

IZABEL FERNANDA MACHADO

Engenheira Metalurgista, Escola Politécnica da USP, 1992

**REAÇÕES DE PRECIPITAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO EM UM
AÇO 25%Cr-5,5%Ni CONTENDO 0,87% DE NITROGÊNIO**

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

Área de concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Angelo Fernando Padilha
Professor Titular do Departamento de
Engenharia Metalúrgica e de Materiais da
EPUSP

São Paulo

1995

Dedico esta Dissertação aos meus pais

Sara e Fernando

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Dr. Angelo Fernando Padilha pela sua sempre eficiente orientação, grande dedicação e paciência, as quais foram de fundamental importância para a realização deste trabalho e para a minha formação.

Ao Centro de Pesquisas da Krupp, Essen, Alemanha, em particular ao Prof. Dr.-Ing. Hans Grewe, pela cessão do material estudado.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro, o qual possibilitou a realização deste trabalho.

Ao LSI, Laboratório de Sistemas Integrados do Departamento de Engenharia Elétrica da EPUSP, em particular a Roberto Jacobe, pela utilização do MEV.

À COPESP, em particular à Lea Sarita Montagna, pela também utilização do MEV.

À Brasimet, em particular ao Dr. Luiz Roberto Hirschheimer e ao engenheiro Shun Yoshida, que possibilitou a realização de parte das experiências.

Ao Dr. Ivan G. S. Falleiros pelas valiosas sugestões durante o Exame de Qualificação.

Em particular aos amigos: Fulvio Siciliano Jr., Júlio César Dutra, Marcia Ribeiro, Juan Velez Restrepo, Prof. José D.T. Capocchi, Henrique Akira Ishii, Ricardo do Carmo Fernandes e aos demais amigos da Pós Graduação do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelas inúmeras colaborações prestadas neste trabalho.

À bibliotecária Clélia L. L. Meguerditchian pela recuperação e apresentação das referências bibliográficas consultadas.

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais e funcionários que possibilitaram a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	
AGRADECIMENTOS	
SUMÁRIO	
LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	viii
RESUMO	x
ABSTRACT	xi
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1 CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES	5
2.2 ALGUNS FUNDAMENTOS DE TERMODINÂMICA	7
2.3 DIAGRAMAS DE FASES	11
2.4 EFEITO AUSTENITIZANTE DO NITROGÊNIO	21
2.5 SOLUBILIDADE DO NITROGÊNIO	23
2.6 DIFUSÃO DO NITROGÊNIO NA AUSTENITA	28
2.7 PRECIPITAÇÃO	29
2.7.1 NITRETOS	29
2.7.2 FERRITA	36
2.7.3 FASE SIGMA	36
2.8 ESTADO ENCRUADO E RECRISTALIZAÇÃO	39
2.9 PROPRIEDADES MECÂNICAS	42
2.10 EFEITO DO NITROGÊNIO SOBRE AS OUTRAS PROPRIEDADES	47

3 MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1 MATERIAIS	49
3.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS	50
3.2.1 TRATAMENTOS TÉRMICOS DE SOLUBILIZAÇÃO	50
3.2.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS DE ENVELHECIMENTO	50
3.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	51
3.3.1 AMOSTRAS	51
3.3.2 ENCAPSULAMENTO	51
3.3.3 PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA	52
3.4 TÉCNICAS DE ANÁLISE MICROESTRUTURAL	53
3.4.1 MICROSCOPIA ÓPTICA	53
3.4.2 MEDIDAS DE TAMANHO DE GRÃO	53
3.4.3 FRAÇÃO VOLUMÉTRICA ESTIMADA DE PRECIPITADOS	54
3.4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	55
3.4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	55
3.4.6 MEDIDAS MAGNÉTICAS	55
3.4.7 MICRODUREZA VICKERS	56
3.5 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS	56
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1 ESTADO INICIAL	57
4.2 ESCOLHA DO TRATAMENTO DE SOLUBILIZAÇÃO	59
4.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS DE ENVELHECIMENTO	65
4.3.1 PRECIPITAÇÃO DE NITRETOS	65
4.3.2 PRECIPITAÇÃO DE FERRITA	74
4.3.3 PRECIPITAÇÃO DE FASE SIGMA	79
4.3.4 IDENTIFICAÇÃO DAS FASES	82

4.3.5 DIAGRAMA TTT	86
4.3.6 VARIAÇÃO DA MICRODUREZA	88
5 CONCLUSÕES	90
6 BIBLIOGRAFIA	91

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Variação do limite de escoamento dos aços inoxidáveis contendo altos teores de nitrogênio nos últimos 80 anos (11).	3
Figura 2.1 Diagrama de DeLong (13).	6
Figura 2.2 Diagrama Fe-Cr (17).	11
Figura 2.3 Diagrama Fe-Ni (17).	12
Figura 2.4 Diagrama Fe-N (17).	12
Figura 2.5 Diagrama Cr-N (17).	13
Figura 2.6 Diagrama Ni-N (18).	13
Figura 2.7 Secções do diagrama de fases Fe-Cr-Ni para 50, 60, 70, 80 e 90% de Fe (19).	14
Figura 2.8 Corte isotérmico do diagrama Fe-Cr-N, 700°C (20).	15
Figura 2.9 Corte isotérmico do diagrama Fe-Ni-N, 810°C (20).	16
Figura 2.10 Corte isotérmico do diagrama Fe-Cr-Ni-N, 1000°C (22).	17

- Figura 2.11** Corte isotérmico do diagrama Fe-Cr-Ni-N, 24%Cr em peso, 1093°C (22). 17
- Figura 2.12** Corte isotérmico do diagrama Fe-Cr-Ni-N, 30%Cr em peso, 1204°C (22). 18
- Figura 2.13** Efeito do nitrogênio nos campos das fases do sistema Fe-Cr-Ni a 1200°C (23). 21
- Figura 2.14** Efeito dos elementos de liga na solubilidade do nitrogênio para a liga Fe-18Cr-8Ni a 0,1 MPa e 1600°C (9). 23
- Figura 2.15** Variação da solubilidade do nitrogênio com a temperatura no ferro puro à pressão de 0,1 MPa (37). 26
- Figura 2.16** Modelo de nucleação de precipitação descontínua proposto por Tu e Turnbull (48). 31
- Figura 2.17** Modelo de nucleação de precipitação descontínua proposto por Fournelle e Clark (49). 32
- Figura 2.18** Modelo de crescimento de precipitados em sentidos opostos (46). 33
- Figura 2.19** Atraso na precipitação de $M_{23}C_6$ causado pelo nitrogênio (64). 38

- Figura 2.20** Diagrama TTT onde é mostrada a temperatura mínima em que ocorre recristalização para os aços 18Mn-18Cr-1,0N, 18Mn-18Cr-0,6N e 20Mn-14Cr-0,4N (74). 40
- Figura 2.21** Efeito endurecedor dos elementos de liga nos aços inoxidáveis austeníticos (24). 42
- Figura 2.22** Efeito do teor de nitrogênio nos limites de escoamento e de resistência (77). 43
- Figura 2.23** Comparação do comportamento em fluência entre um aço inoxidável contendo carbono e outro contendo nitrogênio (1). 46
- Figura 3.1** Esquema de encapsulamento em ampolas de quartzo. Adaptado (83). 51
- Figura 4.1** Microestrutura do material conforme recebido. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize. 57
- Figura 4.2** (a) Microestrutura da amostra "solubilizada" a 1050°C por 1 hora. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize. (b) Difratoograma da mesma amostra. Radiação $\text{CuK}\alpha$. 60
- Figura 4.3** Microestrutura da amostra solubilizada a 1150°C por 1 hora. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize. 61

Figura 4.4 (a) Microestrutura da amostra solubilizada a 1250°C por 1 hora. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize. (b) Difratograma da mesma amostra. Radiação $\text{CuK}\alpha$. 62

Figura 4.5 (a) Microestrutura da amostra solubilizada a 1350°C por 1 hora. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize. (b) Difratograma da mesma amostra. Radiação $\text{CuK}\alpha$. 63

Figura 4.6 Ocorrência de precipitação contínua na amostra tratada a 750°C por 10 horas. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize. 66

Figura 4.7 Precipitação contínua na amostra tratada a 750°C por 100 horas. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize. 67

Figura 4.8 Precipitados de Cr_2N no interior do grão. Amostra tratada a 1050°C por 100 horas. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: KOH. 67

Figura 4.9 Microestrutura da amostra tratada a 1100°C por 1 hora. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize. 68

Figura 4.10 Precipitação descontínua na amostra tratada a 900°C por 6 minutos. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize. 69

Figura 4.11 Ocorrência de precipitação contínua e descontínua na amostra tratada a 1000°C por 1 hora. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize. 69

Figura: 4.12 (a) Esquema de precipitação descontínua. (b) Precipitação descontínua na amostra tratada a 1040°C por 15 minutos. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize. 70

Figura 4.13 Precipitação descontínua no interior da macla na amostra tratada a 900°C por 2 horas. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize. 70

Figura 4.14 Ocorrência de precipitação descontínua nos "dois lados" do contorno. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize. 71

Figura 4.15 Precipitação contínua e descontínua na amostra tratada a 1050°C por 4 horas. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize. 72

Figura 4.16 Precipitação em contornos de macla na amostra tratada a 1000°C por 30 minutos. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize. 72

- Figura 4.17** Precipitação de nitretos e ferrita. (a) Amostra tratada a 1000°C por 10 horas e (b) amostra tratada a 900°C por 10 horas. F indica ferrita. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize. 75
- Figura 4.18** Nitretos no interior da ferrita e na interface ferrita/ austenita. Amostra tratada a 960°C por 100 horas. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize. 76
- Figura 4.19** Porcentagem de ferrita em função do tempo de tratamento. 78
- Figura 4.20** Tratamento de envelhecimento a 935°C por 10 horas. A indica austenita, N nitreto de cromo, F ferrita e S fase sigma. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize. 80
- Figura 4.21** Precipitação de nitretos e fase sigma. Amostras tratadas a 880°C por (a) 10 horas e (b) 100 horas, respectivamente. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize. 81
- Figura 4.22** Micrografia onde pode ser observada a presença de fase sigma, ferrita e nitretos de cromo. Amostra tratada a 935°C por 10 horas. Microscopia óptica. Ataque: KOH. 83
- Figura 4.23** Difratoograma da amostra envelhecida a 935°C por 10 horas. (a) 2θ de 30 a 60°. (b) 2θ de 60 a 140°. Radiação $\text{CuK}\alpha$. 85

Figura 4.24 Diagrama TTT mostrando os campos das fases e os pontos experimentais. 86

Figura 4.25 Diagrama TTT com algumas das micrografias ilustrativas obtidas por microscopia eletrônica de varredura de amostras que sofreram tratamentos térmicos de envelhecimento. A indica austenita, N nitreto, F ferrita e S fase sigma. 87

Figura 4.26 Microdureza Vickers em função do tempo de envelhecimento. 89

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Nitretos que podem estar presentes nos sistemas Fe-N, Cr-N, Ni-N, Fe-Cr-N, Fe-Ni-N, Fe-Cr-Ni-N.	20
Tabela 2.2 Raios dos interstícios tetraédricos e octaédricos na austenita e na ferrita.	22
Tabela 2.3 Solubilidade do nitrogênio em várias ligas e temperaturas.	27
Tabela 2.4 Coeficientes de difusão do nitrogênio na austenita.	28
Tabela 2.5 Efeito de alguns elementos de liga nos parâmetros de rede da matriz austenítica, aço AISI 302 (27).	35
Tabela 2.6 Temperatura superior de ocorrência de fase sigma em alguns aços inoxidáveis.	37
Tabela 2.7 Efeito do nitrogênio na energia de defeito de empilhamento (EDE) da austenita Fe-Cr-Ni.	39
Tabela 2.8 Limites de escoamento ($R_{p0,2}$) e resistência (R_m), alongamento (A_5) e estrição (Z) para temperaturas ambiente e 600°C de vários aços (12, 79).	44
Tabela 3.1 Composições dos aços 1.4460 especificado, 1.4460 utilizado para nitrogenação massiva e 1.4460 com nitrogênio.	49

Tabela 4.1 Porcentagem em peso dos elementos metálicos presentes na matriz e nos precipitados.	58
Tabela 4.2 Porcentagem volumétrica de partículas não dissolvidas, porcentagem de ferrita e tamanho médio de grão para várias temperaturas de solubilização.	64
Tabela 4.3 Alteração dos parâmetros de rede da austenita para várias temperaturas e tempos de tratamento.	73
Tabela 4.4 Porcentagem de ferrita após os tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento (determinações feitas com ferritoscópio).	77
Tabela 4.5 Análises químicas por dispersão de energia da austenita, do nitreto de cromo, da ferrita e da fase sigma em porcentagem em peso. (1) amostra tratada a 935°C por 10 horas, (2) amostra tratada a 960°C por 100 horas e (3) amostra tratada a 880°C por 100 horas.	84
Tabela 4.6 Microdureza Vickers das amostras tratadas termicamente. Amostra solubilizada a 1250°C e amostras envelhecidas.	88

RESUMO

A adição de nitrogênio em aços inoxidáveis tem mostrado ser benéfica no que diz respeito às propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, principalmente se o nitrogênio estiver em solução sólida. Neste trabalho foi estudado um aço 25%Cr-5,5%Ni, inicialmente com microestrutura ferrítico-austenítica duplex (DIN Werkstoff-Nr. 1.4460), no qual foi adicionado 0,87% de nitrogênio tornando-o completamente austenítico.

As transformações de fase que ocorrem na faixa de 700 a 1350°C foram estudadas com auxílio de várias técnicas complementares de análise microestrutural tais como microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura com análise por dispersão de energia, difração de raios x, medidas magnéticas utilizando-se um ferritoscópio e microdureza Vickers.

No estado como recebido, o material apresentou uma matriz completamente austenítica contendo numerosas partículas de $(Cr,Fe)_2N$. Inicialmente, foram realizados tratamentos térmicos de solubilização na faixa de 1050 a 1350°C por 1 hora. Enquanto na temperatura mais baixa ocorreu precipitação adicional de $(Cr,Fe)_2N$, a partir de 1300°C ocorreu precipitação de ferrita. Como compromisso entre a substancial dissolução de partículas e a ausência de ferrita, foi escolhido o tratamento de solubilização a 1250°C por 1 hora. Amostras solubilizadas sofreram tratamentos térmicos de precipitação na faixa de 700 a 1100°C. O tempo de exposição mais curto utilizado foi de 90 segundos (em banho de sal fundido) e o mais longo foi de 100 horas. A primeira fase a precipitar foi o nitreto de cromo. Essa precipitação ocorreu de maneira predominantemente contínua acima de 1050°C e abaixo de 800°C e de maneira predominantemente descontínua na faixa intermediária de temperaturas. Para tempos mais longos de exposição ocorreu a precipitação de ferrita seguida da de fase sigma. Os resultados e análises possibilitaram a construção de um diagrama TTT.

ABSTRACT

Solid state precipitation reactions in 25 wt %Cr- 5.5 wt %Ni stainless steel with 0.87 wt % nitrogen.

Nitrogen addition in stainless steels have shown to be beneficial to mechanical properties and corrosion resistance, mainly if nitrogen is in solid solution. In this work, it was studied a 25 wt %Cr - 5.5 wt % Ni steel, which originally had ferritic-austenitic microstructure (DIN Werkstoff Nr. 1.4460), in which 0.87 wt% of nitrogen was added to become fully austenitic.

The phase transformation that occurred between 700 and 1350°C were studied by employing several techniques such as optical microscopy, scanning electron microscopy, EDX microareas chemical analysis, x-ray diffraction, Vickers microhardness and magnetic measurements using a ferritoscope.

The sample as-received presented an austenitic matrix with several $(Cr,Fe)_2N$ particles. Firstly, it was done various solution treatments between 1050 and 1350°C for 1 hour in order to choose the best temperature for solution treatment.

Nitrides precipitation occurred in the lowest temperature meanwhile above 1300°C ferrite precipitated. As a result, the best condition for particles solution and absence of ferrite occurred at 1250°C for 1 hour.

Afterwards the specimens were aged between 700 and 1100°C, for 90 seconds (salt bath) up to 100 hours. The first phase which precipitated was chromium nitride. This precipitation basically occurred in two maners:

- between 800 and 1050°C: discontinuos precipitation occurred predominantly ;
- above 1050 and bellow 800°C: continuous precipitation occurred predominantly.

Ferrite precipitation occurred in long aging times, followed by sigma phase precipitation.

A TTT diagram has been possible to be built up from the results of this work.

1 INTRODUÇÃO

Nesta introdução deseja-se, além de apresentar brevemente as vantagens da adição de elevados teores de nitrogênio nos aços inoxidáveis, fazer um pequeno histórico da utilização de nitrogênio nesses aços, bem como situar os objetivos do trabalho.

O nitrogênio existe na maioria dos aços em teores extremamente baixos, como impureza, no entanto sua presença em teores mais elevados nos aços inoxidáveis tem mostrado ser benéfica. São considerados aços "alto nitrogênio" os de matriz ferrítica, que contêm teores acima de 0,08% em peso e os de matriz austenítica com teores acima de 0,4% em peso (1).

Muitos trabalhos descrevem as excelentes propriedades adquiridas pela adição de nitrogênio em aços inoxidáveis. O nitrogênio causa aumento das resistências à corrosão por pite e à corrosão sob tensão e inibe a sensitização. Propicia também aumento nas resistências à fluência e à fadiga, além de aumentar os limites de escoamento e de resistência. Tem forte efeito austenitizante, dificultando a formação de martensitas, tanto as induzidas por deformação como as formadas durante o resfriamento, além de apresentar menor custo do que o níquel, que é um elemento austenitizante tradicionalmente usado.

A utilização dos aços inoxidáveis teve início após 1910. Devido às suas excelentes propriedades de resistência à corrosão e à oxidação, sua aceitação foi bastante rápida (2).

Os aços inoxidáveis com nitrogênio surgiram algumas décadas mais tarde. Os primeiros estudos sobre o efeito do nitrogênio em aços inoxidáveis, iniciaram-se em 1925 (3). Adcock, em 1926, estudou a influência do nitrogênio no sistema Fe-Cr. Ele constatou que a solubilidade do nitrogênio era aumentada com o aumento do teor de cromo neste sistema (4). Krivobok, em 1935, verificou que o nitrogênio ampliava o campo da fase gama e que seu

efeito endurecedor era maior do que o do carbono (5). Franks, no mesmo ano, confirmou o efeito austenitizante do nitrogênio, além de estudar o efeito refinador de grão do nitreto de cromo em aços inoxidáveis ferríticos (6). Em 1937 e 1938, metalurgistas alemães investigaram como o níquel podia ser substituído pelo nitrogênio, nos aços Cr-Ni (3). Colbeck e Garner, em 1939, fizeram um estudo mais completo das adições de nitrogênio em ligas Fe-Cr, contendo teores de cromo entre 21 e 28%. Além da melhoria de propriedades, eles observaram a formação de uma estrutura duplex no aço inicialmente ferrítico devido à adição de nitrogênio, quando as ligas eram tratadas entre 1100 e 1200°C (7). Tofaute e Schottky, em 1940, mostraram que o nitrogênio tinha um efeito austenitizante cerca de 20 vezes maior do que o níquel (8).

A substituição do níquel pelo nitrogênio foi incentivada pela escassez de níquel devido à Segunda Grande Guerra e que persistiu durante os anos 50. A adição de nitrogênio em aços inoxidáveis foi praticada com sucesso nas séries AISI 201 e AISI 202 (9, 10). Atualmente, aços austeníticos contendo nitrogênio incluem, entre outros, a série AISI 200, AISI 300 e aços especiais contendo teores mais altos de Cr, Ni, Mn, Mo do que os especificados pela norma AISI para as séries acima mencionadas (9).

Os aços inoxidáveis austeníticos com elevado teor de nitrogênio são aplicados onde têm-se como requisitos alta resistência e boa tenacidade, além de elevada resistência à corrosão mesmo em temperaturas elevadas (1, 9). As propriedades dos aços inoxidáveis melhoraram muito neste século, dando um grande salto com a introdução de altos teores de nitrogênio. A figura 1.1 mostra o aumento do limite de escoamento com o decorrer dos anos, onde pode-se observar o grande salto ocorrido na década de 80.

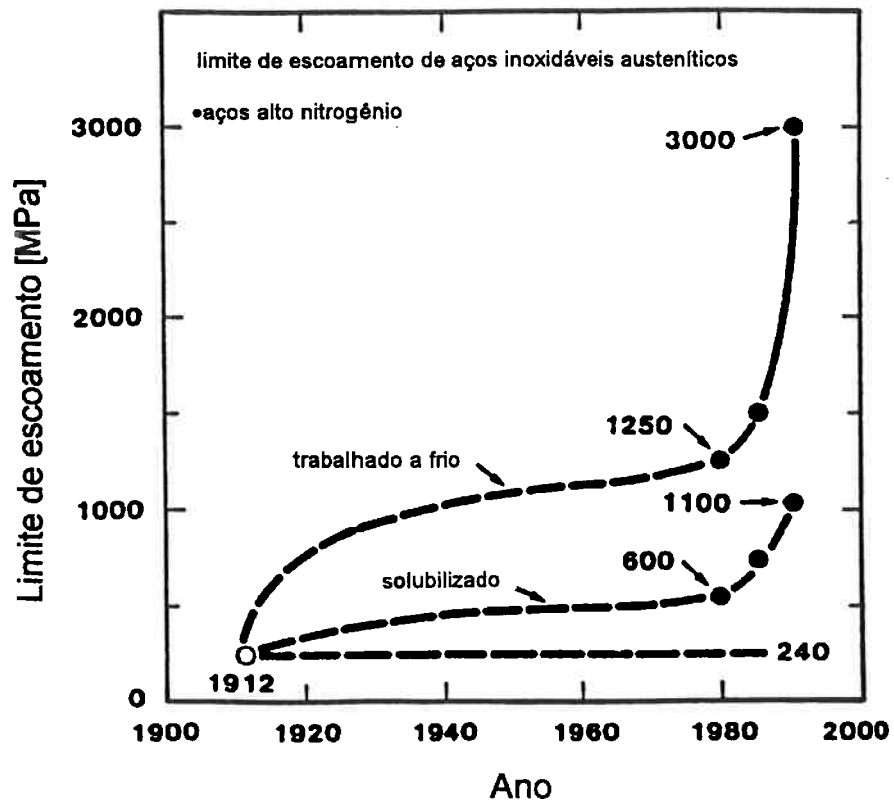


Figura 1.1 Variação do limite de escoamento dos aços inoxidáveis contendo altos teores de nitrogênio nos últimos 80 anos (11).

O aço do presente trabalho era inicialmente um aço inoxidável duplex do tipo DIN Werkstoff-Nr.1.4460, no qual foi introduzido um alto teor de nitrogênio (0,87% em peso), por meio de um processo "electroslag" modificado (12). Esta adição tornou o aço, que continha frações volumétricas similares de ferrita e austenita, completamente austenítico. Por outro lado, a solubilidade do nitrogênio na austenita diminui sensivelmente com a temperatura (9). Exposições do material abaixo da temperatura solvus podem acarretar precipitação de nitretos em contornos de grãos e a formação de colônias lamelares por precipitação descontínua, bem como o aparecimento de ferrita e de fase sigma. Isto pode afetar as excelentes propriedades mecânicas e de

resistência à corrosão que os aços inoxidáveis geralmente adquirem devido à adição de nitrogênio, principalmente se este estiver em solução sólida.

O objetivo principal deste trabalho é estudar a estabilidade da austenita e principalmente a precipitação de nitretos de cromo e de outras fases.

Inicialmente, foram realizadas experiências entre 1050 e 1350°C para orientar a escolha da temperatura de solubilização. Posteriormente, foram realizados tratamentos térmicos de precipitação, na faixa entre a 700 e 1100°C por tempos que variaram de 90 segundos a 100 horas.

O estudo foi realizado com auxílio de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura com análise química das fases por dispersão de energia, difração de raios x, medidas magnéticas e microdureza Vickers.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo far-se-á uma revisão da literatura, abordando-se a influência do nitrogênio:

-na estabilidade da austenita (tendência à formação de nitretos, aparecimento de ferrita e fase sigma), na recristalização e

-nas propriedades mecânicas e sobre outras propriedades.

2.1 CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES

Praticamente todo sistema pode ser descrito através de um diagrama de fases ou de equilíbrio, o qual pode, em princípio, ser determinado através de dados e equações da termodinâmica. As fases em equilíbrio serão as de menor energia livre. Quanto maior for o número de elementos (componentes) presentes na liga, maior é a complexidade e maiores são as dificuldades de se prever as fases presentes numa determinada temperatura. A grande maioria dos diagramas de equilíbrio disponíveis foi, entretanto, determinada experimentalmente. A partir dos dados termodinâmicos disponíveis podem ser também construídos diagramas de fase. A precisão desses diagramas dependerá da quantidade de dados disponíveis, bem como da precisão dos mesmos.

Durante os tratamentos térmicos, a formação ou não de fases metaestáveis dependerá da cinética das reações. Essas fases aparecem em diagramas que não os de equilíbrio, como em curvas tempo, temperatura, transformação (TTT), curvas de resfriamento contínuo e diagramas de Schäffler e DeLong. Os dois últimos são utilizados para previsão da microestrutura em processos de soldagem. Cada um desses diagramas reflete uma cinética diferente, onde nem sempre o equilíbrio é alcançado. Um desses diagramas de não equilíbrio, o diagrama de DeLong, é mostrado na figura 2.1, o qual é muito utilizado na

previsão da microestrutura de cordões de solda de aços inoxidáveis contendo nitrogênio.

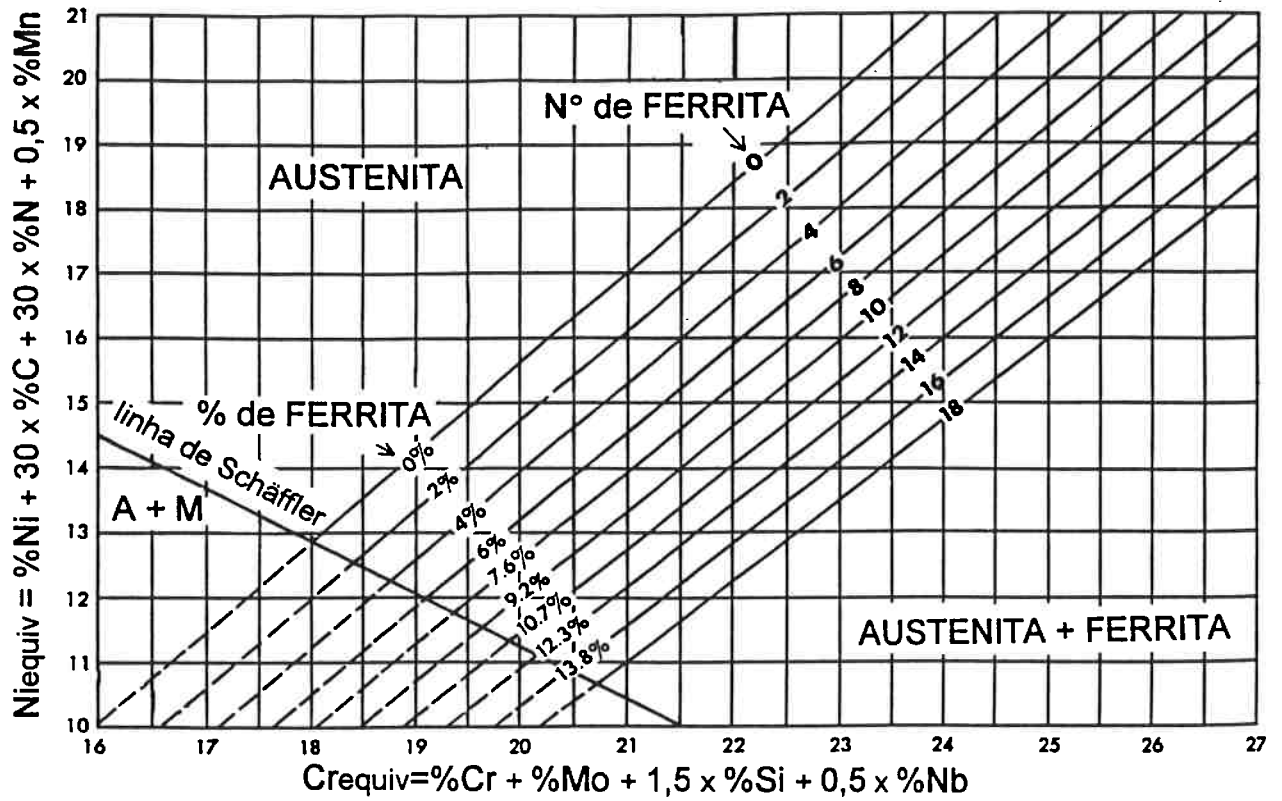


Figura 2.1 Diagrama de DeLong (13).

Nos itens que se seguem serão abordados aspectos relacionados com o sistema Fe-Cr-Ni-N.

2.2 ALGUNS FUNDAMENTOS DE TERMODINÂMICA

Na análise de transformações que ocorrem à temperatura e pressão constantes é conveniente a utilização da equação (2.1).

$$G=H - TS \quad (2.1)$$

onde: G é a energia livre de Gibbs;

H é a entalpia e é uma medida do calor contido no sistema. A entalpia é dada pela soma da energia interna, composta pela energia cinética e potencial dos átomos, e do produto da pressão pelo volume do material. Para sólidos este último termo não é levado em conta, por ser pequeno em relação à energia interna;

S é a entropia e pode ser dividida em duas partes, a parte térmica, a qual corresponde à vibração dos átomos, e a de configuração, que corresponde às possíveis posições que esses átomos podem ocupar no reticulado. T é a temperatura.

Toda a transformação de fase somente pode ocorrer desde que haja uma diminuição da energia livre do sistema ($\Delta G < 0$).

São freqüentemente utilizados dois modelos de solução para o cálculo da energia livre de um sistema:

- soluções ideais, onde a variação de entalpia de mistura, segundo esse modelo, é nula por não haver preferência entre as ligações soluto-soluto, soluto-solvente e solvente-solvente e
- soluções regulares não ideais, onde a variação da entalpia de mistura não é nula e leva-se em conta as diferenças entre as ligações dos átomos ⁽¹⁴⁾. Para soluções diluídas não ideais, freqüentemente é mais conveniente expressar as propriedades termodinâmicas de um componente em relação a um estado de

referência que fique dentro ou adjacente do intervalo de composição de interesse, em lugar de adotar o estado puro de referência (15). Utiliza-se nesses casos o estado de referência henriano. Os átomos intersticiais, como o nitrogênio, têm comportamento henriano e estão presentes, normalmente, em teores inferiores a 1%. O Cr é uma exceção por dissolver 6% de nitrogênio em peso (16).

Para soluções sólidas regulares, onde só existam átomos substitucionais, a variação da energia livre de Gibbs é dada por:

$$\Delta G = G_m - \sum x_i^\circ G_i^\circ \quad (2.2)$$

onde: G_m é a energia livre da mistura, $\sum x_i^\circ G_i^\circ$ é o estado de referência. G_i° é a energia livre de Gibbs e x_i° são as frações molares dos elementos substitucionais. As variações de entropia e entalpia são mostradas através das equações (2.3) e (2.4), respectivamente.

$$\Delta S = R \sum x_i \ln x_i \quad (2.3)$$

onde: ΔS é a variação de entropia da mistura em uma distribuição aleatória de átomos;

R é a constante dos gases;

T é a temperatura e

x_i são as frações molares dos elementos substitucionais.

$$\Delta H = E G_m \quad (2.4)$$

onde: ΔH é a variação de entalpia correspondente ao desvio do comportamento ideal, devido às diferenças de energia de ligação entre os átomos.

O nitrogênio é um elemento que ocupa posições intersticiais na rede do cromo (CCC) e do ferro (CCC e CFC). Quando átomos intersticiais estão presentes, considera-se a existência de dois sub-reticulados, um para os elementos substitucionais, incluindo as lacunas, outro para os intersticiais (16). Para soluções sólidas regulares contendo intersticiais, a variação da energia livre de Gibbs é dada pela equação (2.5).

$$\Delta G = G_m - \sum_i \sum_j y_i y_j G^{\circ}_{ij} \quad (2.5)$$

As variações de entropia e de entalpia são dadas pelas equações (2.6) e (2.7), respectivamente.

$$\Delta S = R [a \sum y_i \ln y_i + c \sum y_j \ln y_j] \quad (2.6)$$

e

$$\Delta H = E G_m \quad (2.7)$$

onde: y_i são as frações molares dos elementos substitucionais;

y_j são as frações molares dos elementos intersticiais e

a e c refletem o número de lugares em cada sub-reticulado, em uma mistura aleatória.

As equações (2.4) e (2.7) diferem, pois na relação (2.7) leva-se em conta as ligações entre intersticiais e substitucionais. Os outros termos têm os mesmos significados que os descritos anteriormente.

De posse dos valores da entalpia e da entropia pode-se calcular a energia livre do sistema e com isso determinar a estabilidade e/ou metaestabilidade do sistema, construindo-se (em princípio) diagramas de fases.

2.3 DIAGRAMAS DE FASES

À medida em que aumenta o número de elementos de liga presentes no sistema, mais complexas são as interações, havendo maior dificuldade em se prever as fases existentes. Sistemas binários são encontrados com facilidade na literatura para uma ampla faixa de temperaturas e composições. Para esses sistemas podem ser estabelecidas relações de comparação. Serão apresentados a seguir diagramas de fases para os sistemas Fe-Cr, Fe-Ni e Fe-N, Cr-N e Ni-N, determinados experimentalmente ou calculados com auxílio de programas computacionais. Estes diagramas servirão de subsídio para a previsão e justificativa das microestruturas encontradas.

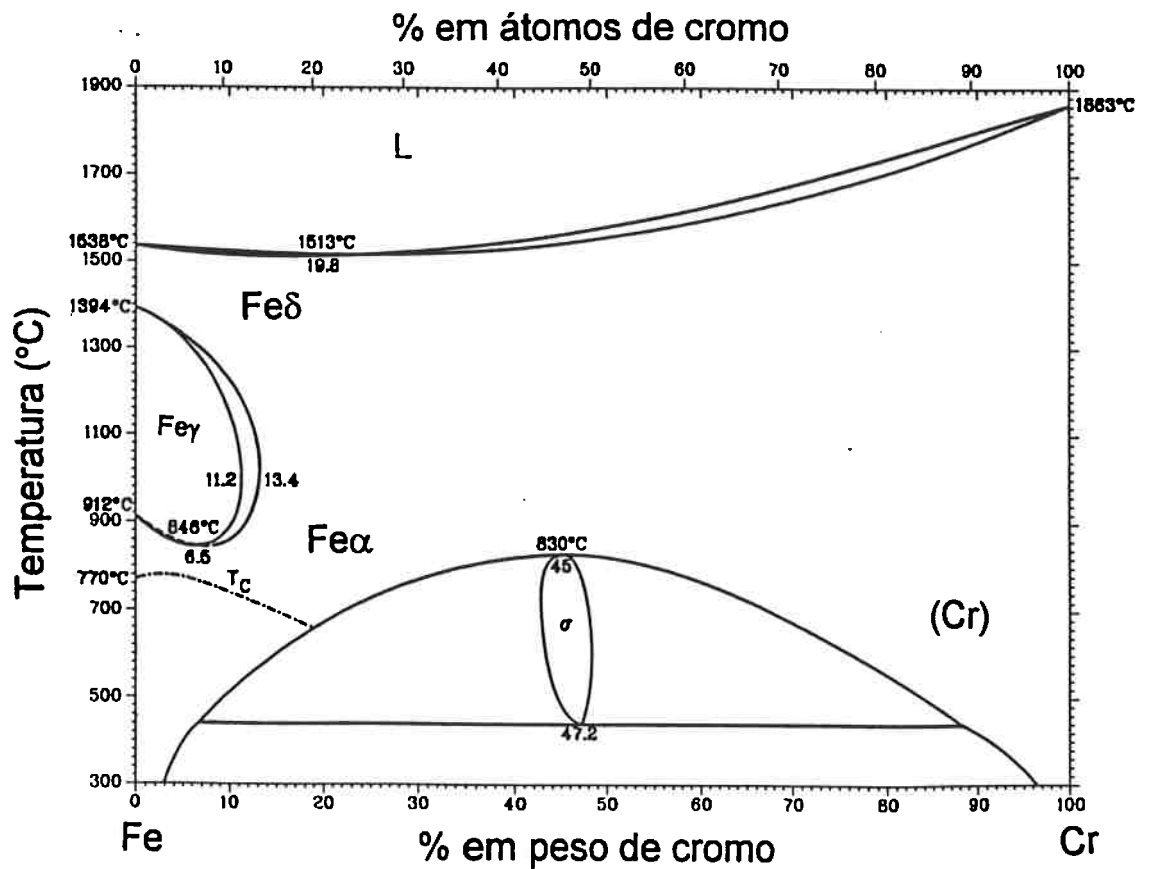


Figura 2.2 Diagrama Fe-Cr (17).

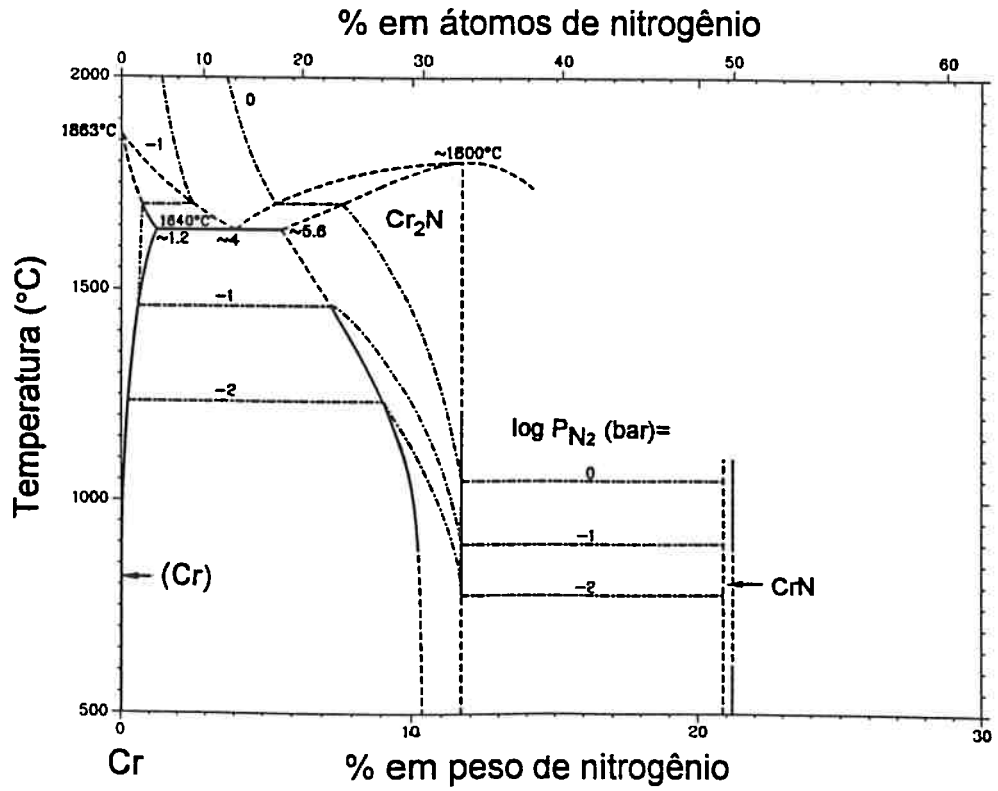


Figura 2.5 Diagrama Cr-N (17).

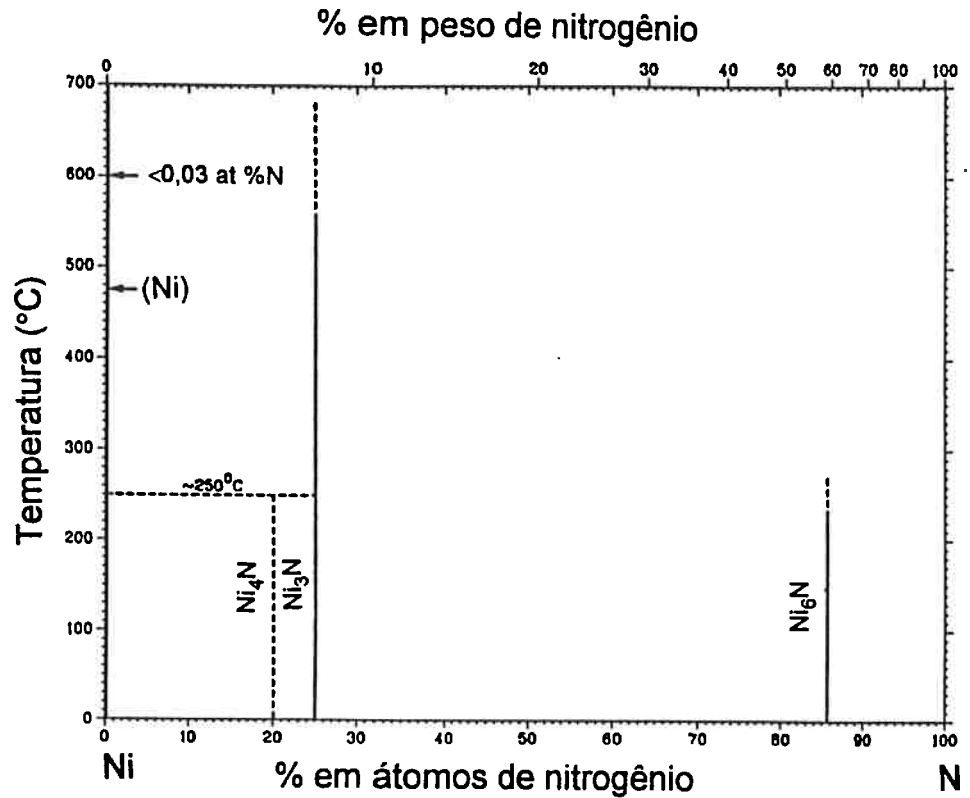


Figura 2.6 Diagrama Ni-N (18).

Para os sistemas ternários, os diagramas de fases são geralmente menos completos, existindo às vezes para apenas algumas composições e temperaturas. Para o sistema Fe-Cr-Ni têm-se secções para uma razoável faixa de composições (vide figura 2.7).

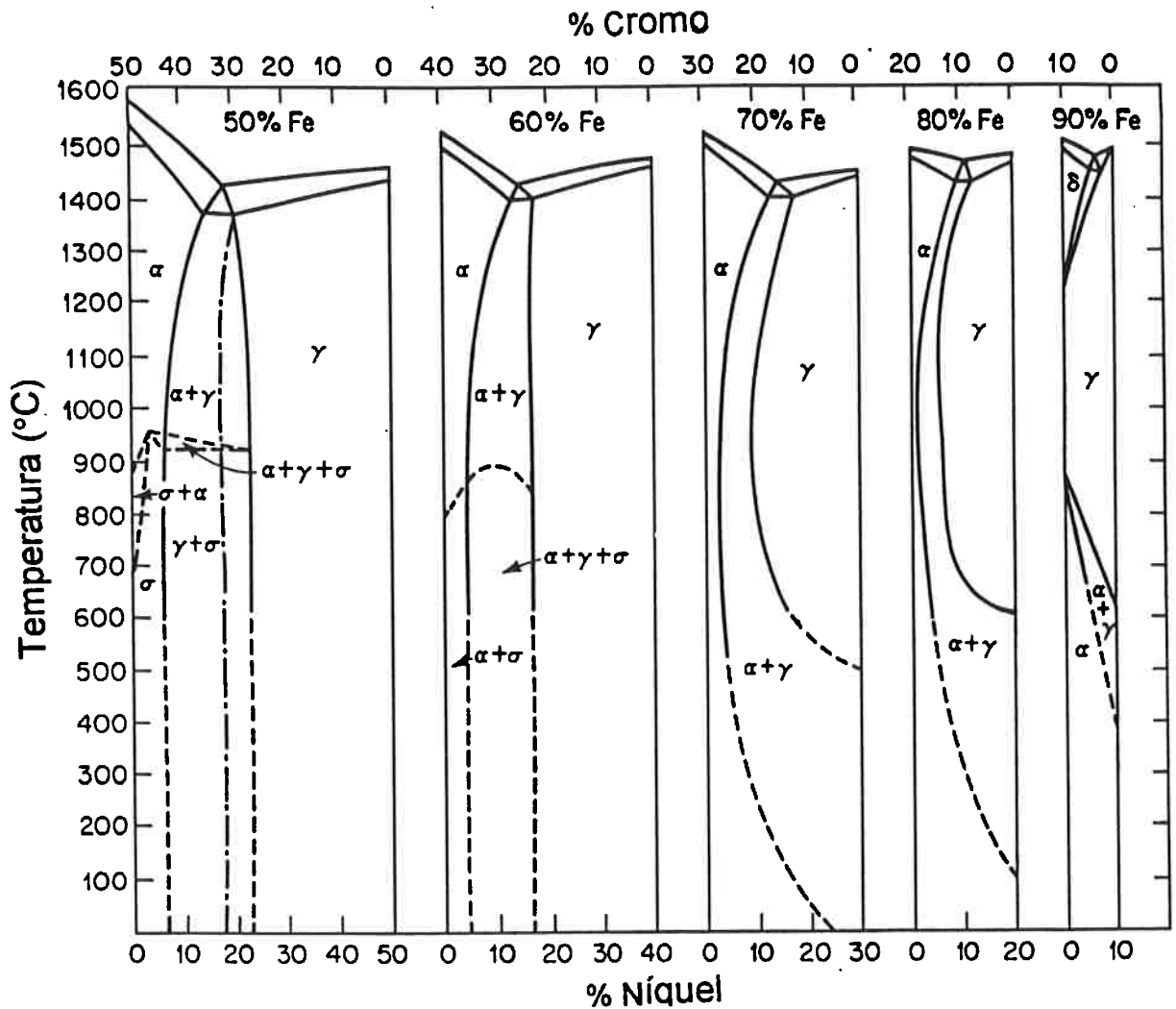


Figura 2.7 Secções do diagrama de fases Fe-Cr-Ni para 50, 60, 70, 80 e 90% de Fe (19).

A figura 2.8 mostra um corte isotérmico do sistema Fe-Cr-N. Nesse corte aparece a fase sigma, também presente nos diagramas Fe-Cr (vide figura 2.2) e Fe-Cr-Ni (vide figura 2.7). No sistema Fe-Cr-N também pode ocorrer a

nitrogênio pelo níquel. O nitreto Ni_3N , o qual se forma no sistema Ni-N (vide figura 2.6), não está presente no sistema Fe-Ni-N.

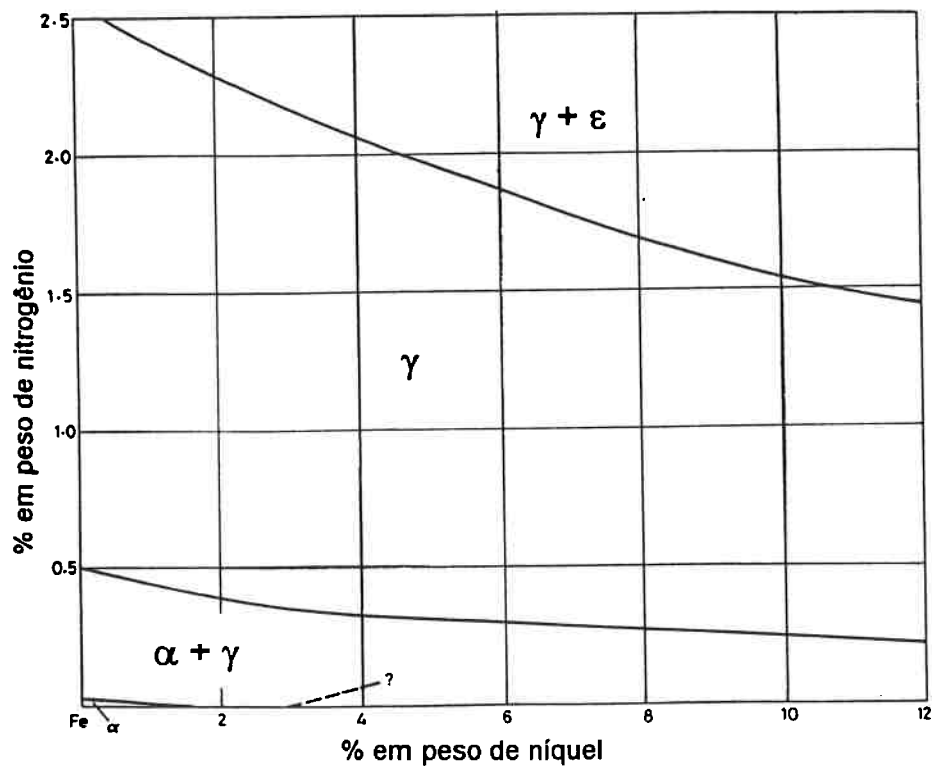


Figura 2.9 Corte isotérmico do diagrama Fe-Ni-N, 810°C (20).

Cortes isotérmicos do sistema Fe-Cr-Ni-N para algumas temperaturas são mostrados a seguir. Pode-se observar que teores mais elevados de nitrogênio favorecem a formação do nitreto de cromo Cr_2N (vide figura 2.10). Esse nitreto é estável mesmo a temperaturas elevadas como 1093°C (vide figura 2.11) e 1204°C (vide figura 2.12).

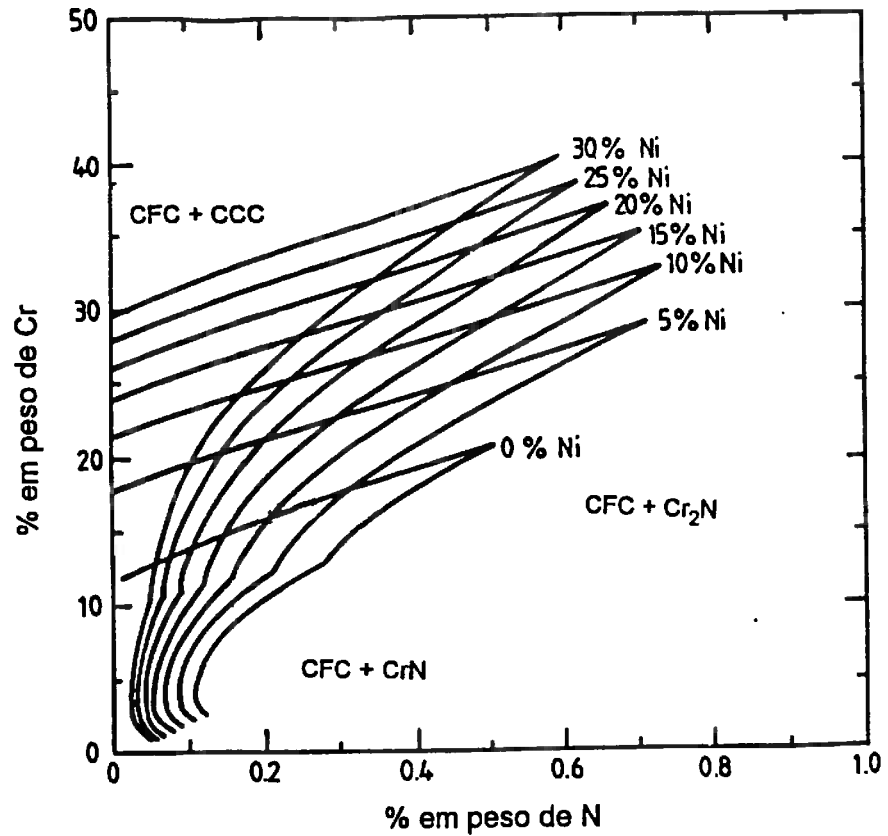


Figura 2.10 Corte isotérmico do diagrama Fe-Cr-Ni-N, 1000°C (22).

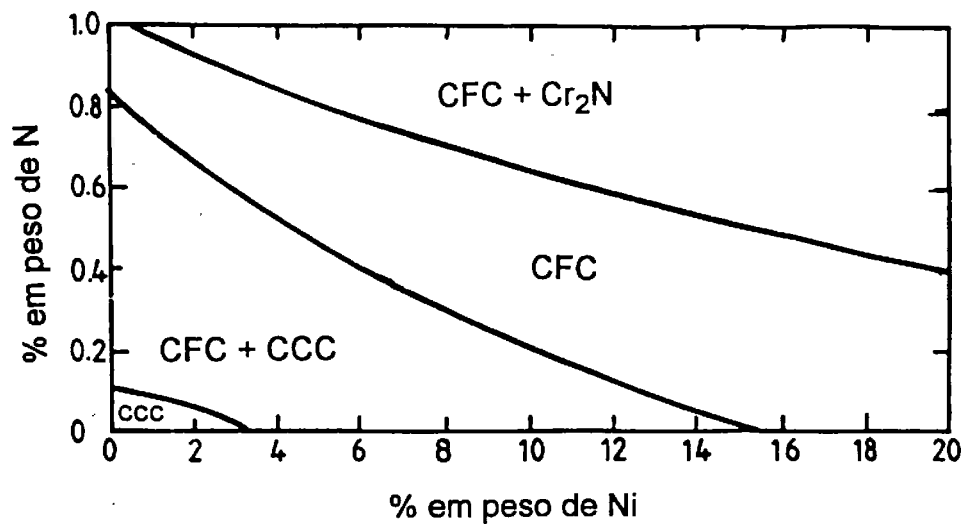


Figura 2.11 Corte isotérmico do diagrama Fe-Cr-Ni-N, 24%Cr em peso, 1093°C (22).

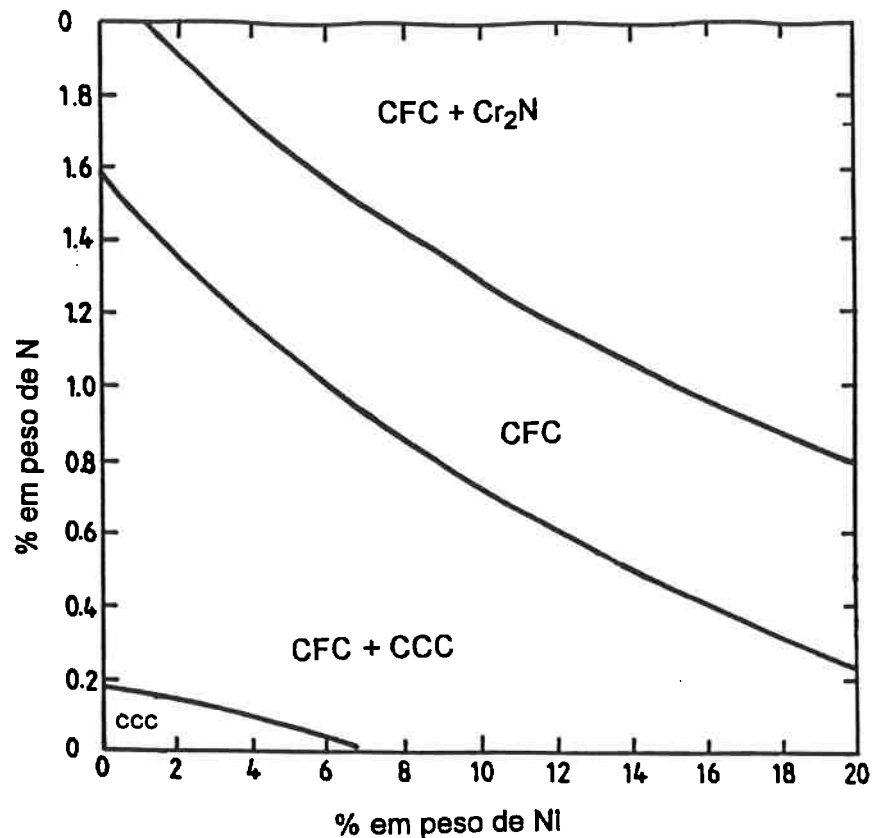


Figura 2.12 Corte isotérmico do diagrama Fe-Cr-Ni-N, 30%Cr em peso, 1204°C (22).

A análise dos diagramas de fases apresentados revela vários aspectos de interesse para o presente trabalho.

- A solubilidade do nitrogênio no ferro, principalmente no estado sólido é muito baixa. O ferro forma com o nitrogênio pelo menos um nitreto estável, Fe₄N.
- O nitrogênio tem grande solubilidade no cromo. O cromo forma com o nitrogênio pelo menos dois compostos, os nitretos CrN e Cr₂N.
- O níquel dissolve muito pouco nitrogênio. Os dois tem pouca afinidade e no sistema Ni-N ocorre a formação de pelo menos um nitreto, Ni₃N.
- O cromo é um elemento ferritizante que aumenta a solubilidade do nitrogênio no ferro. Tanto o CrN como o Cr₂N podem dissolver ferro. No sistema Fe-Cr-N há ocorrência de fase sigma (σ).

- O níquel é um elemento austenitizante que diminui a solubilidade do nitrogênio no ferro. A fase sigma ocorre no sistema Fe-Cr-Ni mas não aparece no sistema Fe-Ni-N. No sistema Fe-Ni-N pode ocorrer a formação do nitreto Fe_4N ou $(\text{Fe}, \text{Ni})_4\text{N}$ (20).
- Uma liga com composição aproximada Fe-24%Cr-5%Ni pode dissolver pouco mais de 0,5% em peso de nitrogênio a 1000°C, sendo completamente austenítica nesta temperatura (vide figura 2.10). A mesma liga pode dissolver cerca de 0,8% de nitrogênio por volta de 1100°C (vide figura 2.11). A liga Fe-30%Cr-5%Ni-0,8%N não é completamente austenítica por volta de 1200°C (vide figura 2.12). Abaixo de 1000°C praticamente inexistem dados para este tipo de liga.

A tabela 2.1 mostra nitretos de interesse para este trabalho com suas respectivas estruturas cristalinas, parâmetros de rede e composições químicas em porcentagem atômica.

Tabela 2.1 Nitretos que podem estar presentes nos sistemas Fe-N, Cr-N, Ni-N, Fe-Cr-N, Fe-Ni-N, Fe-Cr-Ni-N.

Nitreto	Estrutura	Parâmetro de rede (nm)	Composição em porcentagem atômica de nitrogênio	Referência
Fe ₄ N	CFC ordenada	a= 0,3787	19,4 a 20,6	17
Fe ₃ N _{1-x} 0,437≥x≥ -0,491	hexagonal compacta	a=0,4353+0,001337 (at%N)±0,0007 c=0,4233+0,000578 (at%N)±0,0007	15,8 a 33,2	17
Fe ₂ N	ortorrômbica de base centrada	a=0,5512, b=0,4820 e c=0,4416	33,2 a 33,7	17
Fe ₈ N (fase metaestável)	tetragonal de corpo centrado	a=0,572 e b=0,629	-	17
Cr ₂ N	hexagonal compacta	a=0,4781 a 0,4806	30 a 33,3	17
CrN	cúbica tipo NaCl	a=0,4143	50	17
Ni ₃ N	hexagonal compacta	a=0,26677 e c=0,43122	25	18
Fe _{4-x} Ni _x N	tetragonal	-	-	18
FeNiN	tetragonal	a=0,2830 e c=0,3713	33,3	18

2.4 EFEITO AUSTENITIZANTE DO NITROGÊNIO

Conforme pode ser observado nos diagramas de fases à base de ferro, mostrados anteriormente, existem elementos que ampliam o campo da fase gama e outros que estabilizam a fase alfa. O níquel e o nitrogênio são elementos que ampliam o campo austenítico, enquanto o cromo estabiliza a ferrita. Tofaute e Schottky (8), já em 1940, mostraram que o nitrogênio tem um efeito austenitizante 20 vezes maior do que o níquel. Pelo diagrama da figura 2.13 pode-se perceber claramente o forte efeito austenitizante do nitrogênio nas ligas Fe-Cr-Ni.

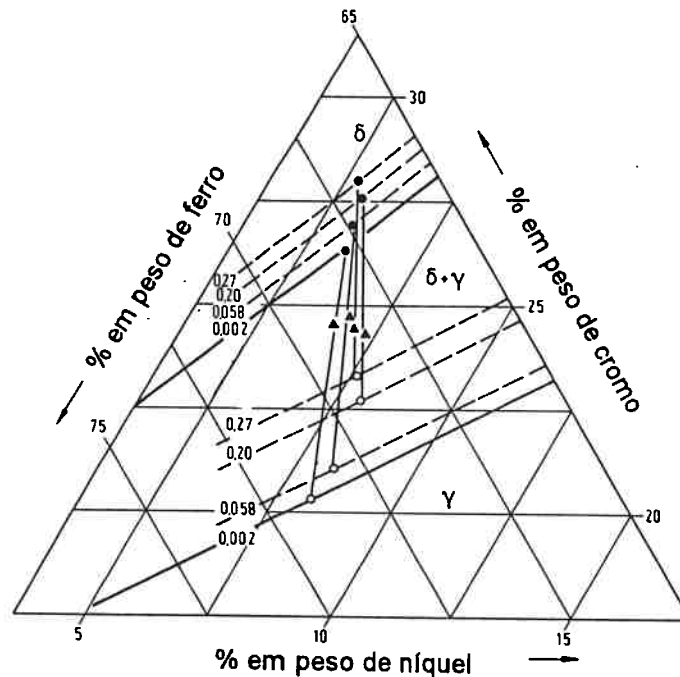


Figura 2.13 Efeito do nitrogênio nos campos das fases do sistema Fe-Cr-Ni a 1200°C (23).

Utilizando-se o diagrama de DeLong, apresentado na figura 2.1, também pode-se verificar, mesmo que de maneira aproximada, o forte efeito austenitizante do nitrogênio, o qual tem grande influência no cálculo do Ni equivalente.

Acima de 1200°C, o nitrogênio estabiliza a austenita, dificultando a formação de ferrita ⁽⁹⁾. O nitrogênio também diminui Ms e Md ⁽²⁴⁾. A adição de 1% de nitrogênio em peso abaixa o Ms em 150°C. A formação de martensitas induzidas por deformação, não é impedida mas é minimizada, devido ao aumento de estabilidade da austenita ⁽⁹⁾. O nitrogênio localiza-se nos interstícios octaédricos da austenita, conforme constatado por espectroscopia Mössbauer ⁽²⁵⁾. O nitrogênio tem raio atômico igual a 0,75 Å e pela tabela 2.2 pode-se perceber que o interstício octaédrico da austenita é o local de melhor acomodação do mesmo. Os raios dos interstícios foram calculados usando-se o modelo de esferas rígidas e valores de parâmetro de rede da literatura ⁽²⁶⁾.

Tabela 2.2 Raios dos interstícios tetraédricos e octaédricos na austenita e na ferrita.

Raio do interstício (Å)	Austenita	Ferrita
interstício tetraédrico	0,28	0,36
interstício octaédrico	0,52	0,19

Só metade dos interstícios são ocupados pelos átomos de nitrogênio ⁽¹⁶⁾, pois um dos interstícios permanece desocupado para acomodar a distorção causada pela presença do intersticial.

2.5 SOLUBILIDADE DO NITROGÊNIO

A solubilidade dos diversos elementos está ligada aos coeficientes de interação existentes entre eles e o metal base, sendo que esses coeficientes dependem da estrutura cristalina, composição química, pressão e temperatura (27, 28).

Ferro com estrutura cúbica de faces centradas, a 1 atm, dissolve 0,4% em peso de nitrogênio. No caso do ferro cúbico de corpo centrado, o percentual de nitrogênio é bem mais baixo, 0,05% (28,29, 30).

Existem elementos que aumentam a solubilidade do nitrogênio e outros que diminuem a mesma. Algebricamente, se o coeficiente de interação possuir valor positivo, o elemento diminui a solubilidade do nitrogênio. Caso contrário, a aumenta. Elementos como o Ni, W, Cu, Sn, Si e Co diminuem a solubilidade do nitrogênio. O contrário ocorre com Cr, Mn, principalmente, e Nb, V e Mo (9).

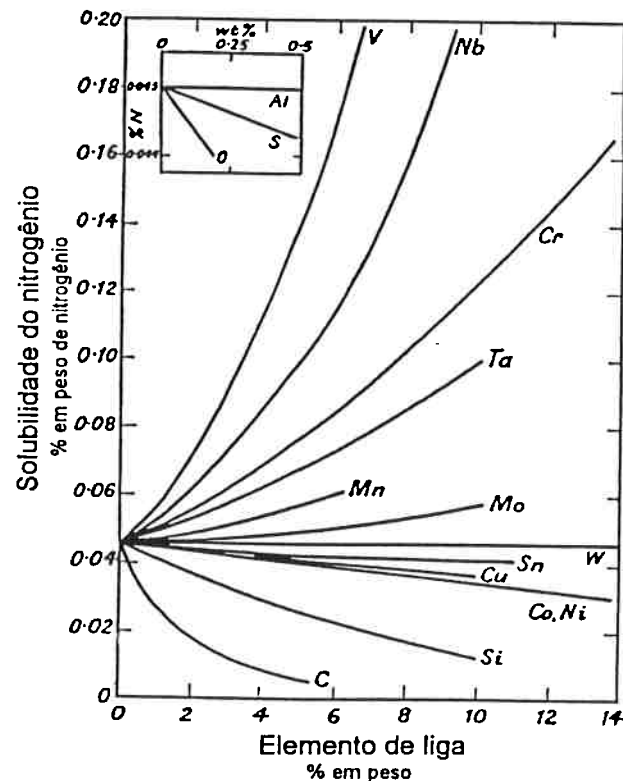


Figura 2.14 Efeito dos elementos de liga na solubilidade do nitrogênio para a liga Fe-18Cr-8Ni a 0,1 MPa e 1600°C (9).

A solubilidade do nitrogênio gasoso na liga pode ser calculada a partir da lei de Sievert, desde que se disponham dos coeficientes de interação para um dado par de temperatura e pressão. A lei de Sievert foi determinada para 1 atm, mas, segundo vários autores, ela é válida para pressões acima desse valor (31, 32, 33). A lei de Sievert é dada por:

$$\%N = k(P_{N_2})^{1/2} \quad (2.8)$$

A solubilidade do nitrogênio pode ser calculada a partir da equação (2.9).

$$[\%N]_{Fe, x, y, \dots} = [\%N]_{Fe} / f_{Nx, y, \dots} \quad (2.9)$$

onde: x, y, ... são os elementos de liga;

$[\%N]_{Fe, x, y, \dots}$ é a solubilidade (em % em peso) do nitrogênio em um sistema multicomponente à base ferro e à pressão de 1 atm;

$[\%N]_{Fe}$ é a solubilidade do nitrogênio (em % em peso) no ferro puro a 1600 °C e pressão 1 atm;

$f_{Nx, y, \dots}$ são os coeficientes de interação em um sistema multicomponente.

A solubilidade do nitrogênio em ferro líquido puro a 1600°C e pressão 1 atm é 0,044%. Para fusão ao ar, a pressão parcial de nitrogênio pode ser tomada como sendo 0,8 atm e o valor de $[\%N]_{Fe}$ calculado é 0,0352.

O coeficiente de interação $f_{Nx, y, \dots}$, também denominado coeficiente de atividade, é uma medida da influência dos elementos de liga dissolvidos no ferro sobre a atividade do nitrogênio. O coeficiente de atividade é calculado a partir da equação (2.10).

$$\log f_{N_{x, y, \dots}} = e_{N_{x, y, \dots}} [\% X, Y, \dots] \quad (2.10)$$

onde: $e_{N_{x, y, \dots}}$ são os respectivos parâmetros de interação e
 $[\%X, Y, \dots]$ são as porcentagens em peso dos elementos.

Foram propostos (12, 34) parâmetros de interação para 1600°C, os quais são apresentados a seguir. Com eles pode ser calculada a solubilidade do nitrogênio no aço estudado:

$$\begin{array}{lll} e_N^{Cr} = -0,045; & e_N^V = -0,10; & e_N^{Ni} = 0,010; \\ e_N^{Nb} = -0,061; & e_N^{Mo} = -0,013; & e_N^C = 0,125; \\ e_N^{Mn} = -0,020; & & \end{array}$$

A solubilidade do nitrogênio em sistemas multicomponentes e altas pressões pode ser obtida através da equação (2.11).

$$[\%N]_{Fe, x, y, \dots} = L_{Fe, x, y, \dots} (P_{N_2})^{1/2} \quad (2.11)$$

onde: $L_{Fe, x, y, \dots}$ é a solubilidade à pressão normal e

$[\%N]_{Fe, x, y, \dots}$ é a solubilidade à pressão P_{N_2} .

A pressão também é importante no que diz respeito à ocorrência de porosidade. Por exemplo, a 0,1 MPa cerca de 0,2 % de nitrogênio em peso pode causar porosidade em alguns aços inoxidáveis austeníticos (35).

No estado sólido, a solubilidade do nitrogênio no ferro puro aumenta com o decréscimo da temperatura. Isto ocorre porque a solubilidade do nitrogênio na ferrita delta é menor do que na austenita (36, 37). A figura 2.15 mostra a

diminuição da solubilidade do nitrogênio. O mesmo é verdade para aços inoxidáveis austeníticos com alto cromo e alto níquel.

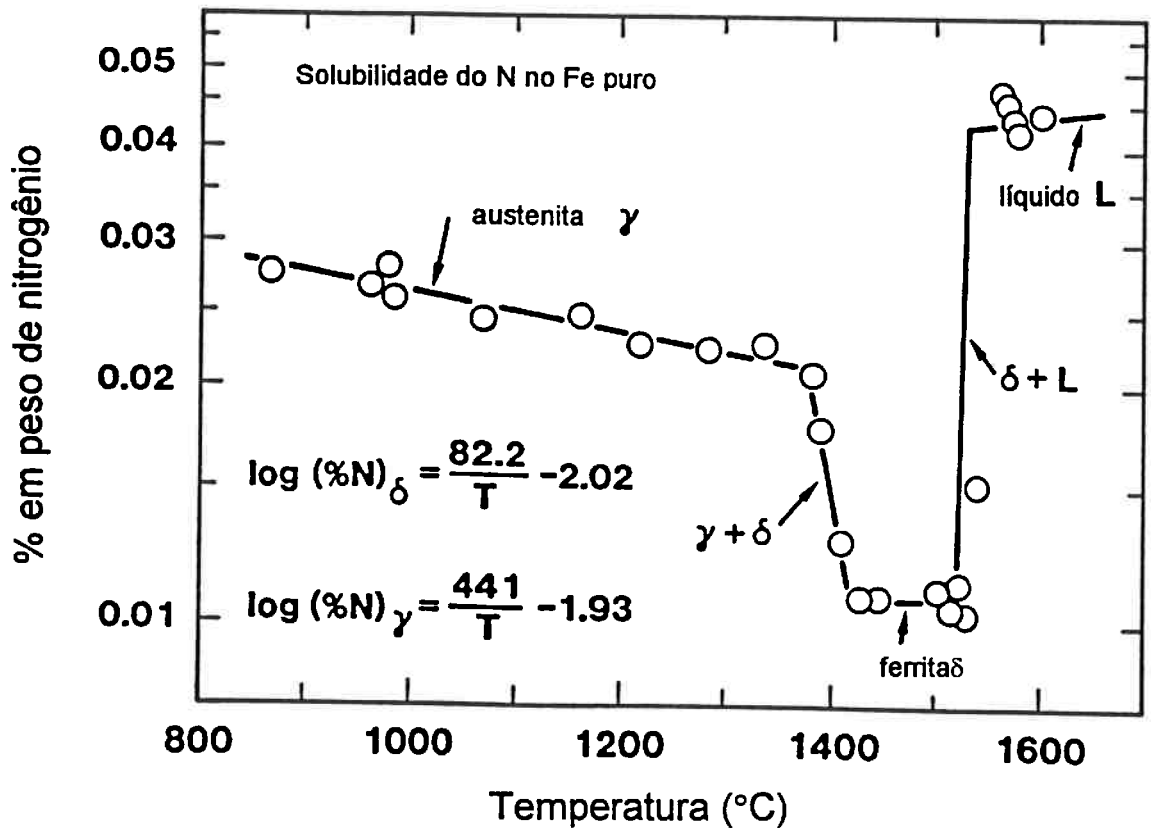


Figura 2.15 Variação da solubilidade do nitrogênio com a temperatura no ferro puro à pressão de 0,1 MPa (37).

Manter o nitrogênio em solução sólida acarreta efeitos benéficos em termos de propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, conforme será mostrado em outro item. Por outro lado, pode ser observado através dos diagramas de fases (vide figuras 2.4 e 2.10 a 2.12), que em torno de 1100°C a austenita deixa de ser estável e pode ocorrer a formação de CrN, Cr₂N e Fe₄N, dependendo da composição da liga.

A seguir são apresentados valores de solubilidade do nitrogênio no ferro puro e em algumas ligas.

Tabela 2.3 Solubilidade do nitrogênio em várias ligas e temperaturas.

Metal ou Liga	Temperatura (°C)	Solubilidade do N (% em peso)	Referência
Fe α	900	$\sim 3 \times 10^{-3}$	29
Fe γ	1000	$\sim 0,025$	29
Fe δ	1600	$\sim 0,044$	29
Fe-Cr (γ , 5%Cr)	1000	$\sim 0,1$	30
Fe-Cr (γ , 8%Cr)	1000	$\sim 0,3$	30
Fe-Ni (γ , 4%Ni)	1000	$\sim 0,022$	30
Fe-Ni (γ , 8%Ni)	1000	$\sim 0,019$	30
Fe-Cr-Ni (γ , 18%Cr e 8%Ni)	1200	0,426	36
Fe-Cr-Ni (γ , 18%Cr e 10%Ni)	1200	0,440	36

Esses dados mostram a influência da temperatura na solubilidade do nitrogênio no ferro puro e da composição em alguns aços inoxidáveis.

2.6 DIFUSÃO DO NITROGÊNIO NA AUSTENITA

A velocidade das reações depende da mobilidade atômica. A mobilidade, por sua vez, depende da temperatura, composição química e estrutura cristalina. A distância média de difusão (X), ou mais precisamente, a distância para a qual o gradiente de concentração é reduzido à metade, pode ser estimada com auxílio da fórmula:

$$X = (Dt)^{1/2} \quad (2.12)$$

onde: t é o tempo;

D é o coeficiente de difusão do átomo na matriz. O coeficiente de difusão é influenciado pela temperatura, composição química e estrutura cristalina.

São apresentadas, na tabela 2.4, equações obtidas a partir de dados experimentais para o cálculo dos coeficientes de difusão do nitrogênio no Fe_γ e em dois aços inoxidáveis austeníticos. São mostradas as faixas de temperatura nas quais foram medidos esses coeficientes de difusão do nitrogênio na austenita. Com esses valores pode-se estimar as distâncias de difusão envolvidas.

Tabela 2.4 Coeficientes de difusão do nitrogênio na austenita.

D (m ² /s) e Q (J/ mol)	Composição	Temperatura (°C)	Referência
$1,9 \times 10^{-11}$	Fe_γ	955	38
$3,1 \times 10^{-10}$	Fe_γ	1348	38
$0,91 \times 10^{-4} \exp(-168.448/RT)$	Fe_γ	1000-1200	39
$2,18 \exp(-316.000/RT)$	Fe-20%Cr-25%Ni	927-1052	40
$3,62 \times 10^{-4} \exp(-209.400/RT)$	Fe-19Cr-12Ni	1010-1300	41

2.7 PRECIPITAÇÃO

A solubilidade do nitrogênio diminui consideravelmente com a diminuição da temperatura, conforme foi visto anteriormente. Portanto, exposições abaixo da temperatura solvus levam certamente à precipitação de nitretos. Já foi mencionado também que, tanto em temperaturas muito altas (acima de 1200°C) como abaixo de 1000°C (devido à precipitação de nitretos e conseqüente empobrecimento da matriz em nitrogênio) é esperada a ocorrência de ferrita. Finalmente, deve-se mencionar que é provável a precipitação de fase sigma (devido ao alto cromo e à presença de molibdênio) na liga utilizada neste trabalho.

Nos próximos itens é discutida a precipitação destas três fases.

2.7.1 NITRETOS

Vários nitretos podem precipitar no sistema Fe-Cr-Ni-N, conforme mostrado na tabela 2.1. Porém, nos aços inoxidáveis austeníticos ocorre predominantemente a formação dos nitretos de cromo (Cr_2N e CrN) (24).

O nitreto de cromo tem composição ideal Cr_2N e estrutura cristalina hexagonal compacta (HC). A estequiometria da fórmula M_2N pode ser explicada pelo fato dos interstícios da estrutura HC estarem muito próximos numa dada direção, existindo uma tendência dos átomos de nitrogênio evitarem locais vizinhos, devido à distorção existente. Isto reduz à metade o número de átomos intersticiais (16).

A ocorrência de CrN é mais provável na ferrita, com a qual possui melhores relações de orientação (16). Esse nitreto pode também formar-se em temperaturas elevadas nos aços AISI 304 e 316, como produto de uma reação eutética (42).

Tanto o Cr_2N como o CrN podem dissolver algum ferro. O primeiro dissolve cerca de 10% em peso de ferro e o segundo cerca de 6% (20).

O nitreto Fe_4N forma-se provavelmente apenas no sistema Fe-N e no sistema Fe-Ni-N. No sistema Fe-Ni-N, isto seria justificado pela maior afinidade do nitrogênio pelo ferro do que pelo níquel.

A precipitação de carbonitretos $M_{23}(C,N)_6$ nos aços inoxidáveis austeníticos com alto nitrogênio pode ocorrer tanto de maneira contínua como de maneira descontínua (43). Em seguida serão apresentadas as principais características da precipitação descontínua em sistemas tradicionais (binários e com soluto substitucional). Posteriormente, serão comentadas as particularidades do sistema em estudo.

A precipitação descontínua geralmente ocorre em situações de alta supersaturação de soluto, ocorrendo predominantemente em temperaturas mais baixas do que no caso da precipitação contínua. Quando a supersaturação é grande a precipitação descontínua pode ser o modo mais rápido de ocorrência da transformação. Quando a supersaturação é pequena, a precipitação contínua é o modo de precipitação mais provável.

A nucleação na precipitação descontínua ocorre habitualmente em contornos de grão, ocorrendo conjuntamente com a migração do mesmo. Como consequência da precipitação tem-se, junto ao precipitado, uma matriz empobrecida em soluto que tem a mesma estrutura cristalina da matriz supersaturada em que não ocorreu precipitação (44, 45, 46). A matriz supersaturada e a matriz transformada têm composição e parâmetros de rede distintos. Ao se passar da região transformada para a supersaturada (ou vice-versa), tanto a variação de composição como a variação de parâmetro de rede com a distância apresentam descontinuidade.

São dois os modelos mais aceitos para precipitação descontínua:

-Modelo de Tu e Turnbull, que pressupõe a existência de relações de orientação entre os precipitados e a matriz (47, 48). A precipitação descontínua inicia-se com a nucleação do precipitado, em forma de placa ou disco, de um

lado do contorno de grão. O precipitado sofre rotação de modo a encontrar seu plano de hábito. A energia de interface do precipitado pode ser diminuída pela migração do contorno de grão ao longo da interface de maior energia, de modo que o precipitado fique completamente envolvido pelo grão, ligado ao contorno por apenas uma ponta. O contorno, de um dos lados do precipitado, é novamente favorável à nucleação (46). Este modelo está ilustrado na figura 2.16, a seguir.

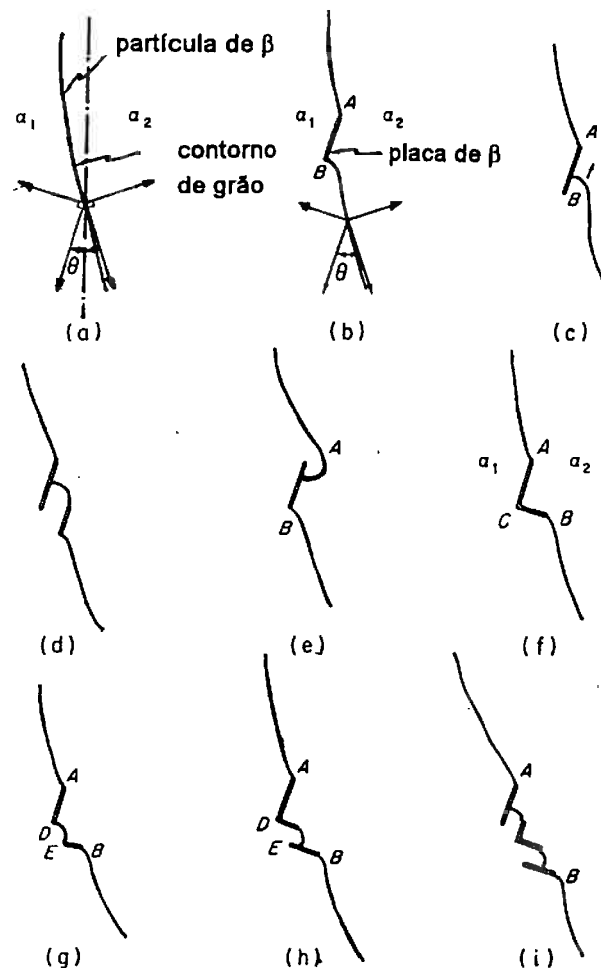


Figura 2.16 Modelo de nucleação de precipitação descontínua proposto por Tu e Turnbull (48).

-Modelo de Fournelle e Clark, que pressupõe não haver necessidade de relações de orientação entre os precipitados e a matriz (49). Neste mecanismo de precipitação é assumido que ocorrem pequenos movimentos do contorno de grão. Esses movimentos são termicamente ativados e na ausência de precipitação esses movimentos são suficientes para estimular a formação de núcleos das células nos contornos de grão. Este modelo é mostrado a seguir na figura 2.17.

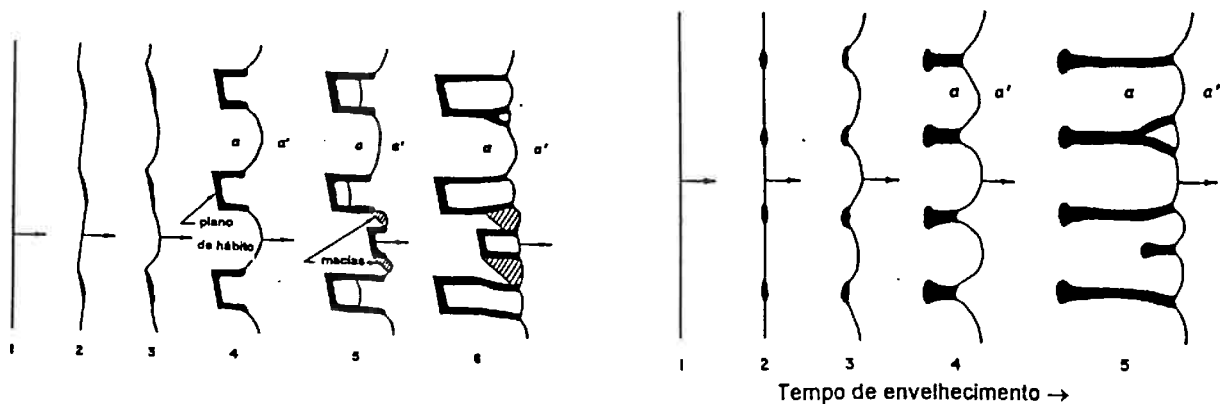


Figura 2.17 Modelo de nucleação de precipitação descontínua proposto por Fournelle e Clark (49).

A cinética de reação da precipitação contínua depende da taxa de crescimento individual de cada precipitado. Na precipitação descontínua, a cinética depende da taxa de crescimento da célula (precipitado + matriz empobrecida em soluto) como um todo (44). O crescimento dos precipitados requer a partição do soluto nas pontas dos precipitados em contato com a frente do contorno em avanço. A partição pode ocorrer de duas formas:

-por meio de difusão no grão que está sendo consumido e
 -por meio de difusão no contorno, a qual é a mais eficaz, principalmente em temperaturas mais baixas.

O soluto sai de uma região de menor concentração para uma de maior. A interface que migra é a incoerente, sendo que quanto maior a diferença de orientação entre os grãos transformados e não transformados, mais rápido é o crescimento, pois o contorno tem maior mobilidade. A velocidade de crescimento é constante com o tempo neste tipo de transformação (49). O crescimento dos precipitados pode dar-se em apenas um sentido ou em sentidos opostos (46) e neste caso o contorno forma uma espécie de "S" (vide figura 2.18). A temperatura influencia a distância entre as lamelas. Quanto menor a temperatura de precipitação menor a distância entre as lamelas (46).

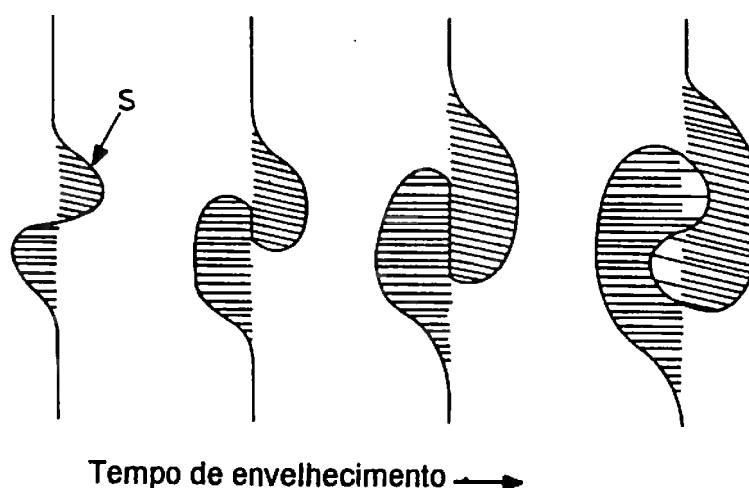


Figura 2.18 Modelo de crescimento de precipitados em sentidos opostos (46).

A ocorrência de precipitação descontínua de nitretos em aços inoxidáveis contendo alto manganês e alto nitrogênio tem sido discutida na literatura (50, 51, 52, 53) e apresenta algumas peculiaridades. Neste caso o precipitado

formado (Cr_2N) é constituído de um soluto substitucional (Cr) e de outro intersticial (N). Segundo Kikuchi e colaboradores (52), logo que a precipitação de Cr_2N inicia, o nitrogênio, cujo coeficiente de difusão na austenita é pelo menos duas ordens de grandeza maior que o do cromo, difunde-se para as regiões transformadas via difusão no volume. Isto causa diminuição da supersaturação das regiões não transformadas adjacentes e conseqüentemente diminuição na velocidade de migração das frentes de reação. Além disto, a curvatura do contorno pode causar uma diminuição da supersaturação, diminuindo a velocidade de reação (54). Eventualmente, a frente de reação pode parar de migrar, embora a matriz não transformada esteja ainda supersaturada. Outra particularidade deste sistema é que o espaçamento entre lamelas não é constante, mas aumenta com o tempo para uma mesma temperatura (52). Presser e Silcock (50), trabalhando com um aço 18Mn-18Cr-0,6N, encontraram que a precipitação descontínua de $(\text{Cr},\text{Mn},\text{Fe})_2\text{N}$ era favorecida em temperaturas mais altas com relação à uma outra fase.

A precipitação contínua pode competir com a descontínua, devido à diminuição na supersaturação da matriz, diminuindo o potencial termodinâmico para o crescimento do precipitado descontínuo.

A solubilidade, bem como a precipitação podem ser estudadas a partir dos parâmetros de rede da matriz, pois a presença de intersticiais em solução sólida causa considerável aumento no reticulado da matriz. Parâmetros de rede estão relacionados com mudanças de densidade que ocorrem durante a precipitação (27). O efeito dos elementos de liga nos parâmetros de rede da austenita pode ser observado na tabela 2.5.

Tabela 2.5 Efeito de alguns elementos de liga nos parâmetros de rede da matriz austenítica, aço AISI 302 (27).

Soluto	Tipo	Mudança no parâmetro de reticulado por % atômica (Å)
C	intersticial, estabilizador de austenita	+0,0060
N	"	+0,0084
Ni	substitucional, estabilizador de austenita	-0,0002
Mn	"	+0,0002
Cu	"	+0,0023
Co	"	-0,0004
Si	substitucional, estabilizador de ferrita	-0,005
V	"	+0,0015
W	"	+0,0030
Mo	"	+0,0033

2.7.2 FERRITA

O aparecimento de ferrita em aços inoxidáveis austeníticos contendo nitrogênio pode ocorrer de pelo menos três maneiras:

- aparecimento de ferrita delta, se o tratamento térmico for feito em temperaturas muito elevadas, próximas ao ponto de fusão do aço;
- pela ocorrência de uma reação eutetóide, onde a austenita se decomporia em ferrita e nitretos de cromo;
- pelo empobrecimento de nitrogênio na matriz austenítica, devido à precipitação de nitretos, fazendo com que sua composição alcance o campo de estabilidade da ferrita, conforme mencionado anteriormente.

2.7.3 FASE SIGMA

A fase sigma é um composto intermetálico que ocorre freqüentemente em aços inoxidáveis. Esse composto tem composição Fe-Cr ou Fe-Cr-Mo e apresenta estrutura cristalina tetragonal com 30 átomos em sua célula unitária (55). Os parâmetros de rede da fase sigma do sistema Fe-Cr-Ni são $a=8,794 \text{ \AA}$ e $c=4,552 \text{ \AA}$ (20).

A fase sigma tem como conseqüências principais de seu aparecimento perda de tenacidade e diminuição de resistência à corrosão do aço. Ela é uma fase dura e frágil e consome muito cromo e molibdênio da matriz para a sua formação (56, 57, 58).

A precipitação de fase sigma nos aços inoxidáveis austeníticos ocorre de maneira mais lenta que nos ferríticos, pois a difusão dos elementos formadores de sigma na austenita é pelo menos uma ordem de grandeza mais lenta que na ferrita. Além disto, a ferrita, em geral, é mais rica em cromo do que a austenita. Adicionalmente, em aços duplex, o aparecimento de fase sigma é favorecido, pois existem muitas interfaces austenita/ ferrita disponíveis. A reação de precipitação de sigma nos aços inoxidáveis duplex pode ser do tipo

eutetóide, com a ferrita decompondo-se em sigma e austenita ou precipitação tradicional, com a ferrita transformando-se em sigma mais ferrita (57, 58).

A previsão de ocorrência de fase sigma em um material pode ser feita a partir de sua composição química. Uma orientação inicial é obtida nos diagramas de equilíbrio correspondentes. Para ligas comerciais, tais como os aços inoxidáveis, dispõe-se de fórmulas que relacionam a composição química com a propensão à formação de sigma (27). De uma maneira geral, os elementos ferritizantes são formadores de sigma. Destacam-se neste aspecto os elementos cromo, molibdênio e silício (59). Os elementos austenitizantes são, em geral, "não formadores" de sigma. Destacam-se neste aspecto os elementos níquel, carbono, boro e nitrogênio.

A temperatura limite superior de estabilidade de sigma depende principalmente da composição química, isto é, de fatores termodinâmicos. A tabela 6 mostra que os aços duplex tem temperatura superior de aparecimento de sigma cerca de 100°C acima da dos aços inoxidáveis austeníticos tradicionais, tais como AISI 316 e 304.

Tabela 2.6 Temperatura superior de ocorrência de fase sigma em alguns aços inoxidáveis.

Aço	Temperatura superior de ocorrência de fase sigma (°C)	Referência
0,020%C; 1,74%Mn; 0,55%Si; 0,022%P; 0,002%S; 22,05%Cr; 5,95%Ni; 2,97%Mo; 0,136%N (DIN 1.4462)	1000	58 e 57
0,048%C; 0,64%Si; 0,80%Mn; 0,017%P; 0,011%S; 0,039%N; 16,8%Cr; 4,9%Mo; 13,55%Ni	1000	60
0,12%C; 0,34%Si; 1,4%Mn; 31,03%Cr; 8,99%Ni; 0,012%P; 0,011%S	900	61
0,023%C; 17,3%Cr; 13,1%Ni; 2,66%Mo; 1,74%Mn, 0,73%Si (316L)	850	62

De um modo geral, o nitrogênio parece atrasar as reações de precipitação nos aços inoxidáveis austeníticos deslocando as curvas tempo, temperatura, transformação (TTT) para tempos mais longos. A precipitação de fase sigma é inibida com a introdução do nitrogênio (63, 64) bem como a formação de carbonetos $M_{23}C_6$, conforme mostra a figura 2.19 a seguir. De um modo geral, as fases que não dissolvem nitrogênio têm sua precipitação atrasada, pois ela deve ser precedida pela precipitação de nitretos.

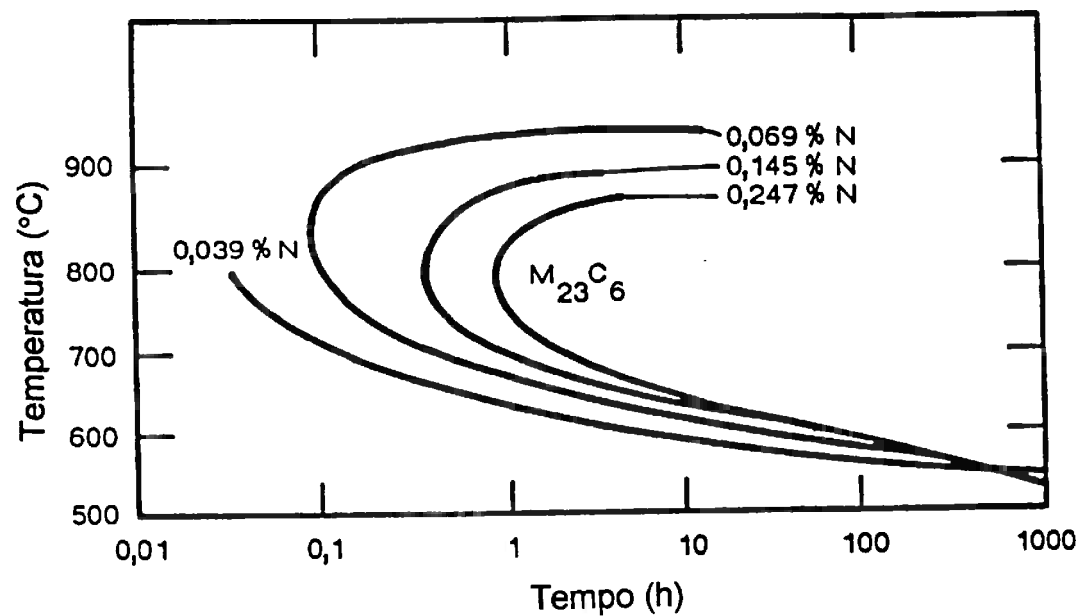


Figura 2.19 Atraso na precipitação de $M_{23}C_6$ causado pelo nitrogênio (64).

2.8 ESTADO ENCRUADO E RECRISTALIZAÇÃO

A distribuição de discordâncias no material encruado tem importante papel na recristalização. Essa distribuição, por sua vez, está relacionada com a energia de defeito de empilhamento do material (EDE).

Para a maioria das composições base de aços inoxidáveis austeníticos, a adição de níquel aumenta a EDE e o aumento do teor de cromo a diminui. Quanto ao nitrogênio, não se tem informações precisas de sua influência sobre a EDE. Existem artigos que afirmam que o nitrogênio a diminui (65, 66), outros que não a afeta (27, 67, 68, 69) e, em menor quantidade, que a aumenta (70). Na tabela 2.7 são apresentados alguns resultados coletados de diversas referências. De qualquer modo, o efeito do nitrogênio na EDE parece ser pequeno.

Tabela 2.7 Efeito do nitrogênio na energia de defeito de empilhamento (EDE) da austenita Fe-Cr-Ni.

Liga	Teor de nitrogênio (% em peso)	Efeito do nitrogênio na EDE	Referência
21Cr-6Ni-9Mn	0,21-0,24	diminui	65
21Cr-6Ni-9Mn	>0,52	não afeta mais	65
20Cr-10Ni	0,005-0,044	não afeta	67
20Cr-20Ni	0,0038-0,029	não afeta	68

Um fato que é mencionado por vários autores e sobre o qual existe concordância é que o nitrogênio leva a um arranjo mais planar de discordâncias após a deformação a frio. Isto poderia ser explicado pelo

abaixamento da EDE. Porém, o mais provável é que ocorram arranjos de curto alcance entre o nitrogênio e o cromo na austenita Fe-Cr-Ni, dificultando o escorregamento com desvio das discordâncias (71) e portanto a mobilidade das mesmas.

Trabalhados a frio, os aços com alto nitrogênio não perdem a sua excelente tenacidade. Já trabalhados a quente, esses aços apresentam decréscimo na ductilidade à medida que aumenta o teor de nitrogênio. Isto seria explicado pelas dificuldades de ocorrência de recuperação e de recristalização dinâmica (71, 72, 73).

A precipitação durante o recozimento de amostras encruadas na condição supersaturada também causa impedimento à movimentação de contornos e de sub-contornos, dificultando com isso a recristalização do material. Devido aos fatos mencionados, o teor de nitrogênio tem grande influência na cinética de recristalização, como pode ser notado na da curva TTT a seguir (figura 2.20).

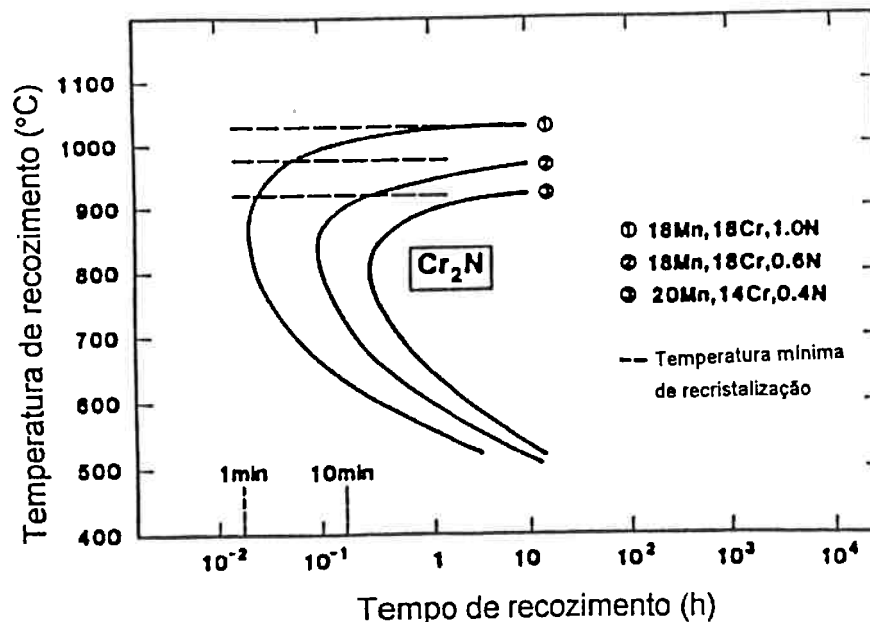


Figura 2.20 Diagrama TTT onde é mostrada a temperatura mínima em que ocorre recristalização para os aços 18Mn-19Cr-1,0N, 18Mn-18Cr-0,6N e 20Mn-14Cr-0,4N (74).

Pode-se notar que quanto maior o teor de nitrogênio mais alta é a temperatura mínima de recristalização.

A ocorrência de precipitação pode ser um fator relevante na melhoria de algumas propriedades mecânicas, mas pode implicar em perda de tenacidade. Em altas temperaturas esse mecanismo pode não ser importante, pois a recuperação e a recristalização podem ocorrer mais rapidamente do que a precipitação (75).

2.9 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Franks (6), em 1935, foi um dos primeiros a estudar a influência do nitrogênio nos aços inoxidáveis. Ele verificou que o nitrogênio causava uma diminuição no tamanho de grão e conseqüente melhoria de propriedades mecânicas. Isto foi constatado em muitos trabalhos posteriores, inclusive em aços austeníticos. Mas a melhoria de propriedades atribuídas ao nitrogênio é causada principalmente pelo seu grande efeito endurecedor por solução sólida, como é mostrado na figura 2.21.

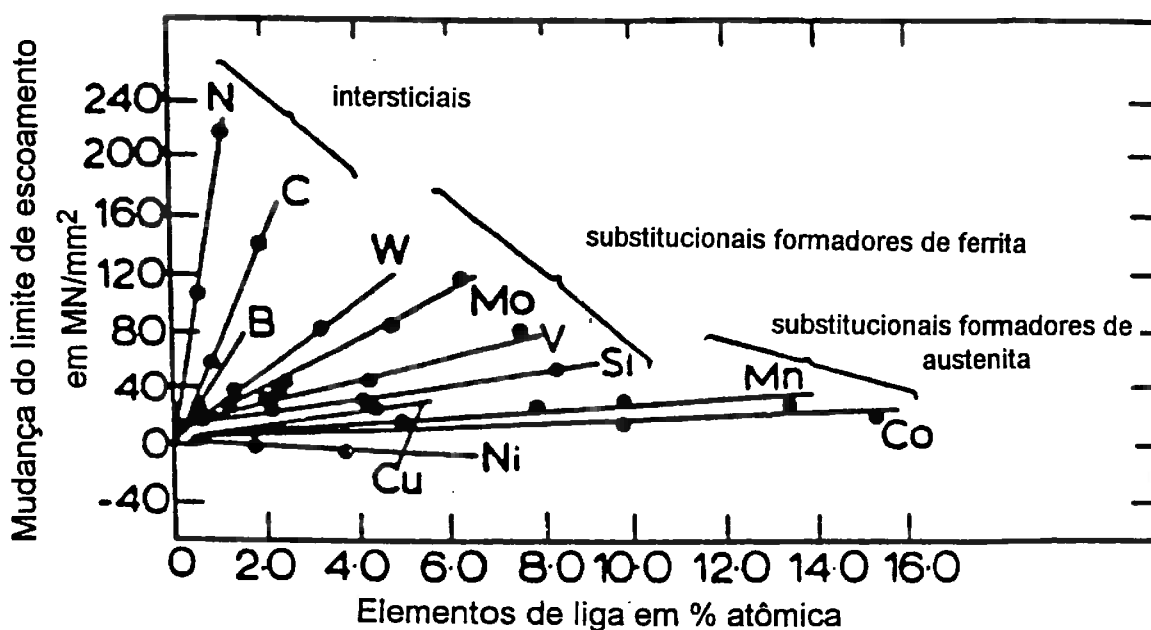


Figura 2.21 Efeito endurecedor dos elementos de liga nos aços inoxidáveis austeníticos (24).

Na figura 2.22 pode-se observar que o aumento nos teores de nitrogênio causa elevação dos limites de escoamento e resistência (11, 76, 77).

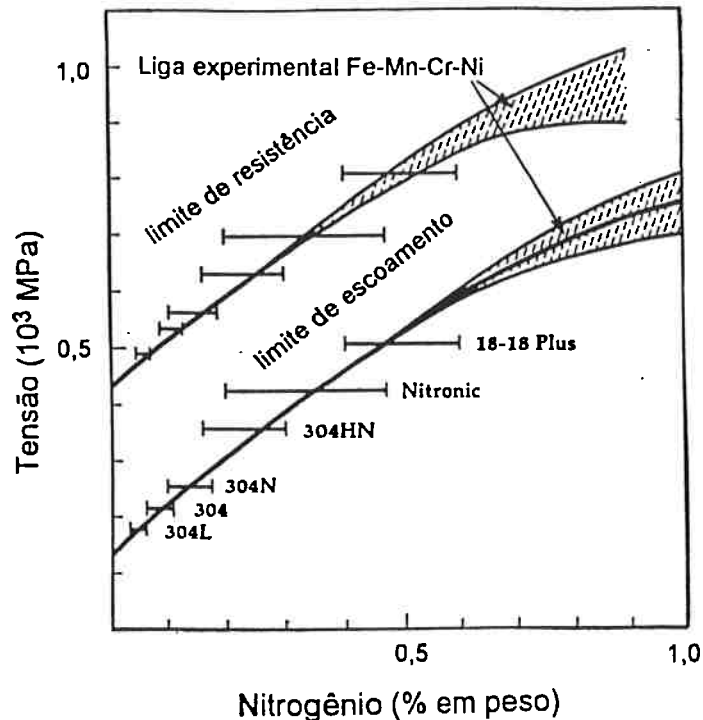


Figura 2.22 Efeito do teor de nitrogênio nos limites de escoamento e de resistência (77).

O efeito endurecedor por solução sólida é mais relevante em temperaturas elevadas, persistindo acima de 600°C (78). Isto deve depender dos teores de nitrogênio presentes na matriz, pois acima desta temperatura a difusão é mais rápida e pode ocorrer a precipitação de nitretos.

Os limites de escoamento e resistência são aumentados sem perda significativa de tenacidade à temperatura ambiente. Em temperaturas criogênicas isto parece não ser verdade. A temperatura de transição dúctil-frágil é influenciada nos aços inoxidáveis austeníticos com altos teores de manganês e nitrogênio. Estes aços podem sofrer clivagem em temperaturas muito baixas (11), mesmo sendo austeníticos.

O nitrogênio pode ter influência no tamanho de grão. Este por sua vez também influenciará as propriedades mecânicas do material. O efeito do tamanho de grão é descrito pela relação (2.13) de Hall-Petch.

$$\sigma_y = \sigma_0 + K_y d^{-1/2} \quad (2.13)$$

onde: σ_y é o limite de escoamento;

σ_0 é uma constante, não sendo muito influenciada pelo nitrogênio;

K_y é muito influenciado pelo teor de nitrogênio. Ele aumenta com o teor de nitrogênio e

d é o diâmetro médio de grão (78).

A tabela 2.8 mostra os valores de algumas propriedades mecânicas do material (mesma corrida) utilizado no presente trabalho (DFA-3), bem como as propriedades de outros aços de composição similar, porém com menores teores de nitrogênio.

Tabela 2.8 Limites de escoamento (Rp0,2) e resistência (Rm), alongamento (A5) e estrição (Z) para temperaturas ambiente e 600°C de vários aços (12, 79).

Designação	%N	Temp. 25°C				Temp. 600°C			
		Rp0,2 N/mm ²	Rm N/mm ²	A5 %	Z %	Rp0,2 N/mm ²	Rm N/mm ²	A5 %	Z %
1.4460	0,10	590	770	30	71	320	460	33	68
DFA-1	0,56	670	960	32	58	390	570	37	57
DFA-2	0,65	710	1010	32	57	400	620	35	63
DFA-3	0,87	700	1090	39	64	380	710	41	61

Existem equações (72) com as quais são feitos cálculos bastante aproximados do limite de escoamento, limite de resistência e estrição a partir da composição química dos aços inoxidáveis austeníticos. Essas equações não são completamente válidas para aços com alto nitrogênio, pois não foram levantadas para este tipo específico de aço, mas com auxílio dessas equações conclui-se que a adição de 1% em peso de nitrogênio (em solução sólida) pode elevar de 700 MPa o limite de resistência. Além disto, quanto maior o teor de nitrogênio maior a taxa de encruamento (72).

As adições de nitrogênio influenciam também os comportamentos de fluência e de fadiga dos aços inoxidáveis austeníticos. Os aços contendo altos teores de nitrogênio parecem apresentar um melhor comportamento tanto quanto à fluência como à fadiga.

A figura 2.23 compara o comportamento de dois aços inoxidáveis, sendo que um deles contém alto teor de nitrogênio. Fixando-se um período de tempo, a temperatura em que ocorre ruptura do material é cerca de 50°C maior no aço com alto teor de nitrogênio. Isto seria explicado pela maior dificuldade que as discordâncias têm em se movimentar, devido à formação de arranjos de curto alcance entre o cromo e o nitrogênio (71).

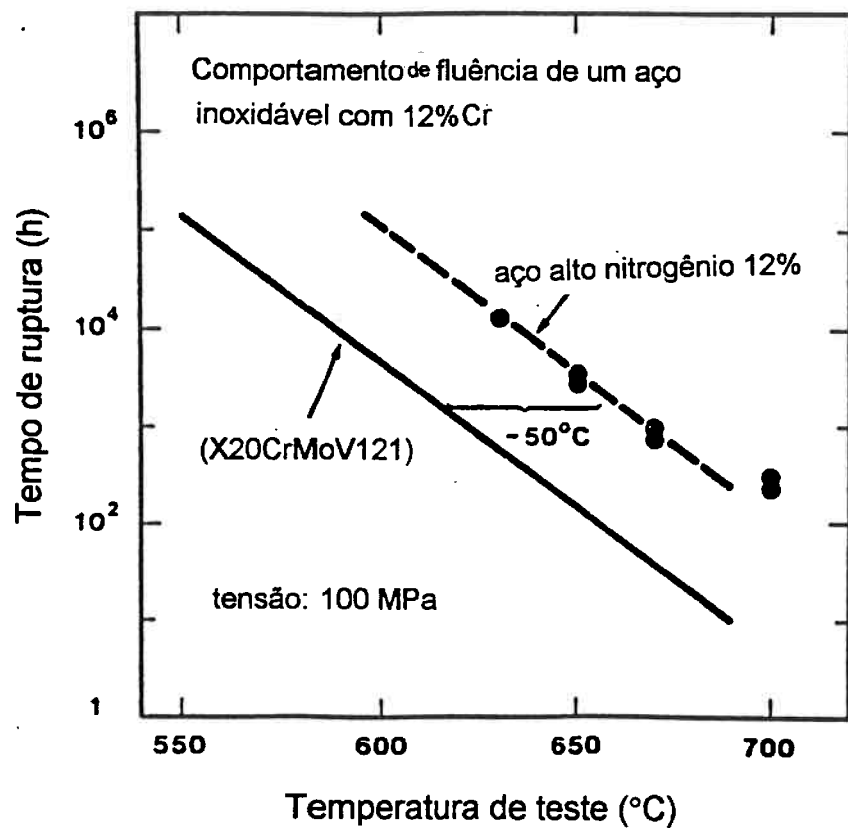


Figura 2.23 Comparação do comportamento em fluência entre um aço inoxidável contendo carbono e outro contendo nitrogênio (1).

O comportamento em fadiga nos aços com alto nitrogênio também é melhor, mesmo com teores extremamente altos de nitrogênio (80). O crescimento de trincas por fadiga também é dificultado pelo nitrogênio (81).

2.10 EFEITO DO NITROGÊNIO SOBRE OUTRAS PROPRIEDADES.

Neste item serão feitos alguns comentários gerais sobre efeitos importantes do nitrogênio na resistência à corrosão, na soldagem e na magnetização dos aços inoxidáveis, embora estes efeitos não tenham sido estudados no presente trabalho.

O principal efeito do nitrogênio no comportamento de corrosão dos aços inoxidáveis é melhorar a resistência à corrosão por pite. A resistência à corrosão por pite nesses aços pode ser avaliada com auxílio da equação abaixo.

$$PRE = \%Cr + 3,3\%Mo + x\%N \quad (2.14)$$

PRE significa "Pitting Resistance Equivalent" e x vale 16 para aços duplex e 30 para aços austeníticos (9, 2).

O nitrogênio parece também reduzir os efeitos da sensitização. Por outro lado, se o limite de solubilidade for ultrapassado poderá ocorrer precipitação de Cr_2N . A retirada de cromo da matriz pode causar dificuldade de passivação. Em contraposição a isto, o nitrogênio inibe a formação de carbonetos, melhorando a resistência à corrosão intergranular. A resistência à corrosão sob tensão, também é melhorada por meio de adições de nitrogênio (1).

Durante os processos de soldagem, o nitrogênio introduzido no aço tende a sair para a atmosfera. Isto causa porosidade, além da perda do elemento de liga, prejudicando seriamente as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Aços onde foi feita adição massiva de nitrogênio dificilmente podem ser soldados com metais de adição, como nos processos convencionais (82). Outro problema é a formação de nitretos na zona afetada pelo calor, piorando as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. O nitrogênio, por outro

lado, inibe a formação de fase sigma e de carbonetos, contribuindo para a manutenção de tenacidade do material (63, 64).

Outra característica importante dos aços inoxidáveis austeníticos com alto nitrogênio é a sua não magnetização. Mesmo quando trabalhados a frio, os aços com alto nitrogênio não formam fases magnéticas, como a martensita α' , devido à grande estabilidade da austenita (9).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

O aço alto nitrogênio utilizado neste trabalho foi obtido pela introdução de 0,87% de nitrogênio em um aço duplex do tipo DIN Werkstoff-Nr. 1.4460. Esta adição tornou-o completamente austenítico. A adição de nitrogênio foi realizada utilizando-se um processo onde o lingote é refundido e o nitrogênio é incorporado por meio de escória eletrocondutora pressurizada (Pressurized Electroslag Remelting, PESR). O lingote obtido foi transformado em barras de 16 mm de diâmetro por forjamento a quente. Todo o processamento do material foi realizado no Centro de Pesquisas da Krupp (Krupp Forschungsinstitut), em Essen, Alemanha (12). As composições do aço 1.4460, da corrida utilizada para nitrogenação e do aço com alto teor de nitrogênio são apresentadas na tabela 3.1 a seguir.

Tabela 3.1 Composições dos aços 1.4460 especificado, 1.4660 utilizado para nitrogenação massiva e 1.4460 com nitrogênio.

Aços/ Composição	%C	%Si	%Mn	%Cr	%Ni	%Mo	%V	%Nb	%N
1.4460 especificação	≤0,07	≤1,0	≤2,0	25- 28	4,5- 6,0	1,3- 2,0	-	-	0,05 -0,2
1.4460 utilizado	0,05	0,64	1,55	25,9	5,2	1,76	0,17	0,05	0,1
1.4460 + N	0,03	1,50	1,20	25,1	5,5	1,90	0,08	-	0,87

A nitrogenação não alterou significativamente os teores dos principais elementos de liga do aço, com exceção do silício absorvido da escória eletrocondutora.

3.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS

O aço com alto teor de nitrogênio, sofreu basicamente dois tipos de tratamentos térmicos: tratamentos de solubilização e de envelhecimento.

3.2.1 TRATAMENTOS TÉRMICOS DE SOLUBILIZAÇÃO

Para a escolha de um tratamento de solubilização foram realizados tratamentos na faixa de 1050 a 1350°C por 1 hora, seguidos de resfriamento em água.

Os tratamentos térmicos de solubilização foram realizados utilizando-se dois tipos de fornos. Para os tratamentos na faixa de temperaturas de 1050 a 1150°C foi utilizado um forno tipo mufla Carbolite. Esse forno alcança temperatura máxima de 1200°C e tem potência de 6000 W. Para os tratamentos entre 1200 e 1350°C foi utilizado um forno tipo poço Lindberg. Esse forno atinge 1500°C e tem potência de 6800 W. O tempo de encharque utilizado foi 3 minutos.

3.2.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS DE ENVELHECIMENTO

Os tratamentos de envelhecimento foram feitos na faixa de temperaturas de 700 a 1100°C, por períodos de tempo que variaram de 90 segundos a 100 horas, seguidos de resfriamento em água.

A maioria dos tratamentos de envelhecimento foi realizada no forno tipo mufla Carbolite, anteriormente descrito. O tempo de encharque utilizado foi de 3 minutos. Para a faixa de temperaturas entre 800 e 950°C e por tempos menores ou iguais a 6 minutos foi utilizado um banho de sal fundido. Nesses tratamentos foi desprezado o tempo de encharque. Os tratamentos em banho de sal foram realizados na empresa BRASIMET.

3.3-PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.3.1 AMOSTRAS

As amostras utilizadas neste trabalho têm área aproximada de 1 cm², com espessura de 3 mm. Trabalho anterior (12), no mesmo aço, mostrou que exposição de até 30.000 horas a 800°C não causou variação mensurável de nitrogênio.

3.3.2 ENCAPSULAMENTO

Para tratamentos térmicos em temperaturas acima de 1000°C e/ ou períodos de exposição superiores a 60 minutos, as amostras foram encapsuladas em ampolas de quartzo. O encapsulamento é descrito esquematicamente na figura 3.1.

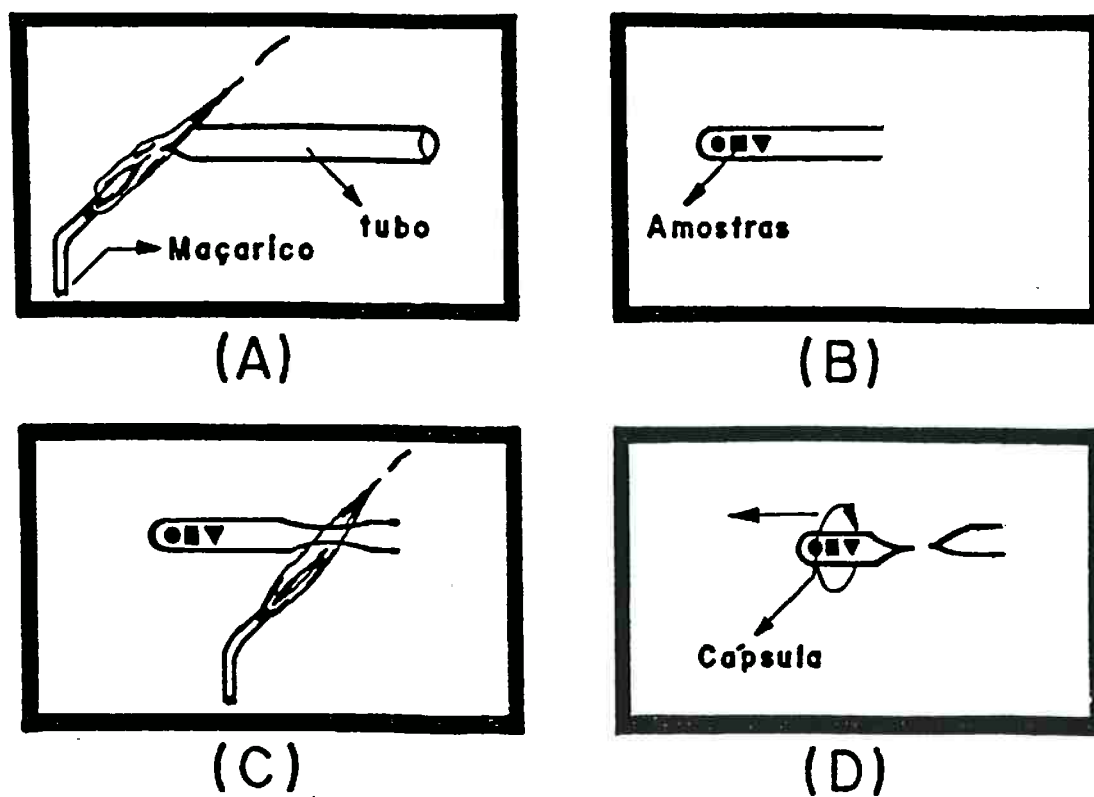


Figura 3.1 Esquema de encapsulamento em ampolas de quartzo. Adaptado (83).

3.3.3 PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA

A preparação metalográfica das amostras consistiu em lixamento até lixa 2400, polimento em diamante 1 μm e posteriores polimento eletrolítico e ataque metalográfico.

O eletrólito utilizado para o polimento eletrolítico tem a seguinte composição: 700 ml de etanol, 120 ml de água destilada, 100 ml de butilglicol e 80 ml de ácido perclórico. Foi aplicada uma tensão de 25 V por 30 segundos, utilizando o aparelho Polectrol da marca Struers. A área polida foi de 0,5 cm^2 .

Foram utilizados dois tipos de ataques metalográficos: um químico, para revelar os nitretos e um eletrolítico para revelar ferrita e fase sigma. O ataque químico utilizado foi V2A-Beize que tem a seguinte composição: 100 ml de ácido clorídrico, 100 ml de água destilada, 100 ml de ácido nítrico e 3 ml de Vogel's Sparbeize. Os ataques com V2A-Beize foram realizados com a solução aquecida entre 50 e 70°C. O ataque eletrolítico foi realizado com uma solução de 45 g de KOH em 60 ml de água destilada, aplicando-se uma tensão de 2,5 V por poucos segundos. Foi utilizado o aparelho Polectrol.

Após polimento e ataque as amostras sofreram lavagem em água, limpeza ultrassônica com álcool e secagem em ar aquecido.

3.4 TÉCNICAS DE ANÁLISE MICROESTRUTURAL

A caracterização microestrutural das amostras foi feita com auxílio de diversas técnicas complementares de análise: microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura com análise por dispersão de energia, difratometria de raios x, determinação de fases magnéticas com auxílio de um ferritoscópio e medidas de microdureza Vickers.

3.4.1 MICROSCOPIA ÓPTICA.

As amostras foram observadas em microscópio Zeiss modelo Neophot 30, onde observou-se a dissolução dos precipitados durante os tratamentos térmicos de solubilização e as transformações de fase decorrentes dos tratamentos térmicos de envelhecimento.

3.4.2 MEDIDAS DE TAMANHO DE GRÃO

Utilizou-se o método do círculo superposto sobre a microestrutura, conforme norma ASTM-E-112 ⁽⁸⁴⁾. As medidas foram feitas em um microscópio Zeiss Neophot-30 acoplado a um analisador de imagens Quantimet Q-520. O tamanho de grão foi calculado através da equação (3.1).

$$D = L / MN \quad (3.1)$$

onde: D é o diâmetro médio de grão;

L é o perímetro do círculo superposto;

M é o aumento utilizado na observação e

N é o número de interceptos contados.

O número de campos analisados foi fixado em 10 para cada amostra e os aumentos foram tais que o número de interseções em cada contagem ficasse entre 10 e 30. Fixando o número de contagens, pôde-se avaliar a heterogeneidade de tamanhos pelos valores do desvio padrão.

3.4.3 FRAÇÃO VOLUMÉTRICA ESTIMADA DE PRECIPITADOS

Como as determinações de fração volumétrica de nitretos nas amostras solubilizadas utilizando-se o método tradicional (determinação de Pp) apresentaram desvios padrões muito altos, utilizou-se um procedimento alternativo. Determinou-se o raio médio das partículas (r) e o número de partículas por unidade de área (N_A). Para uma dada distribuição ao acaso de esferas de mesmo raio e fração volumétrica (V_v) é dada pela fórmula 3.3.

$$V_v = 2\pi r^2 N_A / 3 \quad (3.3)$$

As determinações de N_A foram feitas automaticamente com auxílio de um analisador de imagens Quantimet Q-520 e as estimativas do raio das partículas foram feitas manualmente em micrografias.

Este procedimento tem como principal vantagem um menor espalhamento das medidas, facilitando a comparação entre amostras. Por outro lado, erros nas determinações de r modificam consideravelmente os valores absolutos de fração volumétrica. O objetivo principal das determinações de V_v era neste caso a comparação entre amostras e não o valor absoluto.

3.4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Todas as amostras foram observadas em microscópio eletrônico de varredura fazendo-se imagens de elétrons retroespalhados, mas principalmente de elétrons secundários. A utilização de elétrons secundários foi adequada para observar a evolução das transformações de fase decorrentes dos tratamentos térmicos de envelhecimento. Foram feitas análises químicas por dispersão de energia apenas em algumas amostras.

Foram utilizados vários microscópios eletrônicos de varredura (Cambridge, Jeol e Philips), conforme disponibilidade de cada equipamento.

3.4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Este método foi utilizado para identificação das fases presentes e para a determinação dos parâmetros de rede da austenita nas amostras, após os tratamentos de solubilização e envelhecimento. Para isso utilizou-se um difratômetro PHILIPS modelo PW 1710 com radiação $\text{CuK}\alpha$. As análises foram realizadas após polimento das amostras.

3.4.6 MEDIDAS MAGNÉTICAS

As medidas magnéticas foram feitas em todas as amostras, utilizando-se um ferritoscópio de marca Fischer, modelo MP3. As medidas foram feitas após lixamento de forma a eliminar óxidos presentes, os quais poderiam influir nos resultados. O limite de detecção do aparelho é 0,1% de ferrita.

3.4.7 MICRODUREZA VICKERS

As determinações de microdureza foram feitas com o aparelho ZWICK modelo 3202, após o polimento metalográfico final. Utilizou-se carga de 1 Kg. Foram feitas no mínimo de 7 indentações suficientemente espaçadas de modo a não haver interferência mútua. O valor da microdureza foi calculado pela equação:

$$HV = 1,8544 C/ d^2 \quad (3.2)$$

onde: HV é a microdureza Vickers (Kg/mm²);

C é a carga aplicada (Kg) e

d é a média das diagonais da impressão (mm).

3.5 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS

Foram calculados a média aritmética e o desvio padrão para as seguintes grandezas determinadas experimentalmente: microdureza, tamanho de grão e quantidade de ferrita.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente serão apresentados e discutidos os resultados referentes ao estado inicial (como recebido) do material. Em seguida será abordada a escolha de um tratamento térmico de solubilização para todas as amostras posteriormente envelhecidas. Finalmente serão apresentados e discutidos os resultados da parte principal do trabalho, ou seja, os tratamentos térmicos de envelhecimento.

4.1 ESTADO INICIAL (Como recebido)

A microestrutura do material conforme recebido é mostrada na figura 4.1. Observa-se uma estrutura de grãos recristalizados e numerosas maclas de recozimento, típica de material de baixa energia de defeito de empilhamento, contendo numerosas partículas de segunda fase. As partículas não apresentam alinhamento acentuado, sugerindo que tenham precipitado durante o processamento termomecânico do material. Medidas realizadas com auxílio do ferritoscópio revelaram que toda a barra recebida era completamente austenítica.



Figura 4.1 Microestrutura do material conforme recebido. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize.

A composição química (em % em peso) das partículas foi determinada com auxílio de análise por dispersão de energia (vide tabela 4.1). São partículas muito ricas em cromo, identificadas por difração de raios x (no próximo item) como $(Cr,Fe)_2N$. A composição da matriz quando comparada com a composição do aço dá uma boa indicação da precisão e confiabilidade do método.

Tabela 4.1 Porcentagem em peso dos elementos metálicos presentes na matriz e nos precipitados.

	%Fe	%Si	%Mo	%Cr	%Mn	%Ni
Matriz	62,8	1,9	0,9	26,7	1,2	5,4
Precipitados	14	0,2	2,7	80	0,7	0,3

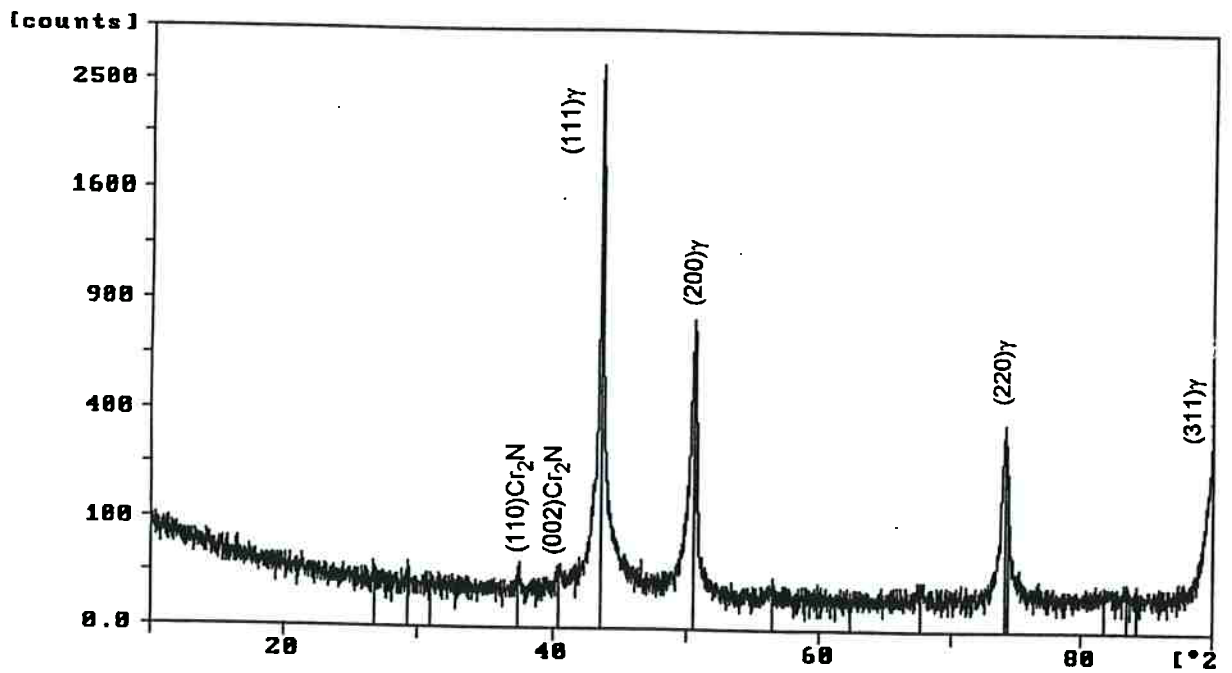
4.2 ESCOLHA DO TRATAMENTO DE SOLUBILIZAÇÃO

As amostras no estado como recebido foram submetidas a vários tratamentos térmicos de solubilização na faixa de temperaturas entre 1050 a 1350°C por 1 hora.

A figura 4.2 apresenta a micrografia e o difratograma da amostra solubilizada a 1050°C por 1 hora. Comparando-se as micrografias das figuras 4.1 e 4.2 nota-se a presença de partículas finas adicionais na microestrutura da amostra tratada a 1050°C, sugerindo a ocorrência de precipitação e não de dissolução de precipitados nesta temperatura. No difratograma da mesma figura foi possível indexar alguns picos de Cr₂N, além da austenita. A difração de raios x é uma técnica muito precisa que permite detectar variações de parâmetro de rede de milésimos de Angstrons. Por outro lado, ela apresenta limite de detecção relativamente pobre. Fases presentes em quantidades menores que 3% em volume são difíceis de serem detectadas e identificadas.



(a)



(b)

Figura 4.2 (a) Microestrutura da amostra "solubilizada" a 1050°C por 1 hora. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize. (b) Difratoograma da mesma amostra. Radiação $\text{CuK}\alpha$.

O tratamento térmico de solubilização realizado a 1150°C causou dissolução parcial dos nitretos (vide figura 4.3).

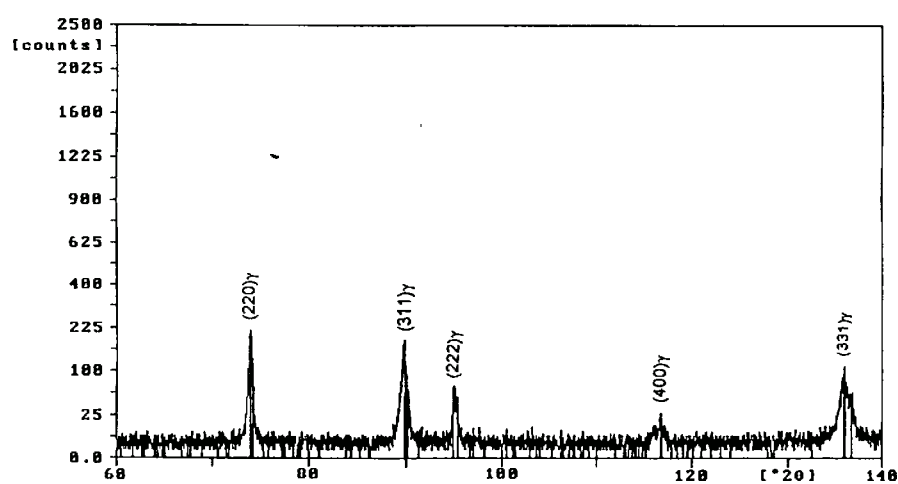
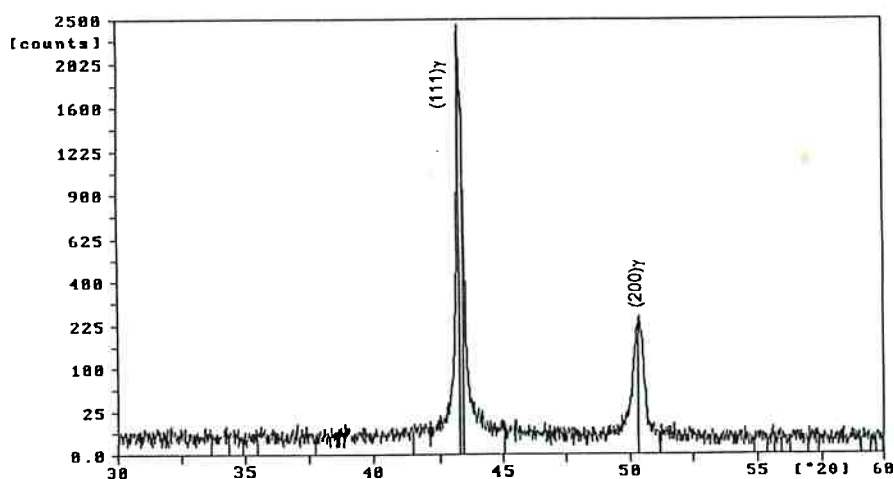


Figura 4.3 Microestrutura da amostra solubilizada a 1150°C por 1 hora. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize.

A 1250°C ocorreu dissolução considerável das partículas de nitreto, conforme ilustram a micrografia e o difratograma da figura 4.4. Ocorreu, também durante o tratamento, considerável crescimento de grão.



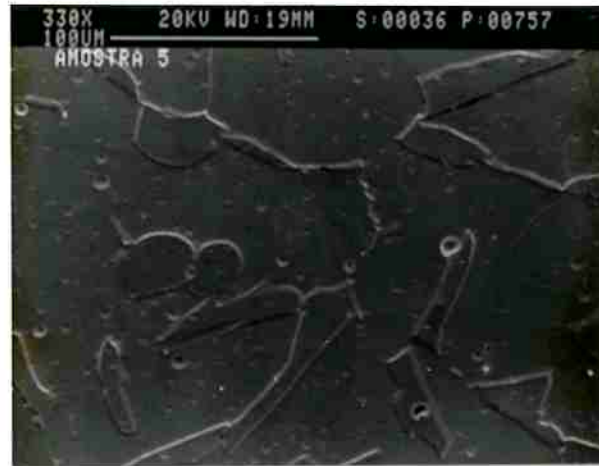
(a)



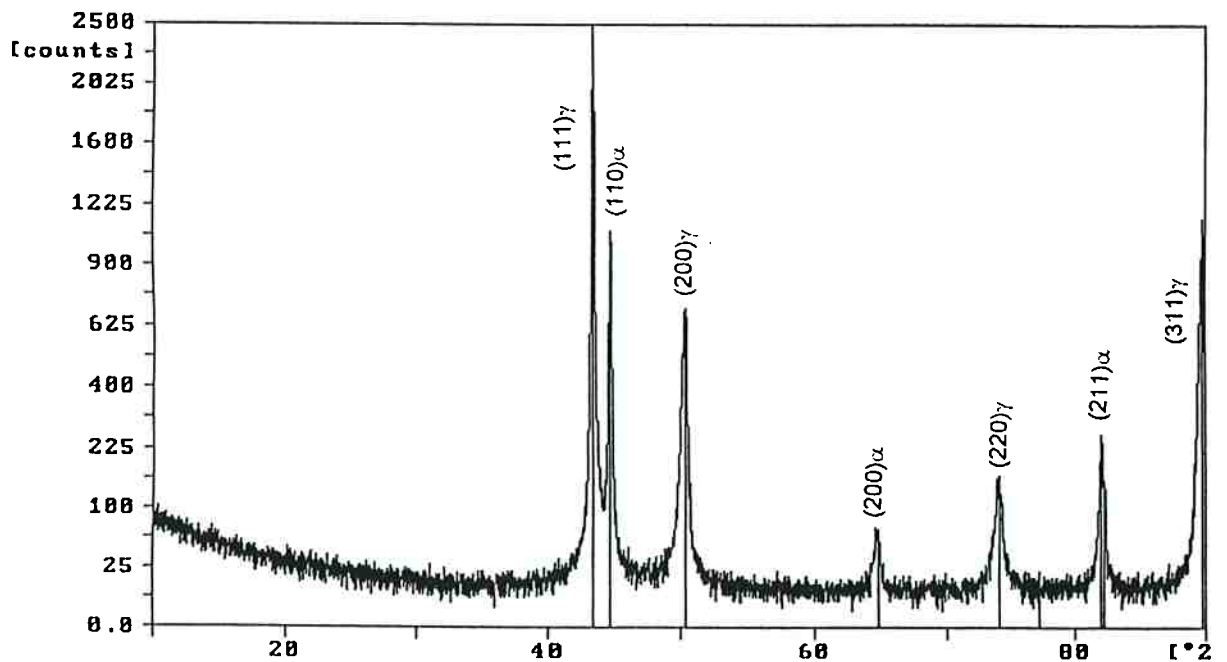
(b)

Figura 4.4 (a) Microestrutura da amostra solubilizada a 1250°C por 1 hora. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize. (b) Difratoograma da mesma amostra. Radiação $\text{CuK}\alpha$.

A figura 4.5 mostra que a 1350°C ocorre copiosa formação de ferrita e o aço torna-se praticamente duplex.



(a)



(b)

Figura 4.5 (a) Microestrutura da amostra solubilizada a 1350°C por 1 hora. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize. (b) Difratograma da mesma amostra. Radiação $\text{CuK}\alpha$.

A tabela 4.2 sumariza os resultados das análises realizadas nas seis temperaturas de solubilização.

Tabela 4.2 Porcentagem volumétrica de partículas não dissolvidas, porcentagem de ferrita e tamanho médio de grão para várias temperaturas de solubilização.

Temperatura (°C)	Porcentagem volumétrica de partículas não dissolvidas	Porcentagem de ferrita	Tamanho médio de grão (μm)
1050	7	0	29 \pm 3
1150	4	0	41 \pm 7
1200	1	0	54 \pm 10
1250	0	0	64\pm6
1300	0	0,9	75 \pm 19
1350	0	9,2	79 \pm 11

Com base nos resultados da tabela 4.2 foi escolhido o tratamento de solubilização realizado a 1250°C por 1 hora. Ele representa o melhor compromisso entre dissolução acentuada de partículas, ausência de ferrita e tamanho de grão não muito grande.

Deve-se mencionar aqui que foram detectados em algumas amostras indicativos de início de recristalização secundária durante os tratamentos térmicos de solubilização.

4.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS DE ENVELHECIMENTO

Após o tratamento térmico de solubilização a 1250°C, as amostras sofreram tratamentos térmicos de envelhecimento na faixa de temperaturas entre 700 e 1100°C, por tempos de exposição que variaram entre 90 segundos e 100 horas. Esses tratamentos térmicos propiciaram a ocorrência de algumas transformações de fase. Em ordem cronológica de aparecimento, precipitaram nitretos de cromo, ferrita e fase sigma. Os resultados desta parte do trabalho foram agrupados e serão apresentados e discutidos nos seguintes sub-itens: precipitação de nitretos, precipitação de ferrita, precipitação de fase sigma, identificação das fases, diagrama TTT e variação da microdureza.

4.3.1 PRECIPITAÇÃO DE NITRETOS

A primeira fase a se formar foi sempre o nitreto de cromo $(Cr,Fe)_2N$, o que era esperado devido à alta difusividade do nitrogênio e sua grande supersaturação. A precipitação de nitretos de cromo $(Cr,Fe)_2N$ ocorreu com duas morfologias características e distintas: partículas independentes (precipitação contínua) e colônias lamelares (precipitação descontínua).

Ao contrário do que é freqüentemente mencionado na literatura referente à precipitação descontínua, este modo de precipitação não ocorreu no presente caso para altas supersaturações, isto é, temperaturas mais baixas de precipitação. No presente caso, a precipitação descontínua ocorreu numa faixa de temperaturas intermediárias, entre 850 e 1050°C. A precipitação na forma contínua ocorreu predominantemente em altas temperaturas e baixas supersaturações, tais como 1100°C ou em baixas temperaturas e altas supersaturações, tais como 750 e 800°C. Deve-se destacar que mesmo na faixa de temperaturas em que a precipitação descontínua predomina sempre ocorre simultaneamente precipitação de partículas isoladas. Por outro lado, em baixas e altas temperaturas a precipitação contínua ocorre de maneira

exclusiva. Em seguida é mostrada microestrutura de uma amostra exposta por 10 horas a 750°C. Observa-se na figura 4.6 precipitação nos contornos de grãos, contornos incoerentes de macla, contornos coerentes de macla e no interior dos grãos.



Figura 4.6 Ocorrência de precipitação contínua na amostra tratada a 750°C por 10 horas. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize.

Para a mesma temperatura e 100 horas de exposição (vide figura 4.7) observou-se aumento na quantidade e no tamanho dos precipitados. Os precipitados existentes nos contornos de grãos são significativamente maiores do que os outros. Isto sugere que nestes locais a nucleação tenha ocorrido antes. A difusão ao longo do contorno pode ter auxiliado tanto a etapa de nucleação como a de crescimento. Nos contornos coerentes de macla os nitretos formam um filme praticamente contínuo. Os precipitados no interior dos grãos também indicam um acentuado grau de orientação preferencial mesmo para temperaturas altas e tempos longos, conforme pode ser observado na micrografia da figura 4.8. É muito provável que os nitretos, que

têm estrutura cristalina hexagonal compacta (HC), tenham com a matriz austenítica a seguinte relação de orientação $\{111\}_\gamma // \{0001\}_{\text{Cr}_2\text{N}}$.



Figura 4.7 Precipitação contínua na amostra tratada a 750°C por 100 horas. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize.

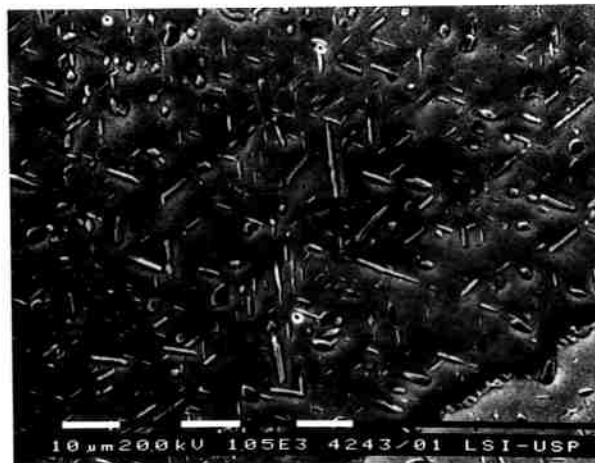


Figura 4.8 Precipitados de Cr_2N no interior do grão. Amostra tratada a 1050°C por 100 horas. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: KOH.

A precipitação em altas temperaturas, por exemplo 1100°C, apresenta características muito parecidas com a precipitação ocorrida a 750°C. As diferenças principais são: menor quantidade de precipitados e precipitados maiores para tempos muito mais curtos de envelhecimento (vide figura 4.9).

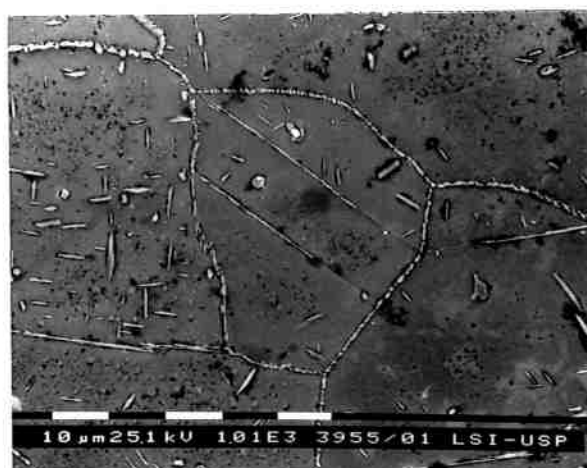


Figura 4.9 Microestrutura da amostra tratada a 1100°C por 1 hora. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize.

Para temperaturas de envelhecimento intermediárias, entre 850 e 1050°C, a precipitação descontínua foi predominante, principalmente para tempos de tratamento inferiores a 15 minutos, conforme ilustra a micrografia da figura 4.10.

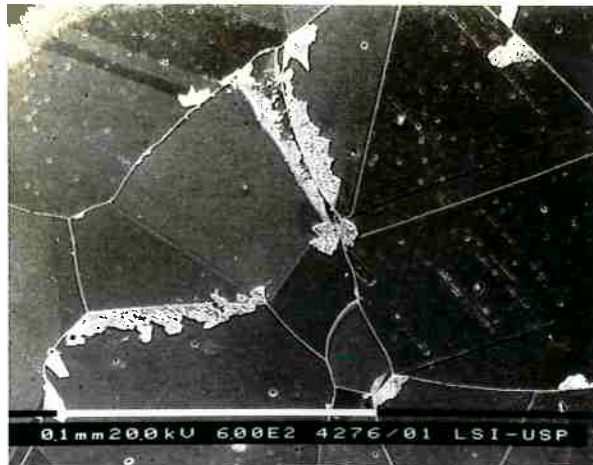


Figura 4.10 Precipitação descontínua na amostra tratada a 900°C por 6 minutos. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize.

Para períodos de tempo de envelhecimento mais longos observa-se a ocorrência de precipitação contínua concomitantemente com a precipitação descontínua, com acentuada predominância da descontínua, conforme mostra a micrografia da figura 4.11.

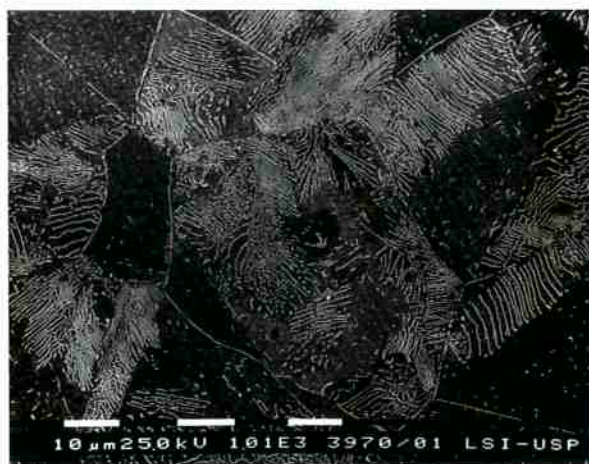


Figura 4.11 Ocorrência de precipitação contínua e descontínua na amostra tratada a 1000°C por 1 hora. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize.

A precipitação descontínua ocorreu tanto nos contornos de grão (vide micrografia da figura 4.12) como no interior dos grãos (vide micrografia da figura 4.13) em lugares pouco habituais.

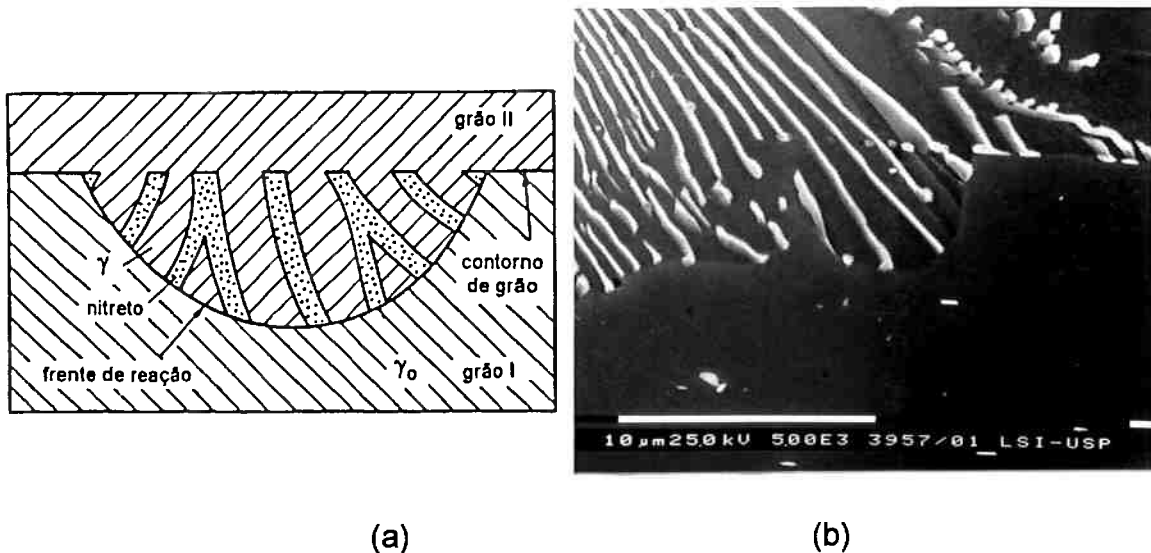


Figura 4.12 (a) Esquema de precipitação descontínua. (b) Precipitação descontínua na amostra tratada a 1040°C por 15 minutos. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize.

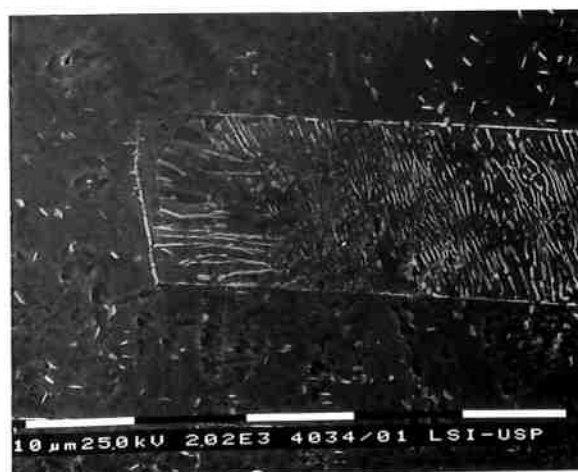


Figura 4.13 Precipitação descontínua no interior da macla na amostra tratada a 900°C por 2 horas. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize.

A precipitação descontínua ocorreu também nos "dois lados" do contorno (vide micrografia 4.14).



Figura 4.14 Ocorrência de precipitação descontínua nos "dois lados" do contorno. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A- Beize.

A precipitação contínua, nesta faixa de temperaturas em que ocorre simultaneamente com a precipitação descontínua, também ocorre em contornos de grãos, contornos incoerentes de macla, contornos coerentes de macla e no interior dos grãos conforme ilustram as micrografias das figuras 4.15 e 4.16



Figura 4.15 Precipitação contínua e descontínua na amostra tratada a 1050°C por 4 horas. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize.

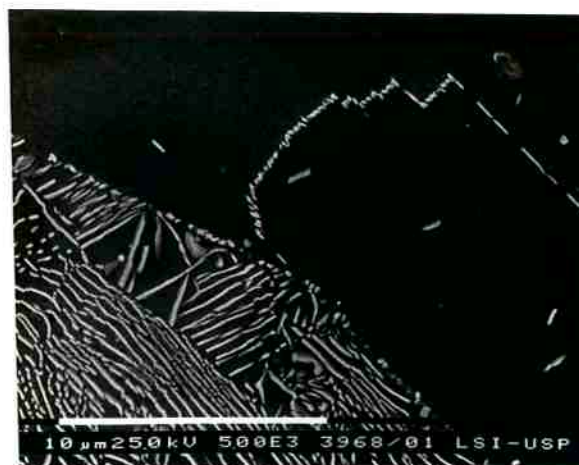


Figura 4.16 Precipitação em contornos de macla na amostra tratada a 1000°C por 30 minutos. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize.

A ocorrência de precipitação de Cr_2N e a conseqüente saída de nitrogênio de solução sólida causou diminuição no parâmetro de rede da austenita, a qual foi possível de ser medida por difração de raios x, conforme mostrado na tabela 4.3. Embora a comparação dos valores de parâmetros de rede determinados com equipamentos diferentes apresente uma concordância apenas razoável, as medições feitas com um mesmo aparelho (mesma calibração) permitem acompanhar a precipitação (saída de nitrogênio de solução sólida) com esta técnica.

Tabela 4.3 Alteração dos parâmetros de rede da austenita para várias temperaturas e tempos de tratamento.

Parâmetro de rede (nm)	Temperatura e tempo de tratamento	Referência
0,36214	1100°C/ 0,5h	12
0,36206	1250°C/ 1h	este trabalho
0,36164	1250°C/ 1h+960°C/ 2h	"
0,36034	1250°C/ 1h+960°C/ 4h	"
0,36107	1250°C/ 1h+930°C/ 10h	"
0,36114	1250°C/ 1h+850°C/ 4h	"

O aço da referência (12) é a mesma corrida utilizada no presente trabalho.

Finalmente, deve-se mencionar que a ocorrência de precipitação contínua (e não de precipitação descontínua) para altas supersaturações (temperaturas baixas) pode estar relacionada com a ocorrência de alguma reação de ordenação, conforme sugerido por Falleiros (85).

4.3.2 PRECIPITAÇÃO DE FERRITA

A precipitação de nitretos e o conseqüente empobrecimento da matriz em nitrogênio pode levar à desestabilização da austenita, tornando possível a precipitação de ferrita. Considerando-se que a metade do nitrogênio do aço precipita-se na forma de Cr_2N segundo a reação:

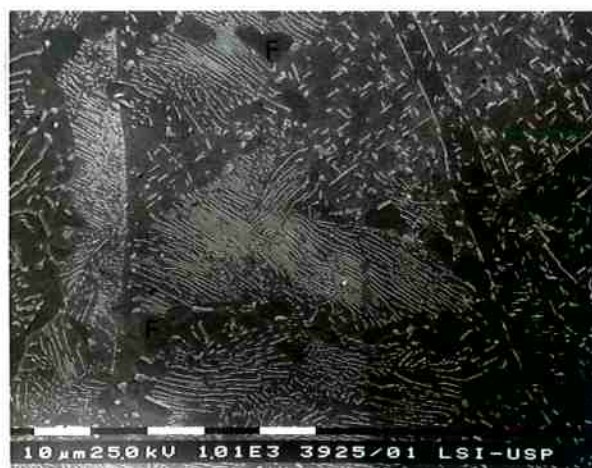


Obtém-se para cromo equivalente da matriz, após a precipitação, cerca de 26,0 e para o níquel equivalente da mesma aproximadamente 20,0. Com auxílio do diagrama de DeLong (Figura 2.1) obtem-se um valor um pouco acima de 10% de ferrita, ou seja, próximo dos valores máximos de ferrita encontrados na faixa de 900 a 960°C.

As micrografias das figuras 4.17 mostram a presença de "ilhas" de ferrita em amostras envelhecidas por 10 horas a 900 e 1000°C. As ilhas de ferrita localizam-se com freqüência no interior ou na proximidade de colônias lamelares de nitretos.



(a)



(b)

Figura 4.17 Precipitação de nitretos e ferrita. (a) Amostra tratada a 1000°C por 10 horas e (b) amostra tratada a 900°C por 10 horas. F indica ferrita. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize.

Outro aspecto característico é a presença de grandes partículas de nitreto na interface ferrita/ austenita e às vezes no interior das ilhas de ferrita (vide figura 4.18). Inicialmente acreditou-se que estas partículas seriam de fase sigma, mas o estudo detalhado das partículas com auxílio de análise por dispersão de

energia (vide sub-item 4.3.4) revelou que eram nitretos. Estes nitretos podem ter facilitado a nucleação de ferrita ao seu redor.



(a)



(b)

Figura 4.18 Nitretos no interior da ferrita e na interface ferrita/ austenita. Amostra tratada a 960°C por 100 horas. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize.

A tabela 4.4 sumariza todos os resultados de determinação da quantidade de ferrita obtidos após os tratamentos de envelhecimento. Em alguns casos, quando o teor de ferrita era muito baixo, a sua localização por microscopia óptica ou eletrônica de varredura era muito difícil.

Tabela 4.4 Porcentagem de ferrita após os tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento (determinações feitas com ferritoscópio).

T(°C)/t	1,5min	3min	6min	15min	30min	1h	2h	4h	10h	100h
1250						0				
1100				0		0		0		0
1050			0	0				0		0
1040				0	0	0				
1000				0,3± 0,1	1,5± 0,3	3,1± 0,2				
960			0	0,2± 0,1	0,8± 0,2	2,7± 0,6	4,7± 1,3	5,5± 0,7	8,0± 0,7	11,1± 2,7
950	0	0	0							
935						4,0± 0,8			8,7± 0,6	
930			0							
900	0	0	0	0	0,9± 0,4	2,8± 0,9	5±1,6	3,0± 1,2	8,8± 1,1	3,3± 0,7
880						0,4± 0,4			0,7± 0,1	0,2± 0,1
850	0	0	0			0	≤0,1	0,5± 0,1		
800	0	0	0			0	0	0,3± 0,2	0,2± 0,1	0,3± 0,3
750						0			0	0,1± 0,1
700						0			0	0,2± 0,2

Na figura 4.19 observa-se que a variação do teor de ferrita com o tempo numa dada temperatura nem sempre é crescente. Por exemplo, a 900°C a quantidade de ferrita passa por um valor máximo e depois decresce consideravelmente. Esta diminuição do teor de ferrita sugere que ela pode estar sendo consumida em outra transformação de fase.

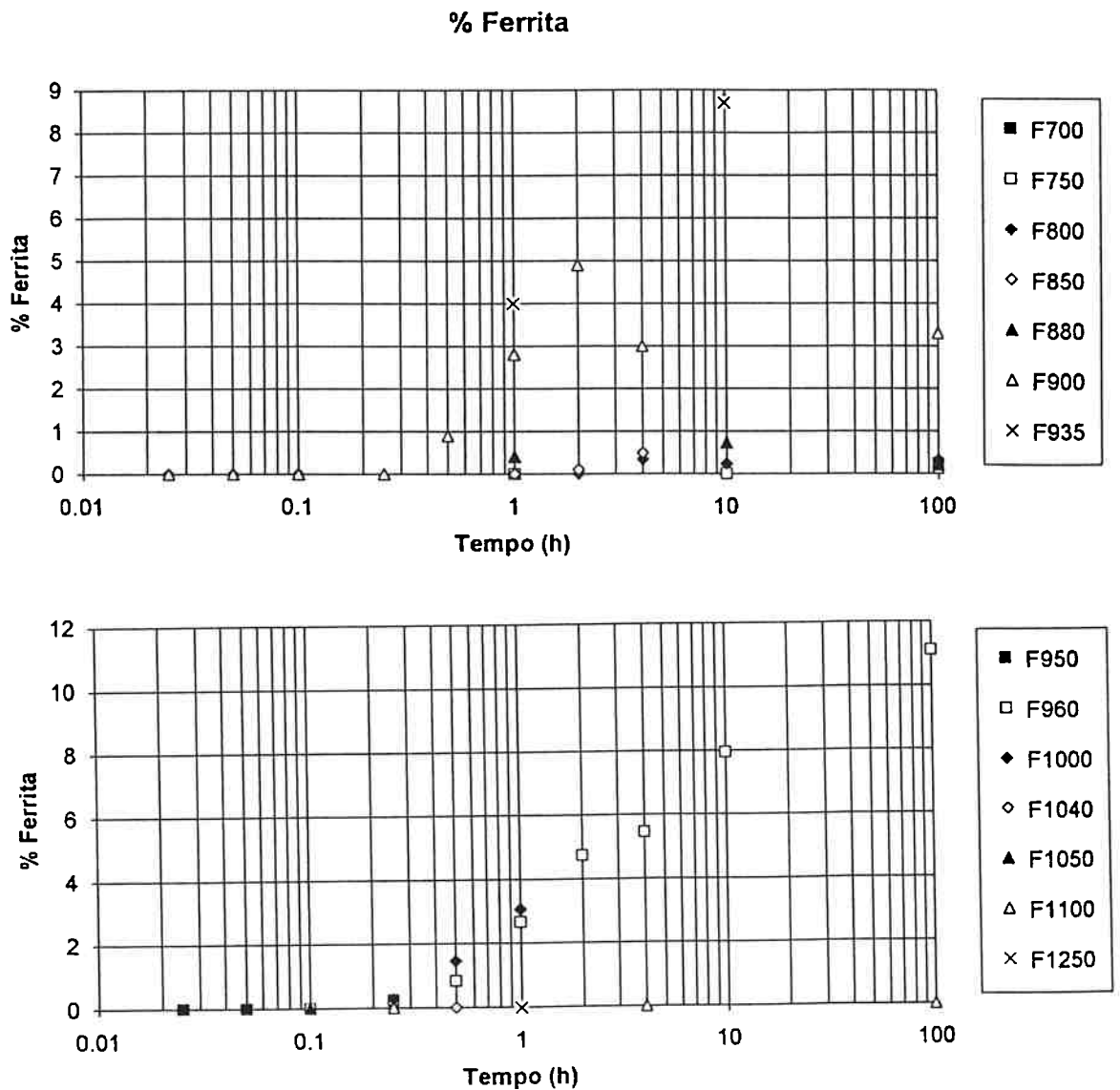


Figura 4.19 Porcentagem de ferrita em função do tempo de tratamento.

4.3.3 PRECIPITAÇÃO DE FASE SIGMA

A precipitação de fase sigma nos aços inoxidáveis austeníticos tradicionais da série AISI 300, tais como 304, 304L, 316, 316L, 321, 347 só ocorre após várias centenas e até milhares de horas de exposição na faixa de temperaturas entre 900 e 600°C. A quantidade precipitada não ultrapassa poucos por cento. O nitrogênio em solução sólida nos aços austeníticos atrasa a precipitação de todas as fases que não o dissolvem ou o dissolvem muito pouco na estrutura, tais como $M_{23}C_6$, sigma, chi e fase de Laves. Por outro lado, nos aços inoxidáveis duplex a precipitação de sigma é muito mais rápida e ocorre em maiores quantidades. Por exemplo, a exposição do aço DIN 1.4462 por algumas horas na faixa de 800 a 850°C pode fazer com que praticamente toda a ferrita do aço se transforme em fase sigma mais austenita (57, 58).

No aço do presente trabalho, a precipitação de fase sigma, do ponto de vista cinético e de quantidade precipitada, ficou numa situação intermediária entre os aços duplex e os aços austeníticos tradicionalmente citados. A precipitação de fase sigma foi sempre precedida da precipitação de ferrita, mas nem sempre a presença de ferrita levou necessariamente à precipitação de sigma. Por exemplo a 960°C a ferrita é estável neste aço, mas a fase sigma não o é. A micrografia da figura 4.20 ilustra a presença das três fases precipitadas: nitretos, ferrita e sigma. Em amostras com teor de ferrita mais alto, como é o caso da amostra da figura 4.20, a fase sigma está presente junto às ilhas de ferrita.

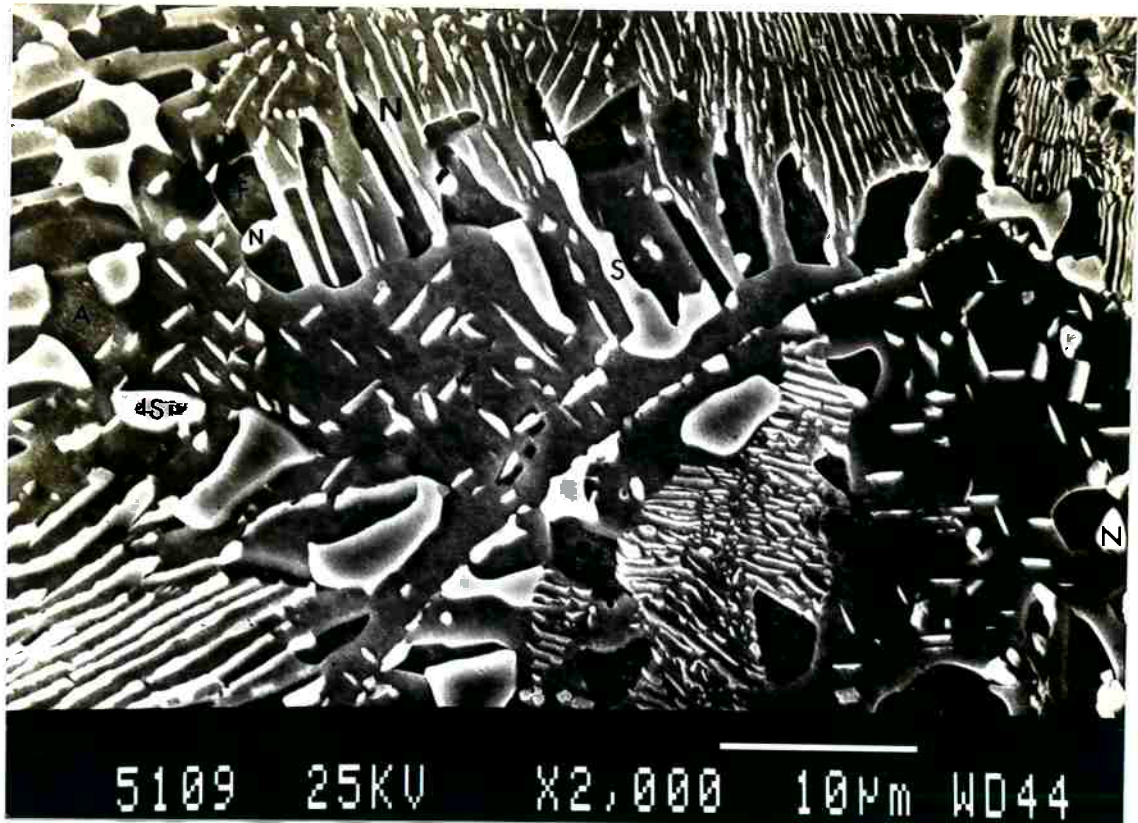


Figura 4.20 Tratamento de envelhecimento a 935°C por 10 horas. A indica austenita, N nitreto de cromo, F ferrita e S fase sigma. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize.

A presença de ferrita favorece a precipitação de sigma de várias maneiras: a composição de sigma (%Cr, %Mo, %Si) é mais próxima da composição da ferrita do que da composição da austenita, a difusão na ferrita é muito mais rápida do que na austenita e as interfaces ferrita/ austenita são locais favoráveis para a nucleação. Por outro lado, em temperaturas mais baixas, por exemplo 880°C, não foi detectada significativa precipitação de ferrita, mas foi copiosa a precipitação de fase sigma, conforme ilustram as micrografias da figura 4.21.



(a)



(b)

Figura 4.21 Precipitação de nitretos e fase sigma. Amostras tratadas a 880°C por (a) 10 e (b) 100 horas, respectivamente. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize.

4.3.4 IDENTIFICAÇÃO DAS FASES

Com relativa frequência foram analisadas neste trabalho microestruturas de amostras envelhecidas contendo até 4 fases: austenita, Cr_2N , ferrita e fase sigma. A identificação inequívoca das fases presentes foi muitas vezes necessária, principalmente na determinação do diagrama TTT, que será apresentado no item 4.3.5, em seguida. Por esta razão é oportuno discutir este problema mais detalhadamente. Em seguida analisar-se-á as potencialidades e limitações de cada técnica na identificação das fases presentes.

A análise de microestruturas complexas com microscopia óptica após ataque com V2A-Beize mostrou-se ineficiente na identificação de algumas fases. Por outro lado, o uso de ataque eletrolítico com eletrólito de KOH mostrou-se eficiente para diferenciar fase sigma, ferrita e austenita por microscopia óptica. A fase sigma aparece em tons que variam de amarelo a marrom avermelhado, a ferrita em tons que variam de cinza a azul acinzentado e a austenita não é atacada. A diferenciação entre fase sigma e nitretos é feita principalmente pela morfologia das fases e pelas cores dos nitretos que aparecem em tons menos fortes do que a fase sigma.

A figura 4.22 apresenta a microestrutura de uma amostra que sofreu esse ataque.

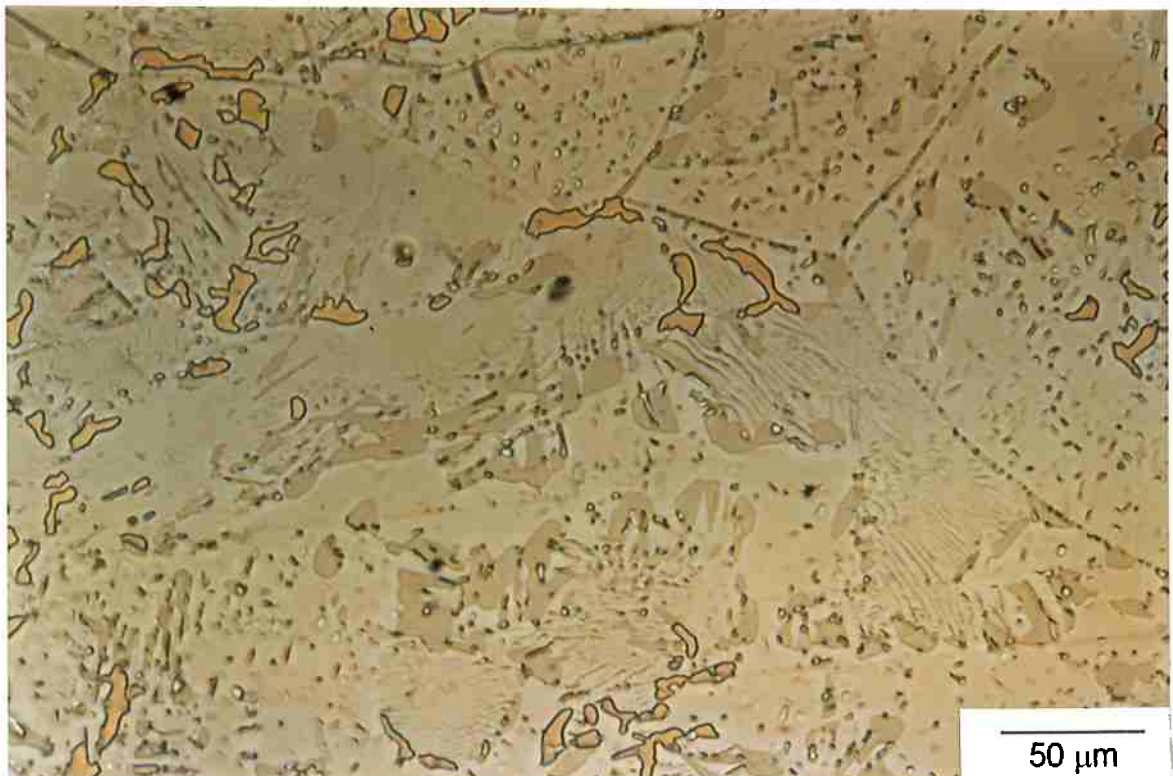


Figura 4.22 Micrografia onde pode ser observada a presença de fase sigma, ferrita e nitretos cromo. Amostra tratada a 935°C por 10 horas. Microscopia óptica. Ataque: KOH.

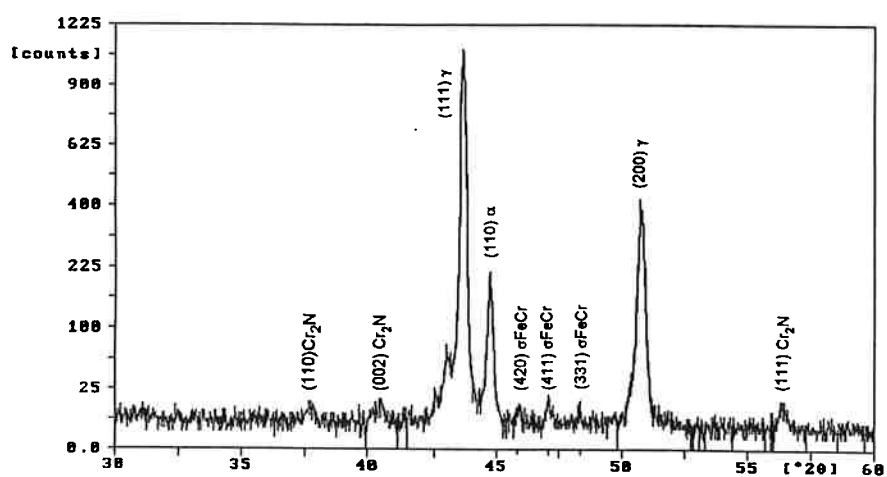
A análise das microestruturas por microscopia eletrônica de varredura utilizando elétrons secundários e após ataque com V2A-Beize foi a técnica mais utilizada neste trabalho. A ferrita apresenta-se em baixo relevo com relação à austenita e era facilmente identificada. Os nitretos lamelares são facilmente identificados pela sua morfologia característica e pela acentuada emissão de elétrons. Em alguns casos, a diferenciação entre a fase sigma e os nitretos massivos e arredondados, só com auxílio de imagem, era problemática. Nestes casos recorria-se à composição química das fases determinada com auxílio de análise por dispersão de energia. A tabela 4.4

mostra que existem diferenças consideráveis de composição entre as fases permitindo diferenciá-las. Por exemplo, o teor de cromo (austenita<ferrita<sigma<nitreto) das fases permite diferenciá-las. O teor de ferro permite também diferenciar com facilidade a fase sigma do nitreto.

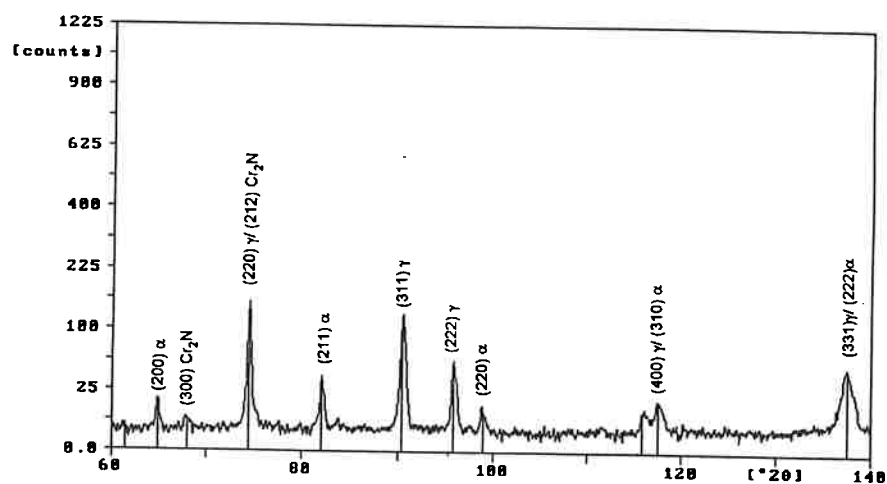
Tabela 4.5 Análises químicas por dispersão de energia da austenita, do nitreto de cromo, da ferrita e da fase sigma em porcentagem em peso. (1) amostra tratada a 935°C por 10 horas, (2) amostra tratada a 960°C por 100 horas e (3) amostra tratada a 880°C por 100 horas.

Fase	Análise					
	Si	Cr	Fe	Ni	Mo	Mn
austenita (1)	1,19	25,18	65,08	5,83	1,25	1,48
nitreto (2)	0,20	82,36	13,56	0,34	2,86	0,66
ferrita (1)	1,31	27,96	64,48	3,35	2,18	0,72
sigma (3)	1,9	32,5	56,3	3,2	5,1	1,2

Duas outras técnicas foram muito úteis na identificação das fases . A difração de raios x, à despeito do seu pobre limite de detecção, permitiu muitas vezes confirmar ou não a presença de fases (vide figura 4.24).



(a)



(b)

Figura 4.23 Difratoograma da amostra envelhecida a 935°C por 10 horas. (a) 2θ de 30 a 60° (b) 2θ de 60 a 140°. Radiação $\text{CuK}\alpha$.

O ferritoscópio, com seu excelente limite de detecção (0,1%), permitiu muitas vezes detectar rapidamente pequenos teores de ferrita.

4.3.5 DIAGRAMA TTT

Os resultados dos tratamentos de envelhecimento são apresentados na forma de um diagrama TTT ou TTP (Tempo Temperatura Precipitação) na figura 4.24. As linhas representam o início da precipitação.

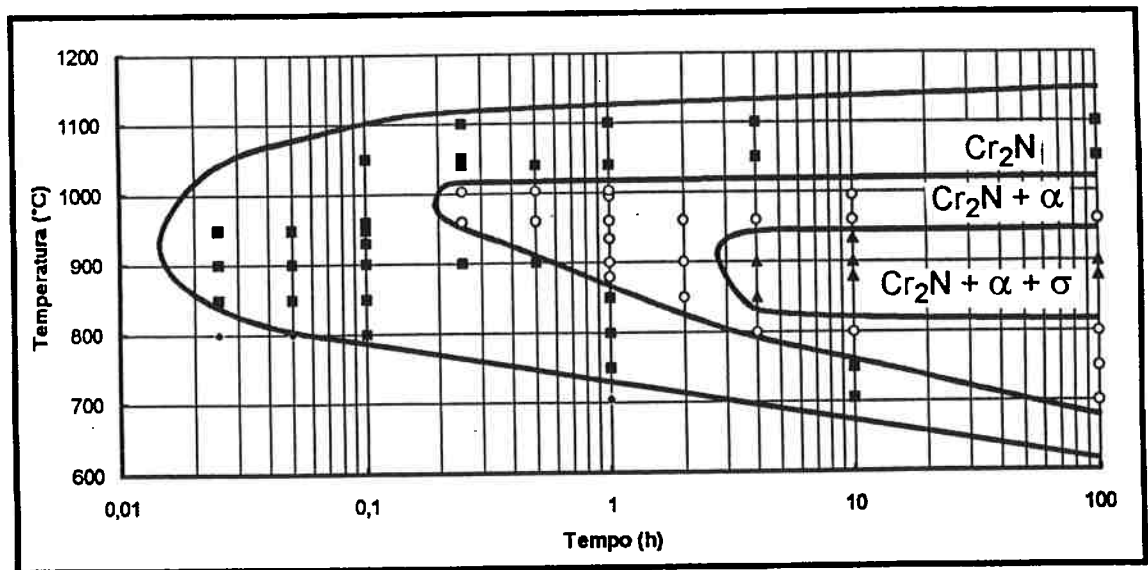


Figura 4.24 Diagrama TTT mostrando os campos das fases e os pontos experimentais.

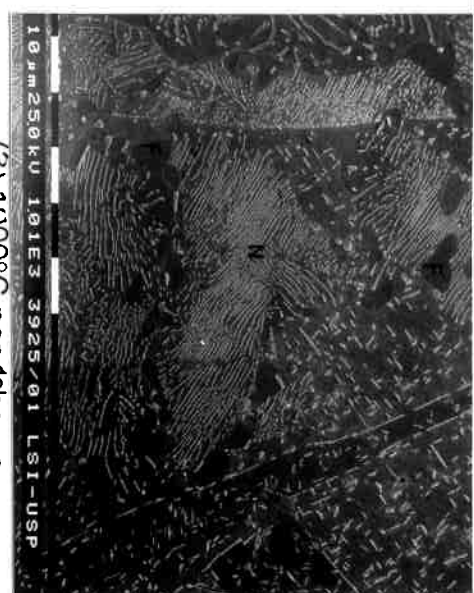
Na figura 4.25, o diagrama TTT é reapresentado sem os pontos experimentais, mas com micrografias que ilustram as microestruturas de regiões típicas do diagrama. Todas as micrografias ilustrativas foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários e o ataque metalográfico também foi o mesmo (V2A-Beize).



(1) 1040°C por 15 minutos



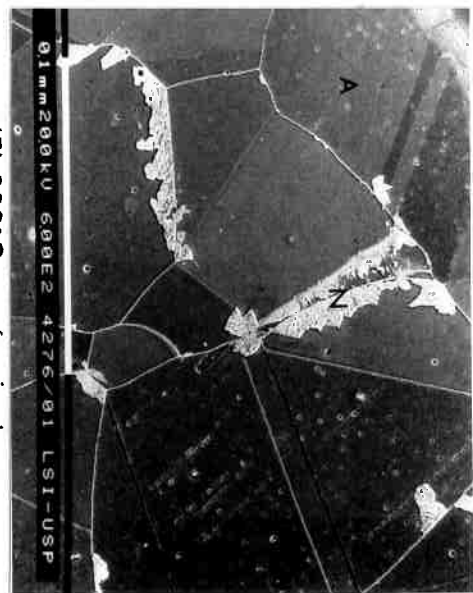
(2) 1100°C por 1 hora



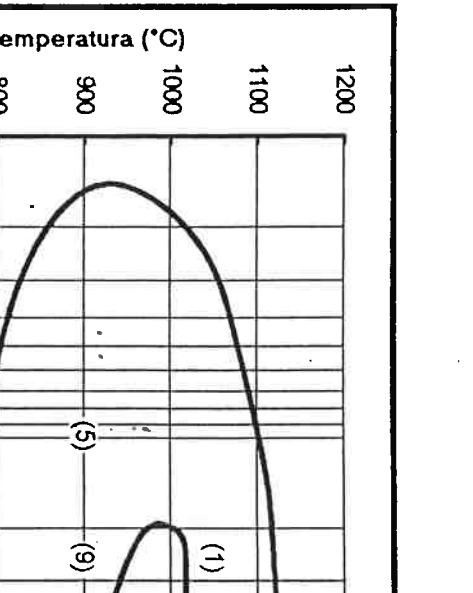
(3) 1000°C por 10 horas



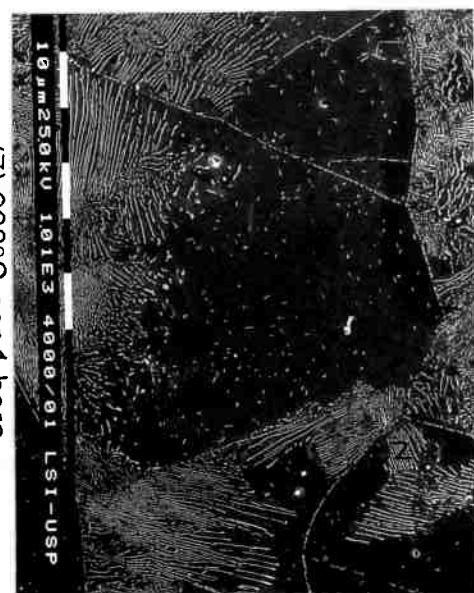
(4) 960°C por 100 horas



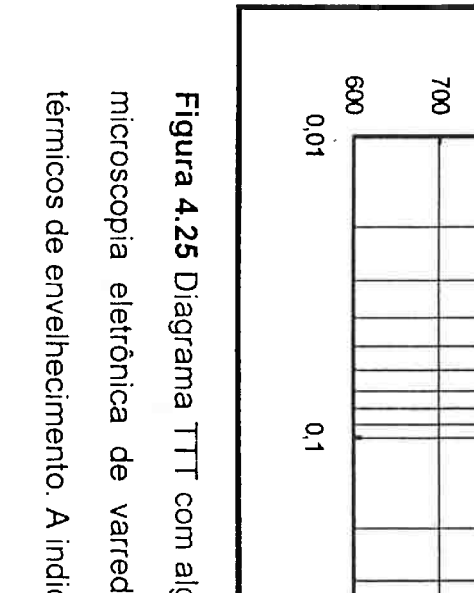
(5) 900°C por 6 minutos



(6) 900°C por 10 horas



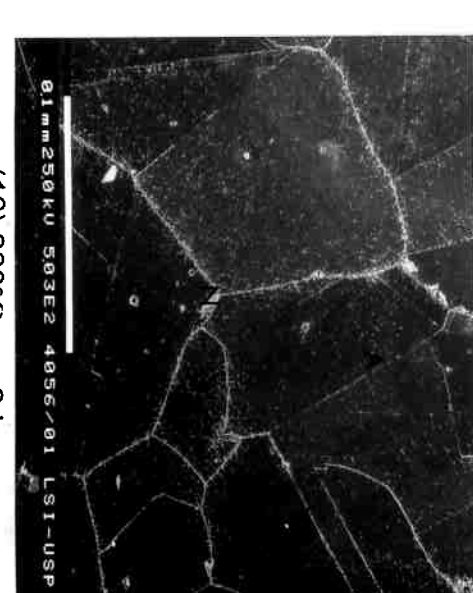
(7) 960°C por 1 hora



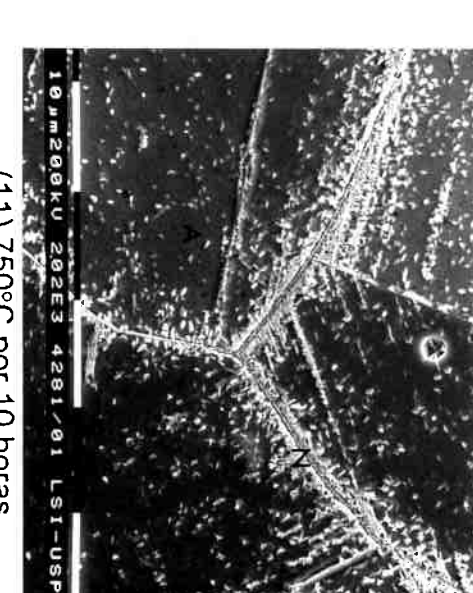
(8) 880°C por 100 horas



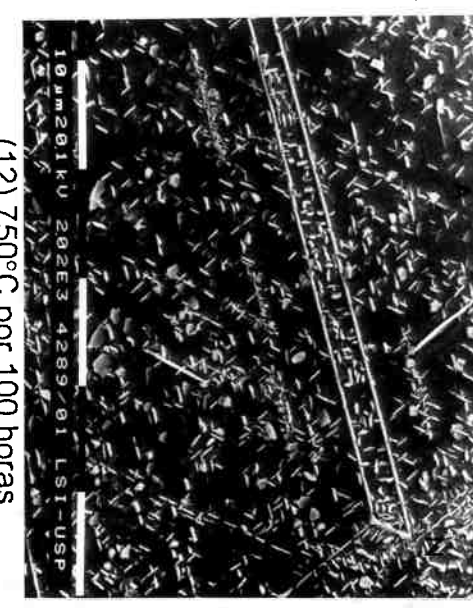
(9) 900°C por 15 minutos



(10) 800°C por 2 horas



(11) 750°C por 10 horas



(12) 750°C por 100 horas

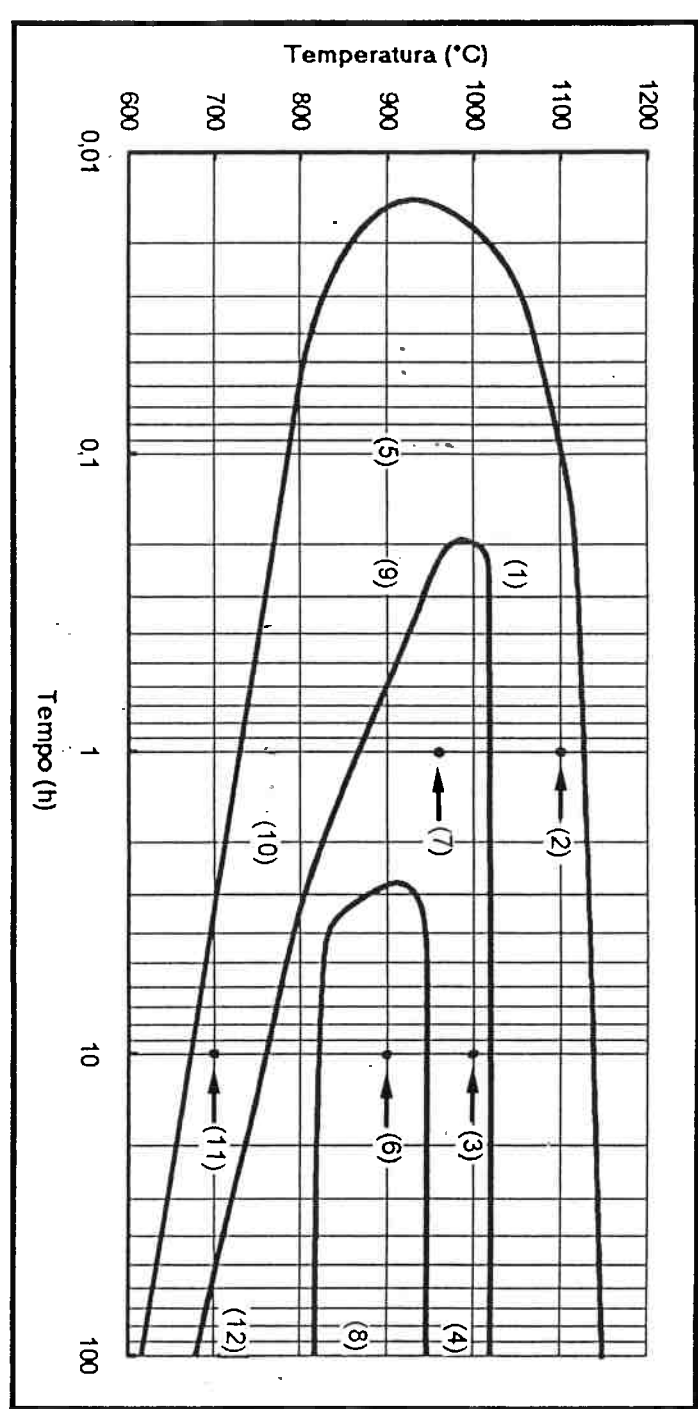


Figura 4.25 Diagrama TTT com algumas das micrografias ilustrativas obtidas por microscopia eletrônica de varredura de amostras que sofreram tratamentos térmicos de envelhecimento. A indica austenita, N nitreto, F ferrita e S fase sigma.

4.3.6 VARIAÇÃO DA MICRODUREZA

Foram realizadas medidas de microdureza em todas as amostras tratadas térmicamente. Os resultados obtidos são sumarizadas na tabela 4.6.

Tabela 4.6 Microdureza Vickers das amostras tratadas termicamente. Amostra solubilizada a 1250°C e amostras envelhecidas.

T(°C)/t	1,5min	3min	6min	15min	30min	1h	2h	4h	10h	100h
1250						275,1 ±10,1				
1100				276,0± 20,7		297,3 ±17,2		270,9 ±10,1		285± 12,0
1050			280,3 ±6,6	291,8± 11,0				283,6 ±3,9		289,4 ±7,1
1040				330,7± 21,2	318,1± 18	301,3 ±17,1				
1000				323,9± 25,3	333,9± 11,4	341,9 ±12,1				
960			306,7 ±9,1	315,9± 12,9	324,1± 17,7	337,1 ±9,9	322,7± 15	317,5 ±6,0	297± 5,4	277,9 ±7,5
950	278,7± 7,2	278,0± 20,5	301,1 ±13,9							
935						328,7 ±23,3			330,6 ±13,6	
930			285± 13							
900	285,3± 10,8	280,7± 21,3	281,3 ±12,3	295,4± 7,4	297,1± 12,3	337,1 ±13,8	332,4± 16,2	325,1 ±4,8	320,2 ±24,3	358,4 ±10,8
880						297,6 ±30,0			342,9 ±32,7	398,7 ±22,6
850	275,4± 7,0	277,9± 7,5	272,9 ±10,8			292,0 ±16,1	311,2± 10,7	323,2 ±12,0		
800	280±7,2	285, 1± 13,1	274,9 ±11,8			301,6 ±12,6	296,4± 7,9	341,7 ±10	335,9 ±14,7	387,9 ±7,0
750						264,6 ±8,2			299,4 ±12,9	334,0 ±13,6
700						281,1 ±6,6			268,8 ±12,2	319,1 ±9,3

De uma maneira geral, ocorreu endurecimento nas amostras envelhecidas (vide figura 4.27). Mais efetivos para aumentar a dureza foram os tratamentos realizados na faixa de 800 a 880°C por tempos longos (100 horas). Nestes casos o aumento de dureza em relação ao estado solubilizado ultrapassa 40%. Deve-se mencionar, todavia, que estas amostras provavelmente apresentam péssimas tenacidade e resistência à corrosão (vide capítulo 2.9 e 2.10).

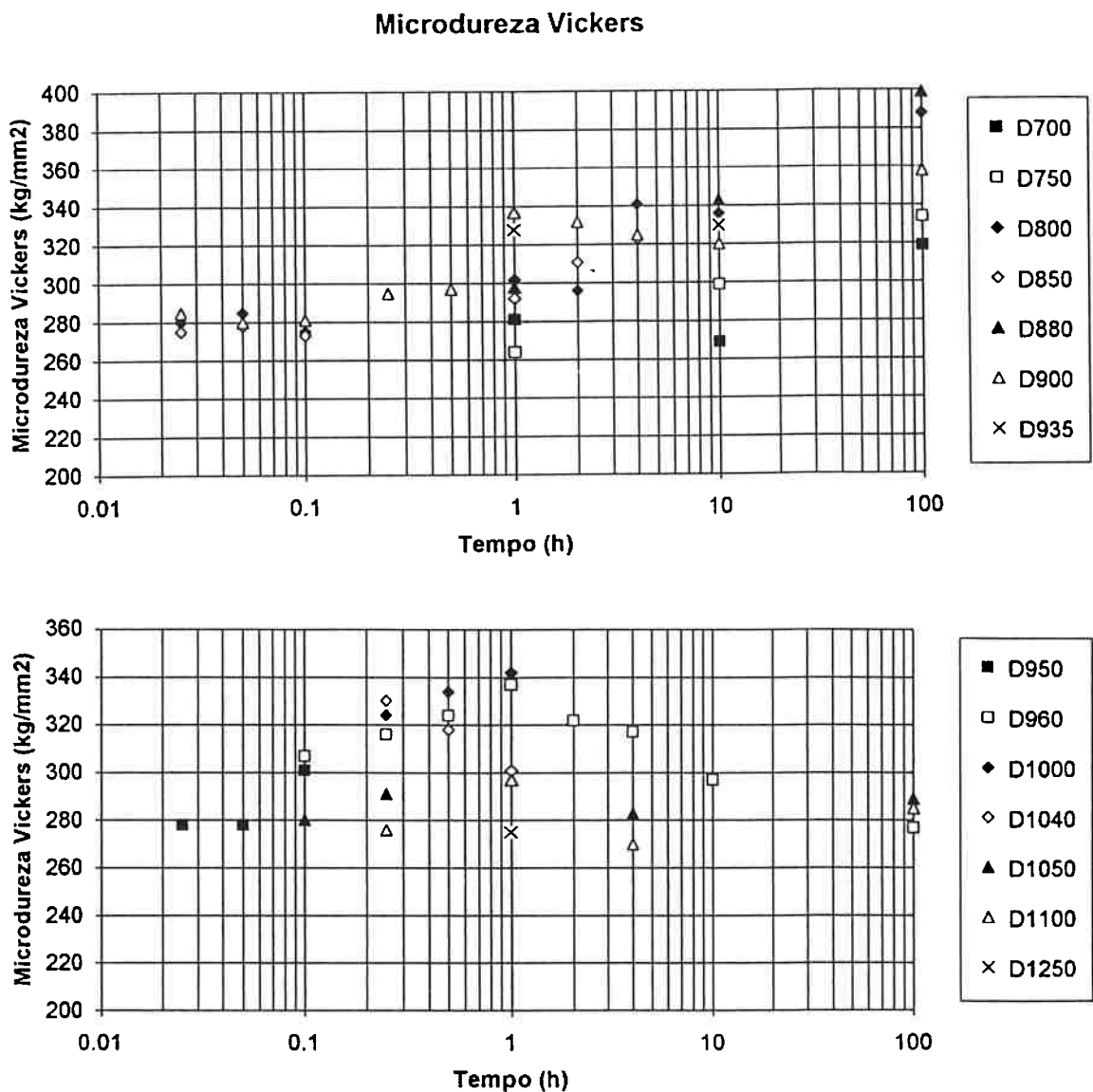


Figura 4.27 Microdureza Vickers em função do tempo de envelhecimento.

5 CONCLUSÕES

As experiências realizadas permitem tirar as seguintes conclusões:

1. A exposição do aço acima de 1300°C causa o aparecimento de ferrita.
2. A exposição do aço na faixa de 700 a 1100°C causa consideráveis modificações microestruturais com a precipitação de até 3 fases.
3. A primeira transformação de fase decorrente dos tratamentos térmicos de envelhecimento foi a precipitação de $(Cr,Fe)_2N$, a qual ocorreu tanto de maneira contínua como descontínua.
4. O empobrecimento da matriz em nitrogênio devido à precipitação de nitretos, causou o aparecimento de ferrita.
5. Para tempos mais longos ocorreu precipitação de fase sigma.
6. Foi possível representar os resultados dos tratamentos de precipitação na forma de um diagrama TTT.

6 BIBLIOGRAFIA

1. SPEIDEL, M.O. Properties of high nitrogen steels. In: Stein, G. and Witulski, H., ed. HNS90 (High Nitrogen Steels). Düsseldorf, Verlag Stahleisen, 1990. p. 128-31.
2. REICK, W.; POHL, M.; PADILHA, A.F. O desenvolvimento dos aços inoxidáveis ferríticos austeníticos com microestrutura duplex - histórico e perspectivas futuras. In: Seminário brasileiro sobre aços inoxidáveis, 3º, São Paulo, 1992. INOX 92. São Paulo, ABM, 1992, p. 1-19.
3. GUNIA, R.B.; WOODROW, G.R. Nitrogen improves engineering properties of chromium-nickel stainless steels. Journal of Materials, v. 5, p. 413-30, 1970.
4. ADCOCK, F. The effect of nitrogen on chromium and some iron-chromium alloys. Journal of The Iron and Steel Institute, v. 114, p. 117-126, 1926.
5. KRIVOBOK, V. N. Alloys of iron and chromium. Transactions of the American Society for Metals, v. 23, p. 1-60, 1935.
6. FRANKS, R. Chromium steels of high nitrogen content. Transactions of the American Society for Metals, v. 23, p. 968-94, 1935.
7. COLBECK, E.W.; GARNER, R.P. The effect of nitrogen additions and heat treatment on the properties of high-chromium steels. Journal of The Iron and Steel Institute, v. 139, p. 99-136, 1939.
8. TOFAUTE, W.; SCHOTTKY, H. Zur Frage des Ersatzes von Nickel in korrosionsbeständigen Chrom-Nickel-Legierungen durch Stickstoff. Tech. Mitt. Krupp. Forsch. Ber, Band 3, p. 103-110, 1940.
9. REED, R.P. Nitrogen in austenitic stainless steels. JOM (The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society), v. 41, p. 16-21, 1989.
10. LLEWELLYN, D.T. Nitrogen in steels. Ironmaking and Steelmaking, v. 20, nº1, p. 35-41, 1993.

11. SPEIDEL, M.O., PEDRAZZOLI, R.M. High nitrogen stainless steels in chloride solutions. Materials Performance, v. 31, n°9, p. 59-62, 1992.
12. PANT, P.; DAHLMANN, P.; SCHLUMP, W.; STEIN, G. A new nitrogen alloying technique-A way to distinctly improve the properties of austenitic steel. Steel Research, v. 58, n°1, p. 18-25, 1987.
13. LONG, C.J.; DELONG, W.T. The ferrite of austenite stainless steel. Welding Journal, v. 52, p. 281s-91s, 1973.
14. PORTER, D. A.; EASTERLING, K.E. Phase transformations in metals and alloys. Oxford, Van Nostrand Reinhold Co. Ltd, 1981. cap. 2.
15. CAVALLANTE, F. L. Físico-química metalúrgica. São Paulo, ABM, 1977, cap. 9.
16. FRISK, K.; HILLERT, M. Thermodynamics of the Fe-Cr-Ni-N system. In: Foct, J. and Hendry, A., ed. HNS88 (High Nitrogen Steels). London, Institute of Metals, 1989. p.1-9.
17. MASSALSKI, T.B. Binary alloys phase diagrams. USA, The Materials Information Society, 1992. v.2.
18. WRIEDT, H.A. Phase diagrams of binary nickel alloys. In NASH, P., ed. USA, The Materials Information Society, 1991. p. 213-8.
19. PUGH, J.W.; NISBET. A study if the iron chromium-nickel ternary systems. Trans. AIME, v. 188, p. 268-73, 1950.
20. RAGHAVAN, V. Phase diagrams of ternary iron alloys. Delhi, Indian, The Indian Institute of Metals, 1987.
21. HERTZMAN, S; JARL, M. A thermodynamic analysis of the Fe-Cr-N system. Metallurgical Transactions, v. 18A, p. 1745-52, 1987.
22. HERTZMAN, S. A study of equilibria in the Fe-Cr-Ni-Mo-C-N system at 1273 K. Metallurgical Transactions, v. 18A, p. 1767, 1987.

23. HOFFMEISTER, H.; MUNDT, R. Untersuchungen zum Einfluß des Kohlenstoffs und des Stickstoffs auf die δ - γ -Umwandlung ferritisch-austenitischer Chrom-Nickel-Stähle. Arch. Eisenhüttenwes, v. 52, n°4, p. 159-64, 1981.
24. PICKERING, F.B. Some beneficial effects of nitrogen in steel. In: Foct, J. and Hendry, A., ed. HNS88 (High Nitrogen Steels). London, Institute of Metals, 1989. p. 10-31.
25. FOCT, J.; CORDIER-ROBERT, C.; ROCHEGUDE, P.; HENDRY, A. Nitrogen atom distribution and redistribution during aging of Fe-N martensite and austenite studied by Mössbauer spectroscopy and electron microscopy. In: Foct, J. and Hendry, A., ed. HNS88 (High Nitrogen Steels). London, Institute of Metals, 1989. p.102-7.
26. cartões 6-696 e 31-619, JCPDS, 1987.
27. PECKNER, D.; BERNSTEIN, I.M. Handbook of stainless steels. USA, McGraw Hill, 1977. cap. 4.
28. RAWERS, J.; BENNET, J.; DOAN, R.; SIPLE, J. Nitrogen solubility and nitride formation in Fe-Cr-Mn-Ni Alloys. Acta Metallurgica et Materialia, v. 40, n°6, p. 1195-9, 1992.
29. SMALL, W.M. Analysis of nitrogen solubility in austenitic Fe-Cr and Fe-Ni alloys. Acta Metallurgica et Materialia, v. 24, p. 107-10, 1990.
30. SMALL, W.M. Nitrogen solubility in solid Fe-Cr-Ni alloys. Acta Metallurgica et Materialia, v. 24, n°9, p. 1695-6, 1990.
31. OKAMOTO, M.; TANAKA, R.; NAITO, T.; FUJIMOTO, R. On the manufacture of high-chromium steels in high-pressure nitrogen atmosphere and heat resistance properties of 316L type. Tetsu to-Hanagé Overseas, v. 2, n°1, p. 25-37, 1962.

32. SCHENK, H.; FROHBERG, M. G.; HEINEMANN, H. Untersuchungen zur Stickstoffaufnahme in flüssigen Eisenlegierungen im Druckbereich bis zu vier Atmosphären. Arch. Eisenhüttenwesen, v. 33, p. 593-600, 1962.
33. FREHSER, J.; KUBISH, C. Metallurgie und Eigenschaften unter hohem Druck erschmolzener stickstoffhaltiger legierter Stähle. Berg- und Hüttenmännische, v. 108, p. 369-80, 1963.
34. KIKUCHI, M.; KAJIHARA, M.; FRISK, K. Solubility of nitrogen in austenitic stainless steels. In: Foct, J. and Hendry, A., ed. HNS88 (High Nitrogen Steels). London, Institute of Metals, 1989. p. 63-74.
35. HILLERT, M.; QUI, C. The effect of N and Mn equilibria in austenitic stainless steels illustrated with computer calculations. L' Acciaio Inossidabile, v. 60, n°1, p. 21-7, 1993.
36. BRADES, E.A. Smithells metals (Reference Handbook). 6.ed., England, Butterworth & Co, 1983. cap.12, p.13.
37. SPEIDEL, M.O. Properties and applications of high nitrogen steels. In: Foct, J. and Hendry, A., ed. HNS88 (High Nitrogen Steels). London, Institute of Metals, 1989. p. 92-6.
38. DARKEN, L.S.; SMITH, R.P.; FILER, E.W. Solubility of nitrogen in gamma and the effect of alloying constituents-aluminum nitride precipitation. Journal of Metals (Transactins AIME), v. 3, n°12, p. 1174-79, 1951.
39. GRIEVESON, P.; TURKDOGAN, E.T. Kinetics of reaction of gaseous nitrogen with iron. Part I: kinetics of nitrogen solution in gamma iron. Transactions of the Metallurgical society of AIME, v. 230, p. 407-14, 1964.
40. HALES, R.; HILL, A.C. The diffusion of nitrogen in an austenitic stainless steel. Metal Science, v. 11, p. 241-4, 1977.

41. KÜHL, A.; BERGNER, D. Chemische Diffusion von Stickstoff in hochlegierten austenitischen CrNi(Mo)-Stählen. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, v. 22, p. 462-7, 1991.
42. RAWERS, J.C.; DUNNING, J.S.; ASAI, G.; REED, R.P. Characterization of stainless steels melted under high nitrogen pressure. Metallurgical Transactions, v. 23A, p. 2061-8, 1992.
43. HETMANCZYK, M.; MACIEJNY, A.; NIEWIELSKI, G. Grain boundary reaction in nitrogen-containing Cr-Mn austenitic steels. In: Foct, J. and Hendry, A., ed. HNS88 (High Nitrogen Steels). London, Institute of Metals, 1989. p. 112-6.
44. CHRISTIAN, J.W. The theory of transformations in metals and alloys. London, Pergamon Press, 1965. cap. 16.
45. PASCHOAL, J.O.A.; PADILHA, A.F. Ocorrência de colônias lamelares nos sistemas Mo-Ru-Pd, Mo-Ru-Rh e Mo-Ru-Rh-Pd. In: Congresso anual da ABM, 39°, Belo Horizonte, 1984. São Paulo, ABM, 1984. v. 4, p. 217-230, 1984.
46. WILLIAMS, D.B.; BUTLER, E.P. Grain boundary discontinuous precipitation reactions. International Metals Reviews, v. 26, n°3, p. 153-83, 1981.
47. TU, K.N.; TURNBULL, D. Morphology of cellular precipitation of tin from lead-tin bicrystals. Acta Metallurgica, v. 15, p. 369, 1967.
48. TU, K.N.; TURNBULL, D. Morphology of cellular precipitation of tin from lead-tin bicrystals. Acta Metallurgica, v. 15, p. 1317, 1967.
49. FOURNELLE, R.A.; CLARK, J.B. The genesis of the cellular precipitation reaction. Metallurgical Transactions, v. 3, p. 2757, 1972.
50. PRESSER, R.; SILCOCK, J.M. Aging behaviour of 18Mn-18Cr high nitrogen austenitic steel for end rings. Metal Science, v.17, p.241-7, 1983.

51. RAYAPROLU, D. B.; HENDRY, A. Cellular precipitation in a nitrogen alloyed stainless steel. Materials Science and Technology, v.5, p.328-32, 1989.
52. KIKUCHI, M.; KAJIHARA, M.; CHOI, SI-KYUNG. Cellular precipitation involving both substitutional and interstitial solutes: cellular precipitation of Cr₂N in Cr-Ni austenitic steels. Materials Science and Engineering, v.A146, p. 131-50, 1991.
53. VANDERSCHAEVE, F.; TAILLARD, R.; FOCT, J. Peculiarities of grain boundary precipitation phenomena in high nitrogen austenitic stainless steels. Solid→solid phase transformations. USA, TMS, 1994. p.527-32.
54. Notas de aula do curso Introdução à Teoria de Transformações de Fase (PMT-734), Prof. Dr. Ivan G. S. Falleiros, EPUSP, 1994.
55. VILLARS, P.; CALVERT, L.D. Person's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. USA, ASM, 1985. p.1877.
56. POHL, M.; PADILHA, A.F. Aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex. Nickel, setembro, p. 7, 1988.
57. REICK, W.; POHL, M.; PADILHA, A.F. Three types of embrittlement in ferritic-austenitic duplex stainless steel. Metalurgia Internacional, v. 3, n°138, p. 46-50, 1990.
58. BRANDI, S.D.; PADILHA, A.F. Precipitação de fase sigma em aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex. In: Seminário Brasileiro sobre Aços Inoxidáveis, 2°, São Paulo, 1990. (INOX'90). São Paulo, ABM, 1990. p. 135-52.
59. BRANDI, S. D. Estudo da soldabilidade do aço DIN W. Nr.1.4462 (UNS S31802). São Paulo, 1992. p. Tese (Doutorado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

60. THIER, H.; BAUEMEL, A.; Schmidtman, E. Einfluss von Stickstoff auf das Auscheidungsverhalten des Stahles X5CrNiMo 17 13. Arch.Eisenhuettenwes, v. 40, p. 9-18, 1973.
61. BARBOSA, C.A.; MORI, F.Y.; SOUZA, M.H.C.; FALLEIROS, I.G..S. Formação de fase sigma em aço inoxidável austenítico-ferrítico. Metalurgia (ABM), v. 32, 1976, p. 669-73.
62. WEISS, B.; STICKLER, R. Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel. Metallurgical Transactions, v. 3A, p. 851-66, 1972.
63. BONNEFOIS, B.; SOULIGNAC, P.; CATELIN, D. Some beneficial effects of nitrogen alloying on the weldability of stainless steels. In: Foct, J. and Hendry, A., ed. HNS88 (High Nitrogen Steels). London, Institute of Metals, 1989. p. 81-3.
64. STEINBECK, G.; CYRIS, P.H.; HEIMANN, W. Weßling, W., Stand und Entwicklungstendenzen auf dem Gebiet der nichtrostenden Stähle. Nichtrostende Stähle im Kraftwerks-und Anlagenbau, VDI Verlag, 1994. p. 1-25.
65. STOLTZ, R.E.; VANDER SANDE, J.B. The effect of nitrogen on stacking fault energy on Fe-Ni-Cr-Mn steels. Metallurgical Transactions, v. 11A, p. 1033-7, 1980.
66. SCHRAMM, R.E.; REED, R.P. Stacking fault energies of seven commercial austenitic stainless steels. Metallurgical Transactions, v. 6A, p. 1345-51, 1975.
67. FAWLEY, R; QUADER, M.A.; DODD, R.A. Compositional effects on the deformation modes, annealing twin frequencies, and stacking fault energies of austenitic stainless steels. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, v. 242, p. 771-6, 1968.

68. DOUGLASS, D.L.; THOMAS, G.; ROSER, W.R. Ordering, stacking faults and stress cracking in austenitic alloys. Corrosion-National Association of Corrosion Engineers, v. 20, p. 15-28, 1964.
69. SASSEN, J.; GARRATT-REED, A.J.; OWEN, W.S. Electron microscopy of austenitic Fe-Cr-Ni alloys containing nitrogen. In: Foct, J. and Hendry, A., ed. HNS88 (High Nitrogen Steels). London, Institute of Metals, 1989. p. 159-62.
70. GRUJICIC, M.; NILSSON, J-O.; OWEN, W.S.; THORVALDSSON. Basic deformation mechanisms in nitrogen strengthened stable austenitic stainless steels. In: Foct, J. and Hendry, A., ed. HNS88 (High Nitrogen Steels). London, Institute of Metals, 1989. p. 151-8.
71. OWEN, W.S. Nitrogen strengthening of austenitic stainless steel at temperatures above 500K. In: Stein, G. and Witulski, H., ed. HNS90 (High Nitrogen Steels). Düsseldorf, Verlag Stahleisen, 1990. p. 42-6.
72. IRVINE, K.J.; GLADMAN, T.; PICKERING, F.B. The strength of austenitic stainless steels. Journal of The Iron and Steel Institute, v. 207, p. 1017-28, 1969.
73. JANZON, B. Influence of nitrogen and nickel on hot ductility of austenitic stainless steel. Journal of The Iron and Steel Institute, p. 826-9, v. 214, 1976.
74. UGGOWITZER, P.J.; SPEIDEL, M.O. Ultrahigh-strength austenitic steels. In: Stein, G. and Witulski, H., ed. HNS90 (High Nitrogen Steels). Düsseldorf, Verlag Stahleisen, 1990. p. 156-160.
75. IRVINE, K.J.; LLEWELLYN, D.T.; PICKERING, F.B. High-strength austenitic stainless steels. Journal of The Iron and Steel Institute, v.199, p.153-75, 1961.
76. High-pressure-nitrogen alloying steels. Advanced Materials&Processes, v. 8, p. 50-2, 1990.

77. High-pressure nitrogen alloying of steels. Technology News, Bureau of Mines, United States Department of the Interior, nº 412, 1992.
78. NORSTRÖM, L.-Å. The influence of nitrogen and grain size on yield strength in Type AISI 316L austenitic stainless steel. Metal Science, v. 11, 208-12, 1977.
79. MENZEL, J.; STEIN, G.; DAHLMANN, P. Massively nitrogen alloyed austenitic bolt materials for high-strength and high temperature applications. In: Foct, J. and Hendry, A., ed. HNS88 (High Nitrogen Steels). London, Institute of Metals, 1989. p.147-150.
80. ISHIZAKI, K.; MINEURA, K. Load frequency dependent fatigue properties in ultrahigh nitrogen steel and iron. In: Foct, J. and Hendry, A., ed. HNS88 (High Nitrogen Steels). London, Institute of Metals, 1989. p. 204-7.
81. DHERS, J.; FOCT, J.; VOGT, J-B. Influence of nitrogen on fatigue crack growth rate at 77K and 293K of a 316L steel. In: Foct, J. and Hendry, A., ed. HNS88 (High Nitrogen Steels). London, Institute of Metals, 1989. p. 199-203.
82. TRÖSKEN, F.; PANT, P.; STEIN, G. Welding steels nitrogen-alloyed beyond the solubility limit. In: Foct, J. and Hendry, A., ed. HNS88 (High Nitrogen Steels). London, Institute of Metals, 1989.p. 87-91.
83. SICILIANO JR., F. Estudo comparativo entre a recristalização do nióbio puro e da liga Nb-1%Zr. São Paulo, 1993. p. Dissertação (mestrado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
84. ASTM Determining average grain size : E-112, Philadelphia, PA, 1982.
85. FALLEIROS, I.G.S. Comunicação pessoal, 1995.