre diferentes interfaces migrando ao mesmo tempo. Até mesmo a migração de uma mesma interface pode variar muito com o tempo. Isso provavelmente se deve à cinética de formação de degraus para o crescimento²⁵. No caso de as paredes dos degraus apresentarem estruturas de discordâncias, a movimentação dos degraus se dá por meio de novos degraus transversais, conforme ilustrado na figura 4.

Figura 4 - Mecanismos de movimentação de interfaces de discordâncias por degraus; a) degraus com interface de estrutura desordenada; b) degraus com interfaces de discordâncias, em que há a formação de novos degraus, de estrutura desordenada, para permitir a movimentação.

Quando a partícula se forma no contorno de grão, também se espera que o precipitado tenha uma interface de baixa energia com a matriz, diminuindo sua energia de superfície, assim como ocorre com o precipitado intragranular. Os precipitados de contorno de grão deverão apresentar uma interface de baixa energia com um dos dois grãos, e uma interface de mais alta energia com o outro grão. Uma vez que a nucleação tenha estabelecido a relação de orientação, o crescimento da partícula prossegue por crescimento ao longo do contorno e para dentro do grão. Normalmente, os alotriomorfos crescem para dentro de apenas um dos dois grãos da matriz. Isso provavelmente se deve à natureza da interface no lado não invadido, devendo esta apresentar uma relação de orientação racional entre o precipitado e a matriz. Segundo Shewmon²⁶, o precipitado de contorno de grão tende a crescer para dentro do grão no lado que apresenta a relação de orientação mais próxima das partículas intragranulares, e a interface com o outro grão é de baixa mobilidade.

A difusividade na interface exerce um papel muito importante nessa condição. Devido à sua estrutura, a interface desordenada não representa grande obstáculo ao crescimento da partícula, uma vez que sua movimentação requer apenas saltos atômicos ao longo da interface. Em alguns casos, essa característica pode permitir taxas de crescimento maiores do que as permitidas pela difusão no volume. Aaronson e Aaron²⁷, e Brailsford e Aaronson²⁸ definem o mecanismo da placa coletora, especialmente em metais CFC. Segundo essa idéia, a alta difusividade do soluto no contorno de grão faz que a difusão ocorra inicialmente do volume para o contorno. Pelo contorno, o soluto difunde-se até a interface entre a matriz e o precipitado, de onde se difunde para dentro da partícula. Este mecanismo está ilustrado na figura 5. As taxas de difusão no contorno de grão, interface e volume ajudam a determinar a morfologia do precipitado. Por exemplo, precipitados que tenham uma interface com a matriz que apresente baixa difusividade tendem a crescer rapidamente ao longo do contorno, mas seu crescimento para dentro do grão será muito mais lento. Em ligas de estrutura CCC, a diferença entre a difusividade no contorno e a difusividade no volume é menor do que nas ligas de estrutura CFC²⁹. Assim sendo, espera-se que esse mecanismo seja mais pronunciado nos casos em que a matriz apresenta estrutura CFC. Em situações em que a matriz é CCC, a difusão no

volume deverá predominar em uma faixa maior de temperaturas do que no caso de matriz CFC.

Figura 5 - Mecanismo da "placa coletora" para crescimento de precipitados de contorno de grão.

Toney e Aaronson³⁰ estudaram os efeitos da estrutura do contorno de grão na morfologia dos precipitados ferríticos formados em contornos de grão austeníticos em um aço com 1,55% de Si, mostrando que a difusão no contorno de grão atua na taxa de crescimento da partícula. Seus resultados são consistentes com os de Haynes e Smoluchowski²⁹ quanto ao papel da difusividade do contorno de grão no crescimento das partículas.

3.2 Precipitação em aços dúplex.

Os aços inoxidáveis dúplex podem apresentar formações de várias outras fases, como fase sigma(σ), chi(χ), fase R, α' , carbeto e nitreto, entre outras.

A fase sigma se forma em vários tipos de aços inoxidáveis. É altamente prejudicial às propriedades mecânicas do material, devido à sua baixa tenacidade e diminui também a resistência à corrosão pois, sendo rica em cromo, causa uma diminuição do teor deste elemento na matriz. A fase sigma é resultado de uma reação eutetóide. Em temperaturas mais baixas, apresenta uma morfologia lamelar. Para temperaturas maiores, essa morfologia não é observada.³¹

As transformações entre fases de estrutura CFC e CCC costumam apresentar relações de orientação como as de Kurdjumov-Sachs, Nishiyama-Wassermann e

Bain. As características de cada uma destas estão na tabela 1³². Cada relação de orientação pode ser representada por um eixo que se mantém invariante na transformação e por uma rotação de um ângulo em torno deste eixo, que pode ser determinado em função de um ângulo polar e um *azimutal*, com relação aos eixos cristalográficos da fase matriz. Por exemplo, a relação de Kurdjumov-Sachs pode ser representada por uma rotação de 90° em torno de uma direção $\langle 112 \rangle$. Além disso, a transformação pode ser descrita por ângulos de Euler, relacionando a orientação da fase matriz e da fase formada³³. Esses ângulos podem ser determinados por meio de um procedimento descrito por Davies et al.³⁴.

Fujii et al.³⁵ relataram a ocorrência de relações de Kurdjumov-Sachs em ligas Cu-Fe, durante a formação de ferrita em uma matriz de cobre. A direção de crescimento da ferrita depende da variante da relação de orientação encontrada entre o precipitado e a matriz. Fukumoto et al.³⁶ relataram a ocorrência de relações de Kurdjumov-Sachs durante a solidificação direcional de ligas Fe-Cr-Ni. A nucleação da segunda fase na superfície da fase sólida pré-existente ocorreu de forma a minimizar a energia da interface, impondo a relação de orientação.

Hu³⁷ realizou um trabalho sobre a ocorrência da relação de orientação de Kurdjumov-Sachs em transformações sucessivas de ferrita δ para austenita para ferrita α , mostrando que as relações presentes na transformação $\delta-\gamma$ são as mesmas encontradas na transformação $\gamma-\alpha$. Segundo este trabalho, a relação de Kurdjumov-Sachs determina ainda uma outra direção paralela, além das duas relações usuais de paralelismo, que no caso é da família $\langle 112 \rangle$.

As transformações nos aços inoxidáveis dúplex têm sido objeto de estudos voltados às suas características cristalográficas e morfológicas. Jolly e Hochmann³⁸ estudaram a evolução microestrutural de um AID com 20,9%Cr e 7,4%Ni em tratamentos isotérmicos entre 600°C e 1150°C. Os resultados mostraram que a formação da austenita é favorecida pelo empobrecimento da matriz ferrítica em cromo devido à formação de carbonetos $M_{23}C_6$ e de fases intermetálicas, em particular da fase sigma(σ).

Tabela 1 - Relações de orientação encontradas nos aços e suas variantes (Ray e Jonas).

Relação de Orientação	Correspondência do reticulado	Número de possibilidades	Número total de variantes
Bain	$\{001\}_\gamma // \{001\}_\alpha$	3	3
	$\langle 110 \rangle_\gamma // \langle 100 \rangle_\alpha$	1	
Kurdjumov-Sachs	$\{111\}_\gamma // \{011\}_\alpha$	4	24
	$\langle 011 \rangle_\gamma // \langle 111 \rangle_\alpha$	3	
	(variantes de macla)	2	
Nishiyama-Wassermann	$\{111\}_\gamma // \{011\}_\alpha$	4	12
	$\langle 112 \rangle_\gamma // \langle 011 \rangle_\alpha$	3	

Estudos apresentados por Shek et al.³⁹ mostraram as características dos estágios iniciais da decomposição da ferrita nesses aços durante tratamentos isotérmicos a 600°C. Segundo esse estudo, assim como nos estudos de Jolly e Hochmann, foi mostrado que a formação da austenita a 600°C é favorecida pela formação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$, que causam o empobrecimento da matriz em cromo. Os carbonetos se formam com relações de orientação do tipo $(100)_\gamma // (100)_{\text{carboneto}}$ e $[001]_\gamma // [001]_{\text{carboneto}}$. A austenita passa a consumir a ferrita, deixando para trás os carbonetos formados na interface α/γ . Os carbonetos formam-se apenas em alguns contornos com orientações cristalográficas favoráveis à nucleação das partículas, e os contornos sem carbonetos não apresentaram migração, ao contrário dos contornos em que houve formação de carbonetos.. Foram encontradas relações de orientação entre a ferrita e os carbonetos, bem como entre a ferrita e a fase sigma que se formava. As relações encontradas eram as relações de Nenno:

$$\begin{aligned} (111)_g // (001)_s \\ [\bar{1}11]_g // [110]_s \end{aligned}$$

Segundo Sato e Kokawa⁴⁰, a fase sigma se forma preferencialmente em interfaces entre ferrita e austenita que apresentem desvios consideráveis (acima de 18°) das relações de Kurdjumov-Sachs, e as interfaces com baixos desvios das relações exatas podem atrasar ou até impedir a formação de fase sigma.

Southwick e Honeycombe⁴¹ realizaram um intensivo estudo da decomposição da ferrita em um aço inoxidável dúplex com 26% de cromo e 5% de níquel, propondo que, em baixas temperaturas (cerca de 500°C e abaixo), a austenita pode se formar a partir da ferrita por um mecanismo martensítico. Além disso, o estudo mostra uma defasagem entre a cinética de formação da austenita quando o tratamento é realizado no resfriamento interrompido em relação aos tratamentos realizados no aquecimento. As maiores velocidades de formação da austenita foram encontradas na faixa de temperatura em torno de 800°C, na qual estão as cinéticas mais rápidas de formação de outras fases, como carbonetos e fase sigma. As morfologias dos precipitados encontrados podem ser adequadamente descritas pela classificação morfológica de Dubé. Esse resultado mostra que os resultados obtidos em estudos com aços inoxidáveis dúplex, que apresentam austenita estável à temperatura ambiente, podem ser utilizados como modelo para estudo das transformações em aços baixa liga, nos quais a austenita se transforma em martensita durante o resfriamento brusco. Além disso, mostram que as características morfológicas são independentes do sentido da reação $\alpha-\gamma$. Esses resultados estão em concordância com a proposta feita por Snape e Church⁴² de que a formação da austenita nos aços inoxidáveis dúplex pode ser comparada à formação da austenita nos aços de baixa liga.

Estudos realizados por Ameyama^{8,9} e outros em ligas de cobre mostraram que a morfologia dos produtos de reações CCC - CFC podem ainda apresentar morfologias como setas, côncavas de um lado e convexas o outro, extensas formações de agulhas paralelas. Ameyama et al.⁴³ mostraram que as agulhas de austenita podem ser formadas por nucleação simpática a partir da austenita formada no contorno de grão, e apresenta contornos de baixo ângulo em seu interior. As relações de orientação dessas agulhas com a matriz aproximam-se da relação de Kurdjumov-Sachs à medida que a agulha cresce.

Recentemente, Shek et al.⁴⁴ realizaram um estudo dos estágios iniciais da formação de austenita com morfologia de Widmanstätten. Os resultados mostram que as relações de orientação entre a austenita e a ferrita são próximas às de Kurdjumov-Sachs e Nishiyama-Wassermann durante os estágios iniciais da reação, mas na medida em que as agulhas crescem, as relações de orientação perto das suas

pontas se tornam mais próximas das de Kurdjumov-Sachs, concordando com os resultados de Ameyama⁴³. No caso de agulhas secundárias, os alotriomorfos dos quais elas se originam não manifestam tendências iniciais de crescimento preferencial, devendo a compatibilidade dos reticulados exercer uma influência na definição de qual deverá ser a direção de crescimento preferencial.

Mais recentemente, Fujiwara⁴⁵ et al. realizaram um estudo dos precipitados formados nas linhas triplas de contornos de grão (resultantes do encontro de três grãos), classificando os segmentos de contornos em três tipos: contornos com precipitados globulares, contornos com filmes de segunda fase e contornos livres de precipitação. Os resultados mostram que em alguns casos, é possível que um precipitado de contorno de grão apresente relações de orientação quase racionais com mais de um grão da matriz. No caso das linhas triplas, foram observadas relações de orientação com dois dos três grãos da matriz envolvidos. A probabilidade de ocorrência deste evento foi considerada muito baixa devido às restrições cristalográficas envolvidas. King e Bell⁴⁶ relataram, em estudo da precipitação de ferrita a partir de austenita, a existência de contornos de grão em que formam-se precipitados contendo relações de orientação com os dois grãos que delimitam o contorno, e cuja orientação é influenciada pelos dois grãos da matriz. Nestes casos, a formação dessas partículas é favorecida, devido à energia interfacial mais baixa do núcleo. Esses estudos foram realizados em amostras de grãos grandes, de modo que a variedade de contornos de grão não era muito grande. A orientação da partícula ferrítica, neste caso, sofre influência dos dois grãos. Babu e Bhadeshia⁴⁷, em trabalho realizado em aços ao silício, mencionaram alotriomorfos ferríticos de contornos de grão com relações de orientação com os dois grãos adjacentes, mas consideraram sua ocorrência extremamente rara.

Para que uma partícula apresente relações de orientação com os dois grãos adjacentes, é necessário que haja entre os dois grãos uma diferença de orientação tal que os planos atômicos envolvidos formem entre si um ângulo que permita o ajuste do precipitado aos reticulados dos dois grãos. Tome-se como exemplo um precipitado CFC crescendo em uma matriz CCC que apresente relações do tipo Kurdjumov-Sachs com os dois grãos adjacentes. O ângulo formado entre planos da família {111} de um mesmo cristal é de aproximadamente 70,5°. Portanto, deve

haver entre planos da família $\{011\}$ dos dois grãos da matriz um ângulo bastante próximo de $70,5^\circ$. Há ainda mais uma restrição, dada pelas direções paralelas nos planos que compõem a relação de orientação. Ou seja, além do ângulo entre os planos atômicos da matriz, a orientação dos dois grãos deve permitir o ajuste das direções paralelas no precipitado. Naturalmente, a possibilidade que um precipitado apresente relações de orientação exatas com os dois grãos será mínima. No entanto, a possibilidade de que se encontrem pequenos desvios das relações exatas, apesar de pequena, não pode ser desprezada, e será maior quanto maior for a tolerância com relação ao desvio das relações exatas. Em geral, a ocorrência de relações de paralelismo entre planos compactos das estruturas CCC e CFC tende a ser favorecida. Hillert⁴⁸ relatou agulhas de ferrita de Widmanstätten crescendo para os dois lados de contornos de grão austeníticos em aços baixa liga. Ameyama et al.⁶ observaram alotriomorfos de austenita em contornos de grão que não apresentavam relações de orientação com nenhum dos grãos, mas apresentavam planos compactos paralelos em relação aos dois grãos. Segundo Howe et al.⁴⁹, uma interface incoerente que apresente uma relação de orientação apenas planar, apesar de ter uma energia relativamente alta (mais alta, por exemplo, do que um interface em que se encontre paralelismo entre planos compactos e entre direções contidas no plano) ainda deverá ter energia menor do que interfaces incoerentes sem essa relação de paralelismo ou que apresentem um plano de hábito racional em um dos lados do contorno. Rigsbee e Aaronson⁵⁰ mostraram, por meio de modelamento matemático, que interfaces correspondentes às relações de orientação de Kurdjumov-Sachs e Nishiyama-Wassermann apresentam apenas 8% de átomos coerentes, e que esse número não sofria alterações significativas quando da rotação da interface. O que mudava eram as dimensões e padrões morfológicos das regiões coerentes. No entanto, eles mostraram que a presença de degraus estruturais na interface poderia aumentar para até 25% o número de átomos coerentes. A presença de degraus leva à observação de planos de hábito aparentes diferentes dos planos compactos das estruturas CFC e CCC, mas no nível atômico, o plano de hábito permanecia o mesmo. Esse resultado foi comprovado experimentalmente por Rigsbee e Aaronson⁵¹, que observaram que a mudança de plano de hábito aparente vinha sempre acompanhada de uma mudança no espaçamento dos degraus, indicando que não são degraus de crescimento.

Segundo Hall et al. apud Shiflet e van der Merwe,⁵² a formação de precipitados de cromo a partir da matriz de cobre em ligas Cu-Cr ocorre com relações intermediárias entre as de Kurdjumov-Sachs e Nishiyama-Wassermann. Os planos $\{111\}$ da estrutura CFC são exatamente paralelos aos planos $\{110\}$ da estrutura CCC, mas a relação de orientação das direções nos planos eram intermediárias entre K-S e N-W.

Kobayashi et al.⁵³ estudaram a decomposição da ferrita δ em temperaturas entre 450°C e 600°C, notando a precipitação de nitretos de cromo nessa faixa de temperatura. Seus resultados mostram também que a formação da austenita ocorre a partir de 550°C, normalmente havendo uma relação de orientação com a matriz do tipo Kurdjumov-Sachs. Entre a ferrita e os nitretos de cromo foram encontradas relações de orientação do tipo:

$$\begin{aligned} &(\bar{1}01)_g // (0001)_{Cr_2N} \\ &[101]_g // [1\bar{2}10]_{Cr_2N} \end{aligned}$$

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 *Material*

Foi utilizado um aço inoxidável dúplex do tipo DIN 1.4462 (UNS 31803), cuja composição é dada na tabela 2.

Tabela 2- Composição química (porcentagem em massa) do aço utilizado no trabalho

C	Si	Mn	P	S	Co	Cr
0,016	0,66	0,62	0,009	0,0016	0,030	22,60
Mo	Ni	V	Cu	Al	B	N
3,06	4,73	0,02	0,07	0,013	0,0031	0,20

O aço foi fornecido na forma de barras laminadas. A estrutura do material como recebido era composta de fibras de austenita em uma matriz ferrítica. Observado na direção de laminação, o aço parecia apresentar lamelas alternadas de ferrita e austenita. No entanto, a observação da direção transversal permitiu determinar que a estrutura era composta de fibras.

4.2 *Tratamentos:*

Foram realizados tratamentos isotérmicos de amostras previamente solubilizadas e resfriadas até a temperatura ambiente;

As amostras foram solubilizadas a 1325°C por 60 minutos.

Os tratamentos isotérmicos foram realizados às temperaturas de 700, 800, 900, 1000 e 1100 graus celsius. A tabela 3 mostra os tratamentos isotérmicos realizados.

As amostras foram embutidas e lixadas a partir de lixa 80, para remoção de camada de óxido e da região próxima à superfície, prosseguindo até lixa 1500.

Realizou-se então polimento com pasta de diamante de 3 µm e 1 µm, e ataque metalográfico com reagente descrito por Behara e Shpigler⁵⁴, e cuja composição é dada na tabela 4.

Tabela 3 - Tratamentos isotérmicos realizados

Temperatura	Tempos					
	5000s	10000s	15000s	20000s	25000s	30000s
700°C	X	X	X	X	X	X
800°C	X	X	X	X	X	X
900°C	X	X	X	X		
1000°C	X	X	X			
1100°C	X	X	X			

Tabela 4 - Composição do reagente metalográfico utilizado. Descrito por Behara e Shpigler

Componente	Quantidade
Água Destilada	100 mL
Ácido Clorídrico (HCl) P.A.	30 mL
Metabissulfito de potássio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$)	1 a 2 g para cada 100 mL de solução

4.3 *Análise dos resultados*

4.3.1 *Microscopia Óptica;*

As amostras foram analisadas em microscópio óptico, sendo realizadas medidas de metalografia quantitativa para determinação da fração volumétrica das fases presentes nas amostras como recebidas e nas amostras tratadas.

4.3.2 *Metalografia Quantitativa*

As medidas de fração volumétrica foram realizadas com o software de análise de imagens KS-300. Além disso, foram realizadas em algumas amostras medidas de fração volumétrica pelo método dos pontos, conforme descrito pela norma ASTM E562-99⁵⁵. Os resultados dos dois métodos foram coerentes.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras foram submetidas à análise por microscopia eletrônica de varredura em um microscópio Philips XL-30, e um microscópio Cambridge Stereoscan 250, em etapas iniciais do trabalho.

Foram feitas imagens com elétrons secundários e retroespalhados.

4.3.4 EBSD

Algumas amostras foram selecionadas para análise pela técnica de Difração de Elétrons Retroespalhados. As análises por EBSD foram feitas em um equipamento fornecido pela TSL, acoplado ao microscópio eletrônico de varredura Philips XL-30. Para a análise, a amostra foi inclinada a 75°.

4.3.4.1 A técnica de EBSD

A técnica de análise por difração de elétrons retroespalhados está baseada na análise das linhas de Kikuchi formadas por difração de elétrons. A amostra deve ser inclinada de forma que o ângulo de incidência do feixe de elétrons seja de cerca de 70°(75, no caso do equipamento usado, devido à sua geometria). Os elétrons difratados incidem em uma tela de fósforo posicionada próxima à amostra, formando a imagem de difração composta por linhas de Kikuchi. Essa imagem é captada por uma câmera de vídeo de alta sensibilidade, que permite a captação de imagens em baixos níveis de iluminação. A indexação dos padrões é feita por meio de uma transformação matemática da imagem capturada(hough) e comparação da figura resultante com tabelas de ângulos teóricos entre os planos.

O programa de coleta de dados permite que se selecione a área analisada, sobre a qual será disposta uma grade, de espaçamento definido pelo operador, e que define os pontos em que serão feitas as coletas de dados. Cada ponto da grade tem associado a si a orientação daquele ponto na amostra, um índice de confiabilidade da indexação(que varia de 0 a 1) e um índice de qualidade de imagem, baseado na qualidade do padrão obtido.

Com base nos dados coletados, o programa de análise monta a imagem da área analisada, permitindo a criação de mapas de fases, qualidade de imagem (pontos mais claros quanto melhor for a qualidade do padrão), orientação, entre outros, havendo a possibilidade de combinar mapas de tipos diferentes.

4.3.4.2 *Preparação das amostras para EBSD*

Devido à alta sensibilidade da técnica de EBSD a deformações na superfície da amostra, a preparação metalográfica das mesmas para a análise tem extrema importância⁵⁶. No caso da preparação de uma amostra para microscopia óptica ou eletrônica de varredura, pode-se considerar bem preparada uma amostra que não apresente riscos, desvios de planicidade ou artefatos que interfiram na correta identificação dos aspectos microestruturais, como partículas de abrasivos que tenham ficado presas à amostra durante a fase de polimento. Dessa forma, espera-se que não haja interferência da preparação em resultados de metalografia quantitativa e afins.

A pequena profundidade de origem dos dados de EBSD faz que a preparação de amostras para análise por EBSD deva ser feita de modo que não haja nenhuma deformação plástica residual, dado que a pequena presença de deformação plástica é suficiente para causar uma perda substancial de definição do padrão de difração de elétrons.

Os aços inoxidáveis dúplex apresentam duas peculiaridades que podem tornar a preparação das amostras e as análises por EBSD extremamente trabalhosa:

- O aço inoxidável apresenta uma camada de óxido que pode interferir nos resultados das análises por EBSD. Uma vez que os dados obtidos por EBSD são originados em profundidades de cerca de 100 nm a partir da superfície da amostra, a camada de óxido pode causar uma pequena, mas significativa interferência na formação do padrão de difração de elétrons caso a amostra apresente deformação residual.
- Como o próprio nome já diz, o aço dúplex, nos casos mais simples, apresenta duas fases, de cristalografia e composição química distintas. Em vários casos, pode haver ainda mais de duas fases, caso tenha ocorrido, por exemplo, a formação de fase sigma ou de nitretos. A preparação, neste caso está sujeita às particularidades de cada

fase. No caso específico dos aços inoxidáveis dúplex, as duas fases normalmente presentes, austenita e ferrita, apresentam durezas semelhantes, mas ainda assim é possível, em alguns casos, notar diferenças marcantes de condição superficial entre as duas fases, especialmente quando uma das fases apresenta dimensões muito reduzidas..

Para se obter o nível de preparação da amostra necessário, o polimento mecânico em pasta de diamante até 1 μm não é suficiente. Um último estágio deve ser acrescentado à preparação para garantir um mínimo de deformação plástica na superfície da amostra. Entre as possibilidades para esse último estágio, estão o polimento mecânico com sílica coloidal, polimento e ataque eletrolítico e polimento e ataque químico.

4.3.4.2.1

Polimento mecânico em Sílica Coloidal:

A sílica coloidal é uma solução de dióxido de silício carregada negativamente, com pH variando de 8 a 11 nas soluções disponíveis comercialmente. As principais vantagens da sílica coloidal estão em sua capacidade praticamente universal de aplicação e no fato de não apresentar grandes riscos à segurança do usuário, sendo os maiores riscos os mesmos inerentes às etapas anteriores de polimento.

A desvantagem desta técnica é a formação quase instantânea de um filme de sílica sobre a amostra. Esse filme deve ser lavado imediatamente após o polimento, ou sua remoção será quase impossível, mesmo após poucos segundos. Além disso, a sílica tende a cristalizar-se quando desidratada, formando partículas de granulometria muito superior à das partículas em suspensão. Se essa cristalização ocorrer no pano de polimento, isso dará origem a riscos profundos e de difícil remoção na amostra, e em casos extremos, à perda do pano.

A sílica coloidal traz ainda outro problema: sendo um composto de pH básico (8 a 11), o polimento com sílica coloidal traz dificuldades para o ataque químico com reagentes ácidos.

Há algumas soluções imediatas para esse problema: uma delas é neutralizar a solução de sílica coloidal com a adição de uma pequena quantidade de um composto

ácido. Pode-se prolongar o tempo de ataque com reagentes ácidos. Por fim, pode-se utilizar um ataque de pH básico ao invés de ácido

Um outro modo de contornar esse problema é realizar a análise por EBSD em amostras não atacadas. No entanto, isso está altamente limitado por um problema prático: em casos de microestrutura homogênea, a escolha da área examinada não é tão criteriosa como no caso de microestruturas altamente heterogêneas. Por exemplo, uma amostra de aço inoxidável dúplex laminada, que apresente a usual estrutura composta de lamelas alternadas de ferrita e austenita, não requer uma escolha muito criteriosa da área analisada, e não há a necessidade de ataque metalográfico. No entanto, uma amostra que apresente grãos grandes de uma fase matriz, com precipitados de contorno de grão pode requerer que a identificação da área seja precisa (por exemplo, escolher um contorno com precipitados de uma certa morfologia). Neste caso, sem ataque, achar uma área boa, que leve a resultado importante, passa a ser questão de sorte.

Uma terceira maneira de combater essa dificuldade é realizar ataque químico antes da etapa de polimento com sílica coloidal. Neste caso, devem-se evitar o ataque muito profundo e o polimento muito prolongado na sílica. O ataque profundo pode gerar dificuldades de polimento de uma das fases se houver ataque preferencial. O polimento muito prolongado após o ataque pode ser suficiente para a remoção total do relevo gerado pelo ataque.

4.3.4.2.2 *Polimento eletrolítico*

O polimento eletrolítico é uma forma de polimento que consiste em usar a amostra como anodo em uma célula eletrolítica, ocorrendo a dissolução do metal de modo que as irregularidades desaparecem, tornando a superfície plana e brilhante⁵⁷. Essa forma de polimento remove a camada contendo deformação residual, devido à energia mais alta dessa região.

A principal vantagem do polimento eletrolítico é a excelente condição da superfície da amostra, que em certos casos compensa suas grandes desvantagens:

- Não há um reagente universal para todos os tipos de materiais;
- Muitos dos reagentes podem ser explosivos, especialmente com o aumento da temperatura;

- O uso de corrente elétrica multiplica os riscos ao usuário, tanto com relação a faíscas que possam causar acidentes com o reagente, como a própria segurança da instalação elétrica em si.
- Na maioria dos casos de amostras de duas fases, pode ocorrer a formação de par galvânico durante o processo, causando erosão exagerada de apenas uma fase.

4.3.4.2.3

Polimento e ataque químico

Consiste em utilizar um reagente químico para retirada da camada superficial que contém deformação plástica residual. Entre as vantagens deste método está o fato de ser possível encontrar o reagente adequado para praticamente qualquer caso. O ataque químico pode ser aliado a qualquer um dos outros dois métodos mencionados, podendo resultar em condições superficiais totalmente livres de deformação, aliadas ao delineamento das fases, o que em algumas situações já mencionadas é uma grande vantagem.

Apesar das desvantagens operacionais do polimento eletrolítico, este apresenta os melhores resultados de preparação de amostras para EBSD, resultando em condições superficiais impecáveis, conforme pode ser visto na figura 9, que combina os resultados da análise com os dados de qualidade da imagem obtida. O mapa de qualidade da imagem pode ser usado como parâmetro para avaliação da preparação das amostras.

Foram utilizadas neste trabalho 5 técnicas de preparação final para EBSD:

- a) Polimento mecânico com sílica coloidal, sem ataque metalográfico;
- b) Polimento mecânico com pasta de diamante até 1 μm , seguido de ataque metalográfico e polimento em sílica coloidal;
- c) Polimento eletrolítico em solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 6%.
- d) Polimento eletrolítico em solução composta de Etanol, água destilada, butilglicol e ácido perclórico, cuja composição é dada na tabela 5.
- e) Polimento mecânico em sílica coloidal e ataque químico em solução 30% de ácido clorídrico (HCl) por 10 a 15 minutos

Os métodos (a) e (b) apresentaram uma dificuldade comum: o polimento em sílica coloidal, em geral, resultou em uma preparação de boa qualidade da matriz ferrítica, mas as partículas de austenita formadas durante o resfriamento ficaram com uma qualidade de preparação muito aquém daquela necessária a uma análise de EBSD confiável, com algumas poucas exceções.

O método (c) resultou em ataque exagerado da matriz ferrítica, exceto nas vizinhanças das partículas de austenita, de modo que a análise das relações entre as fases foi possível, ainda que prejudicada pela pouca quantidade de áreas de ferrita que proporcionavam uma análise confiável. A figura 8 mostra a análise feita por EBSD em uma amostra preparada por esse método.

O método (d) apresentou resultados altamente satisfatórios na preparação das amostras tratadas isotermicamente, deixando uma superfície praticamente impecável. A desvantagem deste método é o fato de o reagente ser composto de um agente oxidante forte e um comburente, gerando o risco de explosão do reagente. Deve ser tomada a precaução de evitar o aquecimento do mesmo. A figura 9 apresenta o mapa de fases da amostra combinado com o mapa de qualidade da imagem da análise realizada em uma amostra preparada por este método.

Tabela 5- Composição do reagente para polimento eletrolítico

<i>Componente</i>	<i>Proporção em volume</i>
Água Destilada	12%
Etanol	70%
Butilglicol	10%
Ácido Perclórico	8%

O método (e) apresentou os melhores resultados nas amostras solubilizadas, resultando em uma preparação de alta qualidade das partículas de austenita,

As figuras 6 e 7 mostram resultados de amostras preparadas com sílica coloidal, sem ataque e sílica coloidal após pré-ataque.

Figura 6- amostra polida com sílica coloidal de granulometria 0,05 mm, sem ataque metalográfico; mapa de fases associado a mapa de qualidade de imagem

Figura 7 – Exemplo de uma amostra pré-atacada com reagente de Behara e polida com sílica coloidal de granulometria 0,05 mm durante um minuto; mapa de fases associado ao mapa de qualidade da imagem;

Figura 8 - a) Mapa de fases aliado à qualidade de imagem de uma amostra preparada pelo método (c), mostrando ataque excessivo da matriz ferrítica ; b) mapa de orientações dos dados úteis(confiáveis) da análise.

Figura 9 - Amostra polida mecanicamente até 1 mm e polida eletroliticamente(método d); mapa de fases associado ao mapa de qualidade da imagem

4.3.4.3 *Limpeza dos dados*

Os dados coletados durante a análise por EBSD podem conter pontos com indexações erradas, devido a características microestruturais ou artefatos de preparação. Entre as características microestruturais, podem ser mencionados contornos de grão, inclusões não metálicas e partículas finas com dimensões inferiores ao limite de detecção do equipamento utilizado. Entre os artefatos de preparação incluem-se riscos e grãos de poeira que tenham se depositado na amostra nos instantes que precedem a análise.

Para contornar este problema, o software de análise tem um recurso de limpeza da varredura, com várias definições de tipos e parâmetros de limpeza. O processo de limpeza consiste em excluir os pontos que não atendem a um determinado critério e recompletar com orientações médias dos pontos vizinhos⁵⁸.

No presente trabalho, foram usados dois tipos de limpeza simultaneamente. Inicialmente, as análises eram submetidas a limpeza tendo como parâmetro o Índice de Confiança (IC) dos pontos coletados. Todos os pontos com IC inferior a 0,1 foram excluídos e substituídos por pontos determinados pela média dos valores de IC dos pontos vizinhos. Em seguida foi feita uma limpeza baseada na diferença de orientação entre pontos vizinhos. Todos os conjuntos de até 3 pontos que continham diferença de orientação de até 15° com os vizinhos foram eliminados e substituídos pela média das orientações adjacentes.

4.3.4.4 *Obtenção das relações de orientação*

As relações de orientação entre a ferrita e a austenita foram determinadas por dois métodos: um método gráfico e um método algébrico, a partir dos dados de diferença de orientação descritos na forma de ângulos de Euler. O método algébrico encontra-se descrito no anexo A.

O método gráfico pressupõe que se saibam quais são as relações de orientação esperadas, e consiste em sobrepor as figuras de pólos dos planos correspondentes às relações de orientação, em busca de pólos coincidentes. Uma vez

que, no sistema cúbico, os planos cristalográficos têm o mesmo índice das direções normais a eles, as figuras de pólo dos planos de mesmo índice das direções que compõem a relação de orientação podem ser usadas diretamente para verificar o paralelismo de direções.

Além disso, em estágios iniciais do trabalho, foi feita uma avaliação qualitativa da presença de relações de orientação em algumas amostras por meio de Funções de Distribuição de Diferenças de Orientação (Misorientation Distribution Functions – MDFs), baseado em simulações realizadas por Davies et al.³⁴. Este método não permite uma determinação precisa das relações presentes, não sendo possível, por exemplo, diferenciar as relações de Kurdjumov-Sachs e Nishiyama-Wassermann na análise da MDF.

5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

5.1 *Caracterização do material como recebido*

A estrutura do material como recebido, composta de fibras de austenita em uma matriz ferrítica, é mostrada na Figura 10.

Figura 10 - Estrutura da amostra como recebida. Fase escura: ferrita; fase clara : austenita; a) Direção de laminação; b) direção transversal. Ataque: Behara

As amostras como recebidas foram submetidas à análise por difração de raios X. Os difratogramas correspondentes às análises realizadas na amostra estão nas figuras 11 e 12.

A tabela 6 mostra os valores de fração volumétrica de ferrita e austenita determinadas pela análise dos difratogramas e pelo método dos interceptos.

Figura 11 - Análise por difração de raios X do material como recebido - Direção de laminação

Figura 12 - Análise por difração de raios X do material como recebido - Direção transversal

Tabela 6 - Fração volumétrica de austenita nas amostras como recebidas, medidas por difração de raios X e pelo método dos interceptos

Amostra	Raios X	Interceptos
Direção de Laminação	44,2%	46,9%
Direção Transversal	47%	41,2%

Os parâmetros de rede foram calculados a partir da análise por difração de raios X. A tabela 7 mostra os valores calculados comparados com os valores tabelados no banco de dados de difração de raios X(JCPDS).^{59,60}

Tabela 7 - Comparação dos parâmetros de rede calculados para ferrita e austenita com os valores tabelados

Parâmetro	Valor calculado	Valor tabelado
a_{α}	2,8817 Å	2,8664 Å
a_{γ}	3,6117 Å	3,60 Å

Os valores calculados foram utilizados para a criação dos bancos de dados de fases usados nas análises por EBSD.

O material como recebido foi submetido à análise por EBSD para avaliação da textura. O material apresentava textura bastante fraca. As figuras 13 e 14 mostram os resultados da análise por EBSD do material como recebido.

Figura 13 - Análise por EBSD do material como recebido - mapa de fases; fase azul: ferrita; fase branca: austenita; Os contornos de macla na austenita estão marcados em vermelho.

Figura 14 - Análise por EBSD do material como recebido; mapeamento de orientações.

5.2 Tratamentos de solubilização.

As figuras 15 e 16 mostram a estrutura resultante dos tratamentos de solubilização a 1325°C. A ferritização completa da amostra nesta temperatura possibilitou um crescimento exagerado dos grãos ferríticos, como pode ser observado na figura 15. A decomposição da ferrita ocorre em velocidades extremamente altas, de modo que o curto tempo do resfriamento das amostras já era suficiente para que houvesse formação de austenita. A fração volumétrica de austenita nas amostras solubilizadas é de cerca de 9%, medida pelo método dos interceptos.

Figura 15 – Aspecto geral da microestrutura da amostra solubilizada a 1325°C; ataque: Behara

Figura 16 - Microestrutura da amostra solubilizada, composta de grãos ferríticos(fase marrom), partículas de austenita(brancas) e nitretos de cromo.

Figura 17 - Precipitação de nitretos de cromo na matriz ferrítica.

Figura 18 - Formação de nitretos na matriz ferrítica. Destaca-se a zona livre de nitretos que caracteriza a vizinhança de partículas de austenita.

Além da austenita, é possível observar vasta formação de partículas em forma de bastonetes no interior dos grãos, ilustrada nas figuras 17 e 18. Essas partículas foram observadas e identificadas como nitretos de cromo por outros autores^{61,62,63} e foram descritas em detalhes nesses trabalhos. Provavelmente formaram-se na faixa de temperatura de 600°C e 1050°C. Sua formação é devida à supersaturação da ferrita em nitrogênio causada pelo resfriamento rápido⁶⁴

As zonas livres de nitretos nas vizinhanças das partículas de austenita se devem ao empobrecimento da matriz em nitrogênio causado pela transformação $\delta-\gamma$. Essas zonas manifestam-se mais claramente nas adjacências das partículas formadas em contornos de grão, como pode ser visto nas figuras 16 a 18.

5.2.1 Morfologia das partículas de austenita

Observou-se que a morfologia dos precipitados de contorno de grão varia de acordo com o segmento de contorno em que a partícula se forma. Exemplos das morfologias encontradas, bem como da ocorrência desse fenômeno estão registrados na figura 19.

As partículas de austenita formadas nos contornos de grão apresentaram morfologias que podem ser adequadamente descritas pela classificação de Dubé. foram observadas as seguintes morfologias:

- Filmes contínuos(figura 19a);
- Alotriomorfos de contorno de grão(figura 19b);
- Placas laterais secundárias(figura 19c);
- Estruturas compostas de longos agrupamentos de agulhas paralelas(figuras 17 e 19b).

Figura 19 - Diferenças de morfologia da austenita entre diferentes segmentos de contorno de grão.

Além disso, observou-se a ocorrência de contornos de baixo ângulo, nos quais praticamente não ocorre precipitação, mostrados nas figuras 20 e 21.

Figura 20 - Contorno de grão isento de precipitação

**Figura 21 - Segmentos de contorno de grão ferrítico praticamente isento de precipitação.
Composição de 6 fotografias; ataque: Behara**

As partículas de austenita formadas no interior do grão apresentaram-se geralmente facetadas, com diversas formas diferentes, mostradas nas figuras 22 a 26. Entre as morfologias que se repetiam com maior frequência, podem-se apontar partículas em forma de flecha (côncavas de um lado e convexas de outro), partículas facetadas com formato de losangos, e partículas fechadas, contendo a fase matriz em seu interior. É possível também observar partículas nucleadas heterogeneamente em inclusões. As inclusões servem como sítio de nucleação de mais de uma partícula cada. Essa característica apresenta-se bem visível na figura 26, na qual se podem ver claramente as interfaces entre as partículas de austenita nucleadas na inclusão.

Figura 22 - Partículas de austenita facetadas

Figura 23 - partículas de austenita facetadas. Em destaque, partícula perfeitamente hexagonal.

Figura 24 - Partícula de austenita fechada, contendo fase matriz em seu interior

Figura 25 - Partículas de Austenita em forma de flecha

Figura 26 - Partículas de austenita nucleadas em inclusões.

5.2.2 Análises por EBSD

5.2.2.1 Precipitados de contornos de grão

Em geral, os precipitados de contornos de grão apresentaram relações de orientação próximas às de Kurdjumov-Sachs e às de Nishiyama-Wassermann com pelo menos um dos grãos adjacentes. São apresentadas, em cada caso mostrado, as figuras de pólo referentes aos planos (011) e (111) da ferrita e as figuras referentes aos planos (011), (111) e (211) da austenita. Em todas as figuras de pólo discretas apresentadas, pontos vermelhos referem-se aos pólos da ferrita, e os pontos azuis referem-se aos pólos da austenita. Em alguns casos, os ângulos entre os planos cristalográficos foram calculados pelo método algébrico descrito no Anexo A. Os ângulos calculados estão dispostos junto às figuras de pólo de cada um dos casos.

Em geral, as relações de orientação encontradas nas partículas de contorno de grão apresentam desvios da ordem de $0,5^\circ$ a 3° das relações exatas. O erro experimental na determinação dos ângulos entre planos de cristais diferentes é de até 2° . Isso se deve à incerteza na identificação da posição das linhas de Kikuchi, que é de $\pm 1^\circ$.

Foi possível observar, em alguns casos, que a austenita formada nos contornos de grão apresenta relações de orientação bastante próximas às de Kurdjumov-Sachs e Nishiyama-Wassermann com os dois grãos ferríticos adjacentes, apresentando desvios da ordem de $0,5^\circ$ a 2° das relações exatas.

A figura 27 mostra um contorno de grão com precipitados aciculares. A figura 28 mostra o mapeamento de orientações cristalográficas realizado por meio da análise por EBSD. A figura 29 mostra a análise das relações de orientação por meio das MDFs. As figuras 30 a 34 mostram a análise das relações de orientação com os dois lados por meio das figuras de pólo, e a tabela 8 mostra a análise numérica das relações entre os planos e direções cristalográficas das partículas de austenita e ferrita.

Figura 27 - Contorno de grão com partículas de austenita aciculares crescendo para dentro de apenas um dos grãos.

Figura 28 - mapeamento de orientação de agulhas de austenita formadas em contorno de grão ferrítico.

Tabela 8 - Diferença de orientação entre partículas de ferrita e austenita dadas po ângulos de Euler e as respectivas relações de orientação correspondentes

ϕ_1	Φ	ϕ_2				
90,4	46,6	260,4	$(110)_a \xrightarrow{1,53} (111)_g$	$(1\bar{1}0)_a \xrightarrow{0,81} (\bar{1}\bar{1}2)_g$	$\alpha 2 / \gamma$	
104,6	43,3	262,4	$(110)_a \xrightarrow{0,30} (111)_g$	$(1\bar{1}1)_a \xrightarrow{1,56} (\bar{1}01)_g$	$\alpha 1 / \gamma$

Figura 29 - MDF dos pares α_1/γ e α_2/γ , mostrando a existência de relações de orientação do tipo K-S ou N-W entre a austenita e os dois grãos ferríticos, conforme previsão de Davies et al.³⁴.

Figura 30 - Figuras de pólo correspondentes aos pólos (011) e (111) de α_1

Figura 31 - Figuras de pólo (110), (111) e (211) da austenita

Figura 32 - Figuras de pólo (011) e (111) do grão ferrítico a2

Figura 33 - Sobreposição das figuras de pólo (011)a1 e (111)gχa, e das figuras (111)a1 e (011)g (b), mostrando a existência das relações de orientação de Kurdjumov-Sachs. As setas indicam os pólos coincidentes, indicando a ocorrência de paralelismo entre os respectivos planos.

Figura 34 - Sobreposição das figuras de pólo (011)a2 e (111)g (a), (111)a2 e (011)g (b), e (001)a2 e (211)g (c), mostrando a existência da relação de orientação de Nishiyama-Wassermann entre a2 e g.

Tabela 9 - Diferença de orientação entre a1 e a2 dada pelos ângulos de Euler e ângulos entre planos dos dois cristais

ϕ_1	Φ	ϕ_2	Planos		Ângulo
			$\alpha 1$	$\alpha 2$	
22,0	10,3	326,4	(110)	(110)	70,0°
			(01 $\bar{1}$)	($\bar{1}$ 10)	5,1°
			(00 $\bar{1}$)	($\bar{1}$ 00)	10,3°
			(11 $\bar{1}$)	($\bar{1}$ 1 $\bar{1}$)	4,8°
			(11 $\bar{2}$)	($\bar{2}$ 1 $\bar{1}$)	3,3°

A tabela 9 mostra a diferença de orientação entre grãos ferríticos dada pelos ângulos de Euler, bem como os ângulos entre planos dos dois cristais.

A figura 35 mostra um contorno de grão com partículas de austenita que cresceram para dentro de ambos os grãos. A tabela 10 mostra as relações calculadas entre as partículas de ferrita e austenita. As figuras 36 a 40 mostram a análise das relações de orientação feitas por meio das figuras de pólo. As partículas de austenita apresentavam relações de Kurdjumov-Sachs com um dos grãos, e apresentavam apenas paralelismo dos planos compactos $\{111\}$ e (110) com o outro grão. Isso indica que, provavelmente, a energia dessa interface que apresenta apenas os planos compactos paralelos ainda é menor do que a energia de uma interface incoerente que não apresente essa característica. Isso é evidenciado pelo fato de a maioria das partículas formadas no contorno apresentar interfaces desse tipo. A tabela 11 mostra a análise algébrica da diferença de orientação entre os grãos ferríticos α_3 e α_4 mostrados na figura 35.

Figura 35 - Contorno de grão em que houve crescimento da austenita para dentro dos dois grãos adjacentes, sendo este mais pronunciado para um dos lados.

Figura 36 - Figuras de Pólo (011) e (111) de a_3

Figura 37 - Figuras de Pólo (011) e (111) de a_4 .

Figura 38 - Figuras de pólo (011), (111) e (211) de g.

Figura 39 - Sobreposição das figuras de pólo (011)a3 e (111)g (a), e das figuras (111)a3 e (011)g (b), mostrando a existência de relações de orientação do tipo Kurdjumov-Sachs

Figura 40 - Sobreposição das figuras de pólo (011) α_4 e (111) γ (a), e das figuras (111) α_4 e (011) γ (b), mostrando a existência de relações de orientação próximas às de Kurdjumov-Sachs. As direções que apresentam um pequeno ângulo entre si, indicadas pela seta em (b) não estão contidas nos planos paralelos.

Tabela 10 - Diferenças de orientação entre α_3 e γ e α_4 e γ , dadas pelos ângulos de Euler, e relações de orientação correspondentes.

ϕ_1	Φ	ϕ_2			
167,8	45,0	192,7	$(110)_\alpha$	$\xrightarrow{3,53} (111)_\gamma$	$(1\bar{1}1)_\alpha \xrightarrow{2,90} (01\bar{1})_\gamma$
197,4	57,7	178,3	$(110)_\alpha$	$\xrightarrow{0,73} (111)_\gamma$	α_3 / γ
					α_4 / γ

Tabela 11 - Diferença de orientação entre α_3 e α_4 analisada algebricamente

ϕ_1	Φ	ϕ_2	Planos		ângulo
			α_3	α_4	
53,5	26,2	302,2	(110)	(110)	70,8°
			($\bar{1}10$)	($\bar{1}0\bar{1}$)	69,6
			(011)	(0 $\bar{1}1$)	6,37°
			(00 $\bar{1}$)	(010)	15,3°
			(111)	(1 $\bar{1}1$)	12,3°
			(112)	(1 $\bar{2}1$)	7,6°

A figura 41 mostra os resultados da análise por EBSD de outro contorno em que se observou crescimento para apenas um dos grãos. contorno. As figuras 42 a 46 mostram a análise das relações de orientação feitas por meio das figuras de pólo. A tabela 12 mostra as diferenças de orientação dadas pelos ângulos de Euler e as relações de orientação correspondentes.

Figura 41 – Mapeamento de orientações de amostra solubilizada a 1325°C

Figura 42- figura de pólo 011 e 111 de a_5 .

Figura 43 - figuras de pólo 011 e 111 de a_6

Figura 44 - Figuras de Pólo 011, 111 e 211 da austenita formada no contorno de grão entre a5 e a6.

Figura 45 - Sobreposição das figuras de pólo 011a5 e 111g(a) e 011a5 e 211g (b), mostrando a existência de relações de orientação próximas às de Nishiyama-Wassermann.

Figura 46- Sobreposição das figuras de pólo 011a6 e 111g(a) e 111a6 e 011g(b), mostrando a existência de relações de orientação próximas às de Kurdjumov-Sachs.

Tabela 12 - Diferenças de orientação entre $\alpha 5$ e γ e $\alpha 6$ e γ , dadas pelos ângulos de Euler, e relações de orientação correspondentes.

ϕ_1	Φ	ϕ_2			
268,5	45,0	99,8	$(110)_\alpha \xrightarrow{1,17} (111)_\gamma$	$(1\bar{1}0)_\alpha \xrightarrow{1,32} (\bar{1}\bar{1}2)_\gamma$	$\alpha 5/\gamma$
319,8	80,7	83,4	$(110)_\alpha \xrightarrow{0,76} (111)_\gamma$	$(\bar{1}1\bar{1})_\alpha \xrightarrow{2,22} (1\bar{1}0)_\gamma$	$\alpha 6/\gamma$

A tabela 13 mostra a diferença de orientação entre $\alpha 5$ e $\alpha 6$ analisada pelo método algébrico.

Tabela 13 - Análise algébrica da diferença de orientação entre $\alpha 5$ e $\alpha 6$

ϕ_1	Φ	ϕ_2	Planos		Ângulo
			$\alpha 5$	$\alpha 6$	
138,3	56,1	211,9	(110)	(110)	71,2°
			(110)	(101)	11,4°
			($\bar{1}11$)	($\bar{1}11$)	17,1°
			(12 $\bar{1}$)	(211)	7,7°

A figura 47 mostra o resultado de uma análise por EBSD de uma região contendo um precipitado de austenita com crescimento para dentro dos dois grãos ferríticos adjacentes. A tabela 14 mostra a análise algébrica das relações de orientação e a tabela 15 mostra a análise algébrica da diferença de orientação entre α_7 e α_8 .

Figura 47 - Análise por EBSD de agulha de austenita que cresceu nos dois grãos de ferrita. Composição de duas varreduras.

Tabela 14- Análise algébrica das relações de orientação encontradas entre a austenita e os grãos ferríticos α_7 e α_8 .

ϕ_1	Φ	ϕ_2			
139,3	83,9	190,8	$(111)_\gamma \xrightarrow{1,29^\circ} (110)_\alpha$	$(0\bar{1}1)_\gamma \xrightarrow{2,44^\circ} (\bar{1}11)_\alpha$	α_7/γ
129,5	82,4	260,0	$(111)_g \xrightarrow{0,64^\circ} (110)_a$	$(0\bar{1}1)_g \xrightarrow{4,13^\circ} (\bar{1}11)_a$	α_8/γ

Tabela 15 - diferença de orientação entre $\alpha 7$ e $\alpha 8$ analisada algebricamente

ϕ_1	Φ	ϕ_2	Planos		ângulo
186,7	10,0	105,5	$\alpha 7$	$\alpha 8$	
			(110)	(110)	68,44°
			(011)	($\bar{1}$ 01)	8,54°
			(001)	(001)	10,0°
			(111)	($\bar{1}$ 11)	15,1°
			(112)	($\bar{1}$ 12)	9,2°

É interessante lembrar que, devido ao crescimento de grão observado nas amostras solubilizadas, a variedade de tipos de segmentos de contornos é bastante reduzida, se comparada ao caso de uma amostra em que não houve crescimento de grão. Assim, a ocorrência deste fenômeno, que em condições normais seria considerado bastante raro, dadas as condições cristalográficas rígidas necessárias à sua consumação, torna-se um resultado importante, como já foi apontado para o caso inverso (transformação de austenita para ferrita) por King e Bell⁴⁶.

Nos casos apresentados, pode-se observar que, além do par de planos da família {110} que formam entre si o ângulo próximo de 70° necessário às relações e orientação com os dois lados, existem baixos ângulos (da ordem de 5°) entre outros pares de planos de mesmas famílias entre os dois cristais. Portanto, o contorno ferrítico que serviu como sítio de nucleação neste caso era provavelmente um contorno de baixa energia, o que justificaria sua permanência após um crescimento de grão exagerado.

Os contornos que não apresentaram precipitação também foram analisados por meio de EBSD. A figura 48 mostra o referido contorno. A figura 49 mostra o mapeamento de orientações feito por meio do EBSD. Estes contornos apresentam entre si baixos ângulos de diferença de orientação, da ordem de 5° a 10°, não sendo, portanto, esperada ocorrência pronunciada de precipitação nestes contornos. O contorno mostrado na figura apresenta uma rotação de 6,1° em torno do eixo [001].

Figura 48 - Contorno de grão praticamente isento de precipitados.

Figura 49 - Mapeamento de Orientação de região de Contorno de grão sem precipitação mostrado na figura 20.

5.2.2.2 *Precipitados Intragranulares*

Em geral, os precipitados intragranulares apresentam diferenças maiores das relações exatas do que os precipitados de contorno de grão. Essa diferença é

provavelmente devida à presença de maior número de interfaces entre o precipitado e a matriz, já mostrada na figura 26. Neste caso, o balanço energético da reação em que a partícula forma-se com desvios em relação às relações exatas provavelmente é mais favorável do que o da formação de partículas com relações exatas que apresentem poucas interfaces de baixa energia e algumas interfaces de alta energia. No caso das partículas com desvios das relações exatas, acredita-se que as interfaces presentes, ainda que não sejam as de mínima energia possível, ainda correspondem a uma energia total de interface menor do que o conjunto de interfaces de baixa energia e interfaces de alta energia.

Em alguns casos, foram encontrados precipitados que, aparentemente, não mantinham uma relação de orientação racional com a matriz ferrítica. Neste caso, o precipitado pode ter se formado com relações de orientação com um provável sítio de nucleação heterogênea.

A figura 50 mostra a análise por EBSD de um conjunto de precipitados intragranulares. Neste conjunto, estão presentes as principais morfologias de precipitados intragranulares encontradas.

Figura 50 - Análise por EBSD de precipitados intragranulares. Mapa de orientações associado à qualidade de imagem. gm1 e gm2 correspondem a uma partícula de austenita que sofreu maclação

Tabela 16 - Análise algébrica das relações de orientação entre as partículas intragranulares e a matriz ferrítica

ϕ_1	Φ	ϕ_2		
125,9	91,3	217,1	$(111)_\gamma \xrightarrow{18,28^\circ} (110)_\alpha$	$\gamma 1/\alpha$
105,9	59,3	260,3	$(111)_g \xrightarrow{9,5^\circ} (110)_a$	$\gamma 2/\alpha$
98,5	61,2	241,0	$(111)_\gamma \xrightarrow{4,6^\circ} (110)_\alpha$	$\gamma m 1/\alpha$
157,5	49,8	152,0	$(111)_\gamma \xrightarrow{31,7^\circ} (110)_\alpha$	$\gamma m 2/\alpha$

É interessante notar que no caso da partícula que sofreu maclação, apenas uma das regiões apresenta alguma relação de paralelismo entre planos compactos, sem que, no entanto, houvesse uma direção nos planos que fosse paralela. Em alguns casos de precipitados que aparentemente não apresentam relações de orientação com a matriz, pode ter ocorrido maclação fora do plano de polimento, embora apenas essa explicação não seja aplicável a todos os casos de precipitados sem relações de orientação aparente com a matriz.

5.3 Tratamentos Isotérmicos

5.3.1 Formação de Austenita

As figuras 51 a 55 mostram resultados dos tratamentos isotérmicos das amostras tratadas entre 700°C e 1100°C. Pode-se observar a dissolução total dos nitretos em quase todos os tratamentos. Isso não se observou nos tratamentos realizados a 700°C e nos tratamentos a 800°C por tempos mais curtos.

Figura 51 - 700°C - 30.000s

Figura 52 Resultados dos tratamentos isotérmicos a 800°C - a) 5000s; b) 15000s; c) 20000s; d) 25000s, a) até d) - microscopia óptica; e) 30000s - Microscopia eletrônica de varredura, elétrons retroespalhados;

Figura 53 - Resultados dos tratamentos isotérmicos a 900°C; a) 5000s; b) 10000s; c) 15000s; d) 20000s; Microscopia óptica; ataque: Behara.

Figura 54 - Resultados dos tratamentos isotérmicos a 1000°C - a) 5000s; b) 10000s; c) 15000s.

Fase clara: austnita; fase escura: ferrita.

Figura 55 - Resultados dos tratamentos isotérmicos a 1100°C - a) 5000s; b) 10000s; c) 15000s.
Fase clara: austenita; fase escura: ferrita.

Pode-se observar nas figuras 52 e 53 que, nos tratamentos realizados sob temperaturas mais baixas(até 900°C), houve formação de fase sigma. É possível observar colônias de sigma, bem como precipitação localizada nas interfaces α/γ , sendo que, neste último caso, a austenita ao crescer engloba as partículas de fase sigma formadas nas interfaces, conforme pode ser observado na figura 56. A formação de fase sigma foi mais pronunciada nos tratamentos realizados a 800°C para um mesmo tempo de tratamento. Nessas amostras, a formação de fase sigma nas antigas interfaces entre ferrita e austenita permite a diferenciação da austenita formada durante os tratamentos isotérmicos e aquela que se formou durante a etapa de resfriamento no tratamento de solubilização. A figura 56 mostra a diferença clara

entre a austenita formada durante o resfriamento e aquela formada no tratamento isotérmico. Pode-se observar nessa figura a formação de fase sigma, sendo essa englobada pela austenita. Algumas colônias de sigma desenvolvem-se, formando blocos.

Figura 56 - Formação de fase sigma nas interfaces entre a e f, permitindo a diferenciação entre a austenita formada antes do tratamento e aquela formada durante o tratamento isotérmico.

Amostra tratada a 900° por 5.000 s.

As amostras tratadas isotermicamente a 700°C quase não apresentaram transformações após tempos muito mais longos do que as amostras tratadas a temperaturas mais altas. A dissolução dos nitretos, mesmo nos tempos mais longos de tratamento(30.000 segundos), não foi completa. Foi possível observar uma pequena formação de fase sigma nas amostras de tempos mais longos. Não houve, nestes tratamentos, o desenvolvimento de colônias de fase sigma.

Nas amostras tratadas a 900°C por tempos mais curtos, foi possível observar a formação de vastas estruturas de agulhas paralelas. Essas estruturas estão mostradas na figura 57.

Figura 57 - Estrutura de agulhas paralelas em amostra tratada a 900°C por 5000s.

As amostras tratadas nas temperaturas de 1000°C e 1100°C apresentaram rápida transformação da ferrita em austenita, sem formação de outras fases.

A austenita formada sofreu acentuada esferoidização, especialmente nos tempos mais longos de tratamento. Observou-se que as agulhas apresentam maior resistência à esferoidização do que as outras partículas intragranulares. As agulhas de contornos de grão apresentam tendência menor do que as agulhas intragranulares à esferoidização. As figuras 58 a 63 mostram detalhes da estrutura das amostras esferoidizadas, mostrando a resistência das agulhas à esferoidização.

Figura 58 - Amostra tratada por 5000s a 1000°C, contendo agulhas e outras partículas resistentes à esferoidização.

Figura 59 - Visão em detalhes de agulhas na amostra tratada a 1000°C por 5.000s

Figura 60 - Agulhas de austenita alinhadas; amostra inclinada a 75°.

Figura 61 - Presença de agulhas de contorno de grão e intragranulares (provavelmente cortando o plano de polimento) em amostra tratada por 10.000s a 1000°C.

Figura 62 –Agulhas de contorno de grão em amostra tratada por 15.000s a 1000°C.

Figura 63 - Agulhas de contornos de grão em amostra tratada a 1100°C por 5.000s. O interior do grão encontra-se em estágio avançado da esferoidização.

Essa tendência das partículas não aciculares a esferoidizarem mais rapidamente pode ser explicada pelas condições energéticas inerentes a elas. As

agulhas apresentam interfaces de baixa energia orientadas, e a interface de alta energia, que apresenta alta mobilidade, é a ponta da agulha. A compatibilização da estrutura da matriz com a estrutura do precipitado é muito mais fácil neste caso do que no caso das partículas não aciculares. Estas por sua vez, apresentam interfaces planas, de baixa energia, em mais de uma direção, conforme pode ser observado na figura 64. A compatibilização das estruturas da matriz e do precipitado, neste caso, deve ser feita em algumas direções concorrentes, levando à instabilidade em tempos bem menores do que no caso das agulhas.

Figura 64 - Partícula de austenita apresentando interfaces planas em diversas direções. As interfaces planas apresentam-se em direções diferentes, tornando mais difícil a compatibilização de sua estrutura coma da matriz, levando a instabilidade em tempos curtos

5.3.2 *Análises por EBSD*

As amostras tratadas a 1000⁰C por 5000s e 15000s e a 1100⁰C por 5000s foram levadas para análise por EBSD para análise das relações cristalográficas após o término da reação de formação de austenita. As análises realizadas nas amostras tratadas a 900⁰C e 800⁰C não foram confiáveis devido à existência de fase sigma, em geral muito fina. A análise das relações de orientação foi feita por meio das figuras

de pólo das fases calculadas por série de Taylor, permitindo a análise da tendência à existência de relações cristalográficas.

5.3.2.1 *Tratamentos realizados a 1000°C*

A figura 65 mostra o mapeamento de orientações da amostra analisada por EBSD. Foram verificadas partículas de austenita contendo maclas de recozimento. As figuras 66 a 68 mostram, respectivamente, as figuras de pólo calculadas para a austenita (011, 111 e 211) e para a ferrita (011 e 111). A tabela 15 mostra as diferenças de orientação entre a austenita formada nos contornos de grão e os grãos de ferrita adjacentes, em função dos ângulos de Euler e as respectivas correspondências dos reticulados. As setas indicam pólos coincidentes nas figuras, mostrando a tendência à existência de relações de orientação do tipo Kurdjumov-Sachs e Nishiyama-Wassermann. Naturalmente, após a intensa esferoidização observada nessas amostras, a relação cristalográfica em geral não mais inclui a presença de interfaces planas de baixa energia, restando apenas a relação de paralelismo entre os reticulados.

Figura 65 – Mapeamento de orientações da amostra tratada is termicamente por 5.000s a 1000°C

Figura 66 - Figuras de Pólo 011a e 111g (apenas das partículas intragranulares); As setas indicam pólos coincidentes.

Figura 67 - Figuras de Pólo 111a e 011g (apenas das partículas intragranulares); As setas indicam pólos coincidentes.

Figura 68 - Figuras de Pólo 011a e 211g (apenas das partículas intragranulares); As setas indicam pólos coincidentes

Observa-se também que a austenita formada nos contornos de grão mantém em grande parte sua morfologia. A austenita de contorno de grão mostrada na figura 65 também apresentava relações de orientação com os dois grãos ferríticos adjacentes.

Tabela 17 – Diferenças de orientação entre ferrita e austenita(ângulos de Euler) e relações de orientação correspondentes, referentes à figura 65

ϕ_1	Φ	ϕ_2			
90,54	46,64	260,23	$(110)_\alpha \xrightarrow{1,59} (111)_\gamma$	$(\bar{1}10)_\alpha \xrightarrow{0,72} (11\bar{2})_\gamma$	α_9 / γ
103,84	43,35	263,05	$(110)_\alpha \xrightarrow{0,32} (111)_\gamma$	$(1\bar{1}\bar{1})_\alpha \xrightarrow{1,55} (01\bar{1})_\gamma$	α_{10} / γ

A figura 69 mostra uma região da amostra tratada por 15000s, e a figura 70 mostra sua análise por EBSD. A tabela 16 mostra a análise algébrica das relações de orientação.

Figura 69 - Amostra tratada a 1000°C por 15000s. Microscopia óptica, composição de duas imagens. Ataque: Behara.

Tabela 18 -Análise algébrica das relações de orientação entre α_{11} e g e entre α_{12} e g

ϕ_1	Φ	ϕ_2			
172,3	50,0	175,0	$(111)_g \xrightarrow{0,68^\circ} (110)_a$	$(\bar{1}01)_g \xrightarrow{2,28^\circ} (\bar{1}1\bar{1})_a$	α_{11}/γ
195,0	42,8	173,6	$(111)_g \xrightarrow{0,91^\circ} (110)_a$	$(10\bar{1})_g \xrightarrow{0,85^\circ} (\bar{1}1\bar{1})_g$	α_{12}/γ

Figura 70 - Análise por EBSD da região mostrada na figura 68.

5.3.2.2 *Tratamentos realizados a 1100°C*

A figura 71 mostra a análise por EBSD da amostra tratada a 1100°C (mapa de orientações). Pode-se verificar a ocorrência de algumas partículas de austenita apresentando maclas de recozimento, inclusive nas partículas de contorno de grão.

No caso específico da austenita do contorno que apresentou a macla, mais uma vez foram encontradas relações de orientação com os dois grãos adjacentes de ferrita. No entanto, a região maclada manteve a relação de orientação com apenas um grão de ferrita. Além disso, a região serviu como sítio de nucleação para uma partícula de austenita que apresentava relações de orientação com a ferrita muito próximas. A partícula que se formou a partir da região maclada apresentava um desvio de apenas 7° com relação à austenita na qual nucleou. Este desvio corresponde ao desvio da partícula que serviu como sítio de nucleação da relação de orientação exata. A figura 72 mostra a região maclada e a partícula de austenita, analisadas por EBSD. A tabela 16 mostra a análise das relações de orientação entre a austenita formada no contorno e os grãos ferríticos adjacentes, analisadas algebricamente.

As relações de orientação calculadas nesta amostra não foram submetidas à segunda transformação de base descrita no Anexo A (para uniformização das notações das relações de orientação). Isso permite constatar que o plano de maclação é o plano da interface entre α_{13} e γ , o que contribui mais para a diminuição da energia livre do que a maclação em relação a qualquer outro plano da família $\{111\}$ (a maclação em torno do plano da interface entre γ e α_{14} não seria mais energeticamente favorável devido ao maior desvio das relações de orientação encontradas nessa interface). Essa constatação nos permite apontar qual é a interface de baixa energia entre α_{13} e γ e entre α_{13} e a macla (setas pretas na figura 72).

Figura 71 - Mapeamento de orientações de região da amostra tratada isotermicamente por 5000s a 1100°C

Figura 72 - Mapeamento de orientações partículas de contorno de grão que apresentaram uma macla de recozimento (detalhe da figura 71). As setas indicam as interfaces de baixa energia (que apresentam as relações de orientação)

Tabela 19 - Diferenças de orientação (Ângulos de Euler) e relações de orientação correspondentes calculadas na amostra tratada a 1100°C (referente às figuras 71 e 72)

ϕ_1	Φ	ϕ_2			
356,2	47,4	353,1	$(110)_a \xrightarrow{0,32} (111)_g$	$(\bar{1}11)_a \xrightarrow{1,64} (\bar{1}10)_g$	$\alpha13 / \gamma$
290,9	8,5	113,8	$(011)_\alpha \xrightarrow{3,18} (\bar{1}11)_\gamma$	$(\bar{1}\bar{1}1)_\alpha \xrightarrow{2,87} (0\bar{1}1)_\gamma$	$\alpha14 / \gamma$
316,6	89,0	9,1	$(110)_a \xrightarrow{0,89} (111)_g$	$(\bar{1}10)_a \xrightarrow{1,86} (11\bar{2})_g$	$\alpha13 / \text{macla}$
291,1	50,4	77,5	$(101)_\alpha \xrightarrow{7,47} (111)_\gamma$	$(\bar{1}\bar{1}1)_\alpha \xrightarrow{5,40} (\bar{1}01)_\gamma$	$\alpha14 / \text{macla}$

6. CONCLUSÕES

As morfologias encontradas nas partículas de austenita formadas nos contornos de grão nos estágios iniciais da reação podem ser descritas pela descrição morfológica de Dubé. No caso das partículas formadas no interior dos grão, a classificação de Dubé e Aaronson não é suficiente para uma descrição adequada das morfologias encontradas, visto que essa classificação apenas se refere a agulhas e idiomorfos intragranulares. No que diz respeito aos precipitados intragranulares, apesar da existência de algumas morfologias bastante específicas (como as partículas em forma de flechas), não é possível elaborar classificação exata e abrangente de todas as morfologias possíveis nesta situação.

As partículas de austenita formadas nos contornos de grão, em geral, apresentam relações de orientação do tipo Kurdjumov-Sachs ou Nishiyama-Wassermann com pelo menos um dos grãos adjacentes da matriz.

Em alguns contornos de grão, as partículas de contornos de grão apresentam relações de orientação com os dois grãos adjacentes. Essa característica permite que a energia do núcleo crítico seja bastante baixa, de modo que partículas com essa característica cristalográfica tendem a predominar nesses contornos, apesar de haver nestes contornos eventuais partículas que apresentam relações de orientação com apenas um dos lados. No caso das partículas com relações com os dois lados, devido às condições cristalográficas extremamente rígidas, ocorrem pequenos desvios da relação exata.

Ocorrem também algumas partículas que apresentam relações de orientação com um dos lados, e apenas o paralelismo de planos compactos com o outro lado. Mesmo nestes casos, a formação dessas partículas é mais favorável do que a formação de partículas com relações de orientação com um grão e uma relação totalmente aleatória com o outro grão.

As partículas intragranulares apresentaram, em geral, desvios das relações de orientação exatas maiores do que os encontrados nas partículas de contornos de grão. Isso provavelmente se deve a aspectos relacionados à energia de interface total da partícula. Algumas partículas intragranulares aparentam não ter relações de orientação com a matriz.

A austenita apresenta tendência à esferoidização para tempos prolongados de tratamento. Essa tendência é mais pronunciada em temperaturas mais altas de tratamento.

A velocidade de formação da austenita é maior tanto quanto maior for a temperatura de tratamento térmico.

Em temperaturas abaixo de 1000°C, observa-se a formação de fase sigma (σ), que se forma nas interfaces entre α e γ , sendo posteriormente englobada pela partícula de austenita durante o crescimento. Algumas colônias de σ desenvolvem-se formando blocos.

ANEXO A - MÉTODO ALGÉBRICO PARA CÁLCULO DAS RELAÇÕES DE ORIENTAÇÃO ENTRE CRISTAIS CÚBICOS A PARTIR DE DADOS DE DIFERENÇA DE ORIENTAÇÃO.

A diferença de orientação entre dois cristais cúbicos pode ser adequadamente descrita pelos ângulos de Euler que descrevem a conversão da orientação do reticulado de um cristal na orientação do outro. Utilizando esses ângulos, é possível, por meio de noções simples de álgebra linear, determinar os ângulos entre quaisquer direções planos cristalográficos em dois cristais cúbicos diferentes.

Suponhamos duas bases ortonormais unitárias A e B, e suponhamos que a transformação de A para B possa ser descrita pelos ângulos ϕ_1 , Φ e ϕ_2 , conforme definidos por Bunge, representando rotações em torno dos eixos da base. O ângulo ϕ_1 representa uma rotação em torno do eixo z. O ângulo Φ representa uma rotação em torno do eixo x' resultante da rotação anterior, e o ângulo ϕ_2 representa uma rotação em torno de z'', obtido na última rotação.

Dessa forma, podemos construir uma matriz de mudança de base que represente cada uma das rotações.

Para isso, estabelecemos as componentes das bases A e B e das bases intermediárias E_1 e E_2 , resultantes da aplicação de ϕ_1 e Φ .

$$\begin{aligned}\vec{x}' &= (\cos\phi_1)\vec{x} + (\sin\phi_1)\vec{y} + 0\vec{z} \\ \vec{y}' &= (-\sin\phi_1)\vec{x} + (\cos\phi_1)\vec{y} + 0\vec{z} \\ \vec{z}' &= \vec{z}\end{aligned}\tag{1}$$

Portanto, a matriz de mudança de A para E_1 é:

$$A \Rightarrow E_1 = \begin{bmatrix} \cos\phi_1 & -\sin\phi_1 & 0 \\ \sin\phi_1 & \cos\phi_1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\tag{2}$$

Analogamente, podem-se construir as matrizes de mudança de base de E_1 para E_2 e desta para B:

$$\begin{aligned}\vec{x}'' &= \vec{x}' \\ \vec{y}'' &= 0\vec{x}' + (\cos\Phi)\vec{y}' + (\sin\Phi)\vec{z}' \\ \vec{z}'' &= 0\vec{x}' + (-\sin\Phi)\vec{y}' + (\cos\Phi)\vec{z}'\end{aligned}\quad (3)$$

Levando a:

$$E_1 \Rightarrow E_2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\Phi & -\sin\Phi \\ 0 & \sin\Phi & \cos\Phi \end{bmatrix} \quad (4)$$

Por fim, de E_2 para B:

$$\begin{aligned}\vec{x}''' &= (\cos\phi_1)\vec{x}'' + (\sin\phi_1)\vec{y}'' + 0\vec{z}'' \\ \vec{y}''' &= (-\sin\phi_1)\vec{x}'' + (\cos\phi_1)\vec{y}'' + 0\vec{z}'' \\ \vec{z}''' &= \vec{z}''\end{aligned}\quad (5)$$

De modo que:

$$E_2 \Rightarrow B = \begin{bmatrix} \cos\phi_2 & -\sin\phi_2 & 0 \\ \sin\phi_2 & \cos\phi_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (6)$$

A matriz geral de mudança de base pode ser obtida pela multiplicação das três matrizes.

Voltando ao problema de definir os ângulos entre planos e direções cristalográficas em cristais diferentes com orientações diferentes, definimos dois cristais A e B, cujas orientações são representadas pelas bases A e B supracitadas.

Se definirmos uma direção $a=[h_1 \ k_1 \ l_1]$ no cristal A e uma direção $b=[h_2 \ k_2 \ l_2]$ no cristal B, o ângulo θ entre elas pode ser calculado por meio do produto escalar entre $[h_1 \ k_1 \ l_1]$ escrita em termos da base B e $[h_2 \ k_2 \ l_2]$. A direção a escrita em termos da base B será representada por $a^* = [h_1^* \ k_1^* \ l_1^*]$

Para isso, deve-se calcular o produto escalar das duas formas usuais: multiplicação direta de suas componentes e multiplicação das normas e ângulo entre as direções:

$$a^* \bullet b = [h_1^* \ k_1^* \ l_1^*] \cdot [h_2 \ k_2 \ l_2] = h_2 \cdot h_1^* + k_2 \cdot k_1^* + l_2 \cdot l_1^* \quad (7)$$

$$\begin{aligned} a^* \bullet b &= \|a^*\| \cdot \|b\| \cos \theta \\ &= \left[\sqrt{(h_1^{*2} + k_1^{*2} + l_1^{*2})} \cdot \sqrt{(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)} \right] \cdot \cos \theta \end{aligned} \quad (8)$$

Igualando (7) e (8):

$$\cos \theta = \frac{h_2 \cdot h_1^* + k_2 \cdot k_1^* + l_2 \cdot l_1^*}{\sqrt{(h_1^{*2} + k_1^{*2} + l_1^{*2})} \cdot \sqrt{(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}} \quad (9)$$

Uma vez que, para sistemas cúbicos, as direções cristalográficas e os planos a que elas são normais apresentam os mesmos índices, o ângulo entre as direções será o mesmo ângulo existente entre os planos ao longo da direção que define sua intersecção, definida pelo produto vetorial entre as direções em questão.

Os resultados gerados por esse método nem sempre coincidem com a nomenclatura geral das relações de orientação. Por exemplo, a relação de Kurdjumov-Sachs é definida por: $(111)_{\text{CFC}} // (110)_{\text{CCC}}$. No entanto, podem-se encontrar por esse método resultados como $(\bar{1}01)_{\text{CCC}} // (\bar{1}\bar{1}1)_{\text{CFC}}$. Neste caso, o mesmo método de mudança de base pode ser aplicado para converter esse resultado para a nomenclatura usual. Neste caso, os ângulos de Euler que descrevem a

mudança devem ser sempre múltiplos de 90° , visto que não se faz uma mudança de orientação da célula, mas apenas uma mudança de origem. Os ângulos de Euler que representam as mudanças que podem ser necessárias estão nas tabelas 9, para planos da família $\{111\}$ e 10, para planos da família $\{110\}$. Com esse procedimento, torna-se também possível o estudo da seleção de variante da relação de orientação.

Outra simplificação permitida pelo sistema cúbico é ser possível desconsiderar, para efeitos de cálculo das transformações de base, a diferença entre os parâmetros de rede dos dois reticulados, de modo que esta pode ser representada pela multiplicação do resultado final da transformação pela razão entre os parâmetros dos dois reticulados. Isso não altera o ângulo entre os planos e direções, pois as direções $[h\ k\ l]$ e $c[h\ k\ l]$, em que c é uma constante, são paralelas.

Este raciocínio pode ser estendido a outros sistemas além do sistema cúbico, inclusive para cristais de sistemas diferentes. No entanto, a validade do uso dos ângulos de Euler não se mantém, sendo necessário o uso de matrizes de mudança mais complexas. A mudança de base em outros sistemas é altamente dependente dos valores de parâmetro de rede, das razões entre os parâmetros do mesmo sistema que sejam diferentes e dos ângulos da célula unitária de cada cristal. As características particulares do sistema cúbico permitem que o cálculo dos ângulos entre cristais pertencentes a esse sistema seja muito mais simples.

Tabela 20 - ângulos de Euler para mudança de origem dos planos da família $\{111\}$

Plano			Ângulos de conversão		
h	k	l	$f1$	F	$f2$
1	1	1	0	0	0
1	1	-1	0	270	0
1	-1	1	180	90	0
-1	1	1	0	90	0
1	-1	-1	270	270	0
-1	1	-1	90	270	0
-1	-1	1	90	90	0
-1	-1	-1	180	270	0

Tabela 21 - Ângulos de Euler para mudança de origem dos planos da família {110}

Plano			Ângulos de conversão		
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>L</i>	<i>f1</i>	<i>F</i>	<i>f2</i>
1	1	0	0	0	0
-1	1	0	0	180	0
1	-1	0	180	180	0
-1	-1	0	90	180	0
1	0	1	270	90	0
-1	0	1	90	90	0
1	0	-1	270	270	0
-1	0	-1	90	270	0
0	1	1	0	90	0
0	-1	1	180	90	0
0	1	-1	0	270	0
0	-1	-1	180	270	0

Para a execução deste trabalho, o método algébrico descrito foi implementado em um programa desenvolvido em ambiente Windows®. O programa recebe como dados de entrada os ângulos de Euler que descrevem a transformação entre os dois cristais, os índices de Miller das famílias de direções nos cristais 1 e 2, e a faixa de ângulos que se procura, retornando como saída os pares de direções que formam entre si ângulos dentro da faixa indicada e o respectivo valor do ângulo entre elas.. A figura 73 mostra a tela do programa em execução.

Programa para tratamento de dados do EBSD - Augusto Teruo Morita

Dados de entrada

$\phi 1$ Φ $\phi 2$

$h1$ $k1$ $l1$

$h2$ $k2$ $l2$

Na permutação, mostrar somente os ângulos que estejam no intervalo

$< \alpha <$

Cálculo individual
 ângulo (graus)

20,5908157676575

Individual

Sair

Saida

Número de resultados obtidos = 144
 ângulo mínimo em i = 0,906215
 ângulo máximo em i = 14,81810

Loop

i	h1	k1	l1	h2	k2	l2	ângulo
1	-1	1	1	-1	1	0	10,18875
2	-1	1	1	-1	1	0	10,18875
3	-1	1	1	-1	1	0	10,18875
4	-1	1	1	-1	1	0	10,18875
5	1	-1	1	0	-1	1	0,906215

Lista de ângulos mínimos Número de ângulos mínimos = 48

i	h1	k1	l1	h2	k2	l2	ângulo
5	1	-1	1	0	-1	1	0,906215
6	1	-1	1	0	-1	1	0,906215
7	1	-1	1	0	-1	1	0,906215
8	1	-1	1	0	-1	1	0,906215
17	-1	1	-1	0	1	-1	0,906215
18	-1	1	-1	0	1	-1	0,906215

Figura 73 - Tela do programa para cálculo das relações de orientação.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. POHL, M. The Ferrite/Austente ratio of Duplex Stainless Steels . **Zeitschrift für Metallkunde**, München, v. 86, n. 2, p. 97 – 102, fev. 1995.
2. DAVISON, R. M., REDMOND, J. D. Practical guide to using duplex stainless steels . **Materials Performance**, Houston, v. 29, n. 1, p.57-62, jan. 1990.
3. UL-HAQ, A., WEILAND, H., BUNGE, H.-J. Textures and microtextures in duplex stainless steel . **Materials Science and Technology**, London, v. 10, n.4, p. 289– 298, out. 1994..
4. MACHADO, I. F. **Transformações de fase no estado sólido em alguns aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos-austeníticos (dúplex) contendo altos teores de nitrogênio**. 176p. + anexo. Tese (Doutorado), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.
5. DAHMEN, U. Orientation Relationships in precipitation systems . **Acta Metallurgica**, Oxford, v. 30, n.1, p. 63–73, jan. 1982.
6. MEHL, R. F.; MARZKE, O. T. Studies upon the Widmanstätten structure, II . The beta copper–zinc and the beta copper–aluminum alloys. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, New York, v. 93, p.123–161, 1931.
7. SMITH, C. S., LINDLIEF, W. E. A micrographic study of the decomposition of the b phase in the copper aluminum system. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, New York 69, p.104–123, 1933.
8. AMEYAMA, K., MAKI, T., TAMURA I. Morphology and crystallographic feature of intragranular gamma–phase in (alpha+gamma) 2–phase stainless–steel. **Journal of the Japan Institute of Metals**, Sendai, v50, n1, p. 10–19, jan. 1986.
9. AMEYAMA, K.; MAKI, T. TAMURA, I. Morphology and crystallography of the precipitation of austenite at ferrite grain–boundaries in 2–phase stainless–steel, **Journal of Japan Institute of Metals**, Sendai, v50, n. 7 p. 602–611, jul. 1986.
10. HUTCHINSON, W. B., USHIODA, K., RUNNSJO, G. **Materials Science and Technology**, London, v. 1, n.9, p. 728–731, set. 1985.
11. PITTSCH, W. Der orientierungszusammenhang zwischen zementit und ferrit im perlit . **Acta Metallurgica**, Oxford, v. 10, n.1, p. 79, jan.1962.

12. BRUCKNER, G., GOTTSTEIN, G. Transformation textures during diffusional alpha? gamma? alpha phase transformations in ferritic steels. **ISIJ International**, Tokyo, v.41, n.5, p. 468–477, Maio. 2001.
13. INAGAKI, H. Nucleation of the proeutectoid ferrite and its role in the formation of the transformation texture in a low-carbon steel. **Zeitschrift für Metallkunde**, München, v. 78, n. 2, p. 87–96, fev. 1987.
14. PADILHA, A. F., RANDLE, V. MACHADO, I. F. Microstructure and microtexture changes during solution nitriding to produce austenitic case on ferritic–austenitic duplex stainless steel. **Materials Science and Technology**, London, v15, n. 9, p. 1015–1018, set. 1999.
15. MANGAN, M. A.; SHIFLET, G. J. Application of Electron back-scattered diffraction to habit planes in plates. **Scripta Materialia**, Oxford, v39, n. 6, p. 763–770, jun. 1998.
16. MANGAN, M. A.; SHIFLET, G. J. The Pitsch–Petch orientation relationship in ferrous pearlite at small undercooling– **Metallurgical and Materials Transactions**, Warrendale, v.30, n. 11, p.2767–2781, nov. 1999.
17. DUBÉ C. A., AARONSON, H. I., MEHL, R. F. La formation de ferrite proeutectoïde dans les aciers au carbone. **Revue de Metalurgie**, Paris, v. 55, n. 3, p.201–210, mar. 1958.
18. AARONSON, H. I. The proeutectoid ferrite and the proeutectois cementite reactions. In: ZACHAY, V. F., AARONSON, H. I.. **Decomposition of austenite by diffusional processes**, Interscience Publishers, 1962 p. 387–546.
19. AARONSON, H. I., LAIRD, KINSMAN, K. R. Mechanisms of diffusional growth of precipitate crystals, In: SEMINAR OF THE AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Phase transformations: papers presented at a seminar of the ASM, october 12 and 13, 1968 /American Society for Metals**, Metals Park, ASM, 1970. p. 313-396.
20. PURDY, G. The Theory of diffusional phase transformations and microstructure. **Metallography**, New York, v. 8, n. 2 p. 131–168, abr. 1975.
21. PORTER, D. A., EASTERLING, K. E. **Phase transformations in metals and alloys**. 2nd ed. London, Chapman & Hall, 1992, 514p.

22. AARONSON, H. I., AARON, H. B., KINSMAN, K. R. Origins of Microstructures resulting from precipitation, **Metallography**, New York, v. 4, n. 1, p. 1–42, jan. 1971.
23. FORSYTHE, P. J. E., METCALFE, G. J., KING, R., CHALMERS, B. Grain Boundaries in Metals. **Nature**, London. v. 158, p.875–876, dez. 1946.
24. UNWIN P. N. T., NICHOLSON, R. B. Nucleation and initial stages of growth of grain boundary precipitates in Al–Zn–Mg and Al–Mg alloys. **Acta Metallurgica**, Oxford. v. 17, n. 11 p. 1379-1393, nov. 1969.
25. LAIRD, C., AARONSON, H. I. Growth of gamma plates in an Al–15% Ag alloy. **Acta Metallurgica**, Oxford. 17. p. 505 – 1969.
26. SHEWMON, P. G. Interfacial stability in solid–solid transformations. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, New York, v. 233, p. 736–748, abr. 1965.
27. AARON, H. B., AARONSON, H. I. Growth of grain boundary precipitates in Al–4% Cu by interfacial diffusion. **Acta Metallurgica**, Oxford, 16, p. 789–798, jun., 1968.
28. BRAILSFORD, A. D., AARON, H. B. Growth of grain boundary precipitates. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 40, n. 4, p. 1702–1710, mar., 1969.
29. HAYNES, C. W., SMOLUCHOWSKI, R. Grain Boundary diffusion in a body–centered cubic lattice –**Acta Metallurgica**, Oxford, v. 3, n. 2, p. 130–134, mar., 1955.
30. TONEY S., AARONSON, H. I. Effects of Grain Boundary Structure on precipitate morphology in a Fe–1.55 pct Si alloy. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, New York, v. 221, p. 909–917. out., 1961.
31. BRANDI, S., PADILHA, A. F. Precipitação de fase sigma em aços inoxidáveis ferríticos austeníticos com microestrutura dúplex. In: II seminário Brasileiro do Aço Inoxidável. Inox 90, Brasil, 1990. **Proceedings**. Brasil, 1990, p. 135-152.
32. RAY, R. K., JONAS, J. J. Transformation Textures in Steels. **International Materials Reviews**, Marterials Park, v. 35, No. 1, p. 1–36, jan. 1990.
33. KALLEND, J. S., MORRIS, P. P., DAVIES, G. J. Texture transformations. the misorientation distribution function. **Acta Metallurgica**, Oxford, v. 24, n. 4, p. 361–370, abr. 1976.

34. DAVIES G. J., KALLEND, J. S., MORRIS, P. P. The quantitative prediction of transformation textures. **Acta Metallurgica**, Oxford, v. 24, n. 2, p. 159–172, fev. 1976.
35. FUJII, T., MORI, T., KATO, M. Crystallography and morphology of needle-like α -Fe precipitate particles in a Cu matrix. **Acta Metallurgica et Materialia**, Oxford, v. 40 n. 12, p. 3413, dez. 1992.
36. FUKUMOTO, S., OKANE, T., UMEDA, T., KURZ, W. Crystallographic relationships between δ -ferrite and γ -austenite during unidirectional solidification of Fe-Cr-Ni alloys . **ISIJ International**, Tokyo, v. 40 n. 7 p. 677–684 – jul., 2000.
37. HU, H. On Kurdjumov-Sachs orientation relationship in successive phase transformations. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, New York, v. 233, p. 1071 – 1075, jun, 1965.
38. JOLLY, P., HOCHMANN, J. Evolution structurale d'un acier inoxydable austéno-ferritique par maintien entre 600 et 1150°C. . **Memoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie**, Paris, v. 70 n. 2, p. 117–124, fev. 1973.
39. SHEK, C. H., SHEN, G.J., LAI, J. K. L. DUGGAN, B. J. Early stages of decomposition of ferrite in duplex stainless steel. **Materials Science and Technology**, London, v. 10, n. 4, p. 306–311– abr., 1994.
40. SATO, Y.S., KOKAWA, H. Preferential precipitation site of sigma phase in duplex stainless steel weld metal. **Scripta Materialia**, Oxford, v. 40, n. 6, p. 659–663, jun. 1999.
41. SOUTHWICK, P. D., HONEYCOMBE, R. W. K. Decomposition of ferrite to austenite in 26%Cr-5%Ni stainless steel. **Metals Science**, London, v. 14, n.7 p. 253–261, jul. 1980.
42. SNAPE, E., CHURCH, N. L. Microduplex Processing of low alloy steels. **Journal of Metals**, Warrendale, v. 24, n. 1, p. 23–29, jan. 1972.
43. AMEYAMA K., WEATHERLY, G. C. , AUST, K. T. A study of grain boundary nucleated Widmanstätten precipitates in a two-phase stainless steel. **Acta Metallurgica et Materialia**, Oxford, v. 40, n. 8, p. 1835–1846, ago. 1992.

44. SHEK, C.H., DONG, C., LAI, J.K.L., WONG, K.W. Early-stage Widmantätten growth of the γ phase in a duplex steel, **Metallurgical and Materials Transactions A**, Warrendale, v. 31, n. 1, p.15–19. jan., 2000.
45. FUJIWARA, H., MAEDA, T., AMEYAMA, K. Morphology and crystallography of precipitates nucleated at grain boundary triple line in a two phase stainless steel and a β titanium alloy. **Journal of the Japan Institute of Metals**, Sendai, v.63 n.9, p.1165–1174, set.1999.
46. KING, A. D.; BELL, T. Crystallography of Grain Boundary Proeutectoid Ferrite. **Metallurgical Transactions A**, Warrendale, v. 6, n. p.1419–1429. 1975.
47. BABU, S. S., BHADESHIA, H. K. D. H. A direct study of grain boundary allotriomorphic ferrite crystallography. **Materials Science and Engineering A**, Lausanne, v.142, n.2, p. 209–219, ago. 1991.
48. HILLERT, M. Formation of Pearlite. In: ZACHAY, V. F., AARONSON, H. I.. **Decomposition of austenite by diffusional processes**, Interscience Publishers, 1962, p.197–237.
49. HOWE, J.M. AARONSON, H. I., HIRTH, J. P. Aspects of interphase boundary structure in diffusional phase transformations. **Acta Materialia**, Oxford, v. 48, n. 15, p. 3977–3984, set. 2000.
50. RIGSBEE, J. M., AARONSON, H. I. A computer modeling study of partially coherent F.C.C.–B.C.C boundaries. **Acta Metallurgica**, Oxford, v. 27, n. 3 p. 351–363, mar. 1979.
51. RIGSBEE, J. M., AARONSON, H. I. The interfacial structure of the broad faces of ferrite plates. **Acta Metallurgica** v. 27, n. 3, p. 365–376, mar. 1979.
52. SHIFLET, G. J., VAN DER MERWE, J. H. The role of structural ledges at phase boundaries II – FFF–BCC interfaces in Nishiyama–Wassermann Orientation. **Acta Metallurgica et Materialia**, Oxford. v. 42, n. 4, p. 1189–1198, abr. 1984.
53. KOBAYASHI, S., NAKAI, K., OHMORI, Y. Isothermal decomposition of δ -ferrite in a 25Cr–7Ni–0,14N stainless steel. **Acta Materialia**, Oxford, v.49, n. 11 p. 1891–1902, jun. 2001.
54. BEHARA, E. SHPIGLER, B. **Color Metallography**. Metals Park, ASM, 1977, 164p.

55. AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS **Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count: E562**, West Conshohocken, 1999.
56. KATRAKOVA, D. MÜCKLICH, F. Specimen Preparation for Electron Backscatter Diffraction – Part I: Metals. **Praktische Metallographie**, Stuttgart, v. 38, n. 10, p. 547–565, out., 2001.
57. TEGART, W.J. MCG. **The Electrolytic and Chemical Polishing of Metals**, London, Pergamon Press, 1956 129p.
58. PINTO, A. L., LOPES, A. M. A utilização da técnica de EBSD em estudos de microtextura e mesotextura. In: TSCHIPTCHIN, A. P. **Workshop sobre textura e relações de orientação: deformação plástica, recristalização, crescimento de grão**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2001. p.297-311.
59. JCPDS – INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. Ficha número 06-0696, 1995.
60. JCPDS – INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. Ficha número 31-0619, 1995.
61. LIPPOLD, J.C., VAROL, BAESLACK III, W. A. Microstructural Evolution in duplex stainless steel weldments. In Duplex stainless steels 1991. **Proceedings**.
62. RAMIREZ–LONDOÑO, A. J. **Precipitação de fases intermetálicas e austenita secundária na ZAC de soldagens multipasse de aços inoxidáveis dúplex**. 2001. 241p. Tese (Doutorado), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.
63. NILSSON, J.–O. Super Duplex Stainless Steels. **Materials Science and Technology**, London, v. 8, n. 8, p. 685–700, ago., 1992.