ANGELO FERNANDO PADILHA

Engº de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 1974

Mestre em Engenharia Metalúrgica, EPUSP, 1977

Doktor-Ingenieur, Dr.-Ing., Universität Karlsruhe(TH), 1981

INFLUÊNCIA DO NIÓBIO NA MICROESTRUTURA E NAS PROPRIEDADES
DA AUSTENITA INOXIDÁVEL Fe - Cr - Ni

Tese apresentada ao Departamento de Engenharia Metalúrgica da EPUSP para inscrição a Concurso de Livre-Docencia.

São Paulo, 1989

DEDALUS - Acervo - EPBC

31200031103

Ft. SSB

Um aprendiz deve considerar-se sorteado se teve um grande mestre. Eu tive a enorme ventura de ter tido três: Ivan Gilberto Sandoval Falleiros, Kurt Anderko e Michael Pohl. Dedico à eles este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado no período entre agosto de 1985 e janeiro de 1989. Várias pessoas e instituições contribuíram na sua realização e à elas somos gratos:

Aos Engenheiros Eider Simielli e Flávio Beneduce da Divisão de Metalurgia do IPT pelo auxílio na preparação das ligas utilizadas neste trabalho.

Ao Engenheiro Enrique José Galé Pola do Departamento de Metalurgia Nuclear do IPEN/CNEN/SP pela colaboração na caracterização inicial das amostras.

Ao Dr. Lalgudi V. Ramanathan do departamento de Metalurgia Nuclear do IPEN-CNEN/SP pela inestimável colaboração e apoio no estudo do comportamento de oxidação das ligas.

Ao Prof.Dr.-Ing. Michael Pohl do Instituto de Materiais (Institut für Werkstoffe) da Universidade do Ruhr em Bochum (Ruhr-Universität Bochum) pela profícua e amiga acolhida no período de janeiro de 1987 a dezembro de 1988.

Aos colegas Dipl.-Ing. Ulrich Waldherr e engenheira Regina Calixto Gazire pela amizade e colaboração durante a minha permanência em Bochum.

À Dipl.-Ing. Edeltraud Materna-Morris do Instituto de Materiais do Centro Nuclear de Karlsruhe (Kernforschungszentrum Karlsruhe) pelas valiosas sugestões sobre preparação de amostras para microscopia eletrônica de transmissão.

Aos Engenheiros Dr. Márcio Fonte-Boa Cortez e M.Sc. Alexandre José da Silva pela revisão atenciosa do texto e correção dos erros mais grosseiros.

À minha esposa Maria Lucia Bastos Padilha pela dedicada organização do texto, tabelas e figuras e datilografia inicial deste trabalho e à Marcia Pereira da Silva pela cuidadosa datilografia final.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de pós-doutorado no exterior (processo 20.2851/86 - EQ/MM).

RESUMO

O objetivo deste trabalho é estudar os efeitos de adições de nióbio em matrizes completamente austeníticas do tipo Fe-15%Cr-15%Ni. Estas matrizes são, devido à relação Cr:Ni escolhida, isentas de ferrita δ , de fases intermetálicas como σ e χ e de martensitas induzidas por deformação. Cinco corridas contendo <0,002%, 0,44%, 0,89%, 1,74% e 1,88% de Nb foram estudadas. O teor de carbono das ligas foi mantido abaixo de 0,03%, para minimizar o consumo de nióbio devido à formação de NbC. Os teores de elementos residuais, tais como P, S, Cu, Sn e As, também foram mantidos baixos. As ligas foram fundidas em forno de indução à vácuo, vazadas em coquilhas em vácuo e forjadas a quente. Fitas foram também produzidas por solidificação ultra-rápida ("melt-spinning").

A microestrutura das ligas após os vários estágios de fabricação e após os vários tratamentos térmicos foi estudada em detalhe. Para isto utilizou-se numerosas técnicas complementares de análise microestrutural tais como microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura com análise de energia dispersiva (com correções), microscopia eletrônica de transmissão com difração de elétrons em área selecionada, difração de raios X em superfície polida (difratômetro), extração de precipitados e difração de raios X do resíduo extraído (câmara de Debye-Scherrer), análise térmica diferencial e detector de fases magnéticas (ferritoscópio). Além da matriz austenítica e das inclusões de óxidos mistos, somente duas fases ocorreram na microestrutura das ligas contendo nióbio: $(\text{Fe,Cr,Ni,Si})_2\text{Nb}$ e Nb(C,N) . A quantidade, o tamanho, a distribuição, a morfologia, a composição, a estrutura cristalina e as relações de orientação das fases presentes foram estudadas com auxílio das técnicas mencionadas acima. A influência do nióbio nas linhas líquido e sólido também foi determinada e um diagrama Fe-15%Cr-15%Ni-0,03%C-Nb esquemático foi proposto. A solubilidade máxima do nióbio foi determinada e a precipitação da fase de Laves foi estudada.

Correlações entre a microestrutura das ligas e suas propriedades mecânicas (limite de escoamento, limite de resistência, alongamento e dureza) foram estabelecidas. Os mecanismos de aumento de resistência e o efeito do nióbio foram avaliados. Estimou-se que 1% de nióbio em solução sólida acarreta um aumento da dureza, do limite de escoamento e do limite de resistência de cerca de 10 a 15%. Após tratamento térmico de envelhecimento adequado estimou-se que 1% de nióbio causa de 30 a 40% de aumento de dureza, de 65 a 90% de aumento no limite de escoamento e de 60 a 70% de aumento no limite de resistência. Nos dois casos (endurecimento por solução sólida ou endurecimento por precipitação) a ductilidade das ligas mantém-se alta. No estado bruto de fundição, o efeito positivo do nióbio, o qual está concentrado em partículas grosseiras de precipitados, na dureza, no limite de escoamento e no limite de resistência é muito pequeno e o efeito negativo na ductilidade é acentuado. No estado forjado e solubilizado, o efeito positivo do nióbio, o qual está em grande parte dissolvido na austenita, na dureza, no limite de escoamento e no limite de resistência é maior que no estado bruto de fundição e praticamente não causa decréscimo de ductilidade. Por meio de solidificação ultra-rápida ("melt-spinning") conseguiu-se manter todo o nióbio das ligas em solução sólida na austenita. A microestrutura das ligas têm grãos muito finos (2 a 7 μm) e é praticamente isenta de segregação e de textura.

Correlações entre a microestrutura e a trabalhabilidade das ligas foram estabelecidas e uma faixa de temperaturas (1050 a 1200°C) para o forjamento das ligas com alto teor de nióbio foi sugerida. A oxidação das ligas no ar foi estudada com auxílio de ensaios termogravimétricos (ensaios com velocidade constante de aquecimento e ensaios isotérmicos) e ensaios cíclicos de oxidação. O óxido foi analisado por microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e fluorescência de raios X. O nióbio aumenta marcadamente a resistência à oxidação das ligas. O óxido formado consiste basicamente de Fe_2O_3 , mas a quantidade de Fe_3O_4 e Cr_2O_3 aumenta com o aumen

to do teor de nióbio das ligas. O aumento da quantidade de Cr_2O_3 na camada de óxido, principalmente na interface metal/óxido, contribui para a formação de uma barreira à difusão dos íons de ferro e dificulta a continuação da oxidação.

INFLUENCE OF NIOBIUM ON THE MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF
AUSTENITIC Fe-Cr-Ni STAINLESS STEELS

ABSTRACT

The aim of this investigation has been to study the effects of Nb additions to all austenite matrices of the type Fe-15Cr-15Ni. These matrices are, because of a preselected Cr:Ni ratio, free of δ ferrite, intermetallic phases like σ and χ and deformation induced martensites. Five heats containing 0.002%, 0.44%, 0.89%, 1.74% and 1.88% Nb have been studied. The carbon content of the alloys were kept below 0.03% to minimize Nb consumption due to NbC formation. The residual element content, those of P, S, Cu, Sn and As were also kept low. The alloys were melted in a vacuum induction furnace, cast in vacuum and hot forged. Tapes were also produced by rapid solidification "melt-Spinning".

The microstructure of the alloys after the various fabrication steps and after the various heat treatments has been studied in detail. In order to do this, a number of complementary microstructural analysis techniques such as optical microscopy, scanning electron microscopy with energy dispersive analysis (with corrections), transmission electron microscopy with selected area electron diffraction, polished surface x-ray diffractometry, precipitate extraction and x-ray diffractometry of extracted residues (Debye-Scherrer camera), differential thermal analysis and magnetic phase detection (ferritoscope) have been used.

Besides the austenitic matrix and the mixed oxide inclusions, only two other phases have been observed in the microstructures of

the alloys containing Nb: $(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Si})_2\text{Nb}$ and $\text{Nb}(\text{C}, \text{N})$. The amount, size, distribution, morphology, composition, crystalline structure and the orientation relationship of the phases present have been studied with the aid of the different techniques mentioned above. The influence of Nb on the liquidus and solidus lines have also been determined and a schematic Fe-15Cr-15Ni-0,03C-Nb diagram proposed. The maximum solubility of Nb has been determined and the precipitation of the Laves phase studied.

Correlations between the alloy microstructure and its mechanical properties (yield strength, ultimate tensile strength, elongation and hardness) have been established. The mechanisms to explain increases in mechanical strength and the influence of Nb have been evaluated. It has been estimated that 1% Nb in solid solution leads to 10-15% increase in the hardness, yield strength and UTS. After adequate aging it has been estimated that 1% Nb causes a 30 to 40% increase in Y.S. and 60 to 70% increase in UTS. In both cases (solid solution hardening or precipitation hardening) the ductility of the alloys remains high. In the as cast state, the positive influence of Nb, (present in the large particles of precipitates) on the hardness, Y.S. and UTS is little and the negative influence on ductility is accentuated. In the forged and solubilized state, the positive effect of Nb, most of which are in the austenite, on hardness, on Y.S. and on UTS is greater than that in the as cast state and does not cause any decrease in ductility. By means of ultra rapid solidification (melt spinning) it has been possible to retain all the Nb in solid solution in the austenite. The alloys have very fine grain size (2-7 μm) and are practically free of segregations and texture.

Correlations between the microstructure and workability have been established and a 1050-1200°C temperature range has been suggested for forging alloys with high Nb contents.

The oxidation behavior of the alloys in air has been studied by thermogravimetry (at constant rates of heating and in isothermal tests) and through cyclic oxidation tests. The oxide was studied with the aid of SEM, X-ray diffractometry and X-ray fluorescence analysis. Niobium significantly increases the oxidation resistance of the alloys. The oxide formed consists basically of Fe_2O_3 and the quantity of Fe_3O_4 and Cr_2O_3 increase with increase in Nb content. The increase in the quantity of Cr_2O_3 in the oxide especially at the oxide/metal interface, is considered to contribute towards the formation of a diffusion barrier for Fe ions and thus inhibit continued oxidation.

LISTA DE TABELAS

	Pg
Tabela 1.1: Níveis de desenvolvimento científico dos materiais (extraída e adaptada da referência { 1 }).	2
Tabela 1.2: Propriedades de alguns carbonetos, nitretos e sulfeto .	11
Tabela 1.3: Difusividades ($D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$ de diversos elementos na austenita em cm^2/s).	13
Tabela 1.4: Solubilidades do NbC, TiC e VC na austenita (Temperaturas em K e concentrações em % em peso dos elementos em solução, salvo outra indicação).	17
Tabela 1.5: Variação da energia livre de formação de alguns carbonetos e nitretos com a temperatura. $\Delta G_T^0 = A + BT \log T + CT$ (cal/mol).	18
Tabela 1.6: Energia livre padrão de dissolução (ΔG^0) { 47 } .	19
Tabela 1.7: Solubilidade dos carbonetos VC, TiC e NbC na austenita.	21
Tabela 3.1: Composição química (em % em peso) das ligas.	50
Tabela 4.1: Composição da fase de Laves (média de 3 análises)	65
Tabela 4.2: Ocorrência de fase de Laves (AB_2) em alguns sistemas binários.	65
Tabela 4.3: Parâmetros de rede do carboneto de nióbio (NbC) e do nitreto de nióbio (NbN).	75

Tabela 4.4: Parâmetros de rede da fase de Laves.	75
Tabela 4.5: Concentração de nióbio (em % em peso) das ligas e da matriz após recozimento a 1300°C por 3 horas.	80
Tabela 4.6: Principais reflexos da austenita para as diversas corridas após recozimento a 1200°C por 1 hora (secção transversal). A amostra 142 MS foi obtida por "melt-spinning" (superfície longitudinal da fita).	82
Tabela 4.7: Dureza das ligas após solidificação ultra-rápida (MS) e após forjamento e solubilização (FS).	95
Tabela 4.8: Resultados de fluorescência de raios X expressos em contagens/segundo.	106

LISTA DE FIGURAS

	Pg
Figura 1.1: Diagrama Fe-Cr em 1907 e em 1956.	4
Figura 1.2: Modificações de composição a partir do aço inoxidável austenítico 304, visando propriedades especiais { 2 } .	6
Figura 1.3: Variação do produto de solubilidade /M/ /C/ com a temperatura para alguns carbonetos.	20
Figura 1.4: Efeito do Nb na resistência à fluência do aço 18%Cr-8%Ni após 1% de prédeformação, para 10.000 h (a) e 100.000 h (b). Extraída da referência {141} .	38
Figura 1.5: Efeito de vários elementos de liga sobre a passivação dos aços em solução aquosa (esquemático) { 147 } .	42
Figura 1.6: Resistência à oxidação e resistência mecânica de vários grupos de materiais { 165 } .	46
Figura 4.1: Diagrama de Schaeffler {140} mostrando que as cinco ligas utilizadas são completamente austeníticas. Equivalente em cromo $(\%) = \%Cr + 1,4.\%Mo + 0,5.\%Nb + 1,5.\%Si + 2.\%Ti$ Equivalente em níquel $(\%) = Ni + 30.\%C + 0,5.\%Mn + 30.\%N_2$	58
Figura 4.2: Macrografia mostrando a região de grãos equiaxiais e a região de grãos colunares. Corrida 141. Aumento de 3,4 X. Microscópio ótico estereoscópico.	58

- Figura 4.3: Macrografia mostrando crescimento dendrítico. Corrida 139. Aumento de 9,6 X. Microscópio ótico estereoscópico. 59
- Figura 4.4: Micrografia ótica mostrando a distribuição das fases. Corrida 141. Aumento de 100 X. 59
- Figura 4.5: Micrografias óticas mostrando a distribuição e morfologia das fases. Corrida 141. a) Aumento de 630 X. b) Aumento de 1250 X. 60
- Figura 4.6: Espectro de energia dispersiva da matriz da corrida 141 no estado bruto de fundição. 61
- Figura 4.7: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Corrida 141. Estado bruto de fundição. 62
- Figura 4.8: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura. Corrida 139. Aumento de 1500 X. 63
- Figura 4.9: Espectro de energia dispersiva da fase intermetálica da corrida 141 no estado bruto de fundição. 64
- Figura 4.10: Espectro de energia dispersiva de dois óxidos mistos. Corrida 141. 67
- Figura 4.11: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura mostrando partícula de óxido misto envolvida pela fase de Laves. Aumento de 3000 X. 68
- Figura 4.12: Efeito do Nb nas linhas solidus e liquidus do sistema Fe-15%Cr-15%Ni. 70

- Figura 4.13: Corte do diagrama Fe-Cr-Ni para 70% de Fe { 176 } . 70
- Figura 4.14: Corte esquemático do diagrama de fases Fe-15%Cr-15%Ni-0,03%C-Nb. 71
- Figura 4.15: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Corrida 141. a) Aumento de 300 X. b) Aumento de 1000 X. 72
- Figura 4.16: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura mostrando o trincamento da fase de Laves durante o forjamento a quente. Corrida 141. Aumento de 8000 X. 73
- Figura 4.17: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostrando acúmulo de partículas após forjamento a quente. Corrida 141. a) Aumento de 1000 X. b) Aumento de 3000 X. 74
- Figura 4.18: Macrografias das trincas de forjamento da corrida 141. a) Seção transversal da barra, aumento de 12,8 X. b) Superfície interna da trinca, aumento de 20,5 X. 76
- Figura 4.19: Superfície interna das trincas da figura 4.18 observadas por microscopia eletrônica de varredura. Aumento de 1300 X. 77
- Figura 4.20: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão. Corrida 141. Estado bruto de forjamento. 78

Figura 4.21: Micrografia obtida por microscopia ótica mostrando fusão localizada na corrida 142 após recozimento a 1340°C. Aumento de 1250 X.

80

Figura 4.22: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostrando a microestrutura da superfície da fita da liga 142 após "melt-spinning". a) Aumento de 3500 X. b) Aumento de 5000 X.

83

Figura 4.23: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostrando a precipitação da fase de Laves após 25 horas a 800°C.

85

Figura 4.24: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura mostrando a precipitação da fase de Laves após 100 horas a 700°C. Aumento de 3000 X.

86

Figura 4.25: A mesma amostra da figura anterior mostrando o coalescimento diferenciado em contornos de grão e em contornos de macla. a) 3000 X b) 10.000 X.

87

Figura 4.26: Variação da dureza Vickers (HV 10), do limite de escoamento (LE, em N/mm^2), do limite de resistência (LR, em N/mm^2) e do alongamento total (AT, em %) com o teor de nióbio para o estado bruto de fundição.

89

Figura 4.27: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Corrida 142 após ensaio de flexão.

91

- Figura 4.28: Variação da dureza Vickers (HV 10), do limite de escoamento (LE, em N/mm^2), do limite de resistência (LR, em N/mm^2) e do alongamento total (AT, em %) com o teor de nióbio para o estado forjado e solubilizado (1200°C , 1 hora). 92
- Figura 4.29: Curvas de dureza (HV 10) versus tempo de envelhecimento para as corridas 138, 139, 140 e 142. a) 600°C . b) 700°C . c) 800°C . 93
- Figura 4.30: Variação da dureza Vickers (HV 10), do limite de escoamento (LE, em N/mm^2), do limite de resistência (LR, em N/mm^2) e do alongamento total (AT, em %) com o teor de nióbio para o estado solubilizado (1250°C , 3 horas) e envelhecido (700°C , 100 horas). 96
- Figura 4.31: Curvas de ganho de peso versus temperatura para as ligas 138, 139, 140 e 141. 100
- Figura 4.32: Curvas isotérmicas de ganho em peso a 800 e 900°C para as ligas 138, 139, 140 e 141. 101
- Figura 4.33: Ganho em peso versus número de ciclos a 900 , 1000 e 1100°C para as ligas 138, 139, 140 e 141. 102
- Figura 4.34: Ganho total em peso (oxidação cíclica) versus temperatura para as ligas 138, 139, 140 e 141. 104
- Figura 4.35: Perda de peso acumulativa versus número de ciclos para as ligas 138, 139, 140 e 141. 105

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Microestrutura dos Aços Inoxidáveis Austeníticos..	7
1.1.1 Ferrita δ	7
1.1.2 Carbonetos.....	9
1.1.2.1 Carbonetos do tipo MC.....	10
1.1.2.2 Carbonetos do tipo M_6C	22
1.1.2.3 Carbonetos do tipo $M_{23}C_6$	23
1.1.2.4 Carbonetos do tipo M_7C_3	25
1.1.3 Fases intermetálicas.....	26
1.1.3.1 Fase σ	26
1.1.3.2 Fase χ	27
1.1.3.3 Fases de Laves.....	28
1.1.3.4 Competição entre σ , χ e fases de Laves.....	29
1.1.4 Nitretos, sulfetos e boretos.....	31
1.1.4.1 Nitretos.....	31
1.1.4.2 Sulfetos.....	32
1.1.4.3 Boretos.....	33
1.1.5 Martensitas induzidas por deformação.....	34
1.2 Propriedades Mecânicas dos aços inoxidáveis austeníticos.....	36
1.3 Resistência à corrosão e à oxidação dos aços inoxidáveis austeníticos.....	39
1.3.1 Tipos de corrosão em aços inoxidáveis austeníticos.....	39
1.3.2 Efeito de elementos de liga na corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos.....	42
1.3.3 Resistência à oxidação dos aços inoxidáveis austeníticos.....	44
2. OBJETIVOS DO TRABALHO.....	47

3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
3.1 Preparação das ligas.....	49
3.1.1 Preparação de fitas ("tapes") por solidifi- cação ultra-rápida ("melt-spinning").....	51
3.2 Análise microestrutural.....	51
3.2.1 Microscopia ótica (MO).....	52
3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)..	52
3.2.3 Análise de energia dispersiva (AED) das fa- ses presentes.....	52
3.2.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)..	53
3.2.5 Extração de precipitados.....	53
3.2.6 Difração de raios X.....	53
3.2.7 Análise térmica diferencial (ATD).....	54
3.2.8 Detecção de fases magnéticas.....	54
3.3 Ensaios mecânicos.....	54
3.3.1 Ensaio de dureza Vickers.....	54
3.3.2 Ensaio de tração.....	54
3.4 Ensaios de oxidação.....	55
3.4.1 Análise termogravimétrica.....	55
3.4.2 Ensaios cíclicos de oxidação.....	55
3.4.3 Análise do óxido	55
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
4.1 Caracterização microestrutural das ligas.....	56
4.1.1 Estado bruto de fundição.....	56
4.1.1.1 Análise térmica diferencial das ligas.....	68
4.1.2 Estado bruto de forjamento.....	69
4.1.3 Solubilização das ligas.....	79
4.1.3.1 Experiências de solidificação ultra- rápida ("melt-spinning").....	81

4.1.4 Envelhecimento das ligas.....	81
4.2 Propriedades mecânicas das ligas.....	88
4.2.1 Estado bruto de fundição.....	88
4.2.2 Estado forjado e solubilizado.....	90
4.2.3 Estado solubilizado e envelhecido.....	90
4.2.4 Fitas obtidas por solidificação ultra-rápida.....	95
4.2.5 Mecanismos de endurecimento relevantes no sistema Fe-15%Cr-15%Ni-Nb.....	97
4.3 Oxidação das ligas.....	99
5. CONCLUSÕES.....	109
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	113

1. INTRODUÇÃO

As necessidades materiais básicas do ser humano são alimentos, energia e materiais. Para ilustrar a importância dos materiais, basta lembrar-se que as diversas eras, pelas quais o homem passou, são caracterizadas pelo grau de desenvolvimento e utilização dos materiais: idade da pedra, idade do cobre, idade do bronze e idade do ferro.

O cientista de materiais Erhard Hornbogen [1] classifica os materiais em quatro níveis, conforme o grau de conhecimento científico utilizado no seu desenvolvimento:

1. Materiais naturais;
2. Materiais desenvolvidos por meio de sistemática experimental empírica;
3. Materiais desenvolvidos com auxílio de conhecimentos científicos, isto é, considerações científicas orientaram seus descobrimentos e suas propriedades foram qualitativamente interpretadas e
4. Materiais projetados (novos ou aperfeiçoados) quase que exclusivamente a partir de conhecimentos científicos e suas propriedades podem ser quantitativamente previstas.

Como pode ser visto na tabela 1.1, o descobrimento dos aços inoxidáveis é enquadrado no nível 3, o que de certa forma oferece a possibilidade de modificações e projeto de novas ligas, baseados em conhecimentos científicos e exigências atuais.

A extração e a transformação do ferro e do aço, nos seus cerca de 5000 anos de história, sofreram um enorme e contínuo desenvolvimento.

No início do século passado, a experiência das gerações anteriores passou a ser reavaliada de uma maneira sistemática e científica. Apesar deste esforço dos metalurgistas, um problema permaneceu

sem solução até o início do século XX: os objetos de ferro e aço não eram suficientemente resistentes à corrosão.

Tabela 1.1: Níveis de desenvolvimento científico dos materiais (extraída e adaptada na referência [1]).

Nível de desenvolvimento científico	Caracterização	Exemplos
1	Materiais naturais	Pedra, cobre, meteorito, madeira, couro, borracha, diamante.
2	Materiais desenvolvidos empiricamente, praticamente sem conhecimento científico prévio.	Bronze, aço, latão, ferro fundido, vidro, concreto.
3	Materiais desenvolvidos com auxílio de conhecimentos científicos.	Al e ligas, Ti e ligas, Mg e ligas, metal duro, aços inoxidáveis, termoplásticos, durômeros, e lástomeros, cerâmicas vítreas, ferrite.
4	Materiais projetados, desenvolvidos quase que exclusivamente a partir de fundamentos científicos.	Superligas, ligas de efeito memória, aços de alta resistência, vidros metálicos, cerâmicas do tipo SiAlON, cerâmicas de corte Al_2O_3 e ZrO_2 , semicondutores, alguns materiais para reatores nucleares (UO_2 , ligas de urânio, ligas de Ag-Cd-In, ligas de zircônio).

No início deste século este problema começava a ser solucionado em vários países simultaneamente.

Na Inglaterra, Harry Brearley, em dois trabalhos não publicados datados de fevereiro e de outubro de 1912, descrevia suas experiên

cias com ligas resistentes à corrosão, contendo 12,8% de cromo e 0,24% de carbono. Estavam descobertos os aços inoxidáveis martensíticos. A genialidade parece andar frequentemente acompanhada da modestia, como mostra a declaração de Brearley ao "Daily Independent" de Sheffield em 2.2.1924: "The reader will observe that my early work on high chromium steels was not inspired by any intention or hope on my part of discovering a stainless steel". O feito de Brearley parece não ter sido entendido de imediato em toda sua extensão: "Nobody was impressed with my suggestion. Perhaps the idea of producing on a commercial scale a steel which should not corrode sounded ridiculous; at least my directors failed to grasp the significance of it".

Nos Estados Unidos da América, em setembro de 1911, Christiam Dantsizen iniciava suas experiências com ligas contendo 14 a 16% de cromo e com baixo teor de carbono (de 0,007 a 0,015%), preparadas utilizando-se cromo e ferrocromo obtidos por aluminotermia. Estavam descobertos os aços inoxidáveis ferríticos. Já em 1915, ele sugeriu a utilização destas ligas na construção de turbinas; um procedimento utilizado até hoje pelos engenheiros projetistas.

Em 1896, o setor de física do laboratório de físico-química da firma Krupp, em Essen, na Alemanha, passou a ser chefiado pelo Dr. Brenno Strauß. Em 1906 o primeiro metalurgista, Dr. Eduard Maurer, começou a trabalhar neste setor. Maurer havia desenvolvido um trabalho experimental em Paris, sob a supervisão de H. Le Chatelier, na área de tratamentos térmicos de aços e defendido-o como tese de doutorado em 1908 em Aachen. Entre 1908 e 1910, Strauß e Maurer trabalharam com aços ao cromo e ao cromo-níquel e, já em 1910, introduziram os aços contendo 35% de níquel e 13 a 14% de cromo (Nicrotherm 4). Em 17 de outubro de 1912, a firma Fried. Krupp deu entrada no setor de patentes do império alemão ("Reichspatentamt"), em Berlim, ao pedido de patente DRP 304126: "Herstellung von Gegenständen, die hohe Widerstandskraft gegen korrosion erfordern..."

("Fabricação de objetos que exigem alta resistência à corrosão..."). Esta patente foi pouco depois, em 20 de dezembro de 1912, complementada por outra: DRP 304159. Nasceram os aços inoxidáveis austeníticos V2A (V de Versuch, que significa experiência, e A de Austenit) contendo 20% de cromo, 7% de níquel e 0,25% de carbono.

A comparação do diagrama de fases do sistema ferro-cromo (vide Figura 1.1), disponível no início deste século (publicado por Treitschke e Tamman em 1907, em outro trabalho pioneiro), com o diagrama atual (publicado por Houdremont em 1956) dá uma idéia da dose de criatividade que foi necessária aos metalurgistas do início deste século, para descobrir, aperfeiçoar e produzir aços inoxidáveis. As técnicas experimentais que eles dispunham como ferramenta de pesquisa estavam também muito aquém do verdadeiro arsenal que o metalurgista atual dispõe.

Figura 1.1: Diagrama Fe-Cr em 1907 e em 1956

A firma Krupp foi a primeira a comercializar aços inoxidáveis. Até o fim do primeiro semestre de 1914, ela já havia fornecido à fábrica de anilina e soda da BASF (Badisch Anilin-und Sodafabrik),

em Ludwigshafen, 18 toneladas de V2A.

A indústria química e as aplicações em altas temperaturas tinham então à sua disposição uma nova classe de materiais mais adequada para suas instalações em meios agressivos. Os números de produção deixam muito claro o impacto que estes materiais representaram. Em 1934 produziram-se 56.000 toneladas e em 1953 a produção mundial ultrapassou um milhão de toneladas. Entre 1950 e 1980, a produção de aços inoxidáveis aumentou cerca de 20 vezes; cerca de 2/3 desta produção eram de aços inoxidáveis austeníticos.

O descobrimento dos aços inoxidáveis significou um grande avanço no desenvolvimento de materiais resistentes à corrosão e à oxidação. Os aços austeníticos eram todavia susceptíveis à chamada corrosão intergranular, causada pelo empobrecimento em cromo das regiões adjacentes aos contornos de grãos devido à precipitação nestes locais de carboneto $M_{23}C_6$, na época conhecido como Cr_4C . (Em 1933, Westgren mostrou que a fórmula correta era $Cr_{23}C_6$ e não Cr_4C). Duas abordagens foram tentadas por Strauß, Schottky e Hinnüber e outros pesquisadores, por volta de 1930, para solucionar-se este problema: redução do teor de carbono (patente DRP 561160 de 9.2.1928) e adição de elementos com maior afinidade pelo carbono do que o cromo, principalmente Nb, Ta, Ti, e V (patente DRP 614646 de 27.6.1929 e patente DRP 643444 de 22.7.1930).

O desenvolvimento dos aços inoxidáveis não parou aí. Hoje, as normas de cada país apresentam dezenas de composições diferentes desenvolvidas para aplicações e exigências específicas, conforme ilustra a figura 1.2 para os aços da norma americana AISI.

A ampla utilização dos aços inoxidáveis austeníticos deve-se a uma combinação favorável de propriedades, tais como: resistência à corrosão e à oxidação, resistência mecânica a quente, trabalhabilidade e soldabilidade. Não é somente a matriz austenítica que

Figura 1.2 : Modificações de composição a partir do aço inoxidável austenítico 304, visando propriedades especiais { 2 } .

determina as propriedades destes materiais. Numerosas fases, tais como ferrita δ , carbonetos, fases intermetálicas, nitretos, sulfetos, boretos e martensitas induzidas por deformação, podem estar presentes na microestrutura dos aços inoxidáveis austeníticos. A quantidade, o tamanho, a distribuição e a forma destas fases têm influência marcante nas propriedades do material.

Em seguida, faz-se uma revisão bibliográfica sobre aços inoxidáveis austeníticos, abordando-se principalmente três aspectos:

- microestrutura;
- propriedades mecânicas e
- corrosão e oxidação.

1.1 - Microestrutura dos Aços Inoxidáveis Austeníticos

Neste tópico serão abordadas as fases que mais frequentemente ocorrem em aços inoxidáveis austeníticos. Elas serão divididas em 5 grupos:

- ferrita δ ;
- carbonetos;
- fases intermetálicas;
- nitretos, sulfetos e boretos e
- martensitas induzidas por deformação a frio.

1.1.1 - Ferrita δ

A ferrita δ , dependendo da composição e da história térmica do aço, pode estar presente na microestrutura dos aços inoxidáveis austeníticos. Essa tendência se acentua com o aumento da temperatura acima de 1100°C , conforme ilustra o diagrama de equilíbrio do sistema Fe-Cr-Ni {3}, sendo muito frequente em peças brutas de fundição e em componentes soldados. Em temperaturas de envelhecimento ou serviço (abaixo de 900°C), ela se decompõe em austenita e fases intermetálicas. A respeito da natureza desta decomposição

(se é por meio de uma reação "in situ" ou não) têm-se poucas evidências diretas, embora esteja estabelecido experimentalmente que em aços inoxidáveis austeníticos, contendo previamente ferrita δ , a formação de fase σ durante o posterior envelhecimento é sensivelmente acelerada {4-8}. A provável razão para isto é que a ferrita é mais rica em elementos formadores de σ do que a austenita. Em aço similar ao 316 as seguintes relações foram encontradas {9} :

$$|\% \text{ Cr}|_{\alpha} : |\% \text{ Cr}|_{\gamma} = 1,10 ;$$

$$|\% \text{ Mo}|_{\alpha} : |\% \text{ Mo}|_{\gamma} = 1,42 ;$$

$$|\% \text{ Ni}|_{\alpha} : |\% \text{ Ni}|_{\gamma} = 0,81 ;$$

$$|\% \text{ C}|_{\alpha} : |\% \text{ C}|_{\gamma} = 0,10 \text{ e}$$

$$|\% \text{ N}|_{\alpha} : |\% \text{ N}|_{\gamma} = 0,23 .$$

A quantidade de ferrita δ em ligas comerciais pode ser estimada por meio de diagramas de Schaeffler {10}. Para isto calcula-se, por meio de fórmulas empíricas, os equivalentes em cromo e em níquel e entra-se com estes valores no diagrama de Schaeffler. Numerosos conjuntos de fórmulas para níquel e cromo equivalente estão disponíveis atualmente na literatura. Por meio deste método pode-se concluir que, por exemplo, os aços do tipo 304, 316, 321 e 347 podem conter teores residuais de ferrita δ . A ferrita δ , por ser ferromagnética, pode ser, facilmente e com grande precisão determinada experimentalmente com métodos magnéticos {11 e 12}. Devido principalmente às suas características magnéticas e de corrosão, a ferrita δ é geralmente indesejável em aços inoxidáveis austeníticos {12}. Por outro lado, sua presença na zona de fusão de peças soldadas tem efeito positivo. Neste caso é especificado um teor mínimo de 4% em volume {13}. Até cerca de 6% em volume, ela apresenta-se como partículas isoladas e a partir de cerca de 10% em volume forma uma rede contínua {14}.

O seu efeito positivo em peças soldadas é explicado pela sua maior capacidade, em comparação com a austenita, de dissolver ele-

mentos formadores de eutéticos de baixo ponto de fusão tais como Nb, Si, P e S, assim como pela sua maior capacidade de acomodar tensões térmicas provenientes do resfriamento {15} .

1.1.2 - Carbonetos

Conforme mencionado anteriormente, o descobrimento dos aços inoxidáveis austeníticos significou um grande avanço no desenvolvimento de materiais resistentes à corrosão e à oxidação. Estes materiais eram todavia susceptíveis à chamada corrosão intergranular causada pelo empobrecimento em cromo das regiões adjacentes aos contornos de grão, devido à precipitação do carboneto $M_{23}C_6$ ($M = Cr, Fe, Mo$), denominado Cr_4C nos trabalhos anteriores a 1933. Dois tipos de abordagem foram tentados por volta de 1930 para solucionar-se este problema {16-21 } : redução do teor de carbono (que deu origem aos aços da linha L, "Low Carbon", tais como 304L e 316L) e adição de elementos com maior afinidade pelo carbono do que o cromo, principalmente o titânio e o nióbio (que deu origem aos chamados aços estabilizados tais como 321 e 347). Por outro lado, quanto maior a estabilidade do carboneto MC ($M = Ti, Nb, V, Zr$) formado, maior será a dificuldade de dissolvê-los durante o tratamento térmico de solubilização (1050-1250°C). A dificuldade (termodinâmica) de se dissolver os carbonetos primários (geralmente grosseiros; em materiais trabalhados com tamanho médio na faixa de 2 a 15µm), formados durante a solidificação, diminui a possibilidade de formação de carbonetos finos (100-500Å) secundários durante o envelhecimento abaixo da temperatura de solubilização.

Cabe lembrar-se aqui que um único carboneto primário com morfologia cúbica de 10µm pode dar origem (desprezando-se o efeito Thomson-Freundlich) a 10^9 carbonetos secundários de 100 Å, o que acarretaria consideráveis benefícios nas propriedades mecânicas. Outra consequência da estabilização é o efeito do excesso de estabilizador (não combinado com o carbono) na formação de outras fases,

tais como: ferrita δ , fase σ , fase χ e fases de Laves. Além dos carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ e MC mencionados acima, ocorrem em aços inoxidáveis austeníticos também os carbonetos M_6C e M_7C_3 , embora com menor frequência. Em seguida discute-se cada um destes tipos em ordem decrescente de estabilidade termodinâmica: MC, M_6C , $M_{23}C_6$ e M_7C_3 .

1.1.2.1 - Carbonetos do Tipo MC

Os carbonetos MC (M = Zr, Ti, Nb e V) apresentam, de uma maneira geral, uma estabilidade menor que os nitretos e sulfetos correspondentes, de modo que suas solubilidades na matriz são maiores. Isto é, nas temperaturas de solubilização (1050-1250°C) uma certa quantidade de M e de C pode ser dissolvida na matriz e, portanto, estaria apta a precipitar durante o envelhecimento ou serviço em temperaturas mais baixas. Os carbonetos primários são grosseiros, incoerentes e têm pequeno efeito nas propriedades. Já os precipitados secundários são finos e, geralmente, precipitam em discordâncias e em falhas de empilhamento no interior dos grãos e têm efeito significativo nas propriedades mecânicas. Embora as diferenças de parâmetros de rede entre a austenita (0,36nm) e os carbonetos MC estejam acima de 10% (veja tabela 1.2), são encontradas frequentemente relações de orientação entre os dois {22}.

Pelo menos nos estágios iniciais de crescimento (tempos curtos de envelhecimento; precipitados finos) tem sido encontrada experimentalmente coerência entre as duas fases. Se por um lado o crescimento leva à perda de coerência, por outro lado o crescimento (coalescimento) destes carbonetos em aços inoxidáveis austeníticos é bastante lento {23}. As relações de orientação mais frequentemente encontradas são $(001)_\gamma // (001)_{MC}$ e $[100]_\gamma // [100]_{MC}$. A possibilidade de melhor ajuste de reticulados diminui na sequência: VC > TiC > NbC > ZrC. Outro aspecto importante na discussão dos efei-

Tabela 1.2 : Propriedades de alguns carbonetos, nitretos e sulfeto .

FASE	ENTALPIA DE FORMAÇÃO $-\Delta H_{298}^{\circ}(\text{Kcal/mol})$	ESTRUTURA E PARÂMETROS DA RE- DE (nm)	DENSIDADE (g/cm^3)	MICRODUREZA (Kg/mm^2)	PONTO DE FUSÃO ($^{\circ}\text{C}$)	COR
ZrN	$88,0 \pm 0,6$	CFC $a = 0,4577$	7,3	1500	2982	Ouro
TiN	$80,4 \pm 0,8$	CFC $a = 0,4240$	5,39	2000	2949	Amarelo Ouro
NbN	$55,9 \pm 1,5$	hexagonal $a = 0,2958$ $a = 1,1272$	7,3	1400	2204	Cinza
VN	$51,9 \pm 2,5$	CFC $a = 0,4140$	6,0	1500	2177	Cinza avermelhado
ZrC	$48,27 \pm 0,6$ $\text{ZrC}_{0,96}$	CFC $a = 0,4698$ $\text{ZrC}_{0,97}$	6,59 $\text{ZrC}_{0,97}$	2600 $\text{ZrC}_{0,97}$	3420 $\text{ZrC}_{0,97}$	Cinza
TiC	$43,9 \pm 1,5$	CFC $a = 0,4328$	4,91	2900	3067	Cinza
NbC	$33,0 \pm 1,0$	CFC $a = 0,4431$ $a = 0,4470$ $\text{NbC}_{0,71}$ $\text{NbC}_{0,99}$	7,79 $\text{NbC}_{0,99}$	2400 $\text{NbC}_{0,99}$	3600 $\text{NbC}_{0,99}$	Azul Alfazema
VC	$24,1 \pm 0,8$	CFC $a = 0,4131$ $a = 0,4166$ $\text{VC}_{0,73}$ $\text{VC}_{0,87}$	5,65 $\text{VC}_{0,87}$	2900 $\text{VC}_{0,87}$	2648	Cinza
Cr ₂₃ C ₆	$23,5 \pm 2,0$	CFC $a = 1,0638$	6,97	980	1575 ± 16	Cinza
Ti ₂ (S,C)	$<79,2$	HCP $a = 0,3205$ $a = 1,1209$				Cinza Avermelhado

tos dos estabilizadores são suas difusividades. As difusividades dos elementos discutidos aqui estão na seguinte sequência:

$D_{Nb} > D_{Ti} > D_V > D_{Zr}$ (*), conforme pode-se concluir da tabela 1.3.

Se por um lado baixas difusividade são positivas, pois contribuem para um coalescimento mais lento dos precipitados, por outro lado deve-se lembrar que quanto menor a difusividade do estabilizador, mais favorecida fica a precipitação da fase metaestável $M_{23}C_6$. A presença desta fase, cuja precipitação é favorecida cineticamente, é praticamente inevitável, embora, para tempos longos de envelhecimento ela se dissolva, dando lugar aos carbonetos MC que são mais estáveis {34}. Carbonetos $M_{23}C_6$ já foram encontrados {35} em aço estabilizado com titânio com relação $Ti/C \approx 34$.

A baixa difusividade, do estabilizador aumenta também o tempo necessário para a dissolução (e homogeneização de composição) dos carbonetos MC no tratamento térmico de solubilização, o que pode causar um aumento no tamanho do grão da austenita. Do exposto acima sobre difusividade, fica claro que uma baixa difusividade tem aspectos positivos e negativos. Considerando-se que a precipitação inicial de $M_{23}C_6$ é praticamente inevitável e que a solubilização é realizada em temperaturas altas, onde as difusividade de todos os quatro elementos são altas, pode-se concluir que baixas difusividades trazem mais vantagens (coalescimento lento dos precipitados secundários) do que desvantagens (tempos mais longos de solubilização e favorecimento na precipitação de $M_{23}C_6$).

Feitas estas observações iniciais sobre as características dos carbonetos MC, passa-se a discutir a solubilidade destes carbonetos para avaliarem-se as quantidades de carbono precipitadas ou dissolvidas em cada temperatura. Os resultados de solubilidade são

(*) A difusividade do Zr foi avaliada a partir da difusividade do Hf na austenita.

Tabela 1.3: Difusividades ($D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$) de diversos elementos na austenita em cm^2/s .

ELEMENTO	D_0 (cm^2/s)	Q (cal/mol)	FAIXA DE DETERMIN. ($^{\circ}\text{C}$)	MATRIZ	REFERÊNCIA
Hf	3,6	97 300	1100 - 1360	Ferro γ	24
Ti	0,15	60 000	1057 - 1225	Ferro γ	25
Nb	530	82 300	1160 - 1290	Ferro γ	26
V	0,25	63 100	1120 - 1380	Ferro γ	24
Cr	10,80	69 700	950 - 1400	Ferro γ	24
	5,59	70 808	943 - 1038	Inox 321	27
	$8,6 \times 10^{-2}$	59 950	900 - 1200	Fe-16,4%Cr-13,5%Ni 0,26%Mn-1,2%Si	28
	0,19	58 800	840 - 1290	Fe-20%Cr-25%Ni-Nb	29
Fe	0,49	67 860	1170 - 1361	Autodifusão	30
	0,15	62 100	900 - 1200	Fe-16,4%Cr-13,5%Ni 0,26%Mn - 1,2%Si	28
	0,74	67 900	840 - 1290	Fe-20%Cr-25%Ni-Nb	29
C	0,1	57 600	1100 - 1350	Ferro γ	31
	6,18	44 610	450 - 1200	Inox 304	32
	0,35	40 140	450 - 1200	Inox 347	32
	0,19	37 400	450 - 1200	Inox 316	32
Ni	0,77	67 000	930 - 1050	Ferro γ	33
	0,23	64 966	900 - 1200	Fe-16,4%Cr-13,5%Ni 0,26%Mn-1,2%Si	28
	4,06	67 500	840 - 1290	Fe-20%Cr-25%Ni-Nb	29

geralmente descritos por equações do tipo (vide tabela 1.4):

$$\log |M| \cdot |C| = A - \frac{B}{T} \quad (1)$$

onde $|M|$ e $|C|$ são as concentrações de metal e de carbono em solução à temperatura T .

A equação (1) nada mais é do que uma forma integrada da equação de Van't Hoff:

$$\Delta H_T^0 = RT^2 \frac{\partial (\ln K)}{\partial T} \quad (2)$$

onde K é o produto de solubilidade, R a constante dos gases ideais e ΔH_T^0 a entalpia parcial de dissolução. A equação (1) é geralmente obtida experimentalmente, mas também pode ser deduzida como se segue.

Considere as três equações químicas (3), (4) e (5), as quais descrevem a dissolução de M e C na austenita e a formação do carboneto MC a partir dos reagentes puros:

(5) - [(3) + (4)] leva à equação (6), que descreve o processo global:

e

$$\Delta G_f^0 = \Delta G_5^0 - (\Delta G_3^0 + \Delta G_4^0)$$

No equilíbrio pode-se escrever que

$$0 = \Delta G = \Delta G_f^0 + RT \ln \frac{a_{MC}}{a_M a_C}, \text{ onde } a_M, a_C \text{ e } a_{MC} \text{ são as atividades do metal } M, \text{ do carbono } C \text{ e do carboneto } MC, \text{ respectivamente. } MC \text{ sendo composto puro, } a_{MC} = 1. \text{ Supondo-se ainda a validade da lei de Henry para soluções diluídas, obtém-se:}$$

$$\Delta G_f^0 = RT \ln |M| \cdot |C| \quad \text{mas}$$

$$\Delta G_f^0 = \Delta H_f^0 - T \Delta S_f^0 \quad \text{e portanto}$$

$$\ln |M| \cdot |C| = \frac{\Delta H_f^0}{RT} - \frac{\Delta S_f^0}{R} \quad (7)$$

Observe-se a similaridade entre as equações (1), (2) e (7). Portanto, o conhecimento das energias livres para as equações do tipo (3), (4) e (5), aliado a certas hipóteses (tal como da validade da lei de Henry ou o conhecimento dos coeficientes de atividade), possibilitam a dedução da equação de solubilidade. Nas tabelas 1.5 e 1.6 são apresentadas as equações de energia livre (em função da temperatura) para reações do tipo (3), (4) e (5) e na tabela 1.4 e figura 1.3 as equações de solubilidade para os carbonetos NbC, TiC e VC determinadas experimentalmente. A solubilidade do ZrC na austenita não foi ainda determinada experimentalmente, mas é provavelmente a menor delas.

É óbvio, porém não fortuito lembrar-se, que a estabilidade relativa entre carbonetos em uma determinada matriz depende não só das estabilidades (energias livres) do carboneto puro, mas também das atividades do metal e do carbono na liga, isto é, em última análise das suas concentrações.

Para se obter o teor de carbono em solução a uma dada temperatura, deve-se resolver o sistema de equações abaixo:

$$\log |M| \cdot |C| = A - \frac{B}{T} = d \quad (1)$$

$$<M> + <C> = a \quad (8)$$

$$|M| + <M> = b \quad (9)$$

$$|C| + <C> = c \quad (10)$$

onde:

<M> é a % de metal combinada (formando carboneto)

|M| é a % de metal dissolvida na matriz

Tabela 1.4 : Solubilidades do NbC, TiC e VC na austenita (Temperaturas em K e concentrações em % em peso dos elementos em solução, salvo outra indicação).

CARBONETO	EQUAÇÃO DE SOLUBILIDADE	MATRIZ	FAIXA DE DETERMINAÇÃO (°C)	REFERÊNCIA
NbC	a) $\log Nb C = 4,55 - \frac{9350}{T}$	Inox 18%Cr - 13%Ni	1000 - 1300	36
	b) $\log C, ppm = 8,326 - \frac{8358}{T}$	Inox 20%Cr - 25%Ni-Nb	900 - 1300	37
	c) $\log Nb C = 2,96 - \frac{7510}{T}$	Ferro	900 - 1300	38
TiC	d) $\log Ti C = 4,46 - \frac{8900}{T}$	Inox 321	Temperaturas de solubilização	39
	e) $\log Ti C = 2,97 - \frac{6780}{T}$	Inox 18%Cr - 12%Ni	Temperaturas de solubilização	40
(TiO,MoO,1)C	f) $\log Ti C = 5,83 - \frac{11513}{T}$	Inox 15%Cr - 15%Ni - 1,2%Mo	1090 - 1300	41
VC	g) (*) $\log V C = 5,398 - \frac{8472,9}{T}$	Aços carbono	950 - 1310	42
	h) $\log V C = -0,27$	Inox 16%Cr - 16%Ni - V	1275	43
M ₂₃ C ₆	i) $\log C, ppm = 7,771 - \frac{6272}{T}$	Inox 16,9%Cr - 14%Ni - 2,7%Mo(316)	750 - 1100	44

(*) Esta fórmula foi determinada através de regressão linear a partir dos dados da referência {42} assumindo-se a estequiometria VC.

Tabela 1.5: Variação da energia livre de formação de alguns carbonetos e nitretos com a temperatura.

$$\Delta G_T^0 = A + BT \log T + CT \text{ (cal/mol)}.$$

REAÇÃO	A	B	C	FAIXA DE DETERMINAÇÃO (K)	REFERÊNCIA
$\langle \text{Zr} \rangle_{\alpha} + \frac{1}{2} (\text{N}_2) = \langle \text{ZrN} \rangle$	- 87 000	-	+ 22,305	298 - 1135	45
$\langle \text{Zr} \rangle_{\beta} + \frac{1}{2} (\text{N}_2) = \langle \text{ZrN} \rangle$	- 87 925	-	+ 23,11	1135 - 1500	45
$\langle \text{Ti} \rangle_{\alpha} + \frac{1}{2} (\text{N}_2) = \langle \text{TiN} \rangle$	-80 250	-	+ 22,2	298 - 1155	45
$\langle \text{Ti} \rangle_{\beta} + \frac{1}{2} (\text{N}_2) = \langle \text{TiN} \rangle$	- 80 850	-	+ 22,77	1155 - 1500	45
$\langle \text{Nb} \rangle + \frac{1}{2} (\text{N}_2) = \langle \text{NbN} \rangle$	- 57 280	-	+ 23,0	298 - 2300	46
$\langle \text{Zr} \rangle + \langle \text{C} \rangle = \langle \text{ZrC} \rangle$	- 44 100	-	+ 2,2	298 - 2200	45
$\langle \text{Ti} \rangle_{\alpha} + \langle \text{C} \rangle = \langle \text{TiC} \rangle$	- 43 750	-	+ 2,41	298 - 1155	45
$\langle \text{Ti} \rangle_{\beta} + \langle \text{C} \rangle = \langle \text{TiC} \rangle$	- 44 600	-	+ 3,16	1155 - 2000	45
$\langle \text{Nb} \rangle + \langle \text{C} \rangle = \langle \text{NbC} \rangle$	- 31 100	-	+ 0,4	1180 - 1370	45
$\langle \text{V} \rangle + \langle \text{C} \rangle = \langle \text{VC} \rangle$	- 24 100	-	+ 1,5	1180 - 1370	45
$\frac{23}{6} \langle \text{Cr} \rangle + \langle \text{C} \rangle = \frac{1}{6} \langle \text{Cr}_{23}\text{C}_6 \rangle$	- 16 380	-	- 1,54	298 - 1673	45
$\frac{7}{3} \langle \text{Cr} \rangle + \langle \text{C} \rangle = \frac{1}{3} \langle \text{Cr}_7\text{C}_3 \rangle$	- 13 903	-	- 2,1	298 - 1673	45
$\langle \text{Cr} \rangle + \frac{1}{2} (\text{N}_2) = \langle \text{CrN} \rangle$	- 28 975	-5,75	+ 37,3	298 - 1400	45

Tabela 1.6 : Energias livre padrão de dissolução
(ΔG°) { 47 } .

REAÇÃO	ΔG° (cal); T (K)
Ti $\rightarrow$ Ti em Fe γ	- 6742 - 8,84T
Ti $\rightarrow$ Ti em Fe líquido	- 9700 - 8,84T
Nb $\rightarrow$ Nb em Fe γ	- 3420 - 5,58T
C $\rightarrow$ C em Fe γ	+ 10 300 - 5,6T
C $\rightarrow$ C em Fe líquido	+ 5 100 - 10,00T
N $\rightarrow$ N em Fe γ	- 2060 - 8,94T
N $\rightarrow$ N em Fe líquido	+ 860 - 5,74T
Cr $\rightarrow$ Cr (20%) em Fe γ	+ 3584 - 4,43T

Figura 1.3 : Variação do produto solubilidade $|M|.|C|$ com a temperatura para alguns carbonetos.

<C> é a % de carbono combinada (formando carboneto)

|C| é a % de carbono dissolvida na matriz

a é uma constante relacionada com a estequiometria do carboneto

b é a % de metal M do aço

c é a % de carbono da liga

A solução do sistema de equações acima leva a seguinte equação do 2º grau, onde só uma raiz tem significado físico:

$$a |C|^2 - (ac - b) |C| - d = 0 \quad (11)$$

para $b : c = a$, isto é, para um teor de M justamente igual ao "estequiometricamente necessário" e assumindo-se a estequiometria TiC, NbC e VC, obtém-se:

$$|C| = + (d : a)^{1/2} \quad (12)$$

Para se ter uma idéia dos teores de carbono em solução |C| e combinado <C> após solubilização a 1150°C e após envelhecimento a 750°C suporemos um aço com 0,1% de carbono e $b : c = a$ isto é, através da equação (12) calcularemos os valores de |C| e <C> para 1150 e 750°C. A seguir são apresentados estes valores.

Tabela 1.7: Solubilidade dos carbonetos VC, TiC e NbC na austenita.

T (°C)	Carbono (% peso)	VC (equação g)	TiC (equação d)	NbC (equação a)
1150	<C>	0	0,0366	0,0649
	C	0,1	0,0634	0,0351
750	<C>	0,0825	0,0962	0,0982
	C	0,0175	0,0038	0,0018

Observe-se que a 1150°C no aço estabilizado com nióbio, cerca de 65% do carbono estaria na forma de NbC, por outro lado, no aço estabilizado com vanádio, todo o carbono estaria dissolvido. A 750°C a maior parte do carbono, nos três casos, estaria combinada. O aumento do teor de estabilizador acima do teor "estequiometricamente necessário", o que é uma prática consagrada, aumenta ainda mais a quantidade de carbono combinada. Note-se que, embora o NbC puro seja menos estável que o TiC puro, em aços inoxidáveis austeníticos as estabilidades relativas se invertem, isto é, o NbC é mais estável que o TiC. Uma possível razão para isto seria uma maior atividade do nióbio do que do titânio nos aços inoxidáveis austeníticos. Isto é de certa forma confirmado pela maior tendência de formação de fases de Laves do nióbio (Fe_2Nb) do que do titânio (Fe_2Ti) em aços inoxidáveis austeníticos. Finalmente deve-se destacar que numerosas revisões bibliográficas sobre propriedades e ocorrência em aços de carbonetos podem ser encontradas na literatura {48-52}.

1.1.2.2 - Carbonetos do tipo M_6C

Este carboneto tem estrutura cristalina CFC com 112 átomos por célula unitária, sendo 96 metálicos e 16 de carbono. A maioria das determinações de parâmetros de rede para esta fase está dentro da faixa de 1,085 a 1,111 nm. A similaridade entre os carbonetos M_6C e M_{23}C_6 dificulta a sua identificação inequívoca por difração de elétrons em microscopia eletrônica de transmissão {53}. Os carbonetos M_6C são frequentemente encontrados em aços ligados contendo Mo e W {54}, tendo sido identificado pela primeira vez em um aço rápido {55}. Posteriormente a sua presença foi constatada em um aço estabilizado com Nb {56} e no aço AISI 317 {57}. Ele foi também encontrado {53} no aço 316L, após 1500 horas de envelhecimento a 650°C.

Denham e Silcock {58}, trabalhando com aços inoxidáveis com alto teor de Nb e sem Mo, afirmam tê-lo identificado em quantidades

consideráveis, com parâmetro de rede na faixa de 1,126 a 1,137 nm. A sua quantidade aumentava com os teores de Nb e Si dos aços.

Dietrich {59} sugere que, em aços Cr-Ni-Mo contendo alto teor de N a presença de M_6C é favorecida em relação ao $M_{23}C_6$, pois o primeiro tem maior capacidade de dissolver N. Em aços alta liga e em aços rápidos, estes carbonetos são encontrados frequentemente com as estequiometrias Fe_3Mo_3C , Fe_3W_3C ou $Fe_3(W,Mo,V)_3C$. Em aços inoxidáveis austeníticos, o Mo e o W podem ser parcialmente substituídos por Cr e Fe, o que diminui seu parâmetro de rede {53}. Segundo Goldschmidt {55} a formação do carboneto M_6C a partir do $M_{23}C_6$ pode ser ilustrada pela reação:

Finalmente deve-se mencionar que pouca atenção tem sido dada na literatura ao efeito deste carboneto nas propriedades dos aços austeníticos. A provável causa para esta pouca atenção é que ele ou está ausente ou está presente em pequenas quantidades nesta classe de aços.

1.1.2.3 - Carbonetos do tipo $M_{23}C_6$

Este carboneto era conhecido como Cr_4C até 1933, quando Westgren {60} mostrou que a fórmula correta era $Cr_{23}C_6$. Ele tem estrutura cristalina CFC com 116 átomos por célula unitária, sendo 92 átomos metálicos e 24 de carbono. Os elementos Fe, Mo e Ni podem substituir os átomos de Cr. O carbono pode ser parcialmente substituído por B e N. O parâmetro de rede mais frequentemente citado na literatura {48,61,62} para o $Cr_{23}C_6$ puro é 1,0638 nm. Este valor aumenta com a introdução de Mo {62} e diminui com a presença de Fe {62}. O teor de níquel neste carboneto é geralmente baixo (menos de 5%) e seu efeito não é discutido na literatura. A história térmica do aço também parece ter influência na composição do carboneto. Segun

do Goldschmidt { 48 } o teor de Fe máximo que o $M_{23}C_6$ pode dissolver é 35% em porcentagem atômica. Por outro lado Philibert e colaboradores { 63 } trabalhando com aço 18% Cr - 8% Ni encontraram para tempos curtos de envelhecimento a 750°C cerca de 45% de Fe no carboneto. Após 24 horas de tratamento este valor caiu para 24%. Da Casa e colaboradores { 64 } constataram comportamento similar no mesmo tipo de aço. Em aços contendo Mo, como o 316, o aumento do parâmetro de rede com o tempo de envelhecimento pode ser justificado pelo aumento do teor de Mo do carboneto { 53 }. Sobre a sequência de precitação desta fase existe uma boa concordância na literatura { 53,65-67 } .

Em materiais solubilizados e envelhecidos, a sequência de precipitação nos diversos locais é: contornos de grão, contornos incoerentes de macla, contornos coerentes de macla e finalmente no interior dos grãos em discordâncias. Pode também ocorrer nucleação na interface de inclusões. Neste caso a precipitação é simultânea com a precipitação em contornos incoerentes de macla { 53 }. Os precipitados no interior dos grãos apresentam normalmente as seguintes relações de orientação com a matriz { 53,65,66,68 e 69 } :

$$\{ 100 \}_\gamma // \{ 100 \}_{M_{23}C_6}$$

$$\langle 100 \rangle_\gamma // \langle 100 \rangle_{M_{23}C_6}$$

Os precipitados em contorno de grão mantem boas relações de coerência somente com um dos grãos e crescem preferencialmente na-quele com o qual êles são incoerentes { 70 } . A deformação a frio, após a solubilização e antes do envelhecimento, normalmente favorece a precipitação no interior dos grãos durante o envelhecimento.

Tanto em aços estabilizados { 34,72 } como em aços não estabilizados { 4,53 }, ocorre dissolução de carbonetos $M_{23}C_6$ para tempos longos de envelhecimento. Grott e Spruiell { 71 } constataram a presença

ça de $M_{23}C_6$ em aço estabilizado com titânio (AISI 321) entre 550 e 900°C para tempos de envelhecimento de até 4000 horas. Por outro lado, Leitnaker e Bentley {34} trabalhando com a mesma liga envelhecida 17 anos a 600°C, não constataram a presença de $M_{23}C_6$. Em aços não estabilizados também ocorre dissolução, pelo menos parcial, do carboneto $M_{23}C_6$ {4,53}. Este comportamento está de acordo com o trabalho de Bechtoldt e Vacher {73}, que mostra que no sistema Fe-Ni-Cr-Mo as fases mais estáveis são: σ , χ e fase de Laves.

A precipitação e dissolução podem ser explicadas da maneira que se segue. Abaixo de 900°C precipita-se inicialmente, por razões cinéticas, o carboneto $M_{23}C_6$. O carbono é praticamente insolúvel nas fases intermetálicas σ , χ e Laves, principalmente na fase σ . Em princípio, as fases χ e Laves poderiam precipitar simultaneamente com o carboneto $M_{23}C_6$, mas devido à difusão mais lenta dos seus elementos constituintes, elas precipitam-se após a precipitação do carboneto. Sómente após o empobrecimento quase que completo do carbono da matriz é que ocorre a precipitação da fase σ . A precipitação da fase de Laves, da fase χ e da fase σ causa considerável empobrecimento em Cr e Mo na matriz. Como se sabe, a solubilidade do carbono na austenita aumenta com a diminuição dos teores de Mo {74} e de Cr {75}, causando a dissolução do $M_{23}C_6$.

Conforme mencionado anteriormente, a fase $M_{23}C_6$ é indesejável nos aços inoxidáveis austeníticos por causar corrosão intergranular. Por outro lado, trabalhos mais recentes {76,77} mostraram que o $M_{23}C_6$ tem efeito positivo na ductilidade em fluência, por dificultar o escorregamento de contornos de grão.

1.1.2.4 - Carbonetos do tipo M_7C_3

Para teores habituais de carbono ($< 0,1\%$), esta fase não é encontrada em aços inoxidáveis austeníticos. Por outro lado, os tra

balhos de Tuma e colaboradores {78,79} mostraram que para teores crescentes de carbono, aparece um campo de três fases ($\gamma + M_{23}C_6 + M_7C_3$) no "sistema" Fe-18%Cr-Ni-C. O carboneto M_7C_3 têm estrutura hexagonal com 80 átomos por célula unitária, parâmetros $a = 1,40$ e $c = 0,45$ nm e pode dissolver Fe, Mn e Mo {54,55}. O parâmetro a diminui linearmente com o teor de Fe, enquanto para o parâmetro c as variações são menores que 1% {54}.

Informações adicionais sobre o modo de precipitação, características e influência nas propriedades para este carboneto são pouco frequentes na literatura.

1.1.3 - Fases intermetálicas

Três tipos de fases intermetálicas ocorrem mais frequentemente em aços inoxidáveis austeníticos: fase σ , fase χ e fases de Laves. A presença das fases σ e χ é geralmente negativa por dois motivos: fragilizam o material e empobrecem a matriz em Cr, Mo, Ti, Nb e V.

A fase de Laves, embora também acarrete perda de ductilidade e empobrecimento da matriz em Mo, Ti e Nb, causa considerável endurecimento por precipitação {58}. Em seguida discutem-se estes três tipos de fases individualmente e depois uma possível competição entre elas.

1.1.3.1 - Fase σ

É das fases intermetálicas a mais estudada e foi constatada no sistema Fe-Cr já em 1907 por Tammann e Treischke {80}, sendo identificada em 1927 por Bain e Griffiths {81}. A fase σ tem estrutura tetragonal com 30 átomos por célula unitária.

Ela é uma fase com empacotamento determinado por fatores eletrônicos ("topologically close-packed phase") e ocorre em numerosos

sistemas binários e ternários com uma relação elétron/átomo entre 5,6 e 7 e relações de raio (para sistemas binários) entre 0,93 e 1,16. Os átomos na fase σ apresentam-se "comprimidos", isto é, a distância entre o centro de dois átomos pode ser menor que a soma dos raios atômicos. Para os aços inoxidáveis a sua ocorrência é importante nos seguintes sistemas binários: Fe-Cr(42-51,5% at. de Cr), Fe-Mo(41,5 -50% at. Mo), Fe-Nb(46-50% at. de Nb) e Fe-V(37-57% at. V) {82-84}.

No aço 316 ela já foi encontrada {53} com a seguinte composição em peso: Fe=55%, Cr=29%, Mo=11% e Ni=5%. A sua cinética de precipitação é bastante lenta, pois ela tem dificuldade de nucleação (nucleia sempre incoerentemente com a matriz em locais de alta energia, tais como junções triplas de grãos, contornos de grão e contornos de macla) e de crescimento (depende da baixa difusividade dos elementos substitucionais). Como ela não dissolve elementos intersticiais (carbono, boro e provavelmente nitrogênio), há necessidade do empobrecimento prévio da matriz nestes elementos (através da precipitação de carbonetos e boretos) para sua posterior precipitação.

A sua morfologia e comportamento sob ataque metalográfico, além da sua composição, são bastante variáveis, o que dificulta sua identificação {85}. Trabalhos sobre a ocorrência em aços inoxidáveis austeníticos e propriedades da fase σ podem ser encontrados na literatura {4-8,53, 85-87}.

Conforme mencionado anterioremente, a fase σ tem apenas efeitos indesejáveis nas propriedades dos aços inoxidáveis austeníticos e das ligas austeníticas em geral.

1.1.3.2 - Fase χ

Andrews {88} identificou, pela primeira vez, uma fase com es-

estrutura cúbica (do tipo α -Mn) em resíduos extraídos de aços Cr-Ni-Mo, denominando-a fase χ . Posteriormente Kasper {89} sintetizou fase χ com composição $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$ e estudou detalhadamente sua estrutura, sugerindo que ela tenha 58 átomos por célula unitária. Ela também tem empacotamento determinado por fatores eletrônicos (TCP-Phase) e ocorre com relações elétron /átomo entre 6,3 e 7,8 e relações de raio entre 1,017 e 1,207. Os sistemas de interesse aqui são Fe-Cr-Mo e Fe-Cr-Ni-Ti. Neste último sistema, ela já foi encontrada {90} com composição $\text{Fe}_{35}\text{Cr}_{13}\text{Ni}_3\text{Ti}_7$. A sua composição é próxima da de σ , sendo que ao contrário de σ , ela pode dissolver carbono, sendo inclusive classificada por Goldschmidt {55} como carboneto do tipo M_{18}C . A fase χ tem sido frequentemente identificada em aços inoxidáveis austeníticos {4,53,71,91}. A exemplo da fase σ , ela apresenta-se com diversas morfologias, mas, ao contrário de σ , ela pode ser coerente com a matriz {91}:

$$\begin{aligned} [111]_{\gamma} & // [110]_{\chi} \\ \langle 011 \rangle_{\gamma} & // \langle \bar{1}10 \rangle_{\chi} \end{aligned}$$

Embora a fase χ tenha sido muito menos estudada que a fase σ , seu efeito nas propriedades do aço é considerado negativo.

1.1.3.3 - Fases de Laves

Existem três tipos de fases de Laves: C14(MgZn_2), C15(Cu_2Mg) e C36(MgNi_2). As fases de Laves que ocorrem mais frequentemente em aços inoxidáveis austeníticos são hexagonais do tipo MgZn_2 , sendo as mais frequentes: Fe_2Mo , Fe_2Ti e Fe_2Nb ou mistura delas, por exemplo, $\text{Fe}_2(\text{Nb},\text{Mo})$. O zircônio também forma fase de Laves com o ferro (com estrutura CFC do tipo MgCu_2), mas o vanádio não forma. Estas fases inicialmente pesquisadas por F.Laves ocorrem preferencialmente para uma relação ideal de raios atômicos igual a 1,225 (são encontradas na faixa de 1,10 a 1,46). É certo que fatores

eletrônicos, além dos geométricos, também exercem influência na sua ocorrência, pois, por exemplo, no sistema Fe-Mo, com uma relação de raios igual a 1,10, forma-se Fe_2Mo , enquanto no sistema Ni-Nb, que tem uma relação de raios mais favorável igual a 1,18, não existe a fase Ni_2Nb . As fases de Laves ocorrem para relações elétron/átomo entre 6,33 e 8.

Fase de Laves, com composição Fe_2Mo , já foi encontrada em aço 316 com $\text{Mo} > 2\%$ em peso após tempos longos de envelhecimento {53}. No caso de titânio, é possível retê-lo em solução sólida até cerca de 0,5% em peso em excesso, com relação ao estequiometricamente calculado para fixar todo o carbono na forma de TiC , sem ocorrer a precipitação de Ni_3Ti e Fe_2Ti {92}. Neste aspecto, o nióbio é particularmente crítico; excesso de Nb de 0,07% já acarreta a precipitação de Fe_2Nb {93}.

A fase de Laves Fe_2Nb pode ser coerente com a matriz e causa considerável endurecimento por precipitação {58}:

$$\{111\}_{\gamma} \quad // \quad \{0001\}_{\text{Fe}_2\text{Nb}}$$

$$[\bar{1}10]_{\gamma} \quad // \quad [10\bar{1}0]_{\text{Fe}_2\text{Nb}}$$

1.1.3.4 - Competição entre σ , χ e fases de Laves

Embora os sistemas Fe-Cr-Ni-X (X = Nb, Ti, V e Zr) não sejam completamente conhecidos, o que mostraria claramente o efeito preferencial de cada estabilizador na formação das fases acima, algumas considerações podem ser feitas. Para a previsão de fase σ (e χ) em aços inoxidáveis, foi desenvolvida {94} a fórmula transcrita abaixo após a análise de 450 corridas.

$$\text{Cr equivalente (\% peso)} = \% \text{Cr} + 0,31\% \text{Mn} + 1,76\% \text{Mo} + 0,97\% \text{W} + 2,02\% \text{V} + 1,58\% \text{Si} + 2,44\% \text{Ti} + 1,70\% \text{Nb} + 1,22\% \text{Ta} - 0,226\% \text{Ni} - 0,177\% \text{Co} \quad (13)$$

Para valores de equivalente em cromo acima de 17,8 é esperada a precipitação de σ { 34 } e se o aço contiver Mo também de fase χ . Avaliações utilizando a fórmula acima mostram que os aços 304, 316, 321 e 347 são susceptíveis à precipitação de σ e/ou χ . Como a fase χ (e também as fases de Laves), que ao contrário de σ , pode(m) dissolver carbono, é esperado que em aços com teores de carbono (e de Mo) mais altos, sua precipitação seja favorecida com relação a σ . Pode-se notar também através dos coeficientes da fórmula (13) que os estabilizadores são formadores de σ na seguinte ordem: $Ti > V > Nb > Cr$ (2,44:2,02: 1,70:1).

A competição mais crítica (do ponto de vista de previsão) é entre as fases de Laves e a fase σ . Nos seguintes sistemas binários à base de Fe, a fase σ e/ou de Laves são formadas: Fe-Cr (σ), Fe-V (σ), Fe-Ti (Fe_2Ti), Fe-Mo (Fe_2Mo e σ), Fe-Nb (Fe_2Nb e σ), Fe-Zr (Fe_2Zr), Fe-W (Fe_2W e σ), Fe-Ta (Fe_2Ta) e Fe-Hf (Fe_2Hf) { 82-84 }. A concorrência entre σ e Laves nos sistemas à base de ferro pode ser ilustrada pelo seguinte esquema:

Isto sugere que os estabilizadores formadores de fases de Laves devem estar na seguinte sequência $Zr > Nb > Ti > (V)$. O Nb tem uma relação de raios com o Fe mais favorável que o Ti. A respeito do Zr, embora não se tenham resultados experimentais, pode-se afirmar que ele apresenta a maior tendência (dos quatro) para formar fase de Laves.

O aspecto determinante na competição entre σ e Laves é, sem dú-

vida, a composição base da matriz (sem o estabilizador). Isto é, para matrizes com cromo equivalente, calculado pela fórmula (13) próximo de 17,8, pode ocorrer que o excesso de estabilizador possibilite a ultrapassagem deste valor, antes de se ultrapassar o limite de solubilidade para a precipitação da fase de Laves correspondente. Isto pode ocorrer principalmente para o Ti (Mo e V), enquanto o Zr e Nb, cujas solubilidades na austenita são muito baixas, a formação de Fe_2Zr e Fe_2Nb com relação a σ seria favorecida.

1.1.4 - Nitretos, sulfetos e boretos

Os aços inoxidáveis austeníticos normalmente contêm residuais de N, S e B. As baixas solubilidades destes elementos na austenita acarretam o aparecimento frequente de nitretos, sulfetos e boretos no aço. Na tabela 1.5 são apresentadas as variações de energia livre de formação dos diversos compostos (a partir dos reagentes puros) com a temperatura. Tanto os carbonetos quanto os nitretos apresentam a seguinte sequência de estabilidades: $\text{Zr} > \text{Ti} > \text{Nb} > \text{V}$. Os nitretos tem estabilidade maior que os respectivos carbonetos. Sobre os sulfetos poucos dados termodinâmicos são disponíveis, sabe-se todavia que os sulfetos de Zr e Ti do tipo Zr_2S e Ti_2S tem estabilidade similar aos respectivos nitretos. A seguir discute-se cada um destes três grupos em separado.

1.1.4.1 - Nitretos

A ocorrência de nitretos é particularmente crítica nos aços fundidos ao ar; um aço 316 L pode dissolver, durante a fusão, cerca de 0,3% de nitrogênio {95}. Devido a sua grande estabilidade termodinâmica, os nitretos do tipo MN (M = Zr, Ti, Nb e V) formam-se principalmente no estado líquido. Os nitretos de Zr, Ti e V têm estrutura CFC do tipo NaCl e são geralmente subestequiométricos (MN_{1-x}). O nióbio (e o tântalo) apresentam nitretos MN com estrutura

ra hexagonal. Os nitretos são geralmente puros, isto é, dissolvem muito pouco outros elementos metálicos da matriz (Fe, Cr, Ni), mas dissolvem pequenos teores de carbono, o que acarreta uma expansão da célula unitária. Estes nitretos formam séries contínuas de solução sólida entre si, com excessão do sistema ZrN-VN {96}. Devido a sua grande estabilidade (e baixa solubilidade), a quantidade de nitretos MN é efetivamente regida pela quantidade de nitrogênio do aço, pois praticamente todo nitrogênio do aço se combina para formar nitretos, principalmente nos aços estabilizados com Zr e Ti.

Estes nitretos se apresentam geralmente com morfologias facetadas e com tamanhos na faixa de 10-15 μm {41,72}. Finalmente deve-se mencionar que a adição de N em aços inoxidáveis austeníticos Cr-Ni-Mo muito contribui para a estabilidade da austenita e dificulta a ocorrência das fases intermetálicas σ , χ e Laves {57}.

1.1.4.2 - Sulfetos

As informações sobre estabilidade termodinâmica de sulfetos em aços são relativamente escassas, restringindo-se basicamente ao trabalho de Kaneko e colaboradores {97} e à avaliação de Leitnaker e Gehlbach {98}. Kaneko e colaboradores determinaram a seguinte sequência de estabilidades para os elementos formadores de sulfetos em aços: Zr>Ti>Mn>Nb>V>Cr>Al>Mo>W>Fe>Ni>Co>Si. Do ponto de vista de aços inoxidáveis austeníticos estabilizados, o Zr e o Ti se encontram em uma posição bastante privilegiada. As avaliações de Leitnaker e Gehlbach levam a um valor de $\Delta H_{298}^0 < -79,2 \text{ kcal/mol}$ para o sulfeto de titânio, isto é, tão estável quanto o TiN. Da Casa e Nileswhar {99} confirmaram esta grande afinidade do titânio pelo enxofre, constatando a presença de sulfetos de titânio em aço 321 com teores de enxofre tão baixos como 20 ppm. A frequência com que sulfetos de titânio são constatados e identificados em aços inoxidáveis com titânio {34,71,72, 89-103} também confirmam esta estabilidade. Embora esteja estabelecido que a estrutura destes sulfetos

seja hexagonal, existiu inicialmente alguma dúvida quanto a sua estrutura, composição e nomenclatura. Gemmil e colaboradores {103} constataram, pela primeira vez, a presença desta fase em aços inoxidáveis austeníticos estabilizados com titânio, denominando-a fase Y. Estes autores sugeriram que esta fase Y seria uma modificação estrutural do TiN e indexaram-na segundo a estrutura hexagonal. Posteriormente Brown e colaboradores {102} isolaram, em uma liga semelhante, uma fase que analisada quimicamente continha enxofre. Esta fase, cujas linhas de difração concordavam bem com as encontradas por Gemmil para a fase y, foi denominada por eles fase τ e sugerida a fórmula Ti_2S . Mais tarde, Frick e Rhode {104} e Kudielka e Rhode {105} mostraram que a estrutura hexagonal do Ti_2S e Zr_2S poderia ser mais adensada e estabilizada através da dissolução de carbono. Estes autores sugeriram que as fórmulas $Ti_4C_2S_2$ e $Zr_4S_2C_2$ refletem melhor a composição destes sulfetos (carbosulfetos). A presença de carbosulfetos de titânio em aços inoxidáveis austeníticos, estabilizados com titânio e contendo apenas 40 ppm de enxofre, também foi constatada por Padilha e co-autores {41,72}.

1.1.4.3 - Boretos

O efeito positivo do boro no comportamento mecânico a quente dos aços inoxidáveis austeníticos é de longa data conhecido. Pequenas adições de B (10-80 ppm) melhoraram a resistência à fluência e em muitos casos também a ductilidade em fluência {70,106-112}. O boro também tem efeito positivo na forjabilidade a quente {113}. Vários mecanismos responsáveis pelos efeitos positivos do B são mencionados na literatura: i) aumento na resistência dos contornos de grão {106,107}; ii) dificuldade de escorregamento relativo de grãos {70} e iii) atraso na formação de microtrincas {109}. A adição de B acentua também a precipitação de carbonetos nos contornos e no interior dos grãos {107-111}. Sugere-se neste caso que o B diminua a solubilidade do C na austenita {70,114}. Além disto, outros efeitos do B são mencionados na literatura: diminui

ção da energia de interface entre matriz e precipitados {70}, diminuição da energia dos contornos de grão {115}, diminuição da velocidade de difusão ao longo dos contornos grão {114} e interação com lacunas {116}. Padilha {117} sugere que nenhum destes mecanismos pode isoladamente explicar todos os efeitos do B na microestrutura e propriedades dos aços inoxidáveis austeníticos.

A distribuição do B é frequentemente estudada com a técnica de α - autoradiografia {118}. Nestes estudos avalia-se a segregação do B em contornos de grão {119}. Além disto discute-se a possibilidade do B se dissolver nos carbonetos MC {113} e $M_{23}C_6$ {120-122}. Nenhum dos trabalhos mencionados até aqui discute a possibilidade de formação de um boreto. Por outro lado, a existência de boretos em aços é conhecida de longa data e dois tipos têm sido identificados: um com estrutura tetragonal e outro com estrutura ortorrômbica. No sistema Cr-B constatou-se a existência do boreto ortorrômbico Cr_2B {123,124}. No sistema ternário Fe-Cr-B o boreto ortorrômbico $(Cr,Fe)_2B$ também foi identificado {124} e analisado {125}. Brandis e Horn {126} identificaram, por difração de raios X, o boreto ortorrômbico no resíduo extraído de um aço inoxidável austenítico contendo 16% de Cr, 13% de Ni e 30-120 ppm de B. Estes autores mostraram também que a solubilidade do B diminui acentuadamente com a temperatura. Estes resultados foram confirmados posteriormente por Goldschmidt {127,128}. A cinética de precipitação do boreto $(Cr,Fe)_2B$, assim como sua estrutura, composição e locais de precipitação foram estudados por Padilha e Schanz {129} e seus resultados foram confirmados por trabalho recente {130}. Por outro lado, em aços inoxidáveis austeníticos contendo alto teor de N, a formação de um nitreto de boro (BN) mais estável que o $(Cr,Fe)_2B$ parece ser favorecida {131}.

1.1.5 - Martensitas induzidas por deformação

No sistema Fe-Cr-Ni {132}, em baixas temperaturas e frequente-

mente associadas à deformação a frio, podem ocorrer duas fases mar-
tensíticas: α' (CCC, magnética) e ϵ (HC, não magnética). A ocorrên-
cia e a quantidade de α' e ϵ dependem da composição do aço, parti-
cularmente da sua energia de defeito de empilhamento, da quantida-
de e da temperatura de deformação {133}. Segundo Kaieda e Oguchi
{134}, a quantidade de α' formada depende também do estado de
tensões aplicado {134}. De um modo geral, a quantidade de marten-
sita aumenta com o aumento do equivalente em cromo, com a diminui-
ção do equivalente em níquel, com a diminuição da energia de defei-
to de empilhamento, com o aumento do grau de deformação e com a di-
minuição da temperatura de deformação. A ocorrência simultânea de
 α' e ϵ dificulta o entendimento dos seus mecanismos de formação.
Mangonon e Thomas {135,136}, trabalhando com aço 304, constataram
que a quantidade de α' para 20% de deformação a -196°C atingia
valores da ordem de 50%. A quantidade de ϵ aumentava até 5% de de-
formação e depois diminuía, enquanto a quantidade de α' aumentava
continuamente com a deformação. Segundo estes autores, a fase α'
forma-se preferencialmente nas intersecções entre plaquetas da fa-
se ϵ e nas intersecções de plaquetas da fase ϵ com contornos de
macla e contornos de grão. A fase ϵ também se formava em baixas
temperaturas na ausência de deformação plástica, enquanto que pa-
ra a formação de α' , a deformação plástica era necessária. Os re-
sultados acima sugerem a sequência de transformação: $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$

Singh {133}, trabalhando com os aços 304 e 321, constatou a
presença de α' e ϵ no aço 304 e as suas ausências no aço 321. A
dureza do aço 304, deformado 50% a -196°C , era cerca de 50% mais e-
levada que a dureza do mesmo material, deformado da mesma quantida-
de à temperatura ambiente. Esta maior dureza do material deformado
a -196°C foi atribuída à presença na microestrutura das fases α' , ϵ
e bandas de deformação. Em posterior recozimento, a fase ϵ era es-
tável até cerca de 200°C , a fase α' até cerca de 400°C e as bandas
de deformação até cerca de 800°C . Por outro lado, Seetharaman e
Krishnan {137}, trabalhando com aço 316, sugerem que a presença

da fase ϵ não endurece a austenita. Estes autores também constataram que, durante a deformação em tração em baixas temperaturas, a formação da fase ϵ precede a formação de α' . A quantidade de ϵ cresce inicialmente, passa por um valor máximo e depois decresce, enquanto a quantidade de α' cresce continuamente com a deformação. Eles constataram ainda que, em ensaio de tração, a taxa de encruamento do aço decresce com a deformação, até o aparecimento da fase α' , quando ela então volta a crescer.

Finalmente deve-se destacar que existem numerosas evidências na literatura de que hidrogênio induz a formação de α' e/ou ϵ {138}.

As relações de orientação entre α' e γ e entre ϵ e γ mencionadas na literatura {139} são:

$$\begin{array}{ll} (111)_{\gamma} & // \quad (011)_{\alpha'} \\ [\bar{1}\bar{1}0]_{\gamma} & // \quad [1\bar{1}1]_{\alpha'} \\ (111)_{\gamma} & // \quad (0001)_{\epsilon} \\ [\bar{1}\bar{1}0]_{\gamma} & // \quad [1\bar{2}10]_{\epsilon} \end{array}$$

1.2 - Propriedades Mecânicas dos Aços Inoxidáveis Austeníticos

As propriedades mecânicas de um material são basicamente determinadas pela sua composição e microestrutura. O efeito das diversas fases nas propriedades dos aços inoxidáveis austeníticos foi discutido no tópico anterior. Neste tópico procurar-se-á situar as características mecânicas destes aços, em comparação com outras ligas.

Os aços inoxidáveis austeníticos tradicionais apresentam no estado recozido, quando ensaiados em tração na temperatura ambiente, limite de escoamento ($\sigma_{0,2}$) na faixa de 200-250 N/mm², limite de

resistência (σ_r) na faixa de 450-750 N/mm² e alongamento total (At) na faixa de 35-45%. Estas mesmas propriedades para barras laminadas a quente de um aço carbono simples, extra-doce, do tipo AISI 1008, são: $\sigma_{0,2} = 180-200$ N/mm², $\sigma_r = 300-320$ N/mm², At=30%, respectivamente. Já um aço de altíssima resistência (18%Ni-12%Cr-4%Mo-1,6%Ti) apresenta $\sigma_{0,2}$ e σ_r acima de 2300 N/mm² e At menor que 10%. Em comparação com os aços inoxidáveis ferríticos ou ferríticos-austeníticos, os aços austeníticos apresentam limite de escoamento 50% mais baixo e alongamento 50% maior. Estas comparações mostram que, se, por um lado, os aços inoxidáveis austeníticos não apresentam à temperatura ambiente no estado recozido valores de resistência mecânica muito atrativos, por outro lado, eles apresentam boa ductilidade e boa tenacidade, o que permite numerosas operações de conformação mecânica a frio.

Uma das alternativas para se aumentar a resistência mecânica destes materiais é a deformação a frio. Através deste procedimento podem-se elevar facilmente o limite de escoamento e o limite de resistência acima de 1000 N/mm², com alongamento na faixa de 10-15%. Este alto encruamento se deve, basicamente, às baixas energias de defeito de empilhamento destes materiais.

Uma segunda alternativa para se melhorar as propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis austeníticos é a adição de nitrogênio em teores de até 0,4%. Com este procedimento pode-se elevar o limite de escoamento à temperatura ambiente acima de 500 N/mm², o limite de resistência atinge valores entre 800 e 1000 N/mm² e a ductilidade do material permanece alta { 140 }. O nitrogênio (e o carbono) ocupa(m) posições intersticiais na austenita e causa notável endurecimento por solução sólida. Uma terceira alternativa para aumentar a resistência mecânica destes aços é a adição de elementos de liga que acarretem endurecimento por precipitação.

Para aplicações acima da temperatura ambiente, o quadro é mais

favorável aos aços inoxidáveis austeníticos. A resistência à fluência a 550°C para 100.000 horas pode atingir valores acima de 100 N/mm². Neste aspecto, os aços estabilizados ao nióbio apresentam considerável vantagem em comparação com os aços não estabilizados, conforme ilustra a figura 1.4.

Figura 1.4: Efeito do Nb na resistência à fluência do aço 18%Cr-8%Ni após 1% de pré-deformação, para 10.000h (a) e 100.000h (b). Extraída da referência {141} .

Deve-se destacar ainda que a resistência à oxidação dos aços inoxidáveis austeníticos nestas temperaturas é excelente. Duas causas principais são responsáveis pela boa resistência à fluência dos aços inoxidáveis austeníticos: i) a difusão na austenita é muito mais lenta que a difusão na ferrita, o que torna os processos de recuperação e de precipitação de fases intermetálicas fragilizantes mais lentos; e ii) a austenita apresenta um número menor de sistemas de escorregamento que a ferrita e energias de defeito de empilhamento consideravelmente mais baixas, o que torna a ocorrência do mecanismo de escorregamento com desvio mais difícil. Caso

se desejem níveis de resistência mais altos ou aplicações em temperaturas mais elevadas, devem-se utilizar superligas à base de Ni ou de Co. A resistência à fluência das superligas, por exemplo, para 1000 horas a 700°C, é cerca de 3 a 6 vezes maior que a dos aços inoxidáveis austeníticos.

1.3 - Resistência à Corrosão e à Oxidação dos Aços Inoxidáveis Austeníticos.

No tópico anterior mencionou-se que os aços inoxidáveis austeníticos tradicionais não apresentam, em comparação com outros aços, valores de resistência mecânica muito altos. Por outro lado, as suas resistências à corrosão e à oxidação são excelentes. Esta combinação de características, resistência mecânica razoável, boa conformabilidade a quente e a frio, excelentes resistências à corrosão e à oxidação e boa soldabilidade, é responsável pela crescente utilização destes aços. O objetivo principal deste trabalho não é o estudo da corrosão e da oxidação. Por outro lado, não seria razoável em um texto relativamente extenso sobre os aços inoxidáveis não abordá-las, pois elas são suas características principais. Em seguida discute-se, brevemente, as resistências à corrosão e à oxidação desta classe de aços.

1.3.1 - Tipos de corrosão em aços inoxidáveis austeníticos

A despeito do excelente desempenho em uma grande variedade de ambientes agressivos, os aços inoxidáveis austeníticos são susceptíveis a vários tipos de corrosão, tais como corrosão uniforme, corrosão localizada ("pitting corrosion"), corrosão intergranular, corrosão "risco de faca" ("knife-life corrosion") e corrosão sob tensão, os quais podem ocorrer simultânea e frequentemente de maneira combinada.

A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis está relacionada

com a formação de uma camada passivadora na superfície do material. Segundo Uhlig {142} existem duas teorias a respeito da natureza do filme passivador em metais e ligas. Uma delas afirma que o filme passivador, normalmente um óxido ou outro composto produto da reação do material com o meio, é uma barreira de difusão que separa o metal do meio e, portanto, diminui a velocidade de reação. Esta teoria é frequentemente denominada na literatura como teoria do filme de óxido. A outra teoria afirma que o material é passivado por uma camada adsorvida quimicamente, normalmente de oxigênio ou de íons passivadores, a qual diminui a velocidade de reação. O confronto das duas teorias tem sido objeto de debates nos últimos 150 anos. No caso dos aços inoxidáveis expostos a meios redutores, tais como ácido clorídrico, ácido fosfórico ou ácido sulfúrico, a formação desta camada é dificultada ou impedida e o material corroe uniformemente. Nestes casos, a temperatura e a concentração da solução são as principais variáveis. Para a maioria das aplicações, uma perda em peso menor que $0,3 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ é considerada satisfatória.

Em soluções aquosas contendo apreciáveis concentrações de íons halogênicos, principalmente Cl^- e Br^- , pode ocorrer o ataque localizado e puntiforme ("pitting corrosion"). Do ponto de vista da teoria do filme de óxido, o Cl^- penetra a camada de óxido através de poros e defeitos mais facilmente do que os outros íons, por exemplo o íon SO_4^{--} .

A precipitação preferencial de fases ricas em cromo, principalmente M_{23}C_6 , em contornos de grão causa o aparecimento da corrosão intergranular. Existem atualmente 5 teorias que tentam explicar este fenômeno {143}:

- empobrecimento das regiões adjacentes aos contornos de grão em elementos, principalmente cromo, responsáveis pela resistência à corrosão;

- formação de constituintes microestruturais, que podem ser removidos seletivamente em determinados meios;
- enriquecimento do contorno de grão em elementos que produzem dissolução anódica;
- tensões de coerência nas vizinhanças dos contornos de grão e
- formação local de células, onde o carboneto, quimicamente mais estável que a matriz adjacente, atua como catodo.

Fases intermetálicas e nitretos de cromo também podem provocar corrosão intergranular.

A corrosão tipo risco de faca é uma forma especial de corrosão intergranular, que pode ocorrer em componentes soldados de aços estabilizados. Em temperaturas acima de 1150°C (vide item 1.1.2.1), uma parte dos carbonetos MC se dissolve liberando carbono. Durante o resfriamento ou utilização na faixa de 600 a 800°C, precipita-se inicialmente o carboneto $M_{23}C_6$, favorecido cineticamente, ao invés do carboneto MC, pois a difusão do cromo é mais rápida que a do titânio ou nióbio e o cromo está presente em maior concentração. Isto ocorre em uma região estreita, paralela ao cordão de solda. Somente após tempos longos de exposição, os carbonetos $M_{23}C_6$ são substituídos por carbonetos mais estáveis do tipo MC. A precipitação dos carbonetos MC secundários ocorre então preferencialmente em contornos de grão {144}. A adição de teores crescentes de Nb ou Ti diminui este tipo de corrosão {145}.

A atuação simultânea de meios corrosivos e tensões de tração pode acarretar a ocorrência de corrosão sob tensão em numerosos materiais. Este tipo de corrosão diminui consideravelmente a vida útil do componente. Por exemplo, um aço 18%Cr-8%Ni pode romper-se em menos de 100 horas, quando submetido a tensões de apenas 20% do seu limite de resistência, em uma solução fervente de 3% de NaCl {140}. À medida que a tensão aplicada aumenta, o tempo de

ruptura diminui. A fratura pode ser intergranular, transgranular ou mista. Para aços inoxidáveis austeníticos, os dois íons mais indesejáveis, com respeito à corrosão sob tensão, são Cl^- e OH^- . Alguns ppm de Cl^- podem causar corrosão sob tensão, enquanto para o íon OH^- maiores concentrações são necessárias. Frequentemente, este tipo de corrosão ocorre associada à corrosão intergranular e/ou à corrosão localizada. O mecanismo ou mecanismos responsáveis pela corrosão sob tensão são ainda objeto de discussão { 146 }. Ligas com alto teor de Ni e baixos residuais de N são menos susceptíveis à corrosão sob tensão.

1.3.2 - Efeito de elementos de liga na corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos.

A figura 1.5 dá uma visão geral da influência dos vários elementos de liga sobre o comportamento de corrosão de aços inoxidáveis em soluções aquosas. Deve-se destacar que esta visão geral não discute se o elemento está em solução sólida ou concentrado em precipitados.

Figura 1.5: Efeito de vários elementos de liga sobre a passivação dos aços em soluções aquosas (esquemático) { 147 }.

Em seguida discute-se brevemente o efeito dos principais elementos de liga.

Cromo. Do ponto de vista da resistência à corrosão, o cromo é o elemento de liga mais importante, pois êle aumenta consideravelmente a região passiva do Fe (vide Fig. 1.5). A natureza da camada passivadora não está ainda completamente esclarecida {148-150}. A presença de oxigênio no meio causa uma passivação mais efetiva. No sistema Fe-Cr e para soluções aquosas com pH por volta de 7, o teor de Cr necessário para uma passivação efetiva é 12%. Para outros meios, este teor é frequentemente mais alto. Por outro lado o aumento do teor de Cr nos aços inoxidáveis austeníticos desestabiliza a austenita (favorecendo a formação de ferrita δ e das fases intermetálicas σ e χ) e aumenta a atividade do carbono (favorecendo a formação de $M_{23}C_6$).

Níquel. O níquel, a exemplo do Cr, diminui consideravelmente a corrente de passivação, conforme mostra a Fig. 1.5). O níquel aumenta também a resistência à corrosão sob tensão em soluções contendo $MgCl_2$ {151}, sua influência na corrosão localizada ("pitting Corrosion") é, no entanto, pequena {152}. Além disto, o Ni é forte estabilizador da austenita e aumenta a atividade do carbono.

Carbono. O carbono, apesar de aumentar a resistência mecânica do aço e estabilizar a austenita, é geralmente indesejável por ocasionar corrosão intergranular. Quanto maior é o teor de carbono do aço, maior é sua susceptibilidade à corrosão intergranular {153}. O teor de carbono do aço está diretamente ligado com o processo de fabricação utilizado. O seu teor mínimo é determinado pela tecnologia de fabricação utilizada e pela rentabilidade do processo.

Silício. O silício diminui a resistência à corrosão localizada, pois as partículas de SiO_2 são atacadas preferencialmente. Por outro lado, quando em solução sólida, o Si aumenta a resistência à

corrosão localizada em outras inclusões {154} . O Si aumenta a resistência à corrosão em HNO_3 altamente concentrado e a resistência à oxidação. Aços contendo teores mais altos de Si têm excelente comportamento em meios carbonetantes {155} . O Si desestabiliza a austenita e aumenta a atividade do carbono.

Manganês. O manganês tem pequena influência direta na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos. A sua atuação como estabilizador da austenita ajuda, no entanto, a diminuir os efeitos negativos relativos à ferrita δ e à fase σ . O Mn diminui também as atividades do C e do N na austenita.

Molibdênio. O molibdênio tem efeito marcante na resistência à corrosão localizada e na resistência à corrosão sob tensão {156} . O Mo melhora também consideravelmente o comportamento dos aços inoxidáveis austeníticos em água do mar {157-159} . Por outro lado, o Mo acentua a formação de ferrita δ , fase σ , fase χ e Fe_2Mo .

Titânio e Nióbio. O Ti e o Nb são adicionados nos aços inoxidáveis austeníticos, principalmente para reduzir a corrosão intergranular. As adições são nestes casos ligeiramente superior ao teor estequiométricamente necessário para fixar o carbono em carbonetos MC. O teor mínimo de Ti é 5.%C e o teor mínimo de Nb é 10.%C.

Terras Raras. As terras raras, mesmo em pequenas adições, têm marcada influência na corrosão intergranular. Babakov e Ostapenko {160} constataram que a adição de apenas 0,1% de Fe-Ce aumenta consideravelmente a resistência à corrosão intergranular. O cério segrega em contornos de grão e dificulta a formação de M_{23}C_6 .

1.3.3 - Resistência à oxidação dos aços inoxidáveis austeníticos

Uma das principais exigências para a utilização de um material

em altas temperaturas é uma boa resistência à oxidação. Os materiais metálicos estruturais para aplicações em altas temperaturas podem ser divididos em dois grupos:

- ligas austeníticas à base de Fe (aços inoxidáveis austeníticos), de Ni ou de Co (superligas) e
- metais e ligas refratárias à base de Nb, Ta, Mo ou W (estrutura CCC).

Enquanto no primeiro grupo a temperatura máxima de utilização é limitada pela resistência mecânica, no segundo grupo a limitação é a pobre resistência à oxidação dos metais refratários dos grupos V e VI da tabela periódica. Do ponto de vista da resistência à oxidação, um aço 18%Cr-8%Ni poderia ser utilizado até 800°C, enquanto um aço 23%Cr-21%Ni tem boa resistência à oxidação até 1100°C [161]. Esta boa resistência à oxidação é devida à formação de uma camada protetora de Cr_2O_3 . O Fe pode substituir parcialmente o Cr neste óxido, formando o óxido misto $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$ [161-163]. Em alguns casos, o óxido formado é um espinélio, por exemplo em aços com alto teor de Mn pode formar-se MnCr_2O_4 , o qual não confere ao material a mesma proteção que o Cr_2O_3 . Segundo Seybolt [164] quando uma camada de espinélio e não de Cr_2O_3 se forma imediatamente adjacente ao substrato (metal), o material pode sofrer oxidação interna.

A figura 1.6 compara os diversos grupos de materiais metálicos com relação à resistência à oxidação e à resistência à fluência.

O efeito do nióbio na oxidação dos aços inoxidáveis austeníticos ainda não está totalmente esclarecido. Por exemplo, Mangone e colaboradores [166] constataram que a adição de 2% de Nb reduz a resistência à oxidação de aços inoxidáveis brutos de fundição. Por outro lado, Truman e Pirt [167] afirmam que a adição de 0,77% de nióbio no aço 18%Cr-10%Ni não causa efeito significativo no seu comportamento em oxidação.

Figura 1.6 : Resistência à oxidação e resistência mecânica de vários grupos de materiais { 165 } .

Recentemente Suzuki e Kawabata { 168 } constataram que pequenas adições de nióbio aumentam a resistência à oxidação cíclica de aços inoxidáveis austeníticos em ar na faixa de 800 a 1200°C. Nos trabalhos acima mencionados { 166-168 }, assim como em outros { 169, 170 }, onde a influência do nióbio na oxidação de aços inoxidáveis austeníticos foi estudada, o nióbio estava na sua maior parte concentrado em partículas de segunda fase, principalmente na forma de carbonetos.

2. OBJETIVO DO TRABALHO

Os efeitos do nióbio na microestrutura e nas propriedades dos aços inoxidáveis austeníticos não são complementamente conhecidos. Os efeitos das adições de Nb neste grupo de aços tem sido frequentemente estudados em ligas com teor de cromo consideravelmente mais alto que o teor de níquel, como é o caso dos aços AISI 304, 316, 321 e 347. Nestes aços pode ocorrer a presença de várias fases, tais como carbonetos $M_{23}C_6$, M_6C e MC, ferrita δ , fases intermetálicas σ , χ e de Laves e martensitas induzidas por deformação (α' e ϵ), conforme discutido detalhadamente no capítulo anterior. As adições de nióbio nestas ligas acentuam a formação de ferrita δ e de martensitas induzidas por deformação e a precipitação de carbonetos MC e de fases de Laves do tipo Fe_2Nb . Neste aspecto, é sabido que a solubilidade do nióbio na austenita é muito baixa.

A idéia central deste trabalho é estudar os efeitos das adições de nióbio em matrizes completamente austeníticas do tipo Fe-15%Cr-15%Ni. Estas matrizes são, devido à relação Cr:Ni, isentas de ferrita δ , de fases intermetálicas como σ e χ e de martensitas induzidas por deformação. Quatro composições contendo 0%, aproximadamente 0,5%, 1% e 2% de Nb serão estudadas. O teor de carbono das ligas será mantido abaixo de 0,03%, para minimizar o consumo de nióbio devido à formação de NbC, cujos efeitos benéficos já são bastante conhecidos. Os teores de elementos residuais, tais como P, S, Cu, Sn e As, serão mantidos tão baixos quanto possível, principalmente o teor de fósforo, o qual pode acarretar a ocorrência de trincas a quente em aços inoxidáveis austeníticos estabilizados com nióbio {171}.

Será dada grande ênfase aos efeitos do nióbio na microestrutura das ligas, uma vez que a microestrutura, em última análise, determina as propriedades do material. Para isto, serão utilizadas

numerosas técnicas complementares de análise microestrutural. Correlações entre a microestrutura e as propriedades e características das ligas, tais como propriedades mecânicas, comportamento de oxidação e trabalhabilidade, serão também pesquisadas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Preparação das Ligas

Foram fundidas, em forno de indução a vácuo (VIM), cinco corridas com diferentes teores de nióbio. A composição base visada foi Fe-15%Cr-15%Ni-0,5%Si-0,5%Mn-0,03%C. Os teores de nióbio visados foram: 0% (corrida 138), 0,5% (corrida 139), 1% (corrida 140) e 2% (corridas 141 e 142). A corrida 141 apresentou trincas após forjamento a quente, sendo repetida (corrida 142).

Os materiais de partida foram: ferro extra doce ($C < 0,08\%$), cromo metálico, níquel eletrolítico, Fe-Nb, Fe-Mn e Fe-Si. Todos os materiais utilizados tinham baixo teor de carbono.

As fusões foram realizadas em cadinho de alumina e os vazamentos foram efetuados sob vácuo. As lingoteiras eram de ferro fundido, tinham secção quadrada de cerca de 100mm de lado e altura de cerca de 250mm. As composições (em % em peso) das cinco corridas são apresentadas na tabela 3.1.

Após a fusão e corte do topo, os lingotes foram forjados a quente para a secção quadrada de 30mm e depois para a secção redonda com cerca de 20mm de diâmetro. O forjamento foi realizado, utilizando-se um martelo de aproximadamente 400 kg. Antes do forjamento, os lingotes foram aquecidos até cerca de 1200°C e o tempo de encharque nesta temperatura foi de 3 horas. Sempre que a temperatura caia para cerca de 950°C , o lingote era reaquecido.

Após forjamento, as barras foram usinadas para o diâmetro de 16mm e submetidas ao ensaio de ultrassom. A corrida 141, apresentou, após forjamento, trincas de vários milímetros de comprimento

Tabela 3.1 : Composição química (em % em peso) das ligas

Corrida	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Al	Sn	As	Ni	N	Mo	Nb
138	0,02	0,59	0,53	0,006	0,013	0,02	14,4	<0,005	0,002	0,002	15,0	0,0084	0,01	<0,002
139	0,02	0,48	0,43	0,006	0,012	0,04	14,7	<0,005	0,002	0,001	15,1	0,0081	0,01	0,44
140	0,02	0,53	0,52	0,006	0,012	0,01	15,1	<0,005	0,001	0,002	14,1	0,0075	<0,01	0,89
141	0,02	0,57	0,47	0,006	0,012	0,01	14,6	0,005	0,001	0,002	14,8	0,0081	<0,01	1,74
142	0,03	0,41	0,51	0,006	0,008	0,02	13,4	0,013	0,001	0,004	15,2	0,028	<0,01	1,88

ao longo de todas as barras. Visando-se evitar estas trincas, a corrida 142, com composição similar à corrida 141, foi submetida a um ciclo de aquecimento, antes do forjamento diferente do anterior (16 horas a 1100°C e em seguida 3 horas a 1200°C) e o forjamento foi efetuado entre 1200 e 1000°C. A corrida 142 não apresentou trincas.

3.1.1 - Preparação de fitas ("tapes") por solidificação ultra-rápida ("melt spinning")

Foram preparadas fitas das corridas 138, 139, 140 e 142 por solidificação ultra-rápida. Para esta finalidade, foram retirados pedaços de 6 gramas do material bruto de forjamento de cada corrida. Estes pedaços foram então fundidos por indução em ampolas de quartzo, em uma câmara com atmosfera de 0,3 bar de hélio. Imediatamente após a fusão, o líquido foi pressionado à pressão de 0,5 bar de argônio, através de um furo de 0,8mm de diâmetro no tubo quartzo. O jato de líquido incidia sob uma roda de cobre em movimento rotacional com uma velocidade de 20 m/s. Por meio deste procedimento, estima-se obter velocidades de resfriamento na faixa de 10^5 a 10^6 K/S. As fitas obtidas têm cerca de 4mm de largura e espessura na faixa de 40 a 80 μm .

3.2 - Análise Microestrutural

As microestruturas das ligas nos diversos estados foram caracterizadas, utilizando-se numerosas técnicas complementares de análise microestrutural: microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, análise de energia dispersiva, microscopia eletrônica de transmissão, extração de precipitados, difração de raios X, análise térmica diferencial e permeabilidade magnética.

3.2.1 - Microscopia ótica (MO)

Foram utilizados dois tipos de preparação de amostras para microscopia ótica: preparação mecânica e preparação eletrolítica. Nos dois casos, as amostras eram inicialmente lixadas a úmido por lixas 600, 1000 e 2400. O polimento mecânico foi realizado, utilizando-se "spray" de diamante de 3 μm e de 1 μm . O polimento eletrolítico foi realizado em um aparelho da firma Struers, modelo Pollectrol. O eletrólito utilizado tem a seguinte composição: 950 ml de ácido acético e 50 ml de ácido perclórico. A tensão utilizada foi de 80 V e o tempo de polimento de 80 segundos. O eletrólito foi mantido a 13°C. Para revelar a microestrutura, utilizou-se basicamente V2A-Beize a 70°C: 100 ml de ácido clorídrico, 10 ml de ácido nítrico, 100 ml de água e 0,3 ml de Sparbeize. O tempo de ataque para observação em MO foi de 20 a 30 segundos.

3.2.2 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi o JSM-840 da firma JEOL, equipado com um catodo de LaB_6 para alta resolução. Neste equipamento foram analisadas superfícies de fratura, assim como superfícies de corpos de prova metalográficos após ataque profundo. A solução de ataque utilizada foi V2A-Beize a 80°C e o tempo de ataque 50 a 60 segundos.

3.2.3 - Análise de energia dispersiva (AED) das fases presentes

O microscópio eletrônico de varredura, mencionado acima, estava equipado com um detector modelo Spectra-Chrome 512 da firma Tracor Northern.

As intensidades medidas sofreram correções devidas ao número atômico (Z), à absorção (A) e a fluorescência (F).

3.2.4 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

O microscópio eletrônico de transmissão utilizado foi o modelo EM 300 da firma Philips. A maioria das análises foi realizada, utilizando-se uma tensão de 100 kV. Algumas análises suplementares foram realizadas com um microscópio modelo JEM 200 A da firma JEOL, utilizando-se uma tensão de 200 kV. Os corpos de prova, para observação em MET, foram preparados a partir de discos de 3mm de diâmetro. O afinamento final das amostras foi realizado pela técnica do jato duplo, utilizando-se um aparelho Tenupol-2 da firma Struers. O eletrólito utilizado foi o mencionado no item 3.2.1. A tensão utilizada neste caso foi 70 V.

3.2.5 - Extração de precipitados

Em algumas amostras, os precipitados foram extraídos por meio da dissolução eletrolítica da matriz e posterior filtragem dos precipitados em filtros de membrana {172}. A composição em volume do eletrólito era: 94% de CH_3OH , 5% de CH_3COOH e 1% de HCl . A densidade de corrente durante a extração foi mantida por volta de $3\text{mA}/\text{cm}^2$.

3.2.6 - Difração de raios X

Corpos de prova polidos eletroliticamente foram analisados por difração de raios X, utilizando-se um difratômetro modelo Kristalloflex da firma Siemens. Os resíduos de precipitados foram analisados com auxílio de uma câmara de Debye-Scherrer. Nos dois casos, difratometria em superfície polida e análise de pó em câmara de Debye-Scherrer, a radiação utilizada foi de $\text{Mo } k\alpha$.

3.2.7 - Análise térmica diferencial (ATD)

Foram realizadas análises na faixa de 1100 a 1500°C em todas as corridas. As velocidades de aquecimento e de resfriamento nesta faixa de temperaturas foi de 10°C/min.

Os corpos de prova tinham cerca de 1 grama e foram analisados em cadinhos de alumina.

3.2.8 - Detecção de fases ferromagnéticas (DM)

Foram realizados ensaios para detecção de fases magnéticas, utilizando-se um detector Ferritescope da firma Helmut Fischer GmbH. O limite de detecção do aparelho é 0,1% de ferrita.

3.3 - Ensaaios Mecânicos

Foram efetuados, basicamente, dois tipos de ensaios mecânicos: ensaios de dureza Vickers e ensaios de tração.

3.3.1 - Ensaio de dureza Vickers

Os ensaios de dureza foram realizados, utilizando-se diversas cargas (de 15 gramas até 10 kilogramas), conforme o tamanho da região que se desejava pesquisar. As amostras para as medidas de dureza eram, sempre que possível, polidas eletroliticamente.

3.3.2 - Ensaaios de tração

Os ensaios de tração foram realizados em corpos de prova com comprimento útil de 25mm e diâmetro de 5mm. Os corpos de prova tinham rosca na cabeça, para facilitar a fixação nas garras da máquina.

3.4 - Ensaaios de Oxidação

Dois tipos de ensaios de oxidação foram realizados: análise termogravimétrica e ensaios cíclicos de oxidação.

3.4.1 - Análise termogravimétrica

Foram realizados testes com velocidade constante de aquecimento até 1000°C e ensaios isotérmicos a 800 e 900°C, em um equipamento da firma Dupont. Os corpos de prova utilizados tinham 5mm de diâmetro e 1mm de espessura.

3.4.2 - Ensaaios cíclicos de oxidação

As amostras para os testes cíclicos de oxidação tinham 15mm de diâmetro e 3mm de espessura. As amostras eram colocadas em botes de alumina e posicionadas dentro de um tubo de alumina em um forno horizontal. Depois de 6 horas à temperatura desejada, a amostra era resfriada em um recipiente, para evitar a perda de óxido. Em seguida, o óxido era removido, o óxido e a liga eram pesados e um novo ciclo de 6 horas era iniciado. A cada temperatura eram realizados 6 ciclos em quadruplicata. Foram realizados ensaios a 800, 900, 1000, 1100 e 1200°C.

3.4.3 - Análise do óxido

Amostras de óxido retirados das proximidades da interface metal/óxido e da interface óxido/ar foram analisadas por fluorescência de raios X (composição química) e por difração de raios X (estrutura cristalina).

A topografia da superfície do óxido foi analisada por microscopia eletrônica de varredura. A interface metal/óxido foi analisada por microscopia ótica e por microscopia eletrônica de varredura.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A apresentação e a discussão dos resultados (capítulo 4) foi dividida em 3 partes: caracterização microestrutural das ligas (item 4.1), propriedades mecânicas das ligas (item 4.2) e oxidação das ligas (item 4.3).

4.1 Caracterização microestrutural das ligas

Neste item serão apresentados e discutidos os resultados de caracterização microestrutural após os diversos estágios de processamento das ligas: estado bruto de fundição (sub-item 4.1.1), estado bruto de forjamento (sub-item 4.1.2), após solubilização (sub-item 4.1.3) e após envelhecimento (sub-item 4.1.4).

4.1.1 - Estado bruto de fundição

Foram retiradas fatias transversais de cerca de 15mm de espessura do topo dos lingotes de todas as corridas. Corpos de prova retirados destas fatias foram submetidos aos seguintes ensaios e análises: ensaio magnético para detecção de ferrita, análise macrográfica, análise microestrutural por microscopia ótica, análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura, microanálise química das fases por análise de energia dispersiva e análise termodiferencial.

Os ensaios magnéticos mostraram a ausência de fases magnéticas em todas as corridas, o que está de acordo com o previsto pelo diagrama de Schaeffler (vide figura 4.1).

A análise macrográfica foi realizada após lixamento, polimento e ataque com V2A-Beize nas fatias transversais retiradas dos lingotes. Todas as corridas apresentaram uma zona colunar superficial

e uma zona com grãos equiaxiais no interior dos lingotes. A figura 4.2 mostra estas duas regiões. As dimensões destas zonas ou regiões não variaram de uma corrida para outra. A zona colunar tinha cerca de 15mm de espessura e a zona equiaxial cerca de 70mm de largura.

Se por um lado a composição da liga parece não afetar o tamanho das zonas, o qual é predominantemente determinado pelas condições de extração de calor, mantidas aproximadamente constante para todas as corridas, por outro lado a adição de nióbio causou considerável refino de macroestrutura bruta de fundição. Evidências de crescimento dendrítico podem ser notadas na macrografia da figura 4.3.

Em seguida foram preparadas amostras para observação por microscopia ótica. Após lixamento e polimento mecânico em alumina (sem ataque) foi possível observar nas ligas contendo nióbio a presença de 3 fases: inclusões arredondadas escuras, partículas alongadas de cor cinza e uma fase de cor cinza clara e avermelhada. A liga contendo 0,44% de Nb apresentou apenas algumas partículas alongadas da fase de cor cinza avermelhado, enquanto as ligas contendo 1,74 e 1,88% de Nb apresentaram uma rede contínua desta fase (vide figura 4.4). As inclusões escuras e arredondadas e as partículas alongadas de cor cinza (indicadas por uma flexa na figura 4.5) estavam freqüentemente em contacto com a fase de cor cinza avermelhado. Nas ligas isentas de nióbio constatou-se apenas a presença das inclusões arredondadas e escuras.

Para observação por microscopia eletrônica de varredura e para a microanálise química das fases as amostras polidas sofreram ataque profundo com V2A-Beize.

Figura 4.1: Diagrama de Schaeffler {140} mostrando que as cinco ligas utilizadas são completamente austeníticas.
 Equivalente em cromo(%) = $\%Cr + 1,4 \cdot \%Mo + 0,5 \cdot \%Nb + 1,5 \cdot \%Si + 2 \cdot \%Ti$
 Equivalente em níquel(%) = $\%Ni + 30 \cdot \%C + 0,5 \cdot \%Mn + 30 \cdot \%N_2$

Figura 4.2: Macrografia mostrando a região de grãos equiaxiais e a região de grãos colunares. Corrida 141.
 Aumento de 3,4 X. Microscópio ótico estereoscópico.

Figura 4.3: Macrografia mostrando crescimento dendrítico.
Corrida 139. Aumento de 9,6 X. Microscópio ótico.
estereoscópico.

Figura 4.4: Micrografia ótica mostrando a distribuição das fa-
ses. Corrida 141. Aumento de 100 X.

Figura 4.5: Micrografias óticas mostrando a distribuição e morfologia das fases. Corrida 141.

a) Aumento de 630 X. b) Aumento de 1250 X.

Nas ligas contendo nióbio, a microanálise química da matriz acusou praticamente ausência de nióbio e de silício, conforme mostra o espectro de energia dispersiva da figura 4.6

A fase que se apresentava com cor cinza avermelhada no microscópio ótico também foi observada por microscopia eletrônica de varredura em todas as corridas contendo nióbio. Nas ligas contendo teor mais alto de nióbio, ela formava uma rede contínua (vide figura 4.7). Na liga contendo menor teor de nióbio (corrida 139), ela apresentava-se como partículas alongadas (vide figura 4.8).

A composição desta fase praticamente não variava e ela continha basicamente Fe, Nb, Ni, Cr e Si, conforme ilustra o espectro de energia dispersiva da figura 4.9. A concentração destes elementos foi determinada, e a sua composição, após as correções de número atômico

Figura 4.6: Espectro de energia dispersiva da matriz da corrida 141 no estado bruto de fundição.

co, absorção e fluorescência, é apresentada na tabela 4.1. Os resultados da tabela 4.1 sugerem que esta fase é uma fase de Laves do tipo Fe_2Nb com teor de nióbio abaixo do estequiométrico.

Conforme foi mencionado na introdução deste trabalho, dois tipos de fases de Laves AB_2 ocorrem frequentemente em matrizes com estrutura cúbica de face centrada: tipo MgCu_2 com estrutura cúbica C15 e tipo MgZn_2 com estrutura hexagonal C14, sendo que este último tipo é mais frequente. De um modo geral, os elementos (AeB)

a) 400 X

b) 1600 X

c) 3500 X

Figura 4.7: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Corrida 141. Estado bruto de fundição.

Figura 4.8 : Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura. Corrida 139. Aumento de 2500 X.

formadores de fases de Laves apresentam diferenças de raio atômico não muito pequenas nem muito grandes. A razão ideal de raios atômicos, RA/RB , é 1,225, embora existam fases de Laves com RA/RB na faixa de 1,10 a 1,46. Do ponto de vista somente do tamanho seria possível a ocorrência de fases de Laves nos sistemas Ni-Nb, Ni-Mo e Ni-Ti (vide Tabela 4.2).

Por outro lado não são apenas as considerações de tamanho atômico que ditam a existência destas fases. Alguns autores { 173 } afirmam que elas não se formam quando a concentração média de elétrons da combinação AB_2 é maior ou igual a 8. Isto explica a maior frequência destas fases nos sistemas à base de ferro do que nos sistemas à base níquel. Silício, o qual também decresce a concentração eletrônica, estabiliza as fases de Laves nos sistemas à base de Ni, Co ou Fe { 174 } .

Figura 4.9: Espectro de energia dispersiva da fase intermetálica da corrida 141 no estado bruto de fundição.

Tabela 4.1: Composição da fase de Laves (média de 3 análises)

Elemento	Fe	Ni	Cr	Nb	Si
% atômica	46,5 $\pm$ 0,9	12,6 $\pm$ 0,5	11,25 $\pm$ 0,3	22,9 $\pm$ 0,7	6,8 $\pm$ 0,2
% em peso	41,6 $\pm$ 1,0	11,9 $\pm$ 0,5	9,4 $\pm$ 0,3	34,0 $\pm$ 0,9	3,1 $\pm$ 0,1

Tabela 4.2: Ocorrência de fases de Laves (AB_2) em alguns sistemas binários.

Elemento A	Elemento B	RA/RB	Concentração ele- trônica média	Ocorrência de fa- ses de Laves
Nb	Ni	1,18	8,33	não ocorre
Mo	Ni	1,13	8,67	não ocorre
Ti	Ni	1,17	8,00	não ocorre
Cr	Ni	1,03	8,67	não ocorre
Fe	Ni	1,02	9,33	não ocorre
Hf	Ni	1,29	8,00	Ni ₂ Hf; C14
Nb	Fe	1,16	7,00	Fe ₂ Nb; C14
Mo	Fe	1,10	7,33	Fe ₂ Mo; C14
Ti	Fe	1,14	6,67	Fe ₂ Ti; C14
Cr	Fe	1,01	8,00	não ocorre
Hf	Fe	1,24	6,67	Fe ₂ Hf; C14
Nb	Cr	1,15	5,67	Cr ₂ Nb; C15

Denham e Silcock { 58 } constataram que teores crescentes de silício diminuem o teor de nióbio da fase de Laves em aços inoxidáveis completamente austeníticos. A composição determinada para a fase de Laves nas ligas contendo nióbio, neste trabalho, leva a um valor de 7,07 para a concentração eletrônica média, isto é, muito próximo do valor 7,0 obtido à partir da fórmula Fe_2Nb .

As partículas que apresentavam-se com cor cinza no microscópio ótico eram ricas em nióbio e são carbonitretos do tipo $\text{Nb}(\text{C},\text{N})$.

As inclusões escuras e arredondadas eram ricas em elementos com grande afinidade pelo oxigênio, tais como Al, Si, Nb, Ti e Cr. A concentração de cada elemento variava de partícula para partícula, conforme ilustram os espectros de energia dispersiva de duas destas partículas (vide figura 4.10). Estas partículas são inclusões de óxidos mistos. Frequentemente estas inclusões estavam envolvidas pela fase de Laves (vide figura 4.11).

Os resultados apresentados até agora já permitem afirmar que no estado bruto de fundição praticamente todo nióbio está concentrado em partículas grandes, as quais pouco devem contribuir para o aumento da resistência mecânica das ligas contendo nióbio. A presença de Nb em concentrações sub-estequiométricas, assim como a presença de Ni, Cr, e Si nas partículas contribuem para aumentar a quantidade de fase de Laves em comparação com o previsto a partir da fórmula Fe_2Nb .

Foram realizados diversos tratamentos térmicos entre 1000 e 1200°C visando dissolver a fase de Laves e homogeneizar as ligas. Observações qualitativas por microscopia ótica mostraram que tratamentos térmicos de até 3 horas a 1200°C praticamente não modificam a microestrutura bruta de fundição das ligas contendo nióbio.

Figura 4.10: Espectro de energia dispersiva de dois óxidos mistos. Corrida 141.

Figura 4.11 : Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura mostrando partícula de óxido misto envolvida pela fase de Laves. Aumento de 3000 X.

Segundo a literatura [175], são necessários tempos de homogeneização de aproximadamente d^2/D (onde d é o espaçamento entre os braços das dendritas, e D é o coeficiente de difusão) para eliminar quase que totalmente a segregação de uma liga. Tomando-se o valor de $3,25 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ como coeficiente de difusão do Nb na austenita a 1200°C (vide tabela 1.3) e um espaçamento d de apenas $10 \text{ }\mu\text{m}$, o tempo necessário para eliminar a segregação seria de cerca de 85 horas. Isto mostra que a homogeneização completa apenas por tratamentos térmicos antes do forjamento das ligas austeníticas contendo Nb é relativamente difícil.

4.1.1.1. - Análise térmica diferencial das ligas

Os objetivos destas experiências foram: i) determinação da influência do nióbio nas linhas liquidus e solidus da austenita Fe-15%Cr-15%Ni e ii) detecção da eventual presença de fases de baixo ponto de fusão.

A figura 4.12 mostra que o Nb, na faixa de teores estudados, a-baixa a temperatura das linhas solidus e liquidus, sendo que o abaixamento da linha solidus é maior que o abaixamento da linha liquidus. Portanto, o intervalo de solidificação da austenita é expandido por meio de adições de nióbio (compare a figura 4.12 com a figura 4.13). Este fato, por sua vez, implica no aumento da possibilidade de ocorrência de segregação nas ligas contendo nióbio. Efeito similar já foi observado para adições de molibdênio { 177 } .

As ligas contendo maior teor de nióbio (corridas 141 e 142) apre-sentaram adicionalmente indícios de uma transformação entre 1305 e 1270°C (início e fim). Estes resultados e as observações metalográ-ficas sugerem que o diagrama Fe-15%Cr-15%Ni-0,03%C-Nb tenha o as-pecto apresentado esquematicamente na figura 4.14.

Estes resultados indicam que o aquecimento das ligas 141 e 142 acima de 1270°C, e em particular entre 1305 e 1370°C, leva à fusão localizada.

4.1.2 - Estado bruto de forjamento

A redução em área ocorrida durante o forjamento a quente foi maior que 95%, e isto causou obviamente acentuadas modificações mi-croestruturais em todas as ligas. As ligas apresentavam após forja-mento uma microestrutura de grãos recristalizados, sendo que as que continham nióbio apresentavam uma dispersão de partículas de fase de Laves menores que 10 μ m (vide figura 4.15). A fase de La-ves foi fragmentada (vide figura 4.16) e redistribuída durante o forjamento. A distribuição das partículas era relativamente unifor-me, embora aglomerações em regiões onde provavelmente se situavam as colônias eutéticas antes do forjamento pudessem ser observadas (vide figura 4.17).

Figura 4.12: Efeito do Nb nas linhas solidus e líquidus do sistema Fe - 15% Cr - 15% Ni.

Figura 4.13: Corte do diagrama Fe - Cr - Ni para 70% de Fe {176}.

Figura 4.14 : Corte esquemático do diagrama de fases
Fe - 15% Cr - 15% Ni - 0,03% C - Nb.

Após a dissolução eletrolítica da matriz e extração dos precipitados, a liga 138 (sem nióbio) apresentou um resíduo de apenas 0,07% (% em peso), enquanto na liga 142 (1,88% de Nb) o resíduo era de 2,6%. A análise do resíduo da liga 138 indicou a presença de óxidos mistos. No resíduo da liga 142 foram encontradas, além dos óxidos, duas fases: carboneto de nióbio e fase de Laves do tipo Fe_2Nb . Os parâmetros de rede destas fases são comparados com valores da literatura nas tabelas 4.3 e 4.4, respectivamente.

O valor do parâmetro de rede encontrado para o carboneto de nióbio sugere que ele contenha nitrogênio e se trate de um carbonitreto do tipo $\text{Nb}(\text{C},\text{N})$, embora a deficiência em carbono também pudesse explicar o valor obtido.

Se supor-se que todo o carbono e o nitrogênio da corrida 142 estão combinados na forma de carbonitretos e, além disto, descontar-se o peso dos óxidos (suposto idêntico ao da corrida 138) obtém-se

a)

b)

Figura 4.15: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Corrida 141.
Estado bruto de forjamento. a) Aumento de 300 X.
b) Aumento de 1000 X.

Figura 4.16 : Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura mostrando o trincamento da fase de Laves durante o forjamento a quente. Corrida 141. Aumento de 8000 X.

um resíduo de fase de Laves de 2,25%. Assumindo-se a fórmula Fe_2Nb pode-se concluir que 0,61% do Nb do aço está em solução sólida. Se assumir-se a fórmula determinada neste trabalho (vide tabela 4.1) pode-se concluir que 0,86% de Nb encontra-se em solução sólida.

Portanto o forjamento a quente, além de fragmentar e redistribuir as colônias eutéticas, ocasionou considerável dissolução de nióbio na austenita.

Conforme mencionado no capítulo 3, a corrida 141 apresentou trin^{cas} após o forjamento, conforme ilustram as macrografias da figura 4.18. A superfície de fratura, quando observada em microscópio ele^{tr}ônico de varredura, apresentava características de fratura dútil (vide figura 4.19).

Figura 4.17: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostrando acúmulo de partículas após forjamento a quente. Corrida 141.
a) Aumento de 1000 X. b) Aumento de 3000 X.

Tabela 4.3: Parâmetro de rede do carboneto de nióbio (NbC) e do nitreto de nióbio (NbN)

Fase	Parâmetro de Rede (Å)	Referência
NbC	4,4702	178
NbC _{0,99}	4,4707	55
NbC _{0,77}	4,4318	55
NbN	4,392	55
Nb(C,N)	4,45	este trabalho

Tabela 4.4 : Parâmetros de rede da fase de Laves.

Fase	Parâmetros de Rede (Å)	Referência
Fe ₂ Nb	a = 4,82 c = 7,87 c/a = 1,633	179
Fe ₂ Mo	a = 4,73 c = 7,72 c/a = 1,632	180
Fe ₂ Ti	a = 4,785 b = 7,799 c/a = 1,630	181
(Fe,Si,Cr,Ni) ₂ Nb	a = 4,795-4,827 c = 7,793-7,866	58
(Fe,Ni,Cr,Si) ₂ Nb	a = 4,76 c = 7,86 c/a = 1,651	este trabalho

a)

b)

Figura 4.18: Macrografia das trincas de forjamento da corrida 141. a) Secção transversal da barra, aumento de 12,8 X. b) Superfície interna da trinca, aumento de 20,5 X.

Figura 4.19 : Superfície interna das trincas da figura 4.18 observada por microscopia eletrônica de varredura. Aumento de 1300 X.

A ocorrência de fusão localizada foi a primeira hipótese levantada para explicar a presença destas trincas. Como a temperatura de forjamento esteve abaixo de 1270°C (vide figura 4.14), e, além disto não constatou-se nenhuma evidência metalográfica de fusão localizada, esta hipótese foi descartada. A hipótese subsequente, de que a queda de temperatura abaixo de 1000°C pode ter sido responsável pelas trincas, parece mais provável. Além de diminuir a plasticidade da austenita, a queda de temperatura acarreta maior encruamento e a reprecipitação de partículas finas de fase de Laves. Estas partículas finas (vide as micrografias obtidas por MET da figura 4.20), além de causarem endurecimento por precipitação, dificultam a recristalização do material.

As observações acima sugerem que a faixa de temperaturas para o forjamento das ligas contendo nióbio deve situar-se entre 1200°C e 1050°C , isto é, cerca de 100°C abaixo do limite superior (fusão

a) 22000 X

b) 23000 X

c) 28000 X

Figura 4.20: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão. Corrida 141. Estado bruto de forjamento.

localizada) e cerca de 100°C acima do limite inferior (reprecipitação de fases de Laves).

4.1.3 - Solubilização das ligas

Trabalhos anteriores {93} mostraram que a solubilidade do nióbio na austenita abaixo de 750°C é muito pequena; menor que 0,1%. Pequenos excessos de nióbio, acima do estequiometricamente necessário para formar Nb(C,N), causam a precipitação de fase de Laves. No estado bruto de fundição praticamente todo nióbio das ligas está concentrado em partículas de fases de Laves e de carboneto de nióbio.

Durante o forjamento a quente estas partículas são fragmentadas, redistribuídas e parcialmente dissolvidas.

Para avaliar-se a solubilidade máxima do nióbio na austenita, amostras brutas de forjamento foram recozidas entre 1200 e 1340°C por diversos tempos. Nas corridas 141 e 142, não observou-se, para nenhum tratameto térmico, a dissolução total das partículas.

Em amostras recozidas por 3 horas a 1300°C- esta temperatura está situada ligeiramente acima da temperatura eutética (1270°C) da figura 4.14- a composição química da matriz foi determinada por análise de energia dispersiva. Os teores de nióbio, após as correções referentes ao número atômico, absorção e fluorescência, são apresentados na tabela 4.5.

Um recozimento a 1340°C por 3 horas levou à ocorrência de considerável quantidade de fusão de fase de Laves nos contornos de grão da corrida 142, conforme mostra a figura 4.21

Estas experiências de solubilização mostram que, se os objetivos

Tabela 4.5 : Concentração de nióbio (em % em peso) das ligas e da matriz após recozimento a 1300°C por 3 horas.

Corrida	% Nb da liga	% Nb em solução sólida
139	0,44	$0,40 \pm 0,06$
140	0,89	$0,96 \pm 0,16$
141	1,88	$1,67 \pm 0,11$

das adições for endurecimento por solução sólida e/ou endurecimento por precipitação, os teores de nióbio devem situar-se abaixo de 1,7%.

Figura 4.21: Micrografia obtida por microscopia ótica mostrando fusão localizada na corrida 142 após recozimento a 1340°C. Aumento de 1250 X.

4.1.3.1 - Experiências de solidificação ultra-rápida ("melt-spinning")

O objetivo principal destas experiências foi tentar manter todo o Nb das ligas em solução sólida por meio de solidificação ultra-rápida à partir do estado líquido. Estas experiências têm também interesse tecnológico na medida em que as velocidades de resfriamento obtidas em "melt-spinning" (10^5 a 10^6 K/S) são comparáveis com as velocidades de resfriamento obtidas em deposição por plasma.

Os resultados de difração de raios X das fitas mostraram a presença de apenas uma fase: austenita. A tabela 4.6 mostra dois outros aspectos: i) as fitas obtidas por "melt-spinning" apresentaram, em comparação com as barras forjadas e solubilizadas, praticamente ausência de textura e ii) o nióbio altera (expande) o reticulado cristalino da austenita.

Observações por microscopia ótica, microscopia eletrônica de transmissão e microscopia eletrônica de varredura (vide figura 4.22) confirmaram a presença de apenas uma fase. A microestrutura consiste de grãos muito finos com diâmetro na faixa de 2 a 7 μm .

Estas experiências mostram que, por meio de solidificação ultra-rápida, é possível manter altos teores de nióbio em solução sólida e obter uma microestrutura de grãos muito finos, praticamente isenta de segregação e de textura.

4.1.4 - Envelhecimento das ligas

As corridas 138, 139, 140 e 142 foram envelhecidas (após solubilização) a 600, 700 e 800°C por até 300 horas. Neste sub-item serão abordados apenas aspectos relativos à transformação de fase (precipitação no estado sólido), tais como locais de nucleação,

Tabela 4.6 : Principais reflexos da austenita para as diversas corridas após recozimento a 1200°C por 1 hora (secção transversal). A amostra 142 MS foi obtida por "melt-spinning" (superfície longitudinal da fita).

Liga	138		139		140		142		142 MS	
Reflexo	d ° (Å)	I/I ₀ (%)	d ° (Å)	I/I ₀ (%)	d ° (Å)	I/I ₀ (%)	d ° (Å)	I/I ₀ (%)	d ° (Å)	I/I ₀ (%)
111	2,049	33	2,053	100	2,053	100	2,053	75	2,053	100
200	1,778	14	1,780	61	1,779	63	1,780	100	1,781	71
220	1,260	100	1,262	23	1,262	27	1,262	45	1,262	37
311	1,078	4	1,078	25	1,078	23	1,078	27	1,078	45
222	1,030	8	1,032	10	1,032	20	1,032	12	1,033	12
400	0,894	2	0,895	6	0,895	5	0,895	14	0,895	9
331	0,820	5	0,821	13	0,821	12	0,821	19	0,821	13
420	0,800	1	0,800	13	0,800	10	0,801	10	0,801	14
422	0,730	0,5	0,731	7	0,731	5	0,731	11	0,731	8

Figura 4.22 : Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostrando a microestrutura da superfície da fita da liga 142 após "melt-spinning".
a) Aumento de 3500 X. b) Aumento de 5000 X.

relações de orientação com a matriz, sequência de precipitação, morfologia, tamanho e distribuição de precipitados. O efeito dos precipitados nas propriedades mecânicas (endurecimento por precipitação) será abordado posteriormente (item 4.2) no capítulo referente às propriedades mecânicas.

Na liga 138 (isenta de nióbio), ocorreu durante o envelhecimento a precipitação de $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$ nos contornos de grão. Este resultado confirma a solubilidade muito baixa do carbono na austenita Fe-Cr-Ni nas temperaturas de envelhecimento.

Nas ligas contendo nióbio, ocorreu extensiva precipitação de fase de Laves do tipo Fe_2Nb . Em discordância com trabalho anterior {58}, não foi encontrado em nenhuma liga o carboneto M_6C . Este resultado sugere que o carboneto M_6C não se forme nos sistemas Fe-Cr-Ni-C e Fe-Cr-Ni-Nb-C, sendo necessária a presença de Mo e/ou de W para sua ocorrência nos aços inoxidáveis. Em seguida discute-se a precipitação da fase de Laves nos aços contendo nióbio.

As observações metalográficas sugerem a seguinte sequência de precipitação para a fase de Laves: contornos de grão, contornos incoerentes de macla, contornos coerentes de macla e interior dos grãos. A precipitação nestes locais pode ser observada na figura 4.23.

As seguintes relações de orientação com a matriz foram encontradas por difração de elétrons em microscopia eletrônica de transmissão:

$$(0001)_{\text{Fe}_2\text{Nb}} // (111)_{\gamma} ;$$

$$[10\bar{1}0]_{\text{Fe}_2\text{Nb}} // [\bar{1}10]_{\gamma}$$

a) 2500 X

b) 5000 X

c) 1500 X

Figura 4.23 : Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostrando a precipitação da fase de Laves após 25 horas a 800°C.

As partículas de fase de Laves tem morfologia do tipo placa. Esta morfologia pode ser explicada da seguinte maneira: as interfaces com melhor ajuste cristalino com a matriz crescem mais lentamente que as interfaces com pior ajuste. Para tempos longos de envelhecimento ocorre coalescência das partículas, principalmente nos contornos de macla, formando nestes locais filmes quase contínuos de fase de Laves (vide figura 4.24).

Figura 4.24 : Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura mostrando a precipitação da fase de Laves após 100 horas a 700°C. Aumento de 3000 X.

Enquanto os precipitados em contornos de grão coalescem formando partículas grandes e discretas, os filmes quase contínuos em contornos de macla se mantêm mesmo para tempos longos de envelhecimento (vide figura 4.25).

De um modo geral pode-se afirmar que a fase de Laves do tipo

Figura 4.25 : A mesma amostra da figura anterior mostrando o coalescimento diferenciado em contornos de grão e em contornos de macla. a) 3000 X b) 10000 X.

Fe_2Nb tem dificuldade de nucleação na austenita, mas após a nucleação ela cresce rapidamente. Nestes casos, a presença de defeitos cristalinos causados por prédeformação a frio antes do envelhecimento ou por tratamentos termomecânicos pode ser uma alternativa particularmente interessante para se obter distribuições mais finas de precipitados.

4.2 - Propriedades Mecânicas das Ligas

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados referentes ao efeito do nióbio nas propriedades mecânicas da austenita Fe-15%Cr-15%Ni após os diferentes estágios de processamento das ligas: estado bruto de fundição (sub-item 4.2.1), após forjamento e solubilização (sub-item 4.2.2.), após envelhecimento (sub-item 4.2.3) e após solidificação ultra-rápida (sub-item 4.2.4). Em seguida serão discutidos (sub-item 4.2.5) os mecanismos de endurecimento (mecanismos de aumento de resistência mecânica) relevantes no sistema Fe-15%Cr-15%Ni-Nb.

4.2.1 - Estado bruto de fundição

Os efeitos do Nb nas propriedades mecânicas a temperatura ambiente das ligas no estado bruto de fundição podem ser observados na figura 4.26. O efeito positivo do teor de Nb na dureza, no limite de escoamento e no limite de resistência é muito pequeno e o efeito negativo na ductilidade (alongamento) é acentuado. No estado bruto de fundição, o Nb das ligas encontra-se na sua quase totalidade concentrado em partículas grosseiras de fase de Laves (vide sub-item 4.1.1). Estas partículas grosseiras têm efeito endurecedor muito pequeno e a presença de uma rede contínua de fase de Laves nas ligas contendo teor mais alto de Nb diminui consideravelmente a ductilidade. A hipótese de que a nucleação e a propagação de trincas nas colônias de fase de Laves é facilitada foi testada e con-

Figura 4.26 : Variação da dureza Vickers (HV 10), do limite de escoamento (LE, em N/mm^2), do limite de resistência (LR, em N/mm^2) e do alongamento total (AT, em %) com o teor de nióbio para o estado bruto de fundição.

firmada com auxílio de ensaios de flexão em corpos de prova preparados metalograficamente antes do ensaio de flexão e observados microscopicamente após o ensaio (vide micrografias da figura 4.27).

4.2.2 - Estado forjado e solubilizado

Todas as ligas apresentaram após forjamento a quente evidências de não estarem completamente recristalizadas. Após forjamento as ligas foram solubilizadas a 1200, 1250 , 1300 e 1340°C. Nas corridas 141 e 142 não foi possível dissolver totalmente a fase de Laves (vide sub-item 4.1.3).

Na figura 4.28 são apresentados os resultados dos ensaios mecânicos após tratamento de solubilização a 1200°C. A comparação da figura 4.28 com a figura 4.26 mostra que todas as ligas tiveram suas propriedades melhoradas pelo forjamento a quente seguido de solubilização.

O efeito do forjamento a quente na dureza Vickers, no limite de escoamento e no limite de resistência foi menor que seu efeito na ductilidade. O melhor comportamento do material forjado e solubilizado, em comparação com o material bruto de fundição, deve-se à várias causas: i) refino da estrutura bruta de fundição (grãos mais finos), ii) dissolução parcial da fase de Laves (endurecimento por solução sólida), iii) fragmentação e redistribuição das partículas primárias da fase de Laves (endurecimento por dispersão de partículas incoerentes) e iv) ausência da rede contínua de fase de Laves nas corridas 140, 141 e 142, a qual compromete a ductilidade destas ligas no estado bruto de fundição.

4.2.3 - Estado solubilizado e envelhecido

Foram determinadas curvas de envelhecimento (dureza versus tempo) a 600, 700 e 800°C. O tempo máximo de envelhecimento foi 300

a) 400 vezes

b) 600 vezes

c) 850 vezes

d) 2500 vezes

Figura 4.27 : Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Corrida 142 após ensaio de flexão.

Figura 4.28 : Variação da dureza Vickers (HV 10), do limite de escoamento (LE, em N/mm^2), do limite de resistência (LR, em N/mm^2) e do alongamento total (AT, em %) com o teor de nióbio para o estado forjado e solubilizado (1200°C , 1 hora).

horas. Na figura 4.29 b são apresentadas as curvas de envelhecimento a 700°C para as corridas 138, 139, 140 e 142. A 600°C observou-se endurecimento significativo apenas na corrida 142 após 100 horas e na corrida 140 após 300 horas (vide figura 4.29 a). A 800°C todas as corridas contendo nióbio já tinham atingido dureza máxima após 100 horas de envelhecimento (vide figura 4.29 c).

Figura 4.29: Curvas de dureza (HV 10) versus tempo de envelhecimento para as corridas 138, 139, 140 e 142.

Na figura 4.30 são apresentados os resultados de dureza, limite de escoamento, limite de resistência e alongamento em função do teor de nióbio após envelhecimento por 100 horas a 700°C. A figura 4.30 mostra que nas ligas contendo nióbio é possível obter-se um considerável aumento de resistência mecânica (compare as figuras 4.28 e 4.30) por meio de endurecimento por precipitação mantendo-se um nível relativamente alto de ductilidade.

4.2.4 - Fitas obtidas por solidificação ultra-rápida

As fitas ("tapes") obtidas por solidificação ultra-rápida ("melt-spinning") têm dimensões que dificultam uma caracterização mais ampla de suas propriedades mecânicas. A única propriedade mecânica destas fitas medida no presente trabalho foi a microdureza Vickers e, ainda assim, com carga de apenas 15 gramas. A tabela 4.7 compara a dureza das fitas obtidas por "melt-spinning" (HV 0,015) com a dureza das mesmas ligas após forjamento e solubilização a 1250°C (HV 10).

Tabela 4.7 : Dureza das ligas após solidificação ultra-rápida (MS) e após forjamento e solubilização (FS)

% Nb	MS(HV 0,015)	FS(HV 10)
0	182	105
0,89	196	117
1,88	247	124

Os resultados da tabela 4.7 sugerem que a influência do processo de solidificação ultra-rápida na dureza seja maior que a influência do teor de nióbio, embora as duas séries de medidas tenham sido realizadas com cargas muito diferentes (diferenças de 3 ordens de grandeza). A solidificação ultra-rápida acarreta nos aços

Figura 4.30: Variação da dureza Vickers (HV 10), do limite de escoamento (LE, em N/mm^2), do limite de resistência (LR, em N/mm^2) e do alongamento total (AT, em %) com o teor de nióbio para o estado solubilizado (1250°C , 3 horas) e envelhecido (700°C , 100 horas).

inoxidáveis austeníticos uma microestrutura com grãos muito finos, alta supersaturação de lacunas e a formação de numerosos anéis de discordâncias {182}. Esta microestrutura é provavelmente responsável pelas grandes diferenças de dureza observadas.

4.2.5 - Mecanismos de endurecimento relevantes no sistema Fe - 15% Cr - 15% Ni - Nb

Vários mecanismos de endurecimento podem atuar no sistema Fe-15%Cr-15%Ni-Nb: encruamento, endurecimento por solução sólida, endurecimento por partículas e endurecimento por refino de grão. Em seguida discute-se a relevância de cada um destes mecanismos no sistema estudado.

Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam, de maneira geral, altas taxas de encruamento. A causa principal deste comportamento são as baixas energias de defeito de empilhamento destes materiais.

Determinações recentes {183,184} mostraram que uma matriz completamente austenítica contendo cerca de 15% Cr e 15% de Ni tem energia de defeito de empilhamento de cerca de 30 mJ/m^2 , isto é, entre 50 e 100% mais alta que a dos aços AISI 304 (20 mJ/m^2), AISI 316 (17 mJ/m^2) e AISI 347 (14 mJ/m^2). Portanto é esperado que a taxa de encruamento da solução sólida Fe-15%Cr-15%Ni não seja tão elevada quanto as dos aços 304, 316 e 347. No mesmo trabalho, {184} constatou-se que o nióbio diminui a energia de defeito de empilhamento de uma matriz Fe-19%Cr-9%Ni e aumenta sua susceptibilidade à ocorrência de martensita induzida por deformação. No presente trabalho, não constatou-se diferenças dignas de menção na taxa de encruamento devido a presença de nióbio em solução sólida nem a presença de martensita induzida por deformação. Além disto, no material forjado e solubilizado, o alongamento total era sempre muito alto para todas as ligas: acima de 60%.

O Nb é mencionado na literatura como um potente endurecedor por solução sólida da austenita {185}. A diferença de raio atômico entre o Fe e o Nb é cerca de 15%, isto é, maior que a diferença entre os metais do grupo VI (Cr, Mo e W) e o ferro. Isto faz com que a rede cristalina da austenita seja expandida {186} pelo nióbio em solução sólida. Os resultados do presente trabalho permitem afirmar que 1% de Nb em solução sólida na austenita Fe-15%Cr-15%Ni acarreta um aumento da dureza, do limite de escoamento ou do limite de resistência de cerca de 10 a 15%.

O endurecimento por partículas pode ser de dois tipos, dependendo se o precipitado é cisalhado pelas discordâncias (mecanismo de Kelly e Fine), ou se as partículas não são plasticamente deformadas e as discordâncias para evitá-las têm de se curvar e formar anéis ao redor das partículas (mecanismo de Orowan). Normalmente, apenas precipitados finos ($< 1000 \text{ \AA}$) e coerentes são cisalhados e causam o chamado endurecimento por precipitação coerente. Partículas maiores ($> 1000 \text{ \AA}$) e incoerentes não são cisalháveis e causam o chamado endurecimento por dispersão. O mecanismo de endurecimento por precipitação coerente é entre os mecanismos de endurecimento o mais efetivo em termos de aumento de resistência mecânica. O mecanismo de endurecimento por dispersão não é tão efetivo quanto o mecanismo de endurecimento por precipitação coerente, mas acarreta consideráveis taxas de encruamento, o que faz com que as ligas endurecidas por dispersão de partículas sejam frequentemente utilizadas no estado encruado. Os resultados do presente trabalho permitem afirmar que 1% de Nb após tratamento adequado de envelhecimento causa de 30 a 40% de aumento de dureza, de 65 a 90% de aumento no limite de escoamento e de 60 a 70% de aumento no limite de resistência. Os níveis de endurecimento atingidos, o comportamento das curvas de envelhecimento e as relações de coerência com a matriz sugerem que as partículas secundárias de fase de Laves causam endurecimento por precipitação coerente. Por outro lado não

foram constatadas por microscopia eletrônica de transmissão em nenhuma amostra envelhecida e deformada evidências de cisalhamento de partículas por discordâncias.

Reduções de 2 ordens de grandeza no diâmetro médio de grão podem causar o aumento de até 5 vezes no limite de escoamento de aços doces {187}. Portanto, a redução de tamanho de grão obtida por solidificação ultra-rápida pode explicar as durezas consideravelmente mais altas medidas nas fitas em comparação com as durezas obtidas no material forjado e solubilizado. Além disto, após a solidificação ultra-rápida a densidade de defeitos cristalinos na amostra é consideravelmente mais alta.

4.3 - Oxidação das Ligas

Neste item serão apresentados e discutidos os resultados das análises termogravimétricas (ensaio com velocidade constante de aquecimento e ensaios isotérmicos), dos ensaios cíclicos de oxidação e da análise dos óxidos.

O estudo da oxidação das ligas foi iniciado com ensaios termogravimétricos com velocidade constante de aquecimento até cerca de 1000°C. O objetivo destes ensaios foi o de adquirir-se uma visão geral do comportamento de oxidação das ligas em uma ampla faixa de temperaturas.

A figura 4.31 mostra as curvas de ganho em peso versus temperatura das ligas 138, 139, 140 e 141. O ganho em peso aumenta gradualmente até cerca de 500-600°C e, a partir daí, com uma velocidade de mais elevada. Essa mudança de inclinação das curvas, a partir de 500-600°C, pode ser atribuída ao aumento de mobilidade dos cations dentro do óxido e/ou à mudança na composição do óxido {188}.

Figura 4.31 : Curvas de ganho em peso versus temperatura para as ligas 138, 139, 140 e 141.

Ensaaios termogravimétricos isotérmicos a 800 e a 900°C, com duração de até 400 minutos, foram então realizados. Estes resultados são apresentados na figura 4.32.

Durante a oxidação isotérmica, todas as ligas ganham peso rapidamente até cerca de 60-80 minutos e, a partir daí, a velocidade de ganho em peso diminui. A oxidação de todas as ligas apresenta um comportamento do tipo parabólico. O óxido formado era escuro e não foi observada degradação da camada protetora de óxido ("breakway oxidation"). A extensão da oxidação aumenta com o aumento da temperatura de ensaio e diminui com o aumento do teor de nióbio das ligas.

Em seguida foram realizados ensaios cíclicos de oxidação na fai

Figura 4.32 : Curvas isotérmicas de ganho em peso a 800 e 900°C para as ligas 138, 139, 140 e 141.

xa de temperaturas de 800 a 1200°C. O ganho de peso a 800°C foi muito pequeno e a 1200°C a perda de óxido dentro do forno devido à escamação espontânea ("spalling") foi considerável. Por estas razões são apresentadas na figura 4.33 as curvas de ganho progressivo de peso versus número de ciclos apenas para os ensaios realizados a 900, 1000 e 1100°C. O ganho em peso ou índice de descamação ("scaling index") aumenta com o aumento da temperatura de ensaio e diminui com o aumento do teor de nióbio das ligas. A análise mais detalhada das curvas da figura 4.33 revela que existe para cada liga uma temperatura crítica, abaixo da qual o óxido é aderente e protetor e acima dela a velocidade de oxidação e o despreendimento de óxido são altos. Esta temperatura de transição aumenta com o au

Figura 4.33: Ganho em peso versus número de ciclos a 900, 1000 e 1100°C para as ligas 138, 139, 140 e 141.

mento do teor de nióbio das ligas. Este comportamento pode ser melhor observado em um gráfico do tipo ganho de peso versus temperatura de ensaio (vide figura 4.34). A variação acumulativa da perda em peso com o número de ciclos é apresentada na figura 4.35 (A-D).

A perda em peso foi determinada considerando-se o óxido desprendido espontaneamente mais o óxido removido por escovação com escova de aço. Como o óxido era removido durante e após o resfriamento, os gráficos da figura 4.35 são apresentados na forma de degraus. A perda em peso a 800°C é muito pequena para todas as ligas. A 900°C a perda em peso começa praticamente a partir do segundo ciclo para as ligas 138, 139 e 140 e decresce sensivelmente com o aumento do teor de nióbio das ligas. O efeito do teor de nióbio pode também ser claramente observado a 1000 e a 1100°C.

A análise dos óxidos por difração de raios X revelou na liga isenta de nióbio (liga 138) a presença de grande quantidade de óxido do tipo Fe_2O_3 e de pouca quantidade de óxido do tipo Fe_3O_4 . Na liga 139 a quantidade de Fe_3O_4 era maior que na liga 138. Na liga 140 foi constatada, além da mistura de óxidos de ferro, a presença de Cr_2O_3 . A liga com alto teor de nióbio (141) revelou a presença de Fe_2O_3 e de considerável quantidade de Cr_2O_3 .

Em seguida foi realizada a análise dos elementos principais (Fe, Cr, Ni e Nb) presentes no óxido por fluorescência de raios X, utilizando-se um alvo ("target") de ródio e um cristal analisador de LiF (200). Foram realizadas análises do óxido na região próxima da interface metal/óxido e na região próxima da interface óxido/ar.

Os resultados destas análises são apresentados, em termos de contagens por segundo, na tabela 4.8. Os resultados desta tabela mostram que o óxido próximo da interface metal/óxido apresenta maiores teores de cromo e de nióbio que o óxido próximo da interface óxido/ar e que o teor de cromo do óxido aumenta com o teor de nióbio da liga.

Figura 4.34: Ganho total em peso (oxidação cíclica) versus temperatura para as ligas 138, 139, 140 e 141.

Figura 4.35 : Perda de peso acumulativa versus número de ciclos para as ligas 138, 139, 140 e 141.

Tabela 4.8 : Resultados de fluorescência de raios X expressos em contagens/segundo.

Interface	Elemento	138	139	140	141
Metal/ Óxido	Fe	100081,3	6547,6	4032,8	1839,0
	Cr	269,67	585,75	456,85	2013,42
	Ni	511,67	380,08	60,05	9,9
	Nb	-----	58,7	149,5	284,2
Óxido/ Ar	Fe	11111,5	8011,0	5191,0	5813,0
	Cr	19,9	22,78	54,6	560,03
	Ni	12,8	11,18	---	9,25
	Nb	-----	---	36,4	184,95

A análise morfológica do óxido por microscopia eletrônica de varredura mostrou que a morfologia do óxido na interface metal/óxido é muito diferente da morfologia do óxido na interface óxido/ar. Na interface metal/óxido, o óxido tinha um aspecto massivo e este aspecto não variava muito de uma liga para outra. Na interface óxido/ar da liga 138, o óxido tinha a forma de nódulos arredondados. Na liga 139, estes nódulos eram mais pontiagudos. Nas ligas 140 e 141, o óxido tinha a forma de prismas pontiagudos orientados em várias direções.

Em seguida procurar-se-á resumir e interpretar os resultados dos ensaios de oxidação apresentados acima.

Todas as ligas estudadas reagem com o oxigênio do ar e formam óxidos, quando aquecidas em altas temperaturas. As curvas de crescimento isotérmico da camada de óxido têm, para as temperaturas e tempos estudados, um comportamento aproximadamente parabólico. Este tipo de comportamento também foi encontrado por Kumar e Douglass { 189 } em ligas Fe-14%Cr-14%Ni. A espessura e a natureza da camada de óxido formada variaram com a temperatura de ensaio e com a composição da liga. A velocidade de oxidação acima da temperatura crítica é alta mas uniforme. Durante o resfriamento as tensões térmicas resultantes da diferença entre os coeficientes de dilatação do metal e do óxido causam descamação parcial ou completa da camada protetora. A extensão desta descamação varia com a composição da liga, com a espessura da camada de óxido e com a composição do óxido. Tanto a oxidação isotérmica como o índice de descamação diminuem consideravelmente com o aumento do teor de nióbio das ligas.

Estas observações estão em desacordo com trabalhos anteriores { 166, 167 }. Três razões são provavelmente responsáveis por este desacordo:

- i) adição insuficiente de nióbio;
- ii) utilização de aços não completamente austeníticos (o nióbio aumenta a quantidade de ferrita δ) e
- iii) o nióbio estava em grande parte concentrado em partículas discretas de carbonetos.

O óxido formado nas ligas 138, 139, 140 e 141 consistia basicamente de Fe_2O_3 , mas a quantidade de Fe_3O_4 e de Cr_2O_3 aumentava com o aumento do teor de nióbio das ligas. O predomínio do óxido Fe_2O_3 (e a ausência de NiO) também foi constatado por Kumar e Douglass { 189 } no aço completamente austenítico Fe-14%Cr-14%Ni oxidado no ar a 900°C por 50 horas. A quantidade de Cr_2O_3 da camada de óxido aumenta com o teor de nióbio das ligas, preferencialmente na inter

face metal/óxido, formando uma barreira à difusão dos íons de ferro e dificultando a continuação da oxidação.

De um modo geral pode-se afirmar que a influência do nióbio na oxidação destes aços completamente austeníticos é marcadamente positiva. O nióbio, quando em solução sólida na austenita, reduz a velocidade de oxidação e o índice de escamação e aumenta a temperatura de degradação da camada protetora de óxido. O efeito do nióbio parece ser indireto. O nióbio facilita a formação de Cr_2O_3 na interface metal/óxido, a qual dificulta a difusão dos íons de ferro (do metal em direção à interface óxido/ar) e, portanto, dificulta a continuação da oxidação.

Finalmente deve-se mencionar um aspecto observado durante as experiências de solubilização das ligas em altas temperaturas (vide item 4.1.3). Quando ocorria a fusão localizada da fase de Laves (ligas 141 e 142, tratadas acima de 1300°C) a velocidade de oxidação das ligas contendo cerca de 2% de nióbio era extremamente alta, lembrando o fenômeno de oxidação catastrófica.

5. CONCLUSÕES

O estudo sistemático do efeito de até cerca de 2% de nióbio na microestrutura e nas propriedades de aços inoxidáveis Fe-15%Cr-15%Ni completamente austeníticos e com teor de carbono abaixo de 0,03% permite as seguintes conclusões:

1. O nióbio abaixa a temperatura das linhas solidus e liguidus, sendo que o abaixamento da linha solidus é maior que o abaixamento da linha liguidus, aumentando, portanto, o intervalo de solidificação e a possibilidade de ocorrência de segregação;
2. No estado bruto de fundição, o nióbio das ligas está concentrado principalmente em partículas alongadas (corrida 139) ou em colônias (corridas 140, 141 e 142) da fase de Laves (Fe,Cr,Ni,Si)₂Nb e em partículas do carbonitreto Nb(C,N). Não constatou-se a presença de ferrita δ em nenhuma liga;
- 3.. A presença de nióbio em concentrações sub-estequiométricas, assim como a presença de níquel, cromo e silício nas partículas contribuem para aumentar a quantidade de fase de Laves em comparação com o previsto a partir da fórmula Fe₂Nb;
4. Tratamentos térmicos de solubilização de até 3 horas a 1200°C praticamente não modificam a microestrutura bruta de fundição das ligas contendo nióbio. Isto mostra que a homogeneização apenas por tratamentos térmicos antes do forjamento das ligas austeníticas contendo nióbio é relativamente difícil;
5. No estado bruto de fundição, o efeito positivo do nióbio, o qual está concentrado em partículas grosseiras de precipitados, na dureza, no limite de escoamento e no limite de resistência é

muito pequeno e o efeito negativo na ductilidade é acentuado;

6. As ligas apresentam após forjamento a quente uma microestrutura de grãos parcialmente recristalizados, sendo que as ligas que contêm nióbio apresentam uma dispersão de partículas de fases de Laves menores que 10 μm . A fase de Laves foi fragmentada e redistribuída durante o forjamento;
7. O forjamento a quente, além de fragmentar e redistribuir as colônias eutéticas, ocasiona considerável dissolução de nióbio na austenita. Por exemplo, na corrida 142 mais de 40% do nióbio do aço estava, após o forjamento, em solução sólida na austenita;
8. A solubilidade máxima do nióbio na austenita é cerca de 1,7% a 1270°C. O aquecimento acima de 1270°C de ligas contendo teores de nióbio maiores de 1,7% ocasiona fusão localizada;
9. A faixa de temperaturas de forjamento das ligas contendo alto teor de nióbio é limitada superiormente pela ocorrência de fusão localizada (1270°) e inferiormente pela precipitação de fase de Laves (950°C). Sugere-se a faixa de temperaturas compreendida entre 1200 e 1050°C para o forjamento destas ligas;
10. No estado forjado e solubilizado, o efeito positivo do nióbio, o qual está em grande parte dissolvido na austenita, na dureza, no limite de escoamento e no limite de resistência é maior que no estado bruto de fundição e praticamente não causa decréscimo de ductilidade. Estima-se que 1% de nióbio em solução sólida acarreta um aumento de dureza, do limite de escoamento e do limite de resistência de cerca de 10 a 15%;
11. Por meio de solidificação ultra-rápida ("melt-spinning") conseguiu-se manter todo o nióbio das ligas em solução sólida na austenita. A microestrutura das ligas têm grãos muito finos

(2 a 7 μm) e é praticamente isenta de segregação e de textura;

12. Durante o envelhecimento das ligas contendo nióbio ocorre a precipitação de partículas de fase de Laves na seguinte sequência de precipitação: contornos de grãos, contornos incoerentes de macla, contornos coerentes de macla e interior dos grãos;
13. A morfologia mais comum encontrada para estas partículas é a do tipo placa, principalmente daquelas no interior dos grãos;
14. Encontram-se as seguintes relações de orientação entre estes precipitados e a matriz:

$$\begin{array}{ll} (0001)_{\text{Fe}_2\text{Nb}} & // \quad (111)_\gamma ; \\ [10\bar{1}0]_{\text{Fe}_2\text{Nb}} & // \quad [\bar{1}10]_\gamma ; \end{array}$$
15. Enquanto os precipitados em contornos de grão coalescem formando partículas arredondadas grandes e discretas, os filmes quase contínuos em contornos coerentes de macla se mantêm mesmo para tempos longos de envelhecimento;
16. A fase de Laves causa considerável endurecimento por precipitação e seu efeito endurecedor aumenta com o aumento do teor de nióbio da liga. Estima-se que 1% de nióbio após tratamento adequado de envelhecimento causa de 30 a 40% de aumento de dureza, de 65 a 90% de aumento no limite de escoamento e de 60 a 70% de aumento no limite de resistência;
17. Nas ligas contendo nióbio é possível obter-se um considerável aumento de resistência mecânica por meio de endurecimento por precipitação mantendo-se simultaneamente um nível relativamente alto de ductilidade (alongamento total acima de 40%).
18. O máximo de dureza é atingido em tempos mais curtos à medida que se aumenta a temperatura de envelhecimento, como é habitual em ligas endurecíveis por precipitação. A 600°C observa-

se endurecimento significativo apenas na corrida 142 após 100 horas e na corrida 140 após 300 horas. A 800°C todas as corridas contendo nióbio atingem o máximo de dureza antes de 100 horas de envelhecimento;

19. Os níveis de endurecimento atingidos, o comportamento das curvas de envelhecimento e as relações de coerência com a matriz sugerem que as partículas secundárias de fase de Laves causam endurecimento por precipitação coerente. Por outro lado não foram encontradas por microscopia eletrônica de transmissão em nenhuma amostra envelhecida e deformada evidências de cisalhamento de partículas por discordâncias;
20. O nióbio aumenta marcadamente a resistência à oxidação das ligas, tanto em ensaios termogravimétricos (ensaios com velocidade de constante de aquecimento e ensaios isotérmicos), como em ensaios cíclicos de oxidação;
21. O óxido formado consiste basicamente de Fe_2O_3 , mas a quantidade de Fe_3O_4 e Cr_2O_3 aumenta com o aumento do teor de nióbio das ligas. O aumento da quantidade de Cr_2O_3 na camada de óxido, principalmente na interface metal/óxido, contribui para formação de uma barreira à difusão dos íons de ferro e dificulta a continuação da oxidação;
22. Embora a temperatura de degradação da camada protetora de óxido aumente com o aumento do teor de nióbio das ligas, a ocorrência de fusão localizada nas ligas contendo mais de 1,7% de nióbio (acima de 1270°C) aumenta sensivelmente a oxidação destas ligas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. HORNBOGEN, E. Die Zukunft der Werkstoffe. Bochum, Gesellschaft für Forschung und Technologie e. V., 1982.
2. SEDRIKS, J. Corrosion of stainless steels. New York, John Wiley & Sons, 1979.
3. RIVLIN, V. G.; RAYNOR, G.V. Phase equilibria in iron ternary alloys. I. Critical evaluation of constitution of chromium-iron-nickel system. Int. Met. Rev., v. 25, p. 21-38, 1980.
4. WIEGAND, H.; DORUK, M. Einfluß von Kohlenstoff und Molybdän auf die Ausscheidungsvorgänge, besonders auf die Bildung intermetallischer Phasen in austenitischen Chrom-Nickel-Stählen. Archiv für das Eisenhüttenwesen, v.33, p.559-566, 1962.
5. SINGHAL, L.K.; MARTIN, J.W. The formation of ferrite and sigma-phase in some austenitic stainless steels. Acta Metallurgica, v. 16, p. 1441-1451, 1968.
6. SINGHAL, L.K.; MARTIN, J.W.; DUHAJ, P. Sigma-phase precipitation in austenitic steels. Journal of The Iron and Steel Institute, v. 207, p. 1382, 1969.
7. LE MAY, I.; WHITE, W.E. Precipitation in austenitic stainless steels. Metallography, v. 5, p. 566-569, 1972.
8. LE MAY, I.; WHITE, W.E. Metallographic observations on the formation and occurrence of ferrite, sigma phase and carbides in austenitic stainless steels. Part. III. Electron microscopy studies. Metallography, v. 5, p. 333-345, 1972.
9. LORENZ, K.; FABRITIUS, H.; MEDAWAR, G.; Development and properties of high-strength austenitic chromium-nickel-molybdenum-nitrogen steels with particular regard to their corrosion resistance in sea water. Les Mémoires Scientifiques de la Revue de Metallurgie, v.66, p. 779-793, 1969.

10. SCHAEFFLER, A.L. Constitution diagrams for stainless steel weld metal. Metal Progress, v. 55, p. 680-680 B, 1949.
11. DIETRICH, H. Über die Genauigkeit der Ferritbestimmung in austenitischen Werkstoffen und Schweißverbindungen. DEW-Technische Berichte, v. 6, p. 15-31, 1966.
12. BUNGARDT, K.; DIETRICH, H.; ARNTZ, H.E. Beitrag zur magnetischen Ferritbestimmung in austenitischen Werkstoffen, besonders im austenitischen Schweißgut. DEW-Technische Berichte, v. 10, p. 298-325, 1970.
13. BÄUMEL, A. Einfluß des Deltaferrits auf das Korrosionsverhalten von Schweißungen aus austenitischen Zusatzwerkstoffen. Schweißen und Schneiden, v. 19, p. 264-269, 1967.
14. EBERT, K. A. Beeinflussung der Schweißsicherheit bei austenitischen Chrom-Nickel-Stählen durch Ferritgehalt. Schweißen und Schneiden, v. 20, p. 64-71, 1968.
15. SCHMIDTMAN, E.; HOMBERG, G. Ermittlung der Aufschmelzungsrißneigung austenitischen Unterpulverschweißgutes. Schweißen und Schneiden, v. 29, p. 92-95, 1977.
16. STRAUSS, B.; SCHOTTKY, H.; HINNÜBER, J. Die Carbidausscheidung Beim Glühen von nichtrostendem unmagnetischen Chromnickelstahl. Zeitung für anorganische und allgemeine Chemie, v.188, p.309-329, 1930.
17. ABORN, R.A.; BAIN, E.C. Nature of the nickel-chromium rustless steels. Transactions of The American Society for Steel Treating, v.18, p. 837-870, 1930.
18. HOUDREMONT, E.; SCHAFMEISTER, P. Verhütung der Korngrenzenkorrosion bei Stählen mit 18%Cr und 8%Ni. Archiv für das Eisenhüttenwesen, v. 7, p. 187-191, 1933.

19. BAIN, E. C.; ABORN, R. H.; RUTHERFORD, J. J. B. The nature and prevention of intergranular corrosion in austenitic stainless steels. Transactions of The American Society for Steel Treating, v. 21, p. 481-509, 1933.
20. BINDER, W.O.; BROWN, C. M.; FRANKS, R. Resistance to sensitization of austenitic Chromium-nickel steels of 0,03 max. carbon content. Transaction of the ASM, v. 41, p. 1301-1346, 1949.
21. ROSENBERG, S. J.; DARR, J. H. Stabilization of austenitic stainless steel. Journal of Research of the National Bureau of Standards, v.40, p. 321-338, 1948.
22. HADDILL, D. M.; YOUNGER, R. N.; BAKER, R. G. Precipitation of niobium carbide on dislocations in austenite. Acta Metallurgica, v. 9, p. 982-984, 1961.
23. THORWALDSSON, T.; DUNLOP, G. L. The influence of composition on precipitation in stabilized austenitic stainless steels. In: HAASEN, P.; GEROLD, V.; KOSTORZ, G. ed. 5th International Conference on the Strength of Metals and Alloys, Aachen, Pergamon Press, v. 1, p. 755-760, 1979.
24. BOWEN, A. W.; LEAK, G. M. Solute diffusion in alpha- and gamma-iron. Metallurgical Transactions A, v. 1A, p. 1695-1700, 1970.
25. MOLL, S. H.; OGILVIE, R. E. Diffusion of titanium in iron. Trans. Met. Soc. AIME, v. 215, p. 613-618, 1959.
26. SPARKE, B.; JAMES, D. W.; LEAK, G. M. Lattice diffusion in gamma-iron. Journal of The Iron and Steel Institute, v. 203, p. 152-153, 1965.

27. DARUWALA, H. S.; BUBE, K. R. Tracer diffusion of chromium in 321 stainless steel. Journal of Nuclear Materials, v. 87, p. 211-213, 1979.
28. ASSASSA, W.; GUIRALDENG, P. Bulk and grain boundary diffusion of ^{59}Fe , ^{51}Cr , and ^{63}Ni in austenitic stainless steel under influence of silicon content. Metal Science Journal, v. 12, p. 123-128, 1978.
29. SMITH, A. F.; GIBBS, G. B. The volume and grain-boundary diffusion of iron in 20Cr/25Ni/Nb stainless steel. Metal Science Journal, v. 2, p. 47-50, 1968.
30. HEUMANN, Th.; IMM, R. Self-diffusion an isotope effect in γ -iron. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 29, p. 1613-1621, 1968.
31. SMITHELLS, C. J. ed. Diffusion in metals. In: Metals reference book, London, Butterworths, 5th Edition, p. 860-939, 1976.
32. AGARWALA, R. P.; NAIK, M. C.; ANAND, M. S.; PAUL, A. R. Diffusion of carbon in stainless steels and carbon pick-up from uranium carbide. Journal of Nuclear Materials, v. 36, p. 41-47, 1970.
33. HIRANO, K.; COHEN, M.; AVERBACH, B.L. Diffusion of nickel into iron. Acta Metallurgica, v. 9, p. 440-445, 1961.
34. LEITNAKER, J. A.; BENTLEY, J. Precipitate phases in type 321 stainless steel after aging 17 years at $\sim 600^\circ\text{C}$. Metallurgical Transactions A, v.BA, p. 1605-1613, 1977.
35. SINGHAL, L.K.; MARTIN, J. W. Precipitation processes in an austenitic stainless steel containing titanium. Journal of The Iron and Steel Institute, v. 205, p. 947-952, 1967.

36. KEOWN, S. R.; PICKERING, F. B. Effect of niobium carbides on the creep rupture properties of austenitic stainless steel. In: Creep Strength in Steel and High-Temperature Alloys, Sheffield, Sept. 1972, p. 134-143, (Publ. 1974).
37. DEIGHTON, M. Solubility of NbC in 20%Cr-25%Ni stainless steel. Journal of The Iron and Steel Institute, v. 205, p. 535-538, 1967.
38. NORDBERG, H.; ARONSON, B. Solubility of niobium carbide in austenite. Journal of The Iron and Steel Institute, v. 206, p. 1263-1266, 1968.
39. STONE, P. G.; ORR, J.; GUEST, J.C. The metallurgy of alloy 800. Journal of the British Nuclear Energy Society, v. 14, p. 25-34, 1975.
40. WILLIAMS, T. M.; HARRIES, D. R. Creep strength of 17% chromium-11% nickel - 2.5% molybdenum austenitic steel stabilized by titanium. In: Creep Strength in Steel and High-Temperature Alloys, Sheffield, Sept. 1972, p. 152-158, (Publ. 1974).
41. PADILHA, A.F. Ausscheidungsverhalten des titanstabilisierten austenitischen rostfreien 15%Cr-15%Ni-1,2%Mo-Stahles (DIN 1.4970). Bericht KfK - 3151, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Mai 1981.
42. BUNGARDT, K.; KIND, K.; OELSEN, W. Die Löslichkeit des Vanadikarbid im Austenit. Archiv für das Eisenhüttenwesen, v. 27, p. 61-66, 1956.
43. SILCOCK, J. M. Precipitation in austenitic steels containing vanadium. Journal of The Iron and Steel Institute, v. 211, p. 792-800, 1973.
44. DEIGHTON, M. Solubility of $M_{23}C_6$ in type 316 stainless steel. Journal of The Iron and Steel Institute, v.208, p. 1012-1014, 1970.

45. KUBASCHEWISKI, O.; ALCOCK, C. B. Metallurgical thermochemistry. New York, Pergamon Press, 5th edition, 1979.
46. ROSENQVIST, T. Principles of extractive metallurgy. New York, McGraw-Hill, 1974.
47. HOCH, M.; YUNG-SHIH CHEN. Precipitation reactions in austenitic stainless steels. In: Thermodyn. Nucl. Mater., Proc. Int.Symp. Vienna, IAEA, v. 2, p. 331-334, 1979 (Publ. 1980).
48. GOLDSCHMIDT, H. J. The structure of carbides in alloy steels. I-General survey. Journal of The Iron and Steel Institute, v. 160, p. 345-362, 1948.
49. MARCANTÔNIO, J.; NEWKIRK, J. B. Precipitated carbides in alloy systems. Pt. 1. Electrochem. Technol., v. 6, p. 447-461, 1968.
50. TOTH, L. E. Transition metal, carbides and nitrides. New York, Academic Press, 1971.
51. JACK, D. H.; JACK, K. H. Carbides and nitrides in steel. Materials Science and Engineering, v. 11, p. 1-27, 1973.
52. HOLLECK, H. Binäre und ternäre Carbid- und Nitridsysteme der Übergangsmetalle. Berlin, Gebrüder Bornträger, 1984.
53. WEISS, B.; STICKLER, R. Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel. Metallurgical Transactions A, v.3A, p. 851-866, 1972.
54. KOCH, W. Metallkundliche Analyse. Düsseldorf, Verlag Stahleisen GmbH, 1965.
55. GOLDSCHMIDT, H. J. Interstitial Alloys. London, Butterworths, 1967.
56. GERLACH, H.; SCHMIDTMANN, E. Einfluß von Kohlenstoff, Stickstoff und Bor auf das Ausscheidungsverhalten eines

- austenitischen Stahles mit rd. 16%Cr, 2%Mo, 16%Ni und Niob. Archiv für das Eisenhüttenwesen, v. 39, p. 139-149, 1968.
57. THIER, H.; BÄUMEL, A.; SCHMIDTMANN, E. Einfluß von Stickstoff auf das Ausscheidungsverhalten des Stahles X 5 CrNiMo 1713. Archiv für das Eisenhüttenwesen, v. 40, 333-339, 1969.
 58. DENHAM, A. W.; SILCOCK, J. M. Precipitation of Fe_2Nb in a 16 WT - % Ni 16% WT - % Cr steel, and the effect of Mn and Si additions. Journal of The Iron and Steel Institute, v. 207, p. 585-592, 1969.
 59. DIETRICH, H. Zur Bestimmung des Ferritgehaltes in austenitischem Schweißgut. Schweißen und Schneiden, v. 18, p. 552-557, 1966.
 60. WESTGREN, A. Complex chromium and iron carbides. Nature, v. 132, p. 480, 1933.
 61. Powder Diffraction File Nr. 9-122 (Cr_{23}C_6). Joint Committee on Powder Diffraction Standards.
 62. ANDERSSON, T.; LUNDBERG, B. Effect of Mo on the lattice parameters and on the chemical composition of Sigma-phase and M_{23}C_6 carbide in an austenitic 25 Cr - 20 Ni steel. Metallurgical Transactions A, v. 8 A, p. 787-790, 1977.
 63. PHILIBERT, J.; HENRY, G.; ROBERT, M.; PLATEAU, J. Etude de quelque phénomènes relatifs à la précipitation de carbures dans des aciers austénifiques au Ni-Cr. Les Mémoires Scientifiques de la Revue de Metallurgie, v. 58, p. 557-573, 1961.
 64. DA CASA, C.; NILESHWAR, V. B.; MELFORD, D. A. M_{23}C_6 precipitation in unstabilized austenitic stainless steel. Journal of The Iron and Steel Institute, v. 207, p. 1325-1332, 1969.

65. LEWIS, M. H.; HATTERSLEY, B. Precipitation of $M_{23}C_6$ in austenitic steels. Acta Metallurgica, v. 13, p. 1159-1168, 1965.
66. BECKITT, F. R.; CLARK, B. R. The shape and mechanism of formation of $M_{23}C_6$ carbide in austenite. Acta Metallurgica, v. 15, p. 113-129, 1967.
67. STICKLER, R.; VINCKIER, A. Morphology of grain-boundary carbide and its influence on intergranular corrosion of 304 stainless steel. Trans. Amer. Soc. Metals (ASM), v. 54, p. 362-380, 1961.
68. SPRUIELL, J. E.; SCOTT, J.; ARY, C. S.; HARDIN, R.L. Microstructural stability of thermal-mechanically pretreated type 316 austenitic stainless steel. Metallurgical Transactions A, v. 4 A, p. 1533-1544, 1973.
69. DUHAJ, P.; IVAN, J.; MAKOVICKÝ, E. Sigma-phase precipitation in austenitic steels. Journal of The Iron and Steel Institute, v. 206, p. 1245-1251, 1968.
70. LAGERQUIST, M.; LAGNEBORG, R. The influence of boron on the creep properties of austenitic steels. Scandinavian Journal of Metallurgy, v. 1, p. 81-89, 1972.
71. GROT, A. S.; SPRUIELL, J. E. Microstructural stability of titanium-modified type 316 and type 321 stainless steel. Metallurgical Transactions A, v. 6 A, p. 2023-2030, 1975.
72. PADILHA, A. F.; SCHANZ, G.; ANDERKO, K. Ausscheidungsverhalten des titanstabilisierten austenitischen 15%Cr-15%Ni-1,2%Mo-Ti-B (DIN Werkstoff-Nr. 1.4970). Journal of Nuclear Materials, v. 105, p. 77-92, 1982.
73. BECHTOLDT, C. J.; VACHER, H. C. Phase-diagram study of alloys in the iron-chromium-molybdenum-nickel system. Journal of

- Research of the National Bureau of Standards, v. 58, p. 7-19, 1957.
74. BUNGARDT, K.; SCHÜRMANN, E.; PREISENDANZ, H.; SCHÜLER, P.; OSING, H. J. Bestimmung der Löslichkeit des Kohlenstoffs und Ermittlung von Phasengrenzen im System Eisen-Molybdän-Kohlenstoff Über Aktivitätsmessungen im Temperaturbereich von 1000 bis 1100°C. DEW-Technische Berichte, v. 9, p. 439-461, 1969.
75. STAWSTRÖM, C.; HILLERT, M. An improved depleted-zone theory of intergranular corrosion of 18-8 stainless steel. Journal of The Iron Steel Institute, v. 207, p. 77-85, 1969.
76. ASBURY, F. E.; WILLOUGHBY, G. Ductility, Strength, and structure of two austenitic steels containing niobium. Journal of The Iron and Steel Institute, v. 204, p. 32-38, 1966.
77. GITTUS, J. Creep, viscoelasticity and creep fracture in solids. London, Science Publishers, 1975.
78. TUMA, H.; GRÖBNER, P.; LÖBL, K. Kohlenstoffaktivität und -löslichkeit in einem nichtrostenden Chrom-Nickel-Stahl mit rd. 18%Cr und 9%Ni. Archiv für das Eisenhüttenwesen, v. 40, p. 727-731, 1969.
79. TUMA, H.; VYKLIČKÝ, M.; LÖBL, K. Kohlenstoffaktivität und -löslichkeit in austenitischen Chrom-Nickel-Stählen mit rd. 18%Cr. Archiv für das Eisenhüttenwesen, v. 41, p. 983-988, 1970.
80. TREITSCHKE, W.; TAMMANN, G. Über die Legierungen des Eisens mit Chrom. Zeitschrift für Anorganische Chemie, v. 55, p. 402-411, 1907.
81. BAIN, E. C.; GRIFFITHS, W. E. Introduction to the iron - chromium - nickel alloys. Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng. (AIME), v. 75, p. 166-211, 1927.

82. HANSEN, M.; ANDERKO, K. Constitution of binary alloys, New York, McGraw-Hill, 1959.
83. ELLIOTT, R. P. Constitution of binary alloys, first supplement, MacGraw-Hill, 1965.
84. SHUNK, F. A. Constitution of binary alloys, second supplement, New York, McGraw-Hill, 1969.
85. JEGLITSCH, F.; MAIER, K.; WALLNER, J. Ausbildung der Sigma-Phase in Chrom-Nickel-Stählen. In: JEGLITSCH, F.; PETZOW, G. ed. Sonderbände der Praktischen Metallographie, Stuttgart, Dr. Riederer - Verlag GmbH, v. 4, p. 112-127, 1975.
86. HALL, E. O.; ALGIE, S. H. The sigma phase. Metallurgical Reviews (Australia), v. 11, p. 61-88, 1966.
87. POLLANZ, H. Das Sinterverhalten von intermetallischen Phasen, Diss. Universität Karlsruhe (TH), 1970.
88. ANDREWS, K. W. A new intermetallic phase in alloy steels. Nature, v. 164, p. 1015, 1949.
89. KASPER, J. S. The ordering of atoms in the chi-phase of the iron-chromium-molybdenum system. Acta Metallurgica, v. 2, p. 456-461, 1954.
90. HUGHES, H.; LLEWELYN, D. T. χ Phase in the Fe-Cr-Ni-Ti system. Journal of The Iron and Steel Institute, v. 192, p. 170, 1959.
91. DUHAJ, P.; IVAN, J. Orientation relationship between χ -phase and austenite. Journal of The Iron and Steel Institute, v. 206, p. 1014-1016, 1968.
92. HATTERSLEY, B.; HUME-ROTHERY, W. Constitution of certain austenitic steels. Journal of The Iron and Steel Institute, v. 204, p. 683-701, 1966.

93. BUNGARDT, K.; LENNARTZ, G.; WETZLAR, K. Einfluß des Stabilisierungsgrades auf die Ausscheidungsvorgänge niobhaltiger austenitischer Chrom-Nickel- und Chrom-Nickel-Molybdän-Stähle. Archiv für das Eisenhüttenwesen, v. 30, p. 429-434, 1959.
94. HULL, F. C. Effects of composition on embrittlement of austenitic stainless steels. Welding Journal (Welding Research Supplement), v. 52, p. 104s-113s, 1973.
95. OMSÉN, A.; ELIASSON, L. Distribution of nitrogen during solidification of a 17.5% chromium-13%nickel-2.8%molybdenum stainless steel. Journal of The Iron and Steel Institute, v. 209, p. 830-833, 1971.
96. DUWEZ, P.; ODELL, F. Phase relationships in binary systems of nitrides and carbides of zirconium, columbium, titanium and vanadium. Journal of The Electrochemical Society, v. 97, p. 299-304, 1950.
97. KANEKO, H.; NISHIZAWA, T.; TAMAKI, K. Sulfide-forming tendency of alloying elements in steel. J. Japan Inst. Met. (Nippon Kinzoku Gakkaishi), v. 27, p. 299-304, 1963.
98. LEITNAKER, J. M.; GEHLBACH, R. E. Thermodynamics of precipitation reactions in titanium-modified stainless steel. ORNL-TM-4543, July 1974.
99. DA CASA, C.; NILESHWAR, V. B. Metallography of γ -phase in type 321 stainless steels. Journal of The Iron and Steel Institute, v. 207, p. 1003-1009, 1969.
100. OKUBO, N.; DUHAJ, P.; DULIEU, D. Metallography of austenitic steels containing silicon and titanium. Journal of The Iron and Steel Institute, v. 211 p. 141-146, 1973.
101. WETZLAR, K. E.; LENNARTZ, G. Über das Auftreten eines Titan-sulfides Ti_2S in titanstabilisierten austenitischen

Chrom-Nickel Stählen. DEW - Technische Berichte, v. 1, p.15-17, 1961.

102. BROWN, J. F.; CLARK, W. D.; PARKER, A. The extraction of minor phases from austenitic steel. Metallurgia, v.56, p. 215-223, 1957.
103. GEMMILL, M. G.; HUGHES, H.; MURRAY, J. D.; PICKERING, F. B.; ANDREWS, K. W. Study of 7% and 8% Chromium creep-resisting steels. Journal of The Iron and Steel Institute, v. 184, p. 122-144, 1956.
104. FRICK, C.; RHODE, H. Untersuchung von besonders geformten titan- und schwefelhaltigen Einschlüssen in Roheisenschmelzen mit hohen Kohlenstoffgehalten. Archiv für das Eisenhüttenwesen, v. 31, p. 419-422, 1960.
105. KUDIELKA, H.; RHODE, H. Strukturuntersuchungen an Carbosulfiden von Titan und Zirkon, Zeitschrift für Kristallographie, v. 114, p. 447-456, 1960.
106. BUNGARDT, K.; STEINEN, A. V. d. Verhalten hochwarmfester austenitischer Chrom-Nickel-Stähle mit Bor bei Langzeitbeanspruchung. DEW - Technische Berichte, v. 1, p. 138-149, 1961.
107. MERCIER, A.; HOCHMANN, J. Influence de très faibles teneurs en bore sur la résistance au fluage des aciers dérivant du type 18/8. Révue de Métallurgie, v. 59, p. 650-660, 1962.
108. HENRY, G.; MERCIER, A.; PATEAU, J.; HOCHMANN, J. Influence de faibles additions de bore sur la résistance au fluage et la structure micrographique d'aciers dérivant du type 18-10, Révue de Métallurgie, v. 60, p. 1221-1232, 1963.

109. CRUSSARD, C.; PLATEAU, J.; HENRY, G. The influence of boron in austenitic alloys. In: Proc. Joint. Int. Conf. Creep, Inst. Mech. Eng., London, p. I 91 - I 98, 1963.
110. HARRIES, D. R.; ROBERTS, A. C. Effects of heat-treatment and irradiation on the high temperature tensile properties of austenitic stainless steels. In: Effects of Radiation on Structural Metals, ASTM STP 426, p. 21-54, 1967.
111. HENRY, C.; PHILIBERT, J. Mécanisme de l'action du bore dans les aciers inoxydables austénitiques. Les Mémoires Scientifiques de la Revue de Metallurgie, v. 67, p. 233-251, 1970.
112. WILLIAMS, T. M.; HARRIES, D.R.; FURNIVAL, J. Creep-rupture behaviour of tipe 316 austenitic steel in relation to boron content. Journal of The Iron and Steel Institute, v. 210, p. 351-358, 1972.
113. KEOWN, S. R. Boron in steel. Scandnavian Journal of Metallurgy, v. 3, p. 59-63, 1973.
114. LEVITIN, V. V. Effect of boron on diffusion of iron in austenitic steels. Fiz. Metal. i Metalloved., Akad. Nauk S.S.S.R., v. 10, p. 294-297, 1960.
115. MORTIMER, D. A. Boron segregation in iron and steel. Ph. D. Thesis, University of Warwick, 1973.
116. STONE, P. G. The effect of carbon nitrogen and boron on elevated-temperature properties. In: High Temperature properties of steels, ISI Publication nº 97, London, p. 505-511, 1967.
117. PADILHA, A. F. Efeito de alguns tratamentos térmicos e mecânico-térmicos sobre o comportamento em tração e em fluência a 600°C de um aço inoxidável austenítico estabilizado com

- titânio. Metalurgia-ABM, v. 39, p. 413-418, 1983.
118. Hughes, J. D. H.; ROGERS, G. T. High-resolution autoradiography of trace boron in metals and alloys. Journal Inst. Metals, v. 95, p. 299-302, 1967.
 119. SEN, S. K. Der Einfluß von Bor auf das Zeistand- und Kriechverhalten des unstabilisierten und-stabilisierten Stahles X 8 Cr Ni 16 13 im unbestrahlten und bestrahlten Zusustand. Bericht KfK - 2365, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Oktober 1976.
 120. CARROLL, K. G.; DARKEN, L. S.; FILER, E. W.; ZWELL, L. A new iron boro-carbide. Nature, v. 174, p. 978-979, 1954.
 121. STADELMAIER, H. H.; YUNT, T. S. Über ternäre Boride mit Chromkarbid-(Cr₂₃C₆)-Struktur. Zeitschrift für Metallkunde, v. 53, p. 754-756, 1962.
 122. WILLIAMS, T. M.; TALKS, M. G. Effect of boron on the precipitated phases in aged type 316 austenitic stainless steel. Journal of The Iron and Steel Institute, v. 210, p. 870-871, 1972.
 123. ANDERSSON, L. H.; KIESSLING, R. Investigations on the binary systems of boron with chromium, columbium, nickel, and thorium, including a discussion of the phase "TiB" in the titanium-boron system. Acta Chemica Scandinavica, v. 4, p. 160-164, 1950.
 124. ARONSSON, B.; ÅSELIUS, J. Effect of boron on the formation of σ -FeCr at 700°C. Acta Chemica Scandinavica, v. 12, p. 1476-1480, 1958.
 125. BROWN, B. E.; BEERNSTEIN, D. J. Refinement of an iron chromium boride with the Mn₄B structure. Acta Crystallographica

v. 17, p. 448-450, 1964.

126. BRANDIS, H.; HORN, E. Untersuchungen zum Ausscheidungsverhalten kleiner Mengen Bor in einem Stahl mit 16% Cr und 13% Ni. DEW - Technische Berichte, v. 9, p. 213-217, 1969.
127. GOLDSCHMIDT, H. J. Effect of boron additions to austenitic stainless steels. I- Effect of boron additions to 20% chromium-25% nickel austenitic steel with and without niobium, manganese, and silicon. Journal of The Iron and Steel Institute, v. 209, p. 900-909, 1971.
128. GOLDSCHMIDT, H. J. Effect of boron additions to austenitic stainless steels. II- Solubility of boron in 18% Chromium - 15% nickel stainless steel. Journal of The Iron and Steel Institute, v. 209, p. 910-911, 1971.
129. PADILHA, A. F.; SCHANZ, G. Precipitation of a boride phase in 15%Cr-15%Ni-Mo-Ti-B austenitic stainless steel (DIN 1.4970). Journal of Nuclear Materials, v.95, p. 229-238, 1980.
130. KESTERNICH, W.; MEERTENS, D. Microstructural evolution of a titanium-stabilized 15 Cr-15 Ni steel. Acta Metallurgica, v. 34, p. 1071-1082, 1986.
131. POHL, M. Elektronenmikroskopische Untersuchung zum Ausscheidungsverhalten unstabilisierter voll-austenitischer Cr-Ni-Stähle im Temperaturbereich von 500 bis 800°C. Diss. RWTH Aachen, 1977.
132. SPEICH, G. R. Cr-Fe-Ni (Chrom-Iron-Nickel). In: LYMAN, T. ed. Metals Handbook. v. 8 : Metallography, structures and phase diagrams. 8th. edition, Ohio, American Society for Metals, p. 424-426, 1973.

133. SINGH, J. Influence of deformation on the transformation of austenitic stainless steels. Journal of Materials Science, v. 20, p.3157-3166, 1985.
134. KAIEDA, Y.; OGUCHI, A. Strain-induced transformation and plastic deformation behaviour of a 17 Cr-7 Ni-1 Al steel at high hydrostatic pressure. Journal of Materials Science, v. 20, p. 1847-1858, 1985.
135. MANGONON Jr., P. L.; THOMAS, G. The martensite phase in 304 stainless steel. Metallurgical Transactions A, v. 1 A, p.1577-1586, 1970.
136. MANGONON Jr., P. L.; THOMAS, G. Structure and properties of thermal-mechanically treated 304 stainless steel. Metallurgical Transactions A, v. 1 A, p. 1587-1594, 1970.
137. SEETHARAMAN, V., KRISHNAN, R. Influence of the martensitic transformation of the deformation behaviour of an AISI 316 stainless steel at low temperatures. Journal of Materials Science, v. 16, p. 523-530, 1981.
138. ROZENAK, P.; ZEVIN, L.; ELIEZER, D. Hydrogen effects on phase transformations in austenitic stainless steels. Journal of Materials Science, v. 19, p. 567-573, 1984.
139. LESLIE, W. C. The physical metallurgy of steels. New York, McGraw-Hill, 1981.
140. HEIMAN, W.; OPPENHEIM, R.; WESSLING, W. Nichtrostende Stähle. In: Werkstoffkunde Stahl, Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Berlin, Springer-Verlag, v. 2, p. 385-424, 1985.
141. LYAKISHEV, N. P.; TULIN, N. A.; PLINER, YU. L. Niobium in steels and alloys. São Paulo, CBMM Press, 1984.

142. UHLIG, H. H. Corrosion an corrosion control. New York, John Willey & Sons, 1967.
143. POHL, M.; OPPOLZER, H.; SCHILD, S. STEM-EDX Measurements of grain boundary phenomena of sensitized chrome-nickel steels. Mikrochimica Acta (Wien), Supp. 10, p. 281-295, 1983.
144. LENNARTZ, G. Interkristalline Korrosion und interkristalline Rißbildung an nichtrostenden Stählen und korrosionsbeständigen Nickellegierungen. VDI-Berichte, Nr. 235, p. 169-182, 1975.
145. BÄUMEL, A. Korrosion in der Wärmeeinflußzone geschweißter chemisch-beständiger Stähle und Legierungen und ihre Verhütung. Werkstoffe und Korrosion, v. 26, p. 433-443, 1975.
146. SCULLY, J. C. ed. The theory of stress corrosion cracking in alloys. Brussels, NATO Scientific Affairs Division, 1971.
147. EDSTROM, J. O.; CARLIN, J. C.; KÄMPINGE, S. Anforderungen an Stähle für die chemische Industrie. Werkstoffe und Korrosion, v. 21, p. 812-821, 1970.
148. OKAMOTO, G. Passive film of 18-8 stainless steel structure and its function. Corrosion Science, v. 13, p. 471-489, 1973.
149. SUGIMOTO, K. X-ray photoelectron spectra of passivated 18Cr-8Ni stainless steels. Journal Japan Institute of Metals, v.38, p. 54-62, 1974.
150. KAESCHE, H. Die Korrosion der Metalle. Berlin, Springer-Verlag, 1966.
151. BRIGGS, J. Z.; fox, G. F. P. The role of molybdenum in corrosion-resistant materials. Corrosion Prevention and Control, v. 9, 1962.

152. BRIGHAM, R. J.; TOZER, E. W. Effect of alloying additions on the pitting resistance of 18% Cr austenitic stainless steel. Corrosion (Houston), v. 30, p. 161-166, 1974.
153. ROCHA, H; -J. Die Sensibilisierung stabilisierter und nicht-stabilisierter austenitischer Stähle durch Chromkarbide. DEW-Technische Berichte, v. 2, p. 16-24, 1962.
154. GLAZHOVA, S. A. et alli. Über den Einfluß des Zulegierens von Silizium auf die Lochfraßbeständigkeit von nichtrostenden austenitischen Stählen. Zascita Metalloy, v. 8, p. 660-666, 1972.
155. GALA, K. Untersuchungen über den Einfluß einer Voroxidation auf die Aufkohlung von hitzbeständigen Cr-Ni-Stählen. Werkstoffe und Korrosion, v.26, p. 115-118, 1975.
156. FORCHHAMMER, R.; ENGELL, H.-J. Untersuchungen über den Lochfraß an passiven austenitischen Chrom-Nickel-Stählen in neutralen Chloridlösungen. Werkstoffe und Korrosion, v. 20, p. 1-12, 1969.
157. KÜGLER, A.; BOHNENKAMP, K.; LENNARTZ, G.; SCHÄFER, K. Einfluß des Molybdängehaltes nichtrostender austenitischer Stähle auf Helgoland. Stahl und Eisen, v. 92, p. 1026-1030, 1972.
158. SCHWENK, W. Übersicht über die Gemeinschaftsversuche der Vereins Deutscher Eisenhüttenleute zum Verhalten von geschütztem und ungeschütztem Stahl bei der Beanspruchung durch Bewitterung und Meerwasser. Stahl und Eisen, v. 93, p. 1061-1062, 1973.
159. KUVITS, F.; SLEBOS, H. Research into the properties of material for underwater structures in the North Sea. Werkstoffe und Korrosion, v. 23, p. 1075-1083, 1972.

160. BABAKOV, A. A.; OSTAPENKO, T.V. Eifluß von Seltenerdmetallen auf die Anfälligkeit des Stahls 00Kh 18 N 11 für interkristalline Korrosion. Zashita Metalloy, v. 10, p.282-284, 1974.
161. EVANS, U. R. The corrosion and oxidation of metals. London, Eduard Arnold Publishers, 1970.
162. EVANS, U. R. The corrosion and oxidation of metals. Supplement 1. London, Eduard Arnold Publishers, 1970.
163. EVANS, U. R. The corrosion and oxidation of metals. Supplement 2. London, Eduard Arnold Publishers, 1976.
164. SEYBOLT, A. U. Observations on the Fe-Cr-O System. Journal of The Electrochemical Society, v. 107, p. 147-156, 1960.
165. SIMS, C. T. Columbium in superalloys: a perspective. General Electric Technical Information Series. Report Nr. 83 CRD 046, September 1983.
166. MANGONE, R. J.; SLUNDER, C. J.; HALL, A. M. Summary Report, ACI Project Nr. 32, Battelle Memorial Institute, July 15, 1958.
167. TRUMAN, J. E.; PIRT, K. R. The influence of the content of certain incidental elements on the cyclic oxidation resistance of 12-13% chromium Steels. Corrosion Science, v. 16, p. 103-108, 1976.
168. SUZUKI, T.; KAWABATA, N. Oxidation behaviour of heat-resistant steels under cyclic heating. J. Iron Steel Inst. Japan, v. 63, p. 681-687, 1977.
169. TEMPEST, P. A.; WILD, R. K. Formation and growth of spinel and Cr_2O_3 oxides on 20%Cr-25%Ni-Nb stainless steel in CO_2 environments. Oxid. Met., v. 23, p. 207-235, 1985.

170. LOBB, R. C.; EVANS, H. E. Conditions for the initiation of oxide-scale cracking and spallation. Corrosion Science, v.24, p. 209-222, 1984.
171. DAHL, W.; DÜREN, C.; MÜSCH, H. Einfluß verschiedener Legierungselemente auf die Heißrißanfälligkeit eines austenitischen Stahles beim Schweißen. Stahl und Eisen, v. 93, p. 813-822, 1973.
172. PADILHA, A. F.; AMBROZIO FILHO, F. Técnicas de análise microestrutural. São Paulo, Editora Hemus, 1986.
173. WALLWORK, G.; CROLL, J. A review of the strengthening mechanisms in iron and nickel based Fe-Ni-Cr alloys used at high temperatures. Reviews on High-Temperature Materials, v. III, p. 69-138, 1976.
174. BARDOS, D. I.; GUPTA, K. P.; BECK, P. A. Ternary Laves phases with transition elements and silicon. Transactions of The Metallurgical Society of AIME, v.221, p. 1087-1088, 1961.
175. MARTIN, J. W.; DOHERTY, R. D. Stability of microstructure in metallic systems. Cambridge, Cambridge University press, 1976.
176. SCHAFMEISTER, P.; ERGANG, R. Das Zustandsschaubild Eisen - Nickel - Chrom unter besonder Berücksichtigung des nach Dauerglühungen auftretenden spröden Gefügebestandteiles. Archiv für das Eisenhüttenwesen, v. 12, p. 459-464, 1963.
177. SCHMIDTMANN, E.; GILLESSEN, C. Einfluß unterschiedlicher Nickel - und Molybdängehalte auf die Hochtemperaturfestigkeits - und - zähigkeitseigenschaften austenitischer Chrom-Nickel-Stähle nach Abkühlung aus der Schmelze. Steel Research, v. 57, p. 69-75, 1986.
178. Powder Diffraction File Nr. 10-181 (NbC). Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

179. Powder Diffraction File Nr. 17.908 (Fe_2Nb). Joint Committee on Powder Diffraction Standards.
180. Powder Diffraction File Nr. 6-0622 (Fe_2Mo). Joint Committee on Powder Diffraction Standards.
181. Powder Diffraction File Nr. 15.336 (Fe_2Ti). Joint Committee on Powder Diffraction Standards.
182. WOOD, J. V.; HONEYCOMB, R. W. K. Rapid solidification of crystalline iron-base alloys. In: HERBERT, H. ed. Treatise on material science and technology. vol. 20: Ultrarapid quenching of liquid alloys. New York, Academic Press, p. 117-181, 1981.
183. BORGES, J. F. A.; PADILHA, A. F.; IMAKUMA, K. Determinação da energia de defeito de empilhamento em metais e ligas com estrutura cúbica de face centrada por difração de raios-X. Revista de Física Aplicada e Instrumentação, v. 1, p.335-351, 1986.
184. BORGES, J. F. A. Determinação da energia de defeito de empilhamento em metais e ligas com estrutura cúbica de face centrada por difração de raios-X, Dissertação de Mestrado, IPEN-CNEN/SP, 1985.
185. MARSHAL, P. Austenitic stainless steels. London, Elsevier Applied Science Publishers, 1984.
186. DISON, D. J.; HOLMES, B. Effect of alloying addition on the lattice parameter of austenite. Journal of The Iron and Steel Institute, v. 208, p. 469-474, 1984.
187. HONEYCOMB, R. W. K. Steels microstructures and properties. London, Eduard Arnold Publishers, 1981.

188. BETZ, G.; WEHNER, G.K.; LOTH, L. Composition-vs-depth profiles obtained with Auger electron spectroscopy of air-oxidized stainless-steel surface. Journal of Applied Physics, v. 45, p. 5312-5316, 1974.
189. KUMAR, A.; DOUGLASS, D. L. Modification of the oxidation behaviour of high-purity austenitic iron-14%Chromium-14%nickel alloy by the addition of silicon. Oxid. Met., v. 10, p.1-22, 1976.