

IZABEL FERNANDA MACHADO

Escola Politécnica da USP

**TRANSFORMAÇÕES DE FASE NO ESTADO SÓLIDO EM ALGUNS
AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS E FERRÍTICOS-AUSTENÍTICOS
(DÚPLEX) CONTENDO ALTOS TEORES DE NITROGÊNIO.**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção de título
de Doutor em Engenharia.

São Paulo
1999

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

IZABEL FERNANDA MACHADO

Escola Politécnica da USP

**TRANSFORMAÇÕES DE FASE NO ESTADO SÓLIDO EM ALGUNS
AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS E FERRÍTICOS-AUSTENÍTICOS
(DÚPLEX) CONTENDO ALTOS TEORES DE NITROGÊNIO.**

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo para obtenção de título de Doutor 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 Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo.

São Paulo
1999

Dedico esta Tese aos meus pais, Sara e Fernando, e ao meu irmão,
Sérgio.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Angelo Fernando Padilha, a quem devo muito de minha formação profissional, pela sua dedicação, paciência e amizade em todos esses anos que trabalhamos juntos.

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

Ao Centro de Pesquisas da Krupp, Essen, Alemanha, em particular ao Prof. Dr.-Ing. Hans Grewe, pela cessão de um dos materiais estudados.

Ao Dr. Frank Wischnowski pela cessão de um dos materiais estudados.

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

Ao Centro Tecnológico da Marinha de São Paulo, em especial à Lea Sarita Montagna, que possibilitaram o uso do microscópio eletrônico de varredura.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, em especial ao Dr. Nelson Batista, Luís Gallego Martinez, pelo auxílio com a difração de raios x e à Nildemar A. M. Ferreira, pelo grande auxílio com a microscopia eletrônica de transmissão.

Ao Departamento de Engenharia de Minas da EPUSP, em especial ao Dr. Henrique Kahn, também pelo auxílio com a difração de raios x.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, em especial à Dra. Andréa Madeira Kliauga, pelo auxílio com a microscopia eletrônica de transmissão.

Em especial aos amigos: José Capocchi, Fulvio Siciliano Jr., Aroldo Mourisco, Júlio Dutra, Leonora de Castro, Kátia Martorano, Marcelo Martorano, Mário Mantovani, Cristina Machado, Antônio Ramirez, Henrique Ishii, Milton Lima, Alexandre Barros, Marcelo Rebello, Jean de Paola, Gustavo Cueva, Manoel Carreira Neto, Humberto Yoshimura, José Roberto de Oliveira, Wilson Carlos da Silva, Márcia Ribeiro e aos demais colegas da Pós Graduação que, de alguma forma, colaboraram neste trabalho.

À todos os funcionários do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, que possibilitaram a realização deste trabalho.



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

São Paulo, 07 de julho de 1999.

Ilmo. Prof. Dr. Paulo Eigi Miyagi

Presidente da Comissão de Pós-Graduação da EPUSP

Prezado Prof. Miyagi,

Em anexo, estou encaminhando a ERRATA referente à Tese de Doutorado da minha orientada Izabel Fernanda Machado, intitulada “Transformações de Fase no Estado Sólido em Alguns Aços Inoxidáveis Austeníticos e Ferríticos-Austeníticos (Dúplex) Contendo Altos Teores de Nitrogênio” defendida em 28 de junho de 1999 no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Sem mais para o momento,

Atenciosamente,


Prof. Dr. Angelo Fernando Padilha

Errata

Na página 7, figura 2.3, onde se lê ...sistema Fe-Cr-Ni	Leia-se ...aço 23%Cr-6%Ni-3%Mo
Na página 9, nona linha, onde se lê ...positivo	Leia-se ...negativo
Na página 9, décima linha, onde se lê ...negativo	Leia-se ...positivo
Na página 12, figura 2.7, onde se lê:	Leia-se:
Na página 12, figura 2.8, onde se lê:	Leia-se:
Na página 14, figura 2.11, onde se lê:	Leia-se:
Na página 15, tabela 2.1 onde se lê $0,3\exp(-76.100/RT)$	Leia-se $3 \times 10^{-7}(-76.100/RT)$
Na página 15, tabela 2.1 onde se lê $D=2,45 \times 10^{-5}$	Leia-se $D=2,45 \times 10^{-11}$
Na página 42, quarta linha onde se lê ...nitretos	Leia-se ...precipitados
Na página 58, item 4.4.7, segunda linha onde se lê 10 g	Leia-se 5 g
Na página 59, item 4.4.9 acrescenta-se:	As regiões, para as medidas do espaçamento interlamelar, foram escolhidas levando em conta a inclinação das lamelas de nitretos.

Na página 62, tabela 5.1, primeira coluna, terceira linha acrescenta-se:	(μm)
Na página 64, tabela 5.2, primeira coluna, terceira linha acrescenta-se:	(μm)
Na página 66, tabela 5.4 onde se lê 0,025	Leia-se 0,0025
Na página 71, sétima linha onde se lê difração de elétrons	Leia-se difração de elétrons de área selecionada
Na página 79, décima oitava linha onde se lê formam ângulos de 60° entre si.	Leia-se formam ângulos entre si.
Na página 95, tabela 5.13 onde se lê medidas magnéticas	Leia-se medidas magnéticas (% de ferrita)
Na página 98, tabela 5.14 onde se lê medidas magnéticas	Leia-se medidas magnéticas (% de ferrita)
Na página 109, tabela 5.9 acrescenta-se:	A composição química dos nitretos é mascarada pela matriz, pois a área analisada é maior do que o nitreto. No entanto, os teores de cromo nos nitretos são elevados, podendo ser diferenciados das outras fases.
Na página 112, figura 5.53, terceira linha onde se lê no interior do grão apresentado	Leia-se apresentada
Na página 113, quarta linha onde se lê de aproximadamente 60° entre si	Leia-se entre si
Na página 115, figuras 5.56 e 5.57 acrescenta-se na legenda	Essa micrografia também sugere que pode ter ocorrido migração do contorno induzida por difusão (DIGM).
Na página 116, tabela 5.21 acrescenta-se na legenda:	A composição química da fase sigma é mascarada pela matriz, pois a área analisada é maior do que a fase sigma. No entanto, os teores de cromo na fase são elevados, mas não tão elevados como no caso dos nitretos.
Na página 131, primeira linha, onde se lê (1080000 segundos)	Leia-se (18000 segundos)
Na página 131, terceira linha onde se lê 10	Leia-se 1,3
Na página 138, na vigésima quarta linha onde se lê direções	Leia-se relações
Na página 139, Segunda linha onde se lê de 60° entre si.	Leia-se entre si.
Na página 144, décima quinta linha onde se lê contínua	Leia-se progressiva
Na página 147, segunda linha onde se lê coalescimento	Leia-se engrossamento ou esferoidização
Na página 159, na terceira linha onde se lê em completamente austenítica. O mesmo não ocorre com aços do sistema Fe-Cr-Mn.	Leia-se ,contendo teores de 22 a 26% de cromo e 5% de níquel, em completamente austenítica. O mesmo não ocorre com aços do sistema Fe-Cr-Mn, contendo teores cromo em torno de 26% e 17% de manganês.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA

AGRADECIMENTOS

SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS	i
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	xvi
RESUMO	
ABSTRACT	
1. INTRODUÇÃO.	1
2. REVISÃO DA LITERATURA.	4
2.1 FASES QUE OCORREM NOS SISTEMAS Fe-Cr-Ni E Fe-Cr-Mn.	4
2.2 FASES QUE OCORREM NOS SISTEMAS Fe-Cr-Ni-N E Fe-Cr-Mn-N (aços inoxidáveis austeníticos e dúplex ferríticos-austeníticos).	6
2.2.1 SOLUBILIDADE DO NITROGÊNIO.	8
2.2.2 DIFUSÃO DE ELEMENTOS INTERSTICIAIS E SUBSTITUCIONAIS EM AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS E DÚPLEX (ferríticos-austeníticos).	14
2.2.2.1 SOLUÇÕES PARA SEGUNDA LEI DE FICK.	18
2.2.3 TRANSFORMAÇÕES DE FASE EM AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS E DÚPLEX (ferríticos-austeníticos).	19
2.2.3.1 FORMAÇÃO DE AUSTENITA EM AÇOS INOXIDÁVEIS DÚPLEX (ferríticos-austeníticos).	20
2.2.3.1.1 COEFICIENTES DE PARTIÇÃO DOS ELEMENTOS DE LIGA EM AÇOS INOXIDÁVEIS DÚPLEX (ferríticos-austeníticos).	22
2.2.3.2 PRECIPITAÇÃO A PARTIR DE UMA SOLUÇÃO SÓLIDA SUPERSATURADA.	22
2.2.3.2.1 PRECIPITAÇÃO DE CARBONETOS E NITRETOS DE CROMO EM AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS.	33

2.2.3.2.1.1 CINÉTICA DA PRECIPITAÇÃO DESCONTÍNUA.	36
2.2.3.3 FORMAÇÃO DE FASE SIGMA.	43
2.2.3.4 FORMAÇÃO DA FASE DE LAVES (η).	45
2.2.3.5 FORMAÇÃO DA FASE QUI (χ).	46
2.2.3.6 FORMAÇÃO DA FASE R.	47
3. OBJETIVOS DO TRABALHO.	48
4. MATERIAIS E MÉTODOS.	49
4.1 MATERIAIS.	49
4.1.1 <u>Aço 1</u> – AÇO DIN 1.4460 COM 0,87% DE NITROGÊNIO EM PESO (microestrutura: austenítica).	50
4.1.2 <u>Aço 2</u> – AÇO DIN 1.4460 (Microestrutura: dúplex (ferrítico/ austenítica)).	50
4.1.3 <u>Aço 3</u> - AÇO ALTO MANGANÊS – ALTO NITROGÊNIO (Microestrutura: dúplex (ferrítico/ austenítica)).	50
4.1.4 <u>Aço 4</u> – AÇO DIN 1.4462 NITROGENADO (Microestrutura: 1) austenítica/ 2) austenítica contendo ilhas de ferrita (região de transição)/ 3) dúplex (ferrítico/ austenítica).	51
4.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS.	51
4.2.1 TRATAMENTOS TÉRMICOS DE SOLUBILIZAÇÃO.	52
4.2.1.1 TRATAMENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZAÇÃO DO <u>AÇO 1</u> .	52
4.2.1.2 TRATAMENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZAÇÃO DO <u>AÇO 2</u> .	52
4.2.1.3 TRATAMENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZAÇÃO DO <u>AÇO 3</u> .	52
4.2.2 PROCESSO DE NITROGENAÇÃO DO <u>AÇO 4</u> .	53
4.2.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS DE ENVELHECIMENTO.	53
4.2.3.1 TRATAMENTOS TÉRMICOS DE ENVELHECIMENTO DO <u>AÇO 1</u> .	53
4.2.3.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS DE ENVELHECIMENTO DO <u>AÇO 2</u> .	54
4.2.3.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS DE ENVELHECIMENTO DO <u>AÇO 3</u> .	54
4.2.3.4 TRATAMENTOS TÉRMICOS DE ENVELHECIMENTO DO <u>AÇO 4</u>	54

4.3 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS.	54
4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.	55
4.4.1 MICROSCOPIA ÓPTICA.	56
4.4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).	56
4.4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET).	56
4.4.4 MEDIDAS DE TAMANHO DE GRÃO.	57
4.4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.	57
4.4.6 MEDIDAS MEGNÉTICAS.	58
4.4.7 MICRODUREZA VICKERS.	58
4.4.8 MEDIDAS DE FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE COLÔNIAS DE Cr_2N QUE PRECIPITARAM DE MANEIRA DESCONTÍNUA.	58
4.4.9 MEDIDAS DE ESPAÇAMENTO INTERLAMELAR NA PRECIPITAÇÃO DESCONTÍNUA.	59
5. RESULTADOS.	60
5.1 CONDIÇÃO INICIAL.	60
5.1.1 TRATAMENTOS DE SOLUBILIZAÇÃO.	60
5.1.1.1 TRATAMENTOS DE SOLUBILIZAÇÃO DO <u>AÇO 1</u> .	60
5.1.1.2 TRATAMENTOS DE SOLUBILIZAÇÃO DO <u>AÇO 2</u> .	62
5.1.1.3 TRATAMENTOS DE SOLUBILIZAÇÃO DO <u>AÇO 3</u> .	64
5.1.2 PROCESSO DE NITROGENAÇÃO.	66
5.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS DE ENVELHECIMENTO.	69
5.2.1 TRATAMENTOS TÉRMICOS DE ENVELHECIMENTO DO <u>AÇO 1</u> .	70
5.2.1.1 PRECIPITAÇÃO DE NITRETOS DE CROMO COM ESTRUTURA CRISTALINA HEXAGONAL DO TIPO Cr_2N .	70
5.2.1.1.1 RESULTADOS OBTIDOS UTILIZANDO MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET).	71
5.2.1.1.2 RESULTADOS OBTIDOS UTILIZANDO MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).	79

5.2.1.1.3 ESPAÇAMENTO INTERLAMELAR DOS NITRETOS DE CROMO QUE PRECIPITARAM DE MANEIRA DESCONTÍNUA.	82
5.2.1.2 FORMAÇÃO DE FERRITA.	83
5.2.1.3 FORMAÇÃO DE FASE SIGMA.	85
5.2.1.4 DISTRIBUIÇÃO DE NITROGÊNIO DURANTE A PRECIPITAÇÃO.	87
5.2.1.5 CINÉTICA DE PRECIPITAÇÃO DE $(Cr, Fe)_2N$ DE MANEIRA DESCONTÍNUA.	90
5.2.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS DE ENVELHECIMENTO DO <u>AÇO 2</u> .	92
5.2.2.1 FORMAÇÃO DE FASE SIGMA.	92
5.2.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS DE ENVELHECIMENTO DO <u>AÇO 3</u> .	96
5.2.3.1 DESESTABILIZAÇÃO DA FERRITA.	96
5.2.3.2 DESESTABILIZAÇÃO DA AUSTENITA.	99
5.2.3.3 IDENTIFICAÇÃO DAS FASES RESULTANTES DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS DE ENVELHECIMENTO NA FERRITA E NA AUSTENITA.	102
5.2.3.3.1 IDENTIFICAÇÃO DOS NITRETOS NA MICROESTRUTURA.	102
5.2.3.3.2 IDENTIFICAÇÃO DA FASE SIGMA NA MICROESTRUTURA.	105
5.2.3.4 DETERMINAÇÃO DO DIAGRAMA TEMPO-TEMPERATURA-TRANSFORMAÇÃO DO <u>AÇO 3</u> .	107
5.2.4 TRATAMENTOS TÉRMICOS DE ENVELHECIMENTO DO <u>AÇO 4</u> .	108
5.2.4.1 PRECIPITAÇÃO DE NITRETOS DE CROMO COM ESTRUTURA CRISTALINA HEXAGONAL DO TIPO Cr_2N .	109
5.2.4.1.1 PRECIPITAÇÃO DE NITRETOS DE CROMO DO TIPO Cr_2N NA ZONA AUSTENÍTICA.	109
5.2.4.1.2 PRECIPITAÇÃO DE NITRETOS DE CROMO DO TIPO Cr_2N NA ZONA DE TRANSIÇÃO.	113
5.2.4.1.3 PRECIPITAÇÃO DE NITRETOS DE CROMO DO TIPO Cr_2N E DE AUSTENITA NA ZONA DÚPLEX FERRÍTICO-AUSTENÍTICA.	114

5.2.4.2 FORMAÇÃO DE FASE SIGMA.	115
5.2.4.2.1 FORMAÇÃO DE FASE SIGMA NA ZONA AUSTENÍTICA.	116
5.2.4.2.2 FORMAÇÃO DE FASE SIGMA NA ZONA DE TRANSIÇÃO.	119
5.2.4.2.3 FORMAÇÃO DE FASE SIGMA NA ZONA DÚPLEX FERRÍTICO-AUSTENÍTICA.	122
5.2.4.3 FORMAÇÃO DE FASE QUI NA ZONA DÚPLEX FERRÍTICO-AUSTENÍTICA.	125
5.2.4.4 DIAGRAMAS TEMPO-TEMPERATURA-TRANSFORMAÇÃO (TTT) PARA O <u>AÇO 4</u> .	126
6. DISCUSSÃO.	128
6.1 MICROESTRUTURA INICIAL DAS AMOSTRAS.	128
6.2 FASES RESULTANTES DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS DE ENVELHECIMENTO NOS <u>AÇOS 1, 2, 3 E 4</u> .	131
6.2.1 PRECIPITAÇÃO DE NITRETOS DE CROMO.	132
6.2.1.1 FATORES QUE FAVORECEM A OCORRÊNCIA DE PRECIPITAÇÃO DESCONTÍNUA DE NITRETOS DE CROMO NA AUSTENITA.	139
6.2.1.2 CINÉTICA DE PRECIPITAÇÃO DESCONTÍNUA DE NITRETOS DE CROMO EM AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS.	144
6.2.1.3 ESPAÇAMENTO INTERLAMELAR DOS NITRETOS QUE PRECIPITARAM DE MANEIRA DESCONTÍNUA.	146
6.2.1.4 EFEITO DO TAMANHO DE GRÃO NA PRECIPITAÇÃO DESCONTÍNUA.	146
6.2.1.5 COALESCIMENTO DE PRECIPITADOS.	146
6.2.2 FORMAÇÃO DE FERRITA NO <u>AÇO 1</u> (DIN 1.4460 com elevado teor de nitrogênio e microestrutura austenítica).	147
6.2.3 FORMAÇÃO DE FASE SIGMA NA AUSTENITA.	149
6.2.4 PRECIPITAÇÃO DE AUSTENITA <u>AÇO 4</u> (DIN 1.4462 nitrogenado).	154

6.2.5 FORMAÇÃO DE FASE SIGMA NA FERRITA.	155
6.2.6 FORMAÇÃO DE FASE QUI NO <u>AÇO 4</u> (DIN 1.4462 nitrogenado)	158
7. CONCLUSÕES.	159
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.	161
9. BIBLIOGRAFIA.	162
ANEXO A: Resumo de minhas atividades de pesquisa no assunto da tese.	

LISTA DE SÍMBOLOS.

σ , fase sigma.

χ , fase qui.

$\alpha\delta\text{Fe}$, ferrita.

γFe , austenita.

L, líquido.

δ , ferrita.

γ , austenita.

CNTP, condições normais de temperatura e pressão.

α , ferrita ou simplesmente matriz.

α_0 , matriz supersaturada.

β , precipitado.

C_e , concentração de equilíbrio da matriz em soluto.

C_β , concentração de equilíbrio do precipitado em soluto.

C_0 , concentração inicial da matriz em soluto.

X, posição em relação a superfície externa de uma amostra. Essa notação também foi usada para indicar composição química e frações voluméricas.

γ_0 , matriz austenítica supersaturada ou simplesmente matriz supersaturada.

γ , matriz austenítica empobrecida em soluto ou simplesmente matriz empobrecida em soluto.

D, coeficiente de difusão.

D_0 , constante do material, que agrupa os fatores que não dependem da temperatura.

Q, energia de ativação para a ocorrência de difusão.

R, constante dos gases.

T, temperatura.

J, fluxo de átomos.

C, concentração de soluto.

C_s , concentração de soluto na superfície.

t é tempo.

W, tamanho da camada bifásica transformada em monofásica.

$C_{\alpha\gamma}$ é a concentração na interface $\gamma/\gamma\alpha$.

G_m , energia livre de Gibbs.

X, composição de soluto.

$\Delta G_m^{B.dif}$, variação de energia livre devido a difusão em contorno de grão.

$\Delta G_m^{V.dif}$, variação de energia livre devido a difusão no volume.

ΔG_m^{fric} , variação de energia livre devido a movimentação do contorno de grão.

$\Delta G_m^{superfície}$, variação de energia livre devido a criação de uma interface.

$\Delta G_m^{supersaturação}$, variação de energia livre devido a diminuição de supersaturação da matriz

$x_e^{\alpha/\beta}$, composição da interface na condição de equilíbrio.

$x^{\alpha/\beta}$, concentração da interface durante a transformação.

x_1 , concentração inicial da matriz; x_2 é a concentração no contorno de grão.

x_β , concentração do precipitado.

$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$, correspondem as energias livres da matriz durante a transformação.

$\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$ correspondem as energias livres do precipitado durante a transformação.

$C_c^{\alpha\theta}$, concentração de carbono na interface precipitado matriz.

C_c^α , concentração de carbono na matriz.

λ , espessura da frente de reação.

l , espaçamento interlamelar.

C_m , concentração média de soluto.

D_l , coeficiente de difusão do soluto na frente de reação.

S , profundidade do precipitado.

M , soluto substitucional.

V_{\min} , velocidade da frente de reação quando a precipitação descontínua cessa.

V_{\max} , velocidade da frente de reação no início da precipitação descontínua.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1 Seção do diagrama de fases Fe-Cr-Ni para 70% em peso de Fe (SCHAFMEISTER et al., 1939). L indica líquido, δ indica ferrita, γ indica austenita e σ indica a fase sigma. 5
- Figura 2.2 Linhas solidus dos sistema Fe-Cr-Mn (RAYNOR et al., 1988). Porcentagens dos elementos em peso. $\alpha\delta\text{Fe}$ indica ferrita e γFe indica austenita. 6
- Figura 2.3 Fração volumétrica de austenita, em função temperatura, para diferentes adições de nitrogênio ao sistema Fe-Cr-Ni (ATAMERT et al., 1991). 7
- Figura 2.4 Digrama de Espy (ESPY, 1982). 8
- Figura 2.5 Efeito dos elementos de liga nos coeficientes de atividade do nitrogênio (SCHÜRMAN et al., 1967). 9
- Figura 2.6 Deslocamento da linha de solubilidade máxima do nitrogênio, em função da temperatura, causado por vários elementos de liga (ZHENG, 1991). γ indica austenita e Cr_2N indica o nitreto de cromo. 10
- Figura 2.7. Resultados experimentais da solubilidade do nitrogênio em ligas Fe-Cr-Ni a uma pressão de 0,9579 atm (ZHENG, 1991). A região de menor solubilidade do nitrogênio é a região de estabilidade da ferrita. As regiões ferríticas e austeníticas são indicadas no gráfico. 12
- Figura 2.8. Resultados experimentais da solubilidade do nitrogênio em ligas Fe-Cr-Mn a uma pressão de 0,8813 atm (ZHENG, 1991). A região de menor solubilidade do nitrogênio é a região de estabilidade da ferrita. As regiões ferríticas e austeníticas são indicadas no gráfico. 12
- Figura 2.9. Curva de solubilidade do nitrogênio para um aço inoxidável do sistema Fe-Cr-Ni (ZHENG, 1991). γ indica austenita e Cr_2N indica o nitreto de cromo. 13
- Figura 2.10. Curva de solubilidade do nitrogênio um aço inoxidável do sistema Fe-Cr-Mn (ZHENG, 1991). γ indica austenita e Cr_2N indica o nitreto de cromo. 13
- Figura 2.11 Solubilidade do nitrogênio na liga Fe-18%Cr-18%Mn em duas diferentes pressões parciais de N_2 , a) 0,8813 atm e b) 0,2395 atm (ZHENG, 1991). 14
- Figura 2.12 Esquema ilustrando a transformação de uma liga bifásica em monofásica devido a incorporação de um soluto no estado sólido (SHEWMON, 1989). γ e α são as fases presentes na liga. 18

- Figura 2.13 Diagrama TTT de um aço austenítico AISI 316 (18%Cr-13%Ni-2%Mo-0,07%C), solubilizado a 1260°C por 1,5 horas e resfriado em água. $M_{23}C_6$ é carboneto de cromo, χ é fase qui, σ é a fase sigma e η é a fase de Laves (WEISS et al., 1972). 19
- Figura 2.14 Diagrama TTT dos aços inoxidáveis (a) DIN 1.4460 e (b) DIN 1.4462. α' é a fase alfa linha, χ é fase qui e σ é a fase sigma, $M_{23}C_6$ é carboneto de cromo e Cr_2N é o nitreto de cromo. Os aços foram solubilizados a 1050°C por 1 hora (WISCHNOWSKI, 1995). 20
- Figura 2.15 Curva de cinética de formação de austenita um aço dúplex 26%Cr-5%Ni-1,3%Mo, 0,03%C resfriado a partir do campo ferrítico (1300°C) (SOUTHWICK et al., 1980). 21
- Figura 2.16 Coeficientes de partição dos elementos entre a ferrita e a austenita de um aço inoxidável dúplex, $\frac{[x]_{\alpha}}{[x]_{\gamma}}$ (CHARLES, 1994). X é a porcentagem em peso do elemento na fase. 22
- Figura 2.17 Modelos de ocorrência de precipitação a partir de soluções sólidas supersaturadas (GEISLER, 1951). 24
- Figura 2.18 Variação de concentração de soluto durante a precipitação contínua (PORTER, 1981). α é a matriz, β é o precipitado, C_e é a concentração de equilíbrio da matriz, C_{β} é a concentração de equilíbrio do precipitado e C_0 é concentração inicial da matriz. (a) indica a frente de reação do precipitado β e (b) a concentração de soluto no precipitado β e na matriz α . 25
- Figura 2.19 Modelo de precipitado com relações de coerência com a matriz. A é a interface coerente e B é a interface incoerente que tem o crescimento controlado por difusão (PORTER, 1981). 26
- Figura 2.20 Variação de composição química e do parâmetro de rede durante a precipitação descontínua (GUST, 1979). 27
- Figura 2.21 Potências termodinâmicos para ocorrência de precipitação descontínua (HILLERT, 1972). G_m é a energia livre de Gibbs; x é a composição de soluto; $\Delta G_m^{B,dif}$ é a variação de energia livre devido a difusão em contorno de grão; $\Delta G_m^{V,dif}$ é a variação de energia livre devido a difusão no volume; ΔG_m^{fric} é a variação de energia livre devido a movimentação do contorno de grão; $\Delta G_m^{superfície}$ é a variação de energia livre devido a criação de uma interface; $\Delta G_m^{supersaturação}$ é a variação de energia livre devido a diminuição de supersaturação da matriz; $x_e^{\alpha/\beta}$ é composição da interface na condição de equilíbrio; $x^{\alpha/\beta}$ é a concentração da 28

interface durante a transformação; x_1 é a concentração inicial da matriz; x_2 é a concentração no contorno de grão; x_β é a concentração do precipitado; $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$, correspondem as energias livres da matriz durante a transformação; $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$ correspondem as energias livres do precipitado durante a transformação.

- Figura 2.22 a) Esquema de ocorrência de precipitação descontínua em contornos de grão (GUST, 1979). b) Micrografia ilustrando o esquema apresentado (MACHADO, 1995). α_0 é a matriz supersaturada, α é a matriz empobrecida em soluto, β é o precipitado, λ é a espessura da frente de reação e l é o espaçamento interlamelar. 29
- Figura 2.23 Modelo de precipitação descontínua (TU et al., 1967a). 30
- Figura 2.24 Modelo de ocorrência de precipitação descontínua (FOURNELLE et al., 1972). (a) Relações de orientação entre precipitado e matriz são importantes. (b) Relações de orientação entre precipitado e matriz não são importantes. 30
- Figura 2.25 Reação de precipitação descontínua em discordâncias (GUST, 1979). α_0 representa a matriz supersaturada, α representa a matriz empobrecida em soluto e β representa o precipitado. 31
- Figura 2.26 Faixa de ocorrência de precipitação contínua (PC), descontínua (PD), contínua e descontínua (PD + PC) (HORNBOGEN, 1972). 32
- Figura 2.27 Cinética de precipitação do carboneto $M_{23}C_6$ em um aço inoxidável 18%Cr-9%Ni (tipo 304). (a) Liga contendo 0,05%C e solubilizada a 1250°C. (b) Liga contendo 0,038% C solubilizada a 1260°C (MARSHALL, 1984). 34
- Figura 2.28 Curva TTP (tempo-temperatura-precipitação) para um aço inoxidável austenítico 19%Cr-5%Ni-5%Mn-3%Mo-0,69%N (b) SIMMONS et al., 1996). 35
- Figura 2.29 Modelo de crescimento de precipitados em sentidos opostos (FREBEL et al., 1979). 36
- Figura 2.30 Esquema que representa o modelo de precipitação descontínua de $M_{23}C_6$ em aços inoxidáveis austeníticos. a) Modelo do precipitado e b) caminhos de difusão e espaçamentos entre os precipitados. M é o soluto substitucional e C é o soluto intersticial (carbono) (FAULKNER, 1993). 39
- Figura 2.31 Concentração de carbono na matriz junto ao contorno da célula (frente de reação) durante a precipitação descontínua (VOICE et al., 1987; FAULKNER, 1993). Tempo: $t_1 > t_2 > 0$. $C_c^{\alpha\theta}$ é a concentração de carbono na interface precipitado matriz, C_c^α é concentração de carbono na matriz. V_{min} é a 40

velocidade da frente de reação quando a precipitação descontínua cessa. $V_{m\acute{a}x}$ é a velocidade da frente de reação no início da precipitação descontínua. 46/6 é uma relação de solubilidade do carboneto de cromo.

- Figura 2.32 Comparação as taxas de crescimento calculadas e as observadas (VANDERSCHAEVE, 1994). 41
- Figura 2.33 Diagrama TTT para um aço 1.4460 contendo 0,87% de nitrogênio em peso (MACHADO, 1995). 42
- Figura 2.34 Diagrama tempo-temperatura-precipitação de fase sigma em um aço DIN 1.4462 (BRANDI, 1992). 44
- Figura 2.35 Curva TTT para um aço duplex DIN W.Nr. 1.4462 solubilizado a 1050°C por 30 min (HERBSLEB et al., 1983). 46
- Figura 5.1 Micrografia do aço 1, após o tratamento de solubilização a 1250°C por 1 hora seguido de resfriamento em água. Microestrutura completamente austenítica. Microscopia óptica. Ataque: ácido oxálico 10%. 61
- Figura 5.2 Difratoograma (radiação $CuK\alpha$) do aço 1 obtido após o tratamento de solubilização a 1250°C por 1 hora seguido de resfriamento em água. A indica os picos de difração de raios x da austenita. 61
- Figura 5.3 Micrografia do aço 2, após o tratamento de solubilização a 1050°C por 1 hora seguido de resfriamento em água. Microscopia óptica. Ataque: Ácido oxálico. F indica ferrita e A indica austenita. 63
- Figura 5.4 Difratoograma (radiação $CuK\alpha$) do aço 2 obtido após tratamentos térmico de solubilização a 1050°C por 1 hora seguido de resfriamento em água. F indica os picos de difração de raios x da ferrita e A indica os picos da austenita. 63
- Figura 5.5 Micrografia do aço 3, após o tratamento de solubilização a 1050°C por 2 horas seguido de resfriamento em água. Microscopia óptica. Ataque: ácido oxálico. F indica ferrita e A indica austenita. 65
- Figura 5.6 Difratoograma (radiação $CuK\alpha$) do aço 3 obtido após o tratamento de solubilização a 1050°C por 2 horas seguido de resfriamento em água. F indica os picos de difração de raios x da ferrita e A indica os picos da austenita. 65
- Figura 5.7 a) Microestruturas do aço 4, após o processo de nitrogenação a 1200°C por 5 horas e 2 atm. de N_2 . b) Zona de transição. Microscopia óptica. Ataque: ácido oxálico 10%. A indica a zona austenítica, T indica a zona de transição e D indica a zona dúplex. 68

- Figura 5.8 Perfil dos teores de nitrogênio do aço 4, após processo de nitrogenação a 1200°C por 5 horas e 2 bar de N₂. A indica a zona austenítica, T indica a zona de transição e D indica a zona dúplex. 69
- Figura 5.9 Micrografia de campo escuro de precipitado em contorno de grão na amostra do aço 1, após tratamento térmico de envelhecimento a 850°C por 3 minutos seguido de resfriamento em água. Microscopia eletrônica de transmissão. 71
- Figura 5.10 Figura de difração de elétrons identificando o nitreto (Cr, Fe)₂N na amostra do aço 1, após tratamento térmico de envelhecimento a 850°C por 3 minutos seguido de resfriamento em água. Microscopia eletrônica de transmissão. Eixo de zona $B[\bar{1}35]$. 72
- Figura 5.11 Micrografia mostrando a ocorrência de precipitação contínua de (Cr, Fe)₂N em contornos de grão na amostra do aço 1, após tratamento térmico de envelhecimento a 700°C por 45 minutos seguido de resfriamento em água. Microscopia eletrônica de transmissão. 73
- Figura 5.12 Micrografia mostrando a ocorrência de precipitação contínua de (Cr, Fe)₂N nos dois lados do contorno de grão na amostra do aço 1, após tratamento térmico de envelhecimento a 700°C por 45 minutos seguido de resfriamento em água. Microscopia eletrônica de transmissão. 73
- Figura 5.13 Micrografia mostrando a ocorrência de precipitação contínua de (Cr, Fe)₂N em contornos de grão na amostra do aço 1, após tratamento térmico de envelhecimento a 700°C por 45 minutos seguido de resfriamento em água. Microscopia eletrônica de transmissão. 74
- Figura 5.14 Início da precipitação descontínua de (Cr, Fe)₂N na amostra do aço 1, após tratamento térmico de envelhecimento a 900°C por 1,5 minutos seguido de resfriamento em água. Microscopia eletrônica de transmissão. 74
- Figura 5.15 Morfologia sugere existência de relações de orientação entre o nitreto (Cr, Fe)₂N precipitado em contorno de grão e um dos grãos na amostra do aço 1, após tratamento térmico de envelhecimento a 900°C por 1,5 minutos seguido de resfriamento em água. Microscopia eletrônica de transmissão. 75
- Figura 5.16 Início da precipitação descontínua de (Cr, Fe)₂N. Observa-se a migração do contorno de grão na amostra do aço 1, após tratamento térmico de envelhecimento a 850°C por 3 minutos seguido de resfriamento em água. Microscopia eletrônica de transmissão. 75

- Figura 5.17 Início da precipitação descontínua de $(Cr, Fe)_2N$, maior detalhe da região apresentada na figura 5.16, na amostra do aço 1, após tratamento térmico de envelhecimento a $850^{\circ}C$ por 3 minutos seguido de resfriamento em água. Microscopia eletrônica de transmissão. 76
- Figura 5.18 Ocorrência de precipitação contínua de $(Cr, Fe)_2N$ no interior dos grãos na amostra do aço 1, após tratamento térmico de envelhecimento a $800^{\circ}C$ por 3 minutos seguido de resfriamento em água. Microscopia eletrônica de transmissão. 77
- Figura 5.19 Ocorrência de precipitação contínua de $(Cr, Fe)_2N$ no interior dos grãos na amostra do aço 1, após tratamento térmico de envelhecimento a $700^{\circ}C$ por 45 minutos seguido de resfriamento em água. Microscopia eletrônica de transmissão. 77
- Figura 5.20 Ocorrência de precipitação contínua em contornos de macla na amostra do aço 1, após tratamento térmico de envelhecimento a $700^{\circ}C$ por 45 minutos seguido de resfriamento em água. Microscopia eletrônica de transmissão. 78
- Figura 5.21 Precipitação de $(Cr, Fe)_2N$ em uma discordância e em uma macla na amostra do aço 1, após tratamento térmico de envelhecimento a $800^{\circ}C$ por 3 minutos seguido de resfriamento em água. Microscopia eletrônica de transmissão. 78
- Figura 5.22 Micrografia do aço 1 mostrando a ocorrência de precipitação contínua de $(Cr, Fe)_2N$, após tratamento térmico de envelhecimento a $750^{\circ}C$ por 100 horas seguido de resfriamento em água. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize. 80
- Figura 5.23 Micrografia do aço 1 mostrando a ocorrência de precipitação descontínua de $(Cr, Fe)_2N$, após tratamento térmico de envelhecimento a $960^{\circ}C$ por 6 minutos seguido de resfriamento em água. Os nitretos são lamelares, como mostra a microestrutura. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize. 80
- Figura 5.24 Micrografia do aço 1 mostrando a ocorrência de precipitação contínua e descontínua de $(Cr, Fe)_2N$, após tratamento térmico de envelhecimento a $1040^{\circ}C$ por 1 hora seguido de resfriamento em água. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize. 81
- Figura 5.25 Micrografia do aço 1 mostrando coalescimento de $(Cr, Fe)_2N$ que precipitou de maneira descontínua, após tratamento térmico de envelhecimento a $1050^{\circ}C$ por 100 horas seguido de resfriamento em água. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize. 81

- Figura 5.26 Espaçamento interlamelar dos nitretos de cromo ($(\text{Cr, Fe})_2\text{N}$), que precipitaram de maneira descontínua, em função da temperatura do tratamento de envelhecimento. 83
- Figura 5.27 Formação de ferrita junto aos nitretos de cromo que precipitaram de maneira descontínua na amostra do aço 1 envelhecida a 1000°C por 10 horas. A indica austenita, N indica o nitreto de cromo e F indica a ferrita. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize. 84
- Figura 5.28 Precipitação de nitretos de cromo e formação de fase sigma no aço 1, após tratamento térmico de envelhecimento a 880°C por 100 horas seguido de resfriamento em água. A indica austenita, N indica o nitreto de cromo e S indica a fase sigma. Microscopia de eletrônica de varredura utilizando elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize. 85
- Figura 5.29 Precipitação de nitretos de cromo, formação de ferrita e de fase sigma no aço 1, após tratamento térmico de envelhecimento a 935°C por 10 horas seguido de resfriamento em água. A indica austenita, N indica o nitreto de cromo, F indica a ferrita e S indica a fase sigma. Microscopia de eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize. 86
- Figura 5.30 Difratograma (radiação $\text{CuK}\alpha$) apresentado os picos de difração das fases que ocorreram no aço 1 obtido após tratamento térmico de envelhecimento a 935°C por 10 horas seguido de resfriamento em água. A indica austenita, N indica nitreto de cromo, F indica a ferrita e os picos 1,2 e 3 indicam a fase sigma (S). 86
- Figura 5.31 Precipitação de nitretos de cromo e de fase sigma no aço 1, após tratamento térmico de envelhecimento a 880°C por 100 horas seguido de resfriamento em água. A indica austenita, N indica o nitreto de cromo e S indica a fase sigma. Microscopia de eletrônica de varredura utilizando elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize. 87
- Figura 5.32 Fração volumétrica de Cr_2N precipitado de maneira descontínua em função do tempo nas temperaturas de 900°C ; 950°C ; 1000°C ; 1040°C ; 1100°C . 91
- Figura 5.33 Gráfico $\ln(t)$ versus $\ln \ln(1/1-X)$, onde X é a fração volumétrica de colônias de Cr_2N que precipitaram de maneira descontínua para as temperaturas de envelhecimento de 900°C ; 950°C ; 1000°C ; 1040°C ; 1100°C e t é o tempo de envelhecimento. 91
- Figura 5.34 Difratograma (radiação $\text{CuK}\alpha$) do aço 2 obtido após tratamento térmico de envelhecimento a 700°C por 24 horas seguido de resfriamento em água. A indica os picos de difração da austenita, F indica os picos de difração da 92

ferrita, N indica os picos de difração do nitreto de cromo e S indica os picos de difração da fase sigma.

- Figura 5.35 Micrografia do aço 2, após tratamento térmico de envelhecimento a 610°C por 45 horas seguido de resfriamento em água (direção de laminação). Observa-se precipitação incipiente nas interfaces. A indica a austenita e F indica a ferrita. Microscopia óptica. Ataque: ácido oxálico 10%. 93
- Figura 5.36 Micrografia do aço 2, após tratamento térmico de envelhecimento a 730°C por 48 horas seguido de resfriamento em água (direção de laminação). A indica austenita e S indica a fase sigma. Microscopia óptica. Ataque: ácido oxálico 10%. 93
- Figura 5.37 Micrografia do aço 2, após tratamento térmico de envelhecimento a 730°C por 48 horas seguido de resfriamento em água (direção de laminação). A indica austenita e S indica a fase sigma. Microscopia óptica. Ataque: ácido oxálico 10%. 94
- Figura 5.38 Diagrama tempo-temperatura-transformação (TTT) para a precipitação de fase sigma no aço 2 (DIN 1.4460 - 25%Cr-5%Ni com teores habituais de nitrogênio). 95
- Figura 5.39 Micrografias do aço 3, após tratamento térmico de envelhecimento a 860°C por 15 minutos seguido de resfriamento em água. b) Mostra detalhe da micrografia a). A indica austenita, F indica ferrita inicialmente ferrítica. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados. Ataque: V2A-Beize. 97
- Figura 5.40 Micrografia do aço 3, após tratamento térmico de envelhecimento a 900°C por 1 hora seguido de resfriamento em água. A indica austenita e F indica a região inicialmente ferrítica. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque V2A-Beize. 98
- Figura 5.41 Micrografia do aço 3, após tratamento térmico de envelhecimento a 860°C por 1 hora seguido de resfriamento em água. A indica austenita, F indica a região inicialmente ferrítica e N o precipitado na região austenítica. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados. Ataque V2A-Beize. 99
- Figura 5.42 Micrografia do aço 3, após tratamento térmico de envelhecimento a 860°C por 1 hora seguido de resfriamento em água. a) e b) apresentam micrografias mostrando detalhes da microestrutura da figura 5.41. A indica austenita, F indica a região inicialmente ferrítica, N o precipitado lamelar na região austenítica e S é a fase formada junto ao precipitado lamelar. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados. Ataque V2A-Beize. 100
- Figura 5.43 Micrografia de amostra do aço 3, após tratamento térmico de 101

envelhecimento a 800°C por 100 horas seguido de resfriamento em água. A indica a região inicialmente austenítica e F indica a região inicialmente ferrítica. Microscopia óptica. Ataque V2A-Beize.

Figura 5.44 Micrografia de amostra do aço 3, após tratamento térmico de envelhecimento a 850°C por 100 horas seguido de resfriamento em água. A indica a região inicialmente austenítica e F indica a região inicialmente ferrítica. Microscopia óptica. Ataque V2A-Beize. 101

Figura 5.45 Difratoograma (radiação $\text{CuK}\alpha$) do aço 3 obtido após tratamento térmico de envelhecimento a 860°C por 10 horas seguido de resfriamento em água. A indica a austenita, F indica a ferrita, N indica o nitreto de cromo e S indica a fase sigma. 102

Figura 5.46 Micrografia de amostra do aço 3, após tratamento térmico de envelhecimento a 860°C por 10 horas seguido de resfriamento em água. S indica a fase sigma e N indica o nitreto. a) Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários e b) com elétrons retroespalhados. Ataque V2A-Beize. 103

Figura 5.47 Microestrutura junto à interface ferrita-austenita no aço 3, após tratamento térmico de envelhecimento a 860°C por 10 horas seguido de resfriamento em água. A indica austenita, N indica o nitreto de cromo Cr_2N e S indica a fase sigma. Microscopia eletrônica de varredura elétrons retroespalhados. Ataque: V2A-Beize. 105

Figura 5.48 Diagrama Tempo-Temperatura-Transformação (TTT) para o aço 25%Cr-17%Mn-0,54%N. a) é diagrama TTT de precipitação de sigma na ferrita e b) é o digrama de precipitação de nitretos na austenita. Em b) o digrama de precipitação da fase sigma na austenita é estimado. 107

Figura 5.49 Microestrutura do aço 4, após tratamento térmico de envelhecimento a 800°C por 100 horas seguido de resfriamento em água. A indica a zona austenítica, T a zona de transição e D e zona dúplex. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize. 108

Figura 5.50 Microestrutura do aço 4 na zona austenítica, após tratamento térmico de envelhecimento a 860°C por 10 horas seguido de resfriamento em água. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize. 110

Figura 5.51 Microestrutura do aço 4 na zona austenítica, após tratamento térmico de envelhecimento a 950°C por 10 horas seguido de resfriamento em água. Precipitação descontínua de nitretos de cromo. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados. Ataque: V2A-Beize. 111

- Figura 5.52 Microestrutura do aço 4 na zona austenítica, após tratamento térmico de envelhecimento a 900°C por 1 hora seguido de resfriamento em água. Precipitação descontínua de nitretos de cromo. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize. 111
- Figura 5.53 Microestrutura do aço 4 na zona austenítica, após tratamento térmico de envelhecimento a 900°C por 1 hora seguido de resfriamento em água. Precipitação descontínua de nitretos de cromo. Esta micrografia ilustra detalhe da precipitação descontínua no interior do grão apresentado na figura 5.52. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize. 112
- Figura 5.54 Microestrutura do aço 4, após tratamento térmico de envelhecimento a 800°C por 100 horas seguido de resfriamento em água. Precipitação contínua de nitretos de cromo no interior dos grãos. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize. 113
- Figura 5.55 Microestrutura do aço 4, após tratamento térmico de envelhecimento a 960°C por 10 horas seguido de resfriamento em água. Precipitação de nitretos de cromo nos contornos de grão austenítico e nas interfaces ferrita-austenita. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize. A indica austenita, F indica ferrita e N indica o nitreto de cromo. 114
- Figura 5.56 Microestrutura do aço 4, após tratamento térmico de envelhecimento a 960°C por 10 horas seguido de resfriamento em água. Formação de austenita, após a precipitação de nitretos de cromo nas interfaces ferrita-austenita. A indica austenita. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize. 115
- Figura 5.57 Microestrutura do aço 4, após tratamento térmico de envelhecimento a 960°C por 10 horas seguido de resfriamento em água. Formação de austenita, após a precipitação de nitretos de cromo nas interfaces ferrita-austenita. A indica austenita. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize. 115
- Figura 5.58 Microestrutura do aço 4, após tratamento térmico de envelhecimento a 850°C por 100 horas seguido de resfriamento em água. Precipitação de fase sigma na zona austenítica junto aos nitretos que precipitaram de maneira descontínua. A indica a austenita, S indica a fase sigma e N indica o nitreto de cromo. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados. Ataque: V2A-Beize. 117
- Figura 5.59 Microestrutura do aço 4, após tratamento térmico de envelhecimento a 850°C por 100 horas seguido de resfriamento em água. Precipitação de fase sigma na zona austenítica. A indica a austenita, S indica a fase sigma e N indica o 118

nitreto de cromo. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize.

Figura 5.60 Microestrutura do aço 4, após tratamento térmico de envelhecimento a 850°C por 100 horas seguido de resfriamento em água. A indica austenita, S indica sigma e N indica o nitreto de cromo. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize. 119

Figura 5.61 Microestrutura do aço 4, após tratamento térmico de envelhecimento a 860°C por 10 horas seguido de resfriamento em água. A indica austenita, F indica ferrita, S indica sigma e N indica o nitreto de cromo. Microscopia eletrônica de varredura. a) elétrons secundários e b) elétrons retroespalhados. Ataque: V2A-Beize. 120

Figura 5.62 Microestrutura do aço 4, após tratamento térmico de envelhecimento a 850°C por 100 horas seguido de resfriamento em água. (a) Precipitação de fase sigma na zona de transição junto aos nitretos que precipitaram nos contornos de grão, no interior dos grãos e na ferrita. (b) Mostra com maior detalhe a precipitação de fase sigma. A indica a austenita, F indica a ferrita, S indica a fase sigma e N indica o nitreto de cromo. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize. 121

Figura 5.63 Microestrutura do aço 4 na zona dúplex, após tratamento térmico de envelhecimento a 860°C por 10 horas seguido de resfriamento em água. Observa-se a ocorrência de fase sigma. A indica austenita, F indica ferrita, N indica o nitreto de cromo e S indica a fase sigma. Microscopia eletrônica de varredura utilizando retroespalhados. Ataque: V2A-Beize. 122

Figura 5.64 Microestrutura do aço 4 na zona dúplex, após tratamento térmico de envelhecimento a 860°C por 10 horas seguido de resfriamento em água. Observa-se a formação de austenita e precipitação de nitretos de cromo nas interfaces ferrita-austenita, após a precipitação de nitretos de cromo e também ocorrência de fase sigma. A indica austenita e S indica a fase sigma. Microscopia eletrônica de varredura utilizando secundários. Ataque: V2A-Beize. 123

Figura 5.65 Microestrutura do aço 4 na zona dúplex, após tratamento térmico de envelhecimento a 860°C por 10 horas seguido de resfriamento em água. Observa-se a formação de austenita e precipitação de nitretos de cromo nas interfaces ferrita-austenita, após a precipitação de nitretos de cromo, e também ocorrência de fase sigma. A indica austenita, N indica o nitreto de cromo e S indica a fase sigma. Microscopia eletrônica de varredura utilizando secundários. Ataque: V2A-Beize. 123

Figura 5.66 Microestrutura do aço 4 na zona dúplex, após tratamento térmico de envelhecimento a 860°C por 10 horas seguido de resfriamento em água. A indica 124

austenita, F indica ferrita, N indica o nitreto de cromo e S indica a fase sigma. Microscopia eletrônica de varredura utilizando retroespalhados. Ataque: V2A-Beize.

- Figura 5.67 Microestrutura do aço 4 na zona dúplex, após tratamento térmico de envelhecimento a 800°C por 100 horas seguido de resfriamento em água. A indica austenita, F indica ferrita e S indica a fase sigma. Microscopia eletrônica de varredura utilizando secundários. Ataque: V2A-Beize. 124
- Figura 5.68 Microestrutura do aço 4 na zona dúplex, após tratamento térmico de envelhecimento a 800°C por 100 horas seguido de resfriamento em água. Detalhe da precipitação de fase sigma na ferrita da zona dúplex. A indica austenita, F indica ferrita e S indica a fase sigma. Microscopia eletrônica de varredura utilizando secundários. Ataque: V2A-Beize. 125
- Figura 5.69 Microestrutura do aço 4 na zona dúplex, após tratamento térmico de envelhecimento a 640°C por 48 horas seguido de resfriamento em água. Precipitação de fase qui na ferrita da zona dúplex. A indica austenita, F indica ferrita e Q indica a fase qui. Microscopia eletrônica de varredura utilizando elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize. 126
- Figura 5.70 Diagramas tempo-temperatura-transformação (TTT) para a: a) zona dúplex, b) zona de transição e c) zona austenítica. 127
- Figura 6.1 Curva esquemática da solubilidade do nitrogênio na austenita dos aços estudados. 133
- Figura 6.2 Esquema de início de ocorrência de precipitação de nitretos de cromo hexagonais do tipo $(Cr, Fe)_2N$ de maneira contínua (b) nos contornos de grão austeníticos e (d) nas interfaces ferrita-austenita e (c) de maneira descontínua nos contornos de grão austeníticos. 134
- Figura 6.3 Esquema de ocorrência de precipitação de nitretos de cromo hexagonais do tipo $(Cr, Fe)_2N$ de (a) maneira descontínua em contornos de grão austeníticos e (b) de maneira contínua (contornos de grão e interior dos grãos) e descontínua na austenita. 134
- Figura 6.4 Modelo que mostra a esferoidização (coalescimento de precipitados) na liga Cu-15%In (HAMANA et al., 1994). 147
- Figura 6.5 Esquema de ocorrência de fase sigma na austenita dos aços com elevado teor de nitrogênio junto aos nitretos que precipitaram de maneira descontínua. 149
- Figura 6.6 Esquema de ocorrência de fase sigma nos contornos de grão e no 150

interior dos grãos austeníticos.

Figura 6.7 Seção do digrama Fe-Cr-Ni para 70% de Fe.

155

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Coeficiente de difusão do nitrogênio (D) na ferrita (α) e na austenita (γ).	15
Tabela 2.2 Coeficientes de difusão do nitrogênio (D) na austenita em diferentes ligas e temperaturas.	16
Tabela 2.3 Tabela de entalpias de formação de alguns nitretos e carbonetos que ocorrem em aços inoxidáveis (GOLDSCHMIDT, 1967).	23
Tabela 2.4 Locais de ocorrência de nucleação de precipitados em função das relações de orientação entre o precipitado e a matriz. As setas indicam a direção em que ocorre diminuição de energia livre para ocorrência de precipitação (HORNBOGEN, 1969).	25
Tabela 2.5 Parâmetros de rede da fase sigma (HALL et al., 1966).	44
Tabela 4.1. Composição química em porcentagem em peso dos aços inoxidáveis utilizados neste trabalho.	49
Tabela 5.1 Tipo de microestrutura, porcentagem de ferrita, diâmetro médio de grão e microdureza Vickers do <u>aço 1</u> solubilizado a 1250°C por 1 hora e resfriado em água.	62
Tabela 5.2 Tipo de microestrutura, porcentagem de ferrita, diâmetro médio de grão e microdureza Vickers das fases presentes no <u>aço 2</u> solubilizado a 1050°C por 1 hora e resfriado em água.	64
Tabela 5.3 Tipo de microestrutura, porcentagem de ferrita e microdureza Vickers do <u>aço 3</u> solubilizado a 1050°C por 2 horas e resfriado em água.	66
Tabela 5.4 Resultados das medidas de frações volumétricas, diâmetro de grão e microdureza Vickers da ferrita e da austenita do <u>aço 4</u> , antes do processo de nitrogenação (REICK, 1993).	66
Tabela 5.5 Microdureza Vickers da austenita na região austenítica (100% de austenita), de transição (80% de austenita) e na dúplex (40% de austenita) no aço 4 após o processo de nitrogenação.	67
Tabela 5.6 Diâmetro médio de grão austenítico na zona austenítica e na zona dúplex, após o processo de nitrogenação.	69

Tabela 5.7 Espaçamento interlamelar dos nitretos de cromo ((Cr, Fe) ₂ N) que precipitaram de maneira descontínua.	82
Tabela 5.8 Porcentagem de ferrita após os tratamentos térmicos de envelhecimento em amostras do <u>aço 1</u> (MACHADO, 1995).	84
Tabela 5.9 Parâmetro de rede da austenita em função da porcentagem em peso de nitrogênio em solução sólida.	88
Tabela 5.10 Amostras envelhecidas (800, 900 e 1050°C), seus respectivos parâmetros de rede e porcentagens em peso de nitrogênio.	89
Tabela 5.11 Amostras envelhecidas, seus respectivos parâmetros de rede e porcentagens em peso de nitrogênio.	89
Tabela 5.12 Fração volumétrica das colônias de precipitação descontínua de nitretos de cromo, Cr ₂ N, nas amostras envelhecidas a 900, 950, 1000, 1040 e 1100°C.	90
Tabela 5.13 Resultados de medidas magnéticas, nas amostras envelhecidas do <u>aço 2</u> , utilizando um ferritoscópio.	95
Tabela 5.14 Resultados de medidas de magnéticas, nas amostras envelhecidas do <u>aço 3</u> , utilizando um ferritoscópio.	98
Tabela 5.15 Medidas dos parâmetros de rede da austenita após alguns tratamentos térmicos de envelhecimento do <u>aço 3</u> .	104
Tabela 5.16 Microdureza Vickers da região inicialmente austenítica (A) após tratamentos térmicos de envelhecimento a 860°C.	104
Tabela 5.17 Porcentagem em peso dos elementos presentes nas fases sigmas formadas na ferrita e na austenita e da austenita formada na ferrita do <u>aço 3</u> , após tratamento térmico de envelhecimento a 860°C por 10 horas seguido de resfriamento em água.	106
Tabela 5.18 Microdureza Vickers da região inicialmente ferrítica (F) após tratamentos térmicos de envelhecimento a 860°C.	106
Tabela 5.19 Composição química dos nitretos de cromo no <u>aço 4</u> obtida por microanálise química por dispersão de energia. A composição química é apresentada em porcentagem em peso.	109
Tabela 5.20 Fração volumétrica de colônias de (Cr, Fe) ₂ N que precipitaram de maneira descontínua .	112

- Tabela 5.21 Composição química da fase sigma no aço 4 obtida microanálise química por dispersão de energia. A composição química é apresentada em porcentagem em peso. 116
- Tabela 5.22 Composição química da fase qui (χ) no aço 4, obtida utilizando um microscópio eletrônico de varredura com microanálise química por dispersão de energia. A composição é apresentada em porcentagem em peso. 126
- Tabela 6.1 Cálculos de cromo e níquel equivalentes utilizados por Schäffler, DeLong e Espy. Para o aço 4, A indica a zona austenítica, A+F indica a região austenítica que contém ferrita (zona de transição) e D indica a zona dúplex. 129

RESUMO

O nitrogênio tem sido adicionado aos aços inoxidáveis austeníticos e dúplex como forma de melhorar as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão dos mesmos. O nitrogênio também tem um forte efeito austenizante, ampliando de forma bastante significativa o campo de estabilidade da austenita. Em aços inoxidáveis dúplex com microestrutura ferrítico-austenítica, a adição de elevados teores de nitrogênio pode tornar, a microestrutura desses aços, completamente austenítica. No entanto, a adição de elevados teores de nitrogênio também pode propiciar a ocorrência de precipitação de nitretos de cromo ($(Cr, Fe)_2N$) em temperaturas abaixo de 1100°C. A precipitação de nitretos de cromo é prejudicial para o aço, pois causa diminuição da resistência à corrosão e perda de tenacidade. Além disso, o nitrogênio em solução sólida inibe a formação de intermetálicos como a fase sigma.

Neste trabalho, foram estudadas as transformações de fase de quatro aços inoxidáveis: i) um aço 25%Cr-5%Ni (DIN 1.4460) contendo 0,87% de nitrogênio e microestrutura austenítica; ii) um aço 25%Cr-5%Ni (DIN 1.4460) contendo teores habituais de nitrogênio e microestrutura dúplex ferrítico-austenítica; iii) um aço 25%Cr-17%Mn contendo 0,54% de nitrogênio e microestrutura dúplex ferrítico-austenítica e iv) um aço 22%Cr-5%Ni (DIN 1.4462) com teores de nitrogênio na austenita variando de 0,35 a 0,7%. A microestrutura, deste último aço, variou com os teores de nitrogênio. Na região junto à superfície externa da amostra, mais rica em nitrogênio, a microestrutura era austenítica. Na região central da amostra, mais pobre em nitrogênio, a microestrutura era dúplex ferrítico-austenítica. Entre as zonas austenítica e dúplex existia uma zona de transição, que era austenítica contendo ilhas de ferrita. Esses aços foram submetidos a tratamentos térmicos de envelhecimento na faixa de temperaturas entre 600 e 1100°C por períodos de tempo que variaram de 1,5 a 6000 minutos.

Para a caracterização das fases, resultantes dos tratamentos térmicos, foram utilizadas várias técnicas de análise microestrutural tais como: microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura com análise química por dispersão de energia, microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios x, medidas magnéticas, medidas de microdureza Vickers.

Em todos os aços, foram estudadas a precipitação de nitretos de cromo com estrutura cristalina hexagonal do tipo Cr_2N e a formação de fase sigma (σ). No aço 25%Cr-5%Ni contendo 0,87% de nitrogênio, também foi estudada a formação de ferrita. No aço 22%Cr-5%Ni, estudou-se, além da precipitação de nitretos de cromo e de fase sigma, a formação de fase chi (χ) e de austenita adicional na zona dúplex.

Os nitretos de cromo com estrutura cristalina hexagonal do tipo Cr_2N apresentam modo de precipitação peculiar na austenita, podendo precipitar tanto de maneira contínua como de maneira descontínua. A precipitação descontínua de nitretos de cromo apresenta morfologia semelhante à da perlita dos aços carbono, sendo comumente chamada na literatura de "falsa perlita". Esse tipo de precipitação é favorecido onde existe elevada supersaturação em nitrogênio e é inibido pela ocorrência de precipitação contínua no interior dos grãos. A precipitação de nitretos de cromo de maneira descontínua não foi observada na austenita do aço 25%Cr-5%Ni contendo teores habituais de nitrogênio (dúplex). Já no aço 25%Cr-17%Mn-0,54%N (dúplex), a ocorrência de precipitação de nitretos de cromo de maneira descontínua na austenita foi observada. Essa precipitação apresentou-se como uma peculiaridade, já que este tipo de precipitação não tinha sido observada em aços inoxidáveis dúplex. No aço dúplex 25%Cr-17%Mn-0,54%N, a cinética de precipitação descontínua de nitretos na austenita também

ocorreu de maneira mais lenta do que nos outros aços estudados, onde esta precipitação descontínua ocorreu.

A formação de ferrita no aço 25%Cr-5%Ni-0,87%N ocorreu junto aos nitretos de cromo que precipitaram de maneira descontínua. Já a formação de fase sigma, ocorreu em contornos de grão, no interior dos grãos e junto aos nitretos de cromo que precipitaram de maneira descontínua. A formação de ferrita e/ou fase sigma nas regiões próximas aos nitretos que precipitaram de maneira descontínua mostra que essas regiões apresentam um empobrecimento em nitrogênio. A existência de um gradiente de nitrogênio na austenita, junto aos nitretos que precipitaram de maneira descontínua, contrapõe-se às teorias que explicam a ocorrência de precipitação descontínua. Na verdade, a reação de precipitação descontínua de nitretos de cromo em austenitas supersaturadas em nitrogênio seria uma reação pseudo-descontínua.

A formação de fase sigma (σ) nos aços estudados foi produto de um eutetóide divorciado formado pela decomposição da ferrita em fase sigma e austenita ou foi produto da decomposição da austenita empobrecida em nitrogênio em fase sigma. A formação de ferrita, bem como seu desaparecimento durante alguns tratamentos térmicos de envelhecimento, no aço 25%Cr-5%Ni contendo 0,87% de nitrogênio é uma evidência de que a formação de fase sigma neste aço, junto aos nitretos que precipitaram de maneira descontínua na austenita, é produto de uma reação eutetóide. A morfologia da fase sigma não apresentou diferenças significativas nos aços estudados, apresentando morfologia massiva tanto na ferrita como na austenita, onde esta fase ocorreu.

A formação de austenita, na zona dúplex do aço 22%Cr-5%Ni, após a precipitação de nitretos de cromo nas interfaces ferrita-austenita, é explicada pelo aumento das frações volumétricas de austenita em aços dúplex do sistema Fe-Cr-Ni em temperaturas abaixo de 1200°C.

A formação de fase chi (χ), muito rica em molibdênio, foi observada apenas na zona dúplex do aço 22%Cr-5%Ni. Embora, sua ocorrência em temperaturas mais elevadas fosse esperada, esta não foi identificada.

Os resultados obtidos neste trabalho, possibilitaram a construção de diagramas tempo-temperatura-transformação (TTT), que resumem a cinética das transformações de fase para os aços estudados, na faixa de temperaturas entre 600 e 1100°C.

ABSTRACT

Nitrogen has been added to fully austenitic and duplex (ferritic-austenitic) stainless steels to improve their mechanical properties and corrosion resistance. Nitrogen also has a great austenitizing effect, increasing the austenitic field in the stainless steels phase diagrams. The addition of high levels of nitrogen in a duplex stainless steel can change its microstructure into a completely austenitic one. On the other hand, the addition of high levels of nitrogen favours chromium nitride precipitation ($(\text{Cr, Fe})_2\text{N}$) at temperatures below 1100°C . Chromium nitrides precipitation has a deleterious effects both on corrosion resistance toughness. Nitrogen in solid solution also decreases the rate of intermetallics formation such as sigma phase.

In this work, phase transformations of four stainless steels were studied: i) a fully austenitic 25%Cr-5%Ni steel (DIN 1.4460) containing 0.87% nitrogen and austenitic microstructure; ii) a 25%Cr-5%Ni steel (DIN 1.4460) containing regular levels of nitrogen and a duplex (ferritic-austenitic) microstructure; iii) a 25%Cr-17%Mn steel containing 0.54% nitrogen and a duplex ferritic-austenitic microstructure and iv) a 22%-5%Ni steel (DIN 1.4462) containing levels of nitrogen between 0.35 and 0.7%. The microstructure of the latter steel changed according to nitrogen level which changes across the thickness of sample. In regions near to external surfaces of the sample, with the highest level of nitrogen, the microstructure was austenitic. In the inner region, with the lowest level of nitrogen, the microstructure was duplex (ferritic-austenitic). Between the austenitic and duplex zones was a transition region formed by austenite containing ferrite islands. Ageing heat treatments were carried out on these steels at temperatures between 600 and 1100°C for periods of time ranging from 1.5 to 6000 minutes.

After ageing heat treatments, microstructural characterisation was performed by using the following techniques: optical microscopy, scanning electron microscopy with chemical analysis by using dispersive energy analysis (EDS), transmission electron microscopy, x-ray diffraction, magnetic measures and Vickers microhardness.

In all of steels, the precipitation of hexagonal chromium nitrides (Cr_2N) and the formation sigma phase (σ) were studied. In the 25%Cr-5%Ni-0.87%N grade, the ferrite formation was also investigated. In the 22%Cr-5%Ni steel, beside nitride precipitation and sigma phase, chi phase formation (χ) and further austenite formation in the duplex zone were studied.

The chromium nitrides (Cr_2N) showed a particular precipitation mode in austenite. They occurred following continuous precipitation or as discontinuous precipitation. Morphologically, the product of discontinuous precipitation of chromium nitrides resembles perlite found in carbon steels, and it is also called in the literature of "false perlite". This kind of precipitation is favoured at high nitrogen supersaturation and the kinetics of formation are decreased by the occurrence of the intragranular continuous precipitation. The discontinuous precipitation was not observed in the austenite of the duplex 25%Cr-5%Ni steel with regular levels of nitrogen. On the other hand, in the duplex 25%Cr-17%Mn-0.54%N grade, discontinuous precipitation of chromium nitride was observed and precipitation kinetics of chromium nitrides in austenite is slower as compared to the other steel compositions in which this transformation occurs. This kind of precipitation is typical of this chemical composition and it does not occur in other duplex steels.

Ferrite formation in the 25%Cr-5%Ni-0.87%N steel occurred close to chromium nitrides that precipitate discontinuously. Sigma phase was formed at grain boundaries, inside the grains and close to discontinuous precipitation of chromium nitrides. The ferrite and/or sigma phase formation close to discontinuous precipitation of chromium nitrides shows the impoverishment in

nitrogen occurred in these regions. The existence of a nitrogen gradient concentration is against theories which this transformation simply as discontinuous precipitation. This is because, according to the present microstructural observations, discontinuous precipitation of chromium nitrides in austenite seems to be a pseudo-discontinuous reaction.

The sigma phase formation in the steels can a product of: i) a divorced eutectoid reaction where ferrite was decomposed in sigma phase plus austenite, or ii) a product of decomposition of the nitrogen-impoverished austenite into sigma phase.

Both ferrite formation and dissolution occurred during some ageing heat treatments in the 25%Cr-5%Ni-0.87%N steel. They are evidences that sigma phase formation close to discontinuous precipitation of chromium nitrides is a product of an eutectoid reaction. Sigma phase displayed a massive morphology in the aged samples. There was no significant morphological differences between the sigma phase precipitated in austenite and precipitated in ferrite.

Austenite formation in duplex zone of the 22%Cr-5%Ni steel after chromium nitride precipitation at ferrite-austenite interfaces is explained by the increasing volumetric fractions of austenite in duplex steels of Fe-Cr-Ni systems at temperatures below 1200°C.

Chi phase (χ) which has high levels of molybdenum, was observed to form only in duplex zone of the 22%Cr-5%Bi steel. Although its occurrence at high temperatures was expected, this phase was not identified.

The results of the present work made possible the construction of time-temperature-transformation (TTT) diagrams, which summarise the kinetics of phase transformations of the steels studied at temperatures ranging from 600 to 1100°C.

1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis surgiram por volta de 1910 (PADILHA et al., 1994). O surgimento destas ligas representou um grande progresso tecnológico, pois esses aços têm grande aplicação devido à sua excelente resistência à corrosão. Os primeiros aços inoxidáveis desenvolvidos foram os aços inoxidáveis austeníticos, logo depois vieram os martensíticos e os ferríticos. Isto ocorreu entre 1911 e 1912 (PADILHA et al., 1994). Já os primeiros aços dúplex, com microestrutura ferrítico-austenítica, só foram produzidos comercialmente em 1932 (REICK et al., 1992). Os aços dúplex apresentavam vantagem com relação aos aços inoxidáveis austeníticos com respeito à corrosão por pites, corrosão intergranular e corrosão sob tensão (REICK et al., 1992). A resistência mecânica dos aços dúplex também era superior à dos aços austeníticos (REICK et al., 1992).

Com o intuito de melhorar, principalmente, a resistência mecânica, o nitrogênio tem sido adicionado aos aços inoxidáveis. As primeiras adições de nitrogênio em aços inoxidáveis datam de 1925 (GUNIA et al., 1970), vários anos antes do desenvolvimento dos aços inoxidáveis dúplex. As adições de nitrogênio podem ser feitas no estado líquido (PANT et al., 1987; MENZEL et al., 1989; RAWERS, 1990a; TECHNOLOGY NEWS – BUREAU OF MINES - UNITED STATES DEPARTMENT OF THE INTERIOR, 1992; SIMMONS, 1996) ou no estado sólido (BERNS, 1994; SIEBERT, 1994, KLIAUGA, 1997).

Vários trabalhos descrevem os efeitos benéficos da adição de nitrogênio em aços inoxidáveis. Dentre esses efeitos destacam-se: seu acentuado papel como endurecedor por solução sólida, aumentando os limites de escoamento e de resistência, e o seu forte efeito austenitizante (DEGALLAIX, et al., 1988; REED, 1989; UGGOWITZER et al., 1991; SIMMONS, 1996; GAVRILJUK, 1996; RAWERS et al., 1993; PICKERING, 1989). Estes efeitos foram verificados pela primeira vez em 1935 (KRIVOBOK, 1935). Em 1937, metalurgistas alemães já estudavam como o níquel poderia ser substituído parcialmente pelo nitrogênio (GUNIA et al., 1970), devido ao forte efeito austenitizante deste último. Poucos anos depois, verificou-se que o efeito austenitizante do nitrogênio era cerca de 20 vezes maior do que o do níquel (TOFAUTE et al., 1940). Devido ao forte efeito austenitizante do nitrogênio, ele também inibe a formação de martensitas durante resfriamento e as induzidas por deformação (REED, 1989). O nitrogênio

também tem influência positiva no comportamento em fluência e em fadiga (ISHIZAKI et al., 1989; DHERS et al., 1989; REED, 1989; SPEIDEL, 1990) e causa um arranjo mais planar de discordâncias, quando o aço é deformado a frio (DOUGLASS et al., 1964; FAWLEY et al., 1968; SCHRAMM et al., 1975; STOLTZ et al., 1980). Existem evidências de que o nitrogênio diminui a energia de defeito de empilhamento da austenita de aços inoxidáveis (GAVRILJUK et al., 1989). Nos aços inoxidáveis dúplex, o nitrogênio tem grande efeito no que diz respeito à corrosão por pites, melhorando em particular as propriedades da austenita, onde apresenta grande solubilidade (REED, 1989; SPEIDEL, 1990; SPEIDEL et al., 1992; LLEWELLYN, 1993; HERTZMAN, 1995; SIMMONS, 1996). O nitrogênio, quando em solução sólida, pode atrasar algumas das transformações que fragilizariam o aço, pois apresenta maior solubilidade na austenita que o carbono (REED, 1989; BONNEFOIS et al., 1989). A principal limitação dos aços inoxidáveis contendo elevados teores de nitrogênio é que os efeitos benéficos do nitrogênio estão associados à sua presença em solução sólida.

Quando o limite de solubilidade é ultrapassado pode ocorrer precipitação de nitretos de cromo tais como Cr_2N , CrN e $\text{Cr}_{10}(\text{Fe,Ni})_7\text{N}_3$. A precipitação de CrN é favorecida na ferrita, por apresentar melhores relações de orientação (FRISK et al., 1989). Já o Cr_2N , tem precipitação favorecida na austenita (ZHENG, 1991; KIKUCHI, 1991; SANTHI SRINIVAS et al., 1997), embora também possa ocorrer na ferrita (BYWATER et al., 1975). A precipitação do nitreto Cr_2N na austenita pode ocorrer tanto de maneira descontínua como de maneira contínua. Em um dos primeiros trabalhos sobre a adição de nitrogênio em aços inoxidáveis (ADCOCK, 1926), a precipitação de carbonitretos de cromo foi descrita como uma reação eutetóide, sendo comparada à perlita dos aços carbono. Na verdade, os carbonitretos de cromo podem precipitar de maneira descontínua, apresentando apenas uma morfologia semelhante à da perlita. A precipitação descontínua, nas ligas metálicas, só ocorre em alguns sistemas e em uma faixa restrita de temperaturas e períodos de tempo. Não existe ainda na literatura, um modelo que apresente de maneira completa o que ocorre e o que induz a precipitação de nitretos de cromo de maneira descontínua. Já a ocorrência de precipitação contínua de nitretos de cromo no interior dos grãos, dos aços inoxidáveis contendo elevados teores de nitrogênio, se dá por nucleação e crescimento e parece ser bem descrita pelas teorias existentes (CHRISTIAN, 1965; PORTER, 1981). A precipitação contínua também pode ocorrer concomitantemente com a

precipitação descontínua, inibindo o prosseguimento da precipitação descontínua (HORNBOGEN, 1969).

Além dos nitretos de cromo, outras fases podem ocorrer nos aços inoxidáveis austeníticos e dúplex contendo ou não elevados teores de nitrogênio. Essas fases são: MC, M_6C , $M_{23}C_6$, M_7C_3 , fases intermetálicas como a fase qui (χ), Laves, R e a fase sigma (σ) (PADILHA et al., 1994; WISCHNOWSKI, 1995; KLIAUGA, 1997). As fases intermetálicas, como a fase sigma (σ), e outras fases ricas em cromo aumentam a susceptibilidade à corrosão, por causar um empobrecimento local neste elemento (MAEHARA et al., 1983a; MAEHARA et al., 1983b; KOBAYAISHI, 1995). Além disso, essas fases também podem diminuir a tenacidade da liga e devem ser evitadas.

2. REVISÃO DA LITERATURA.

Os aços inoxidáveis pertencem aos sistemas Fe-Cr-Ni e Fe-Cr-Mn, pois estes elementos constituem os principais componentes destas ligas. Além do ferro, do cromo, do níquel e do manganês, fazem parte da composição química dos aços inoxidáveis elementos como o carbono, o nitrogênio e o molibdênio entre outros (PECKNER et al., 1977; MARSHALL, 1984; PADILHA et al., 1994).

O carbono, com elementos como titânio, nióbio, tântalo, zircônio e háfnio, forma carbonetos do tipo MC. Já com o cromo, o tipo de carboneto formado dependerá da relação entre o teor de cromo e carbono no aço. Se a relação for elevada forma-se o carboneto $M_{23}C_6$, se esta relação for baixa forma-se o carboneto M_7C_3 . A presença de molibdênio propicia a ocorrência de um outro carboneto, o M_6C . Todos esses carbonetos contêm porcentagens de ferro (PADILHA et al., 1994).

O nitrogênio forma nitretos do tipo CrN e Cr_2N (PICKERING, 1989). O CrN geralmente ocorre em temperaturas mais elevadas, sendo produto de uma reação eutética (RAWERS et al., 1992a). O Cr_2N forma-se a partir da decomposição de uma solução sólida supersaturada em nitrogênio (MACHADO, 1995).

O carbono e o nitrogênio em solução sólida inibem a formação de intermetálicos. Já o molibdênio, acelera a formação de intermetálicos, como por exemplo a fase sigma (HALL et al., 1966; NORSTRÖM et al., 1981; MAEHARA et al., 1983b). O molibdênio também é essencial para a formação de fase qui (χ). Outra fase que pode ocorrer pela presença de molibdênio é a fase de Laves (Fe_2Mo). A fase de Laves também é propiciada pela presença de nióbio e titânio, formando Fe_2Nb e Fe_2Ti , respectivamente (PADILHA et al., 1994).

As transformações de fase que ocorrem nos aços inoxidáveis austeníticos e dúplex ferríticos-austeníticos, decorrentes de tratamentos térmicos, são descritas nesta revisão.

2.1 FASES QUE OCORREM NOS SISTEMAS Fe-Cr-Ni E Fe-Cr-Mn.

O sistema ternário Fe-Cr-Ni apresenta algumas peculiaridades por ser constituído por um sistema isomorfo (Fe-Cr), por um peritético (Fe-Ni) e por um eutético (Cr-Ni). A reação de

solidificação muda gradualmente de eutética para peritética durante a solidificação (RHIENES, 1956; RAYNOR et al., 1988). Assim, o modo de solidificação nessas ligas pode ser: austenítico, austenítico-ferrítico, ferrítico-austenítico ou ferrítico (SUUTALA et al., 1979a; SUUTALA, 1983; EL NAYAL et al., 1986). A seção do diagrama de fases 70%Fe-Cr-Ni, apresentada na figura 2.1, ilustra os efeitos do Cr (ferritizante) e do Ni (austenitizante) na estabilidade das fases em aços inoxidáveis. As condições apresentadas na figura 2.1 são de equilíbrio. Velocidades muito elevadas de solidificação podem alterar o modo de solidificação (DAVID et al., 1987).

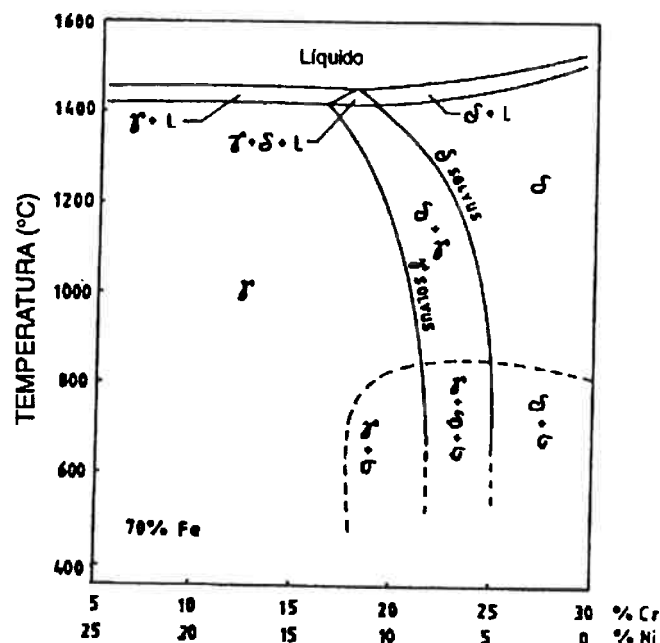


Figura 2.1 Seção do diagrama de fases Fe-Cr-Ni para 70% em peso de Fe (SCHAFMEISTER et al., 1939). L indica líquido, δ indica ferrita, γ indica austenita e σ indica a fase sigma.

O sistema Fe-Cr-Mn é constituído por um sistema isomorfo (Fe-Cr), dois peritéticos (Cr-Mn), um peritético (Fe-Mn) e um eutético (Fe-Mn). Como o sistema Fe-Cr-Ni, o sistema Fe-Cr-Mn apresenta modos de solidificação ferrítico, austenítico e ferrítico-austenítico (RAYNOR et al., 1988). As linhas solidus, da região rica em ferro, do diagrama de equilíbrio do sistema Fe-Cr-Mn são apresentadas na figura 2.2.

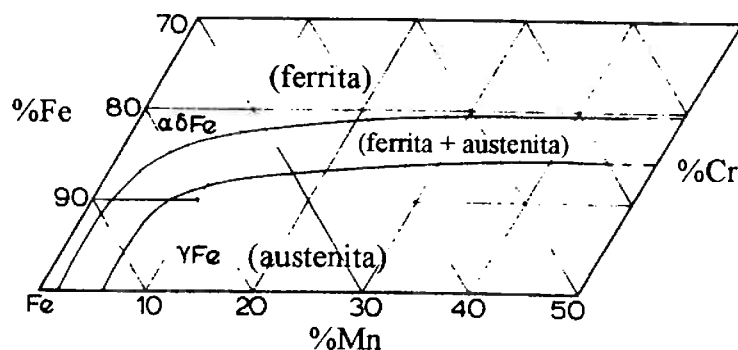


Figura 2.2 Linhas solidus dos sistema Fe-Cr-Mn (RAYNOR et al., 1988). Porcentagens dos elementos em peso. $\alpha\delta\text{Fe}$ indica ferrita e γFe indica austenita.

O manganês, como o níquel, aumenta o campo de estabilidade da austenita, mas seu efeito é menor do que o efeito do níquel (SCHÄFFLER, 1949; LONG et al., 1973; ALLAN, 1995). No entanto, o efeito austenitizante manganês é questionado em um trabalho (SUUTALA, 1982), onde é mencionado que o manganês teria também um efeito ferritizante quando sua concentração estivesse entre 5 e 8%.

Os sistemas Fe-Cr-Ni e Fe-Cr-Mn também prevêem a formação de fase sigma em temperaturas abaixo de 1000°C (RAYNOR et al., 1988). Esta fase também ocorre nos sistemas Fe-Cr-Ni-N e Fe-Cr-Mn-N e será descrita em outro item desta revisão.

2.2 FASES QUE OCORREM NOS SISTEMAS Fe-Cr-Ni-N E Fe-Cr-Mn-N (aços inoxidáveis austeníticos e dúplex ferríticos-austeníticos).

O nitrogênio tem um forte efeito austenitizante (TOFAUTE et al., 1940; OMSÉN et al., 1971; HOFFMEISTER et al., 1981; FOLKHARD, 1988; REED, 1989; ATAMERT et al., 1991). Devido a esse efeito, os aços inoxidáveis dos sistemas Fe-Cr-Ni-N e Fe-Cr-Mn-N têm o campo de estabilidade da austenita bastante aumentado em relação aos aços inoxidáveis dos sistemas Fe-Cr-Ni e Fe-Cr-Mn. Adições de 0,7% em peso de nitrogênio, tanto no estado líquido como no estado sólido, em um aço inoxidável 25%Cr-5%Ni, que tem microestrutura dúplex ferrítico-austenítica, são suficientes para tornar a microestrutura desse aço completamente austenítica

(PANT et al., 1987; KLIAUGA, 1997). A figura 2.3 mostra o efeito austenitizante do nitrogênio no sistema Fe-Cr-Ni.

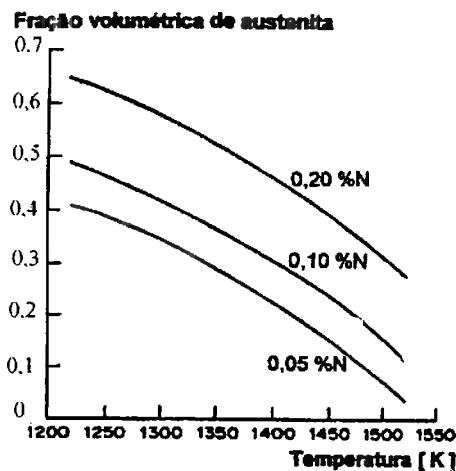


Figura 2.3 Fração volumétrica de austenita, em função temperatura, para diferentes adições de nitrogênio ao sistema Fe-Cr-Ni (ATAMERT et al., 1991).

O efeito austenitizante do nitrogênio também pode ser observado em diagramas como os de DeLong (LONG et al., 1973) e de Espy (ESPY, 1982), utilizados para prever as microestruturas resultantes em temperatura ambiente, após processos de soldagem. Os diagramas de DeLong e de Espy utilizam os conceitos de cromo e de níquel equivalentes, onde o nitrogênio tem um efeito austenitizante que varia de 14 a 30 vezes em relação do níquel (LONG et al., 1973; ESPY, 1982; GAZIRE, 1993; ALLAN, 1995). O diagrama de Espy é apresentado na figura 2.4 com as respectivas equações para os cálculos do cromo e do níquel equivalentes.

O efeito austenitizante do nitrogênio parece aumentar com o decréscimo da temperatura durante o processo de solidificação (SUUTALA, 1983). Porém, a medida que o teor de nitrogênio é aumentado na liga seu efeito austenitizante não é proporcional à sua concentração (ESPY, 1982).

Além de aumentar o campo de estabilidade da austenita, a adição de elevados teores de nitrogênio em aços inoxidáveis pode acabar causando a precipitação de nitretos, pois abaixo de 1100°C a solubilidade do nitrogênio é bastante limitada.

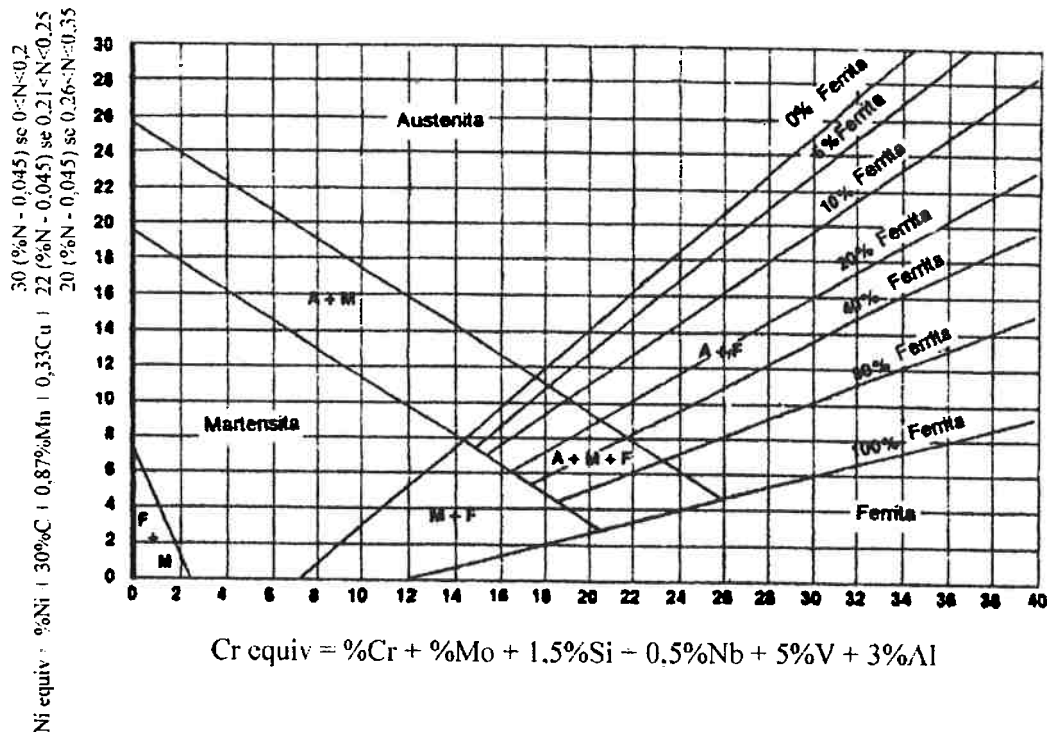
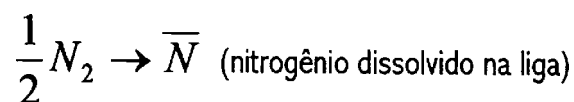


Figura 2.4 Digrama de Espy (ESPY, 1982).

2.2.1 SOLUBILIDADE DO NITROGÊNIO.

A solubilidade do nitrogênio no ferro líquido tem sido investigada desde os anos 30 (ANSON et al., 1996). Os fatores que estão ligados a ela são basicamente: a composição da liga, estrutura cristalina, temperatura e pressão.

A adição de nitrogênio nos sistemas Fe-Cr-Mn e Fe-Cr-Ni pode ser realizada utilizando-se vários processos (SIEBERT, 1994; SIMMONS, 1996; KLIAUGA, 1997). Porém, a reação fundamental é a mesma. A dissolução do nitrogênio no ferro e em suas ligas pode ser descrita pela reação:



A composição química da liga influencia na solubilidade do nitrogênio por meio dos coeficientes de interação (PECKNER et al., 1977; RAWERS et al., 1992b), que são uma medida da influência dos elementos de liga na atividade do elemento base que, no caso dos aços inoxidáveis, é o ferro. Elementos como o cromo e o manganês aumentam a solubilidade do nitrogênio no ferro (SCHÜRMANN et al., 1967; REED, 1989; ZHENG, 1991; QUI, 1993), já o níquel a diminui (SCHÜRMANN et al., 1967; REED, 1989). A figura 2.5 ilustra o efeito dos principais elementos de liga e impurezas dos aços nos coeficientes de atividade do nitrogênio. Pode-se observar, que se o logaritmo do coeficiente de atividade do nitrogênio em função dos elementos de liga ($\log f_N^{liga}$) apresentar um valor positivo, há um aumento da solubilidade do nitrogênio causada pelo elemento. Se o valor for negativo, há uma diminuição.

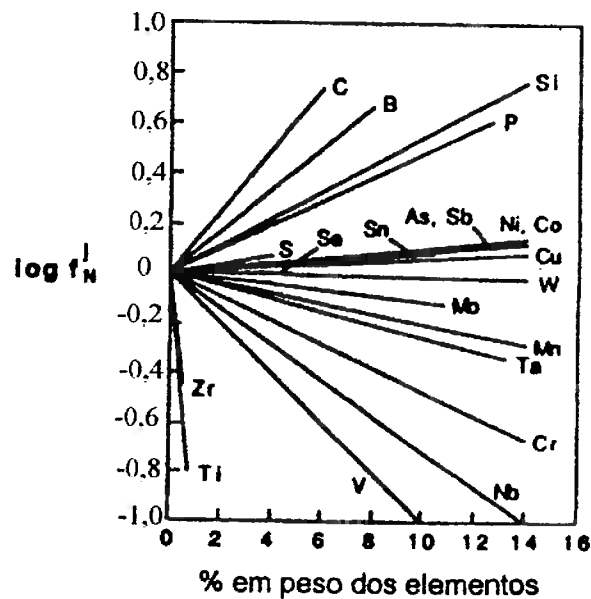


Figura 2.5 Efeito dos elementos de liga nos coeficientes de atividade do nitrogênio (SCHÜRMANN et al., 1967).

A influência dos elementos de liga também é ilustrada na figura 2.6, a qual mostra o deslocamento da linha de solubilidade máxima do nitrogênio em função de vários elementos de liga.

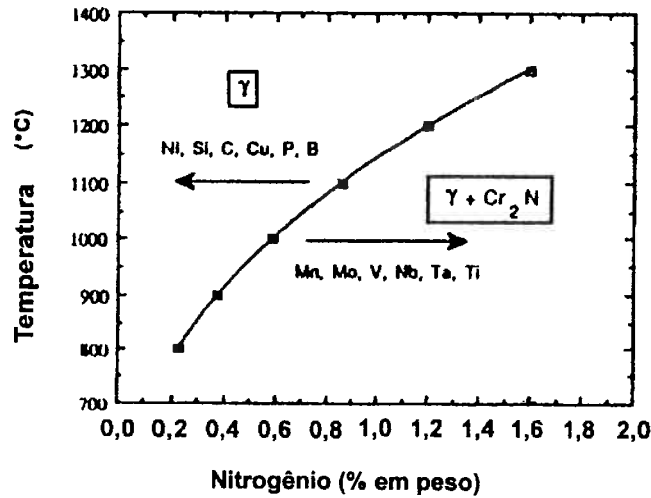


Figura 2.6 Deslocamento da linha de solubilidade máxima do nitrogênio, em função da temperatura, causado por vários elementos de liga (ZHENG, 1991). γ indica austenita e Cr_2N indica o nitreto de cromo.

O coeficiente de atividade do nitrogênio (f_N) pode ser descrito com auxílio da interpretação de Wagner (WAGNER, 1952), que usa uma expansão da série de Taylor, dada por:

$$f_N = \left(\frac{[\%N_{\text{peso}}]_{Fe}}{[\%N_{\text{peso}}]_{Fe-j}} \right)_{T,P} \quad [1]$$

$(\log f_N^0)_{T,P,\%Fe \rightarrow 100} = 0$, pois $f_N^0 = 1$ (estado de referência).

$e_N^j, r_N^j, r_N^{j,k}$ são os coeficiente de interação do nitrogênio com os elementos de liga. j e k são os elementos de liga.

$$\begin{aligned} \log f_N^{\text{liga}} = & (\log f_N^0)_{T,P,\%Fe \rightarrow 100} + \sum_j^m e_N^j (\%j) + \sum_j^m r_N^j (\%j)^2 + \\ & + \sum_{j,k}^m r_N^{j,k} (\%j)(\%k) + \dots \end{aligned} \quad [2]$$

$$e_N^j = \left(\frac{\partial(\log f_N^j)}{\partial(\%j)} \right)_{T,P,\%Fe \rightarrow 100} \quad [3]$$

$$r_N^j = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2(\log f_N^j)}{\partial(\%j)^2} \right)_{T,P,\%Fe \rightarrow 100} \quad [4]$$

$$r_N^{j,k} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2(\log f_N^j)}{\partial(\%j)\partial(\%k)} \right)_{T,P,\%Fe \rightarrow 100} \quad [5]$$

A solubilidade do nitrogênio também está relacionada com a estrutura cristalina da liga. O ferro com estrutura cristalina cúbica de faces centradas, a 1 atm, dissolve 0,4% de nitrogênio em peso. No caso do ferro com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, o percentual de nitrogênio é bem mais baixo, 0,05% (SMALL, 1990a; SMALL, 1990b; RAWERS et al., 1992b). Nos aços inoxidáveis, o nitrogênio localiza-se preferencialmente nos interstícios octaédricos da austenita. Isto foi confirmado experimentalmente utilizando-se espectroscopia Mössbauer (FOCT et al., 1989).

A influência da temperatura na solubilidade do nitrogênio é ilustrada nas figuras 2.7 e 2.8. Essas figuras mostram que há um aumento da porcentagem em peso de nitrogênio com o decréscimo da temperatura para as ligas dos sistemas Fe-Cr-Ni-N e Fe-Cr-Mn-N. Uma das explicações para este fenômeno é a transformação da ferrita em austenita, onde o nitrogênio apresenta maior solubilidade (BRADES, 1983; SPEIDEL, 1989). A outra explicação é que mesmo em temperaturas mais baixas, o nitrogênio continua sendo incorporado pelas ligas dos sistemas Fe-Cr-Ni-N e Fe-Cr-Mn-N. Porém, o excesso precipita na forma de nitretos de cromo com estrutura hexagonal do tipo Cr₂N, como mostram as figuras 2.9 e 2.10. A precipitação causa uma diminuição da supersaturação da matriz em nitrogênio e mais nitrogênio é incorporado. Devido a isso, observam-se sempre teores de nitrogênio crescentes até temperaturas em torno de 900°C. Outro fator, que pode influenciar o aumento de solubilidade de nitrogênio em temperaturas mais baixas, é a formação de arranjos de curto alcance (DOUGLASS et al., 1964; FAWLEY et al., 1968; SCHRAMM et al., 1975; STOLTZ et al., 1980; OWEN, 1990).

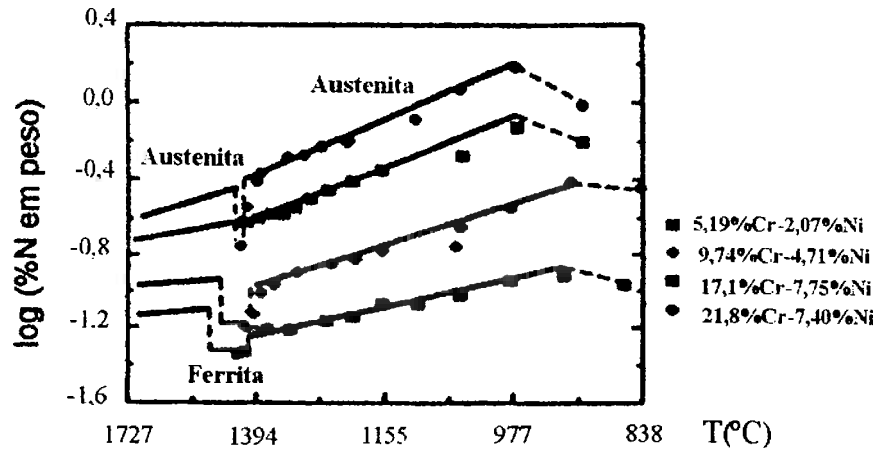


Figura 2.7. Resultados experimentais da solubilidade do nitrogênio em ligas Fe-Cr-Ni a uma pressão de 0,9579 atm (ZHENG, 1991). A região de menor solubilidade do nitrogênio é a região de estabilidade da ferrita. As regiões ferríticas e austeníticas são indicadas no gráfico.

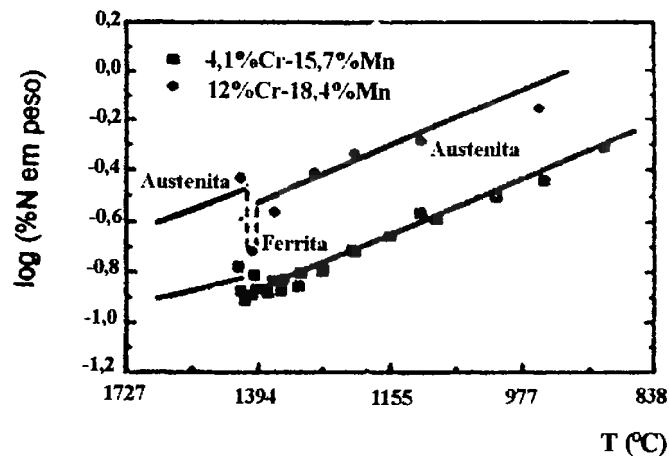


Figura 2.8. Resultados experimentais da solubilidade do nitrogênio em ligas Fe-Cr-Mn a uma pressão de 0,8813 atm (ZHENG, 1991). A região de menor solubilidade do nitrogênio é a região de estabilidade da ferrita. As regiões ferríticas e austeníticas são indicadas no gráfico.

Nas figuras 2.9 e 2.10 pode-se também observar que o sistema Fe-Cr-Ni apresenta menor solubilidade de nitrogênio que o sistema Fe-Cr-Mn (ZHENG, 1991; MENZEL et al., 1996).

Figura 2.9. Curva de solubilidade do nitrogênio para um aço inoxidável do sistema Fe-Cr-Ni (ZHENG, 1991). γ indica austenita e Cr_2N indica o nitreto de cromo.

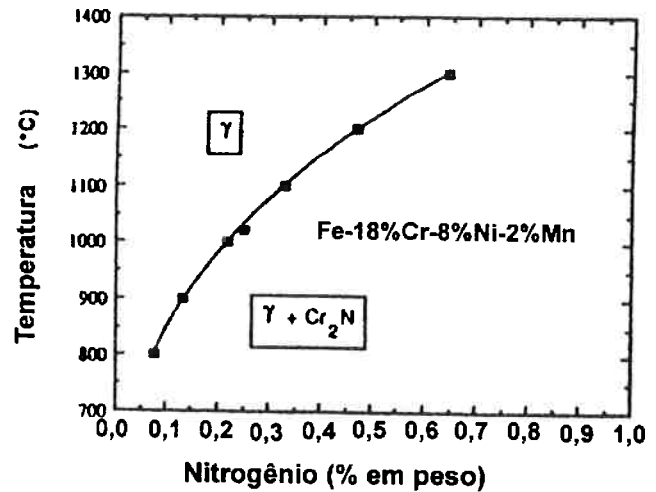
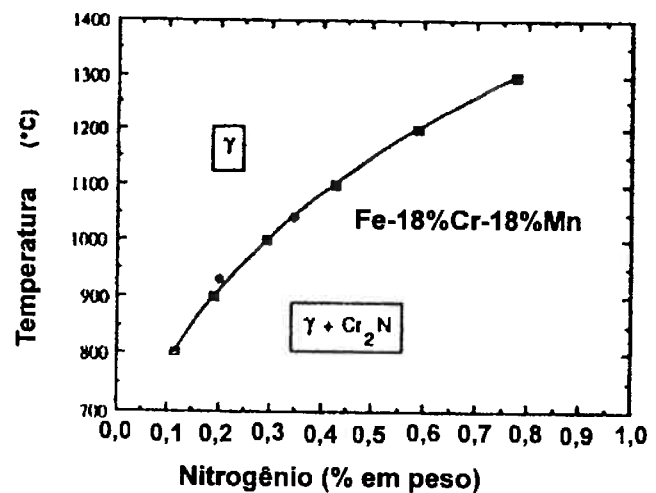


Figura 2.10. Curva de solubilidade do nitrogênio para um aço inoxidável do sistema Fe-Cr-Mn (ZHENG, 1991). γ indica austenita e Cr_2N indica o nitreto de cromo.

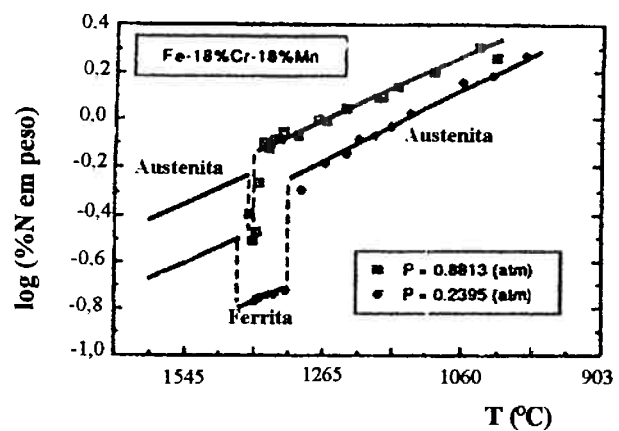


A pressão também influencia fortemente a solubilidade do nitrogênio. Existem processos que se valem da influência da pressão para a produção de aços inoxidáveis com elevados teores de nitrogênio (PANT et al., 1987; RAWERS et al., 1992a; KLIAUGA, 1997). A porcentagem em peso de nitrogênio incorporada por uma liga em função da pressão de N_2 pode ser descrita utilizando-se a lei de Sievert (PANT et al., 1987). A lei de Sievert é válida para a pressão parcial de 1 atm. Porém, alguns trabalhos mostraram (OKAMOTO et al., 1962; SCHENK et al., 1962; ZHENG, 1991; HOROVITZ et al., 1996) que o nitrogênio dissolve-se no ferro e em suas ligas de acordo com a lei de Sievert mesmo para pressões acima de 1 atm. Para o cálculo da porcentagem de nitrogênio, em uma liga, em função da pressão pode-se utilizar a equação [6] (PANT et al., 1987).

$$\%N^{liga}_{P \neq 1atm} = \%N^{liga}_{1atm} \sqrt{P_{N_2}} \quad [6]$$

A figura 2.11 mostra a influência da pressão na solubilidade do nitrogênio em um aço inoxidável austenítico 18%Cr-18%Mn.

Figura 2.11 Solubilidade do nitrogênio na liga Fe-18%Cr-18%Mn em duas diferentes pressões parciais de N₂: a) 0,8813 atm e b) 0,2395 atm (ZHENG, 1991).



A diminuição de solubilidade do nitrogênio e de outros elementos de liga nos aços inoxidáveis pode causar transformações de fase nos mesmos, conforme comentado anteriormente. Essas transformações, por sua vez, ocorrem por mecanismos que envolvem difusão e que serão apresentados no próximo item desta revisão.

2.2.2 DIFUSÃO DE ELEMENTOS INTERSTICIAIS E SUBSTITUCIONAIS EM AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS E DÚPLEX (ferríticos-austeníticos).

A difusão é um fenômeno termicamente ativado. A influência da temperatura na difusão manifesta-se no coeficiente de difusão, que obedece uma equação do tipo Arrhenius, apresentada a seguir.

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad [7]$$

onde D é o coeficiente de difusão; D_0 é uma constante do material, que agrupa os fatores que não dependem da temperatura; Q é a energia de ativação para a ocorrência de difusão; R é a constante dos gases e T é a temperatura (SHEWMON, 1989).

Influenciam também nos coeficientes de difusão dos elementos presentes na liga o tipo de estrutura cristalina, os defeitos cristalinos e a composição química.

A influência do tipo de estrutura cristalina nos coeficientes de difusão de átomos de soluto é ilustrada na tabela 2.1. A difusividade dos diversos átomos na ferrita é pelo menos uma ordem de grandeza maior do que na austenita, pois a estrutura cúbica de corpo centrado da ferrita é menos compacta.

Tabela 2.1 Coeficiente de difusão do nitrogênio (D) na ferrita (α) e na austenita (γ).

$D(\text{m}^2/\text{s})$ e $Q(\text{J/mol})$	Estrutura cristalina	Faixa de temperatura de validade da equação ($^{\circ}\text{C}$)	Coeficiente de difusão D (m^2/s)	Referência
$0,3\exp(-76.100/RT)$	Fe, α (CCC)	-	$T=700^{\circ}\text{C}$, $D=2,45 \times 10^{-5}$	WERT, 1950
$9,1 \times 10^{-5} \exp(-168.448/RT)$	Fe, γ (CFC)	1000-1200	$T=1000^{\circ}\text{C}$, $D=1,21 \times 10^{-12}$	GRIEVESON et al., 1964

Os defeitos cristalinos também facilitam a difusão. Ao longo de defeitos como contornos de grão, os átomos apresentam maiores coeficientes de difusão do que no interior dos grãos. Lacunas também são importantes nesse sentido. O número de lacunas pode ser aumentado por, pelo menos, dois processos: aumentando-se a temperatura de solubilização ou encruando-se a liga. Este último processo aumenta também a quantidade de discordâncias e de outros defeitos cristalinos (PORTER et al., 1981).

A influência da composição química nos coeficientes de difusão do nitrogênio pode ser ilustrada a partir dos resultados da tabela 2.2.

Tabela 2.2 Coeficientes de difusão do nitrogênio (D) na austenita em diferentes ligas e temperaturas.

D(m ² /s) e Q(J/mol)	Composição	Faixa de temperatura de validade da equação (°C)	Coeficiente de difusão a 1000°C	Referência
1,9x10 ⁻¹¹	Fe	955	-	DARKEN et al., 1951
3,1x10 ⁻¹⁰	Fe	1348	-	DARKEN et al., 1951
0,91x10 ⁻⁴ exp(-168448/RT)	Fe	1000-1200	1,11x10 ⁻¹¹	GRIEVESON et al., 1964
0,56x10 ⁻⁴ exp(-168000/RT)	Fe-10%Ni		7,90x10 ⁻¹²	GRABKE et al., 1978
2,18exp(-316000/RT)	Fe-20%Cr-25%Ni	927-1052	2,32x10 ⁻¹³	HALES et al., 1977
3,62x10 ⁻⁴ exp(-209400/RT)	Fe-19%Cr-12%Ni	1010-1300	9,16x10 ⁻¹³	KÜHL et al., 1991
5,74x10 ⁻⁴ exp(-210900/RT)	Fe-12%Cr-16%Ni	927-1227	1,26x10 ⁻¹²	KÜHL et al., 1991
5,14x10 ⁻⁴ exp(-213000/RT)	Fe-19%Cr-16%Ni-2%Mo	927-1227	9,26x10 ⁻¹³	KÜHL et al., 1991
0,64x10 ⁻⁴ exp(-196400/RT)	Fe-19%Cr-12%Ni-2%Mo	927-1227	5,54x10 ⁻¹³	KÜHL et al., 1991

Utilizando-se a primeira lei de Fick, têm-se que as equações que descrevem o fluxo de átomos intersticiais e substitucionais durante o processo de difusão (COATES, 1973) são:

$$J_1 = -D_{11}\nabla C_1 - D_{12}\nabla C_2 \text{ (fluxo de átomos intersticiais) [8]}$$

$$J_2 = -D_{21}\nabla C_1 - D_{22}\nabla C_2 \text{ (fluxo de átomos substitucionais) [9]}$$

onde o índice 1 refere-se aos átomos intersticiais e o índice 2 aos átomos substitucionais. D_{ij} ($i=1,2$ e $j=1,2$) são os coeficientes de difusão empíricos. C_j ($j=1,2$) são as concentrações dadas em moles por unidade de volume.

Devido ao fato dos átomos intersticiais difundirem-se intersticialmente e os substitucionais por meio do mecanismo de lacunas, segue-se que $D_{11} \gg D_{22}$. Além disso, os átomos substitucionais em uma liga influenciam na difusão dos átomos intersticiais. Já os átomos intersticiais têm pouca influência na difusão dos átomos substitucionais (COATES, 1973). Dessas afirmações tem-se que a equação do fluxo de átomos substitucionais [9] pode ser escrita de forma simplificada como:

$$J_2 = -D_{22} \nabla C_2 \quad [10]$$

Embora a difusão dos elementos em uma liga tenha sido abordada utilizando a primeira lei de Fick, para a maioria dos processos que envolvem difusão é mais interessante utilizar a segunda lei de Fick, pois o estado estacionário geralmente não é alcançado. A segunda lei de Fick é descrita por uma equação diferencial [11] (DETTMAN, 1988; SHEWMON, 1989; GOLDBERG et al., 1998).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C \quad [11]$$

O coeficiente de difusão D é considerado constante, C é a concentração de soluto e t é o tempo.

Fazendo na segunda lei de Fick as mesmas considerações feitas no caso da utilização da primeira lei de Fick, tem-se:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_{11} \nabla^2 C_1 + D_{12} \nabla^2 C_2 \quad (\text{para solutos intersticiais}) \quad [12]$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_{22} \nabla^2 C_2 \quad (\text{para solutos substitucionais}) \quad [13]$$

2.2.2.1 SOLUÇÕES PARA SEGUNDA LEI DE FICK.

Existem várias soluções para a segunda de lei de Fick (SHEWMON, 1989), as quais dependem de condições de contorno adotadas. Uma das soluções para a segunda lei de Fick, que será utilizada na discussão dos resultados deste trabalho, é apresentada a seguir.

Uma liga, inicialmente bifásica, sofre uma alteração na estabilidade de uma das fases em função da incorporação de um soluto por meio de processos de difusão no estado sólido. A figura 2.12 apresenta o esquema para ilustrar este problema e a equação [14] apresenta a solução para a segunda lei de Fick. As condições de contorno são: $C=C_s$ em $x=0$ e $t>0$ e $C=C_{\alpha\gamma}$ em $x=w$ e $t>0$, onde C é a concentração de soluto, C_s é concentração de soluto na superfície, t é tempo, x é a distância em relação a superfície da amostra e w é o tamanho da camada bifásica transformada em monofásica e $C_{\alpha\gamma}$ é a concentração na interface $\gamma/\gamma\alpha$.

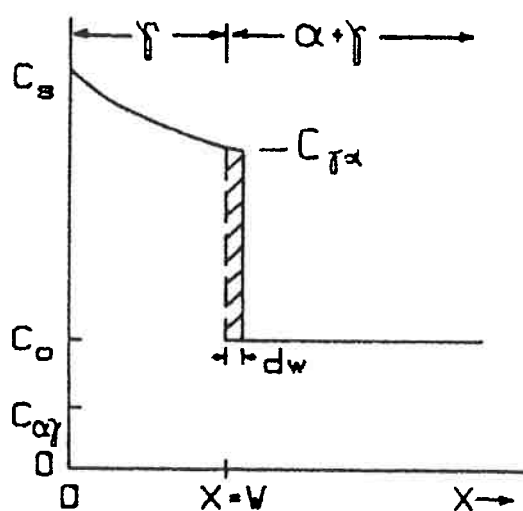


Figura 2.12 Esquema ilustrando a transformação de uma liga bifásica em monofásica devido a incorporação de um soluto no estado sólido (SHEWMON, 1989). γ e α são as fases presentes na liga.

O crescimento da fase γ (w), ilustrado na figura 2.12, é dado por:

$$w^2 = \frac{(C_s - C_{\alpha\gamma})}{2(C_{\alpha\gamma} - C_0)} 4Dt \quad [14]$$

2.2.3 TRANSFORMAÇÕES DE FASE EM AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS E DÚPLEX (ferríticos-austeníticos).

Nos aços inoxidáveis austeníticos pode ocorrer precipitação de nitretos e de carbonetos, no estado sólido, em temperaturas abaixo de 1100°C, pois as solubilidades do nitrogênio e do carbono caem sensivelmente abaixo desta temperatura (ZHENG, 1991; MACHADO, 1995; MENZEL et al., 1996). Por outro lado, abaixo de 500°C a precipitação de nitretos e de carbonetos ocorre de maneira muito lenta.

Nos aços inoxidáveis dúplex, além da precipitação de nitretos e de carbonetos, pode ocorrer a formação de austenita abaixo de 1200°C e de fase sigma abaixo de 1000°C. A formação de fase sigma em aços inoxidáveis dúplex tem cinética mais rápida em relação aos aços inoxidáveis austeníticos. O limite inferior de temperaturas para ocorrência de precipitação de fases intermetálicas está em torno de 600°C. Na verdade, abaixo dessa temperatura a cinética de precipitação pode ser bastante lenta (WEISS et al., 1972; RAYNOR et al., 1988; BRANDI, 1992; PADILHA et al., 1994).

As fases que podem ocorrer em aços inoxidáveis austeníticos e dúplex são apresentadas nos diagramas tempo-temperatura-transformação (TTT) das figuras 2.13 e 2.14, respectivamente.

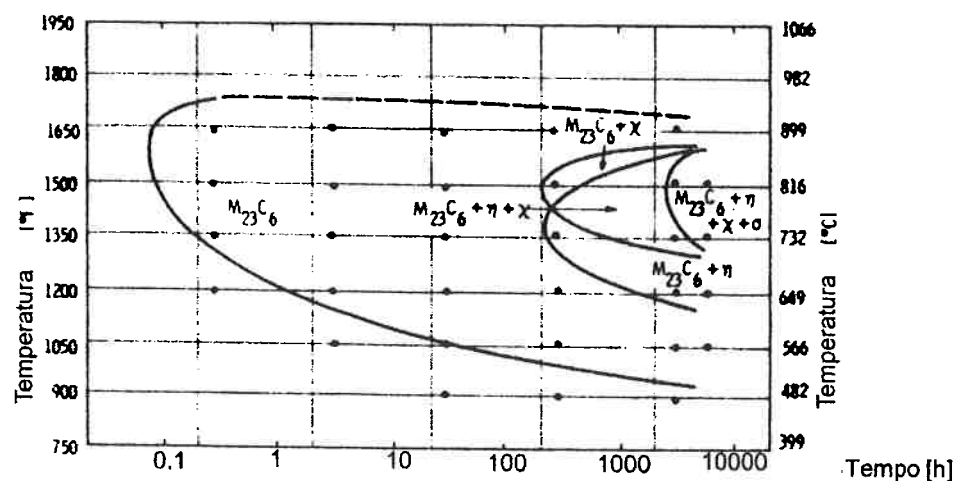
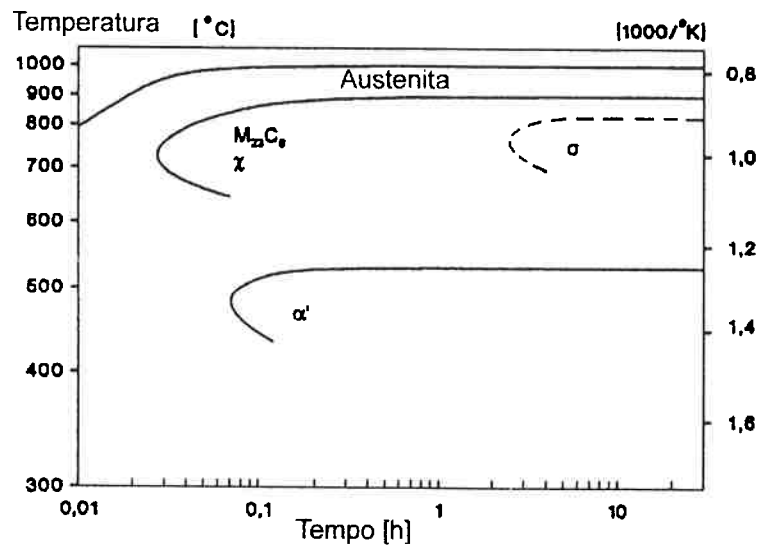
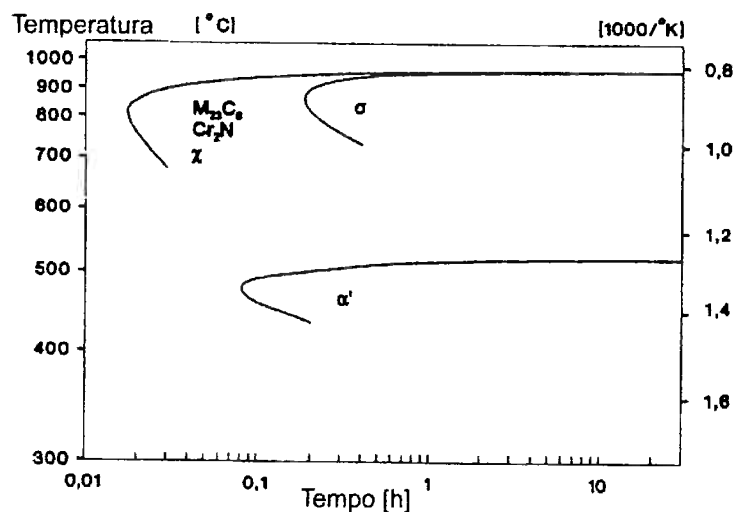


Figura 2.13 Diagrama TTT de um aço austenítico AISI 316 (18%Cr-13%Ni-2%Mo-0,07%C), solubilizado a 1260°C por 1,5 horas e resfriado em água. $M_{23}C_6$ é carboneto de cromo, χ é fase qui, σ é a fase sigma e η é a fase de Laves (WEISS et al., 1972).



(a)



(b)

Figura 2.14 Diagrama TTT dos aços inoxidáveis (a) DIN 1.4460 e (b) DIN 1.4462. α' é a fase alfa linha, χ é fase qui e σ é a fase sigma, $M_{23}C_6$ é carboneto de cromo e Cr_2N é o nitreto de cromo. Os aços foram solubilizados a 1050°C por 1 hora (WISCHNOWSKI, 1995).

2.2.3.1 FORMAÇÃO DE AUSTENITA EM AÇOS INOXIDÁVEIS DÚPLEX (ferríticos-austeníticos).

Os aços inoxidáveis dúplex ferríticos-austeníticos apresentam modo de solidificação ferrítico (SUUTALA et al., 1979a; SUUTALA et al., 1979b; LIPPOLD et al., 1980; ALLAN, 1995). A precipitação de austenita ocorre no estado sólido entre 1200 e 650°C. Nessas temperaturas, a

austenita precipita por nucleação e crescimento (SOUTHWICK et al., 1980). O mecanismo de crescimento é controlado por difusão com partição dos solutos (ATAMERT et al., 1991). Pode-se comparar a precipitação da austenita nos aços inoxidáveis à decomposição da austenita em aços baixa liga, onde a precipitação da austenita ocorre nos contornos de grão ferríticos (SNAPE et al., 1972). Por outro lado, durante processos de soldagem, onde as velocidades de resfriamento podem ser muito elevadas, a formação de austenita a partir da ferrita pode ser decorrente de uma transformação massiva (NAKAO et al., 1988).

As maiores velocidades de formação da austenita estão em torno de 800°C (SOUTHWICK et al., 1980). Esta temperatura, no entanto, coincide com as cinéticas mais rápidas de precipitação de outras fases, como os carbonetos e os nitretos de cromo. Devido a isso, para obter-se uma microestrutura dúplex ferrítico-austenítica as temperaturas de tratamento térmico utilizadas estão acima de 1050°C, onde o carbono e o nitrogênio estão em solução sólida e a fase sigma não é mais estável.

A figura 2.15 apresenta uma curva de cinética de formação de austenita em aços inoxidáveis dúplex ferríticos-austeníticos resfriados a partir do campo ferrítico (1300°C).

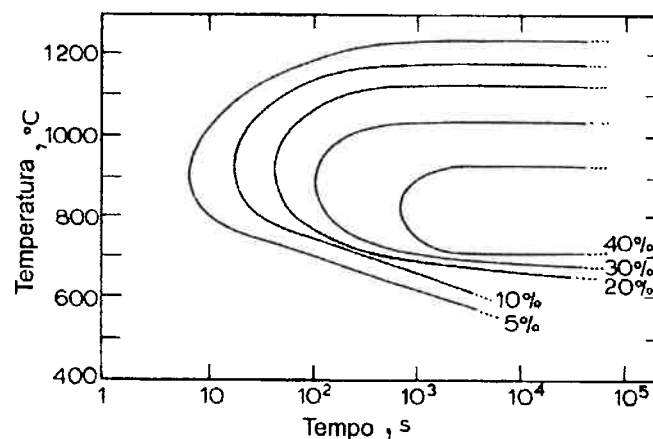


Figura 2.15 Curva de cinética de formação de austenita em aço dúplex 26%Cr-5%Ni-1,3%Mo, 0,03%C resfriado a partir do campo ferrítico (1300°C) (SOUTHWICK et al., 1980).

2.2.3.1.1 COEFICIENTES DE PARTIÇÃO DOS ELEMENTOS DE LIGA EM AÇOS INOXIDÁVEIS DÚPLEX (ferríticos-austeníticos).

Os elementos de liga em aços dúplex ferríticos-austeníticos não apresentam concentrações idênticas na ferrita e na austenita. A ferrita apresenta-se mais rica em cromo e molibdênio. Já a austenita, apresenta-se mais rica em níquel, carbono e nitrogênio. Os teores dos elementos austenitizantes e ferritizantes em cada fase estão relacionados com os coeficientes de partição, os quais são apresentados na figura 2.16.

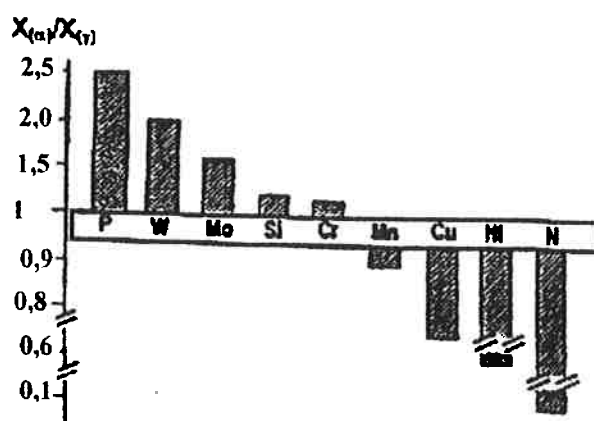


Figura 2.16 Coeficientes de partição dos elementos entre a ferrita e a austenita de um aço inoxidável dúplex, $\frac{[x]_{\alpha}}{[x]_{\gamma}}$ (CHARLES, 1994). X é a porcentagem em peso do elemento na fase.

2.2.3.2 PRECIPITAÇÃO A PARTIR DE UMA SOLUÇÃO SÓLIDA SUPERSATURADA.

A reação de precipitação ocorre pela decomposição de uma solução sólida supersaturada em soluto em uma solução sólida empobrecida em soluto (com a mesma estrutura cristalina e composição química similar a da solução sólida supersaturada) e em um precipitado com composição química e, geralmente, estrutura cristalina diferentes da matriz (solução sólida) (SOFFA, 1986; PORTER et al., 1981, CHRISTIAN, 1965). As figuras 2.9 e 2.10, apresentadas anteriormente, mostram curvas de solubilidade/precipitação para o nitreto de cromo do tipo Cr₂N em aços inoxidáveis do sistemas Fe-Cr-Ni-N e Fe-Cr-Mn-N (ZHENG, 1991). Essa reação de precipitação pode ser descrita pela reação:

γ_0 (matriz supersaturada) \rightarrow γ (matriz empobrecida em soluto) + ϵ (precipitado).

O precipitado (ϵ), que irá formar-se em uma liga, dependerá da energia livre de formação do mesmo e da temperatura de exposição (tratamento térmico). A tabela 2.3 mostra as entalpias de formação de alguns nitretos e carbonetos.

Tabela 2.3 Tabela de entalpias de formação de alguns nitretos e carbonetos que ocorrem em aços inoxidáveis (GOLDSCHMIDT, 1967).

Fase	Estrutura cristalina	Parâmetros de rede (Å)	Dureza (kg/mm ²)	Entalpia de formação Kcal/mol - CNTP
Cr ₂ N	Hexagonal compacta	a = 4,759-4,805 c = 4,438-4,479	1570	-31
CrN	Cúbica	a = 4,149	1083	-30
Fe ₄ N	Cúbica de faces centradas	a = 3,791-3,801	-	-2,6
Cr ₇ C ₃	Hexagonal complexa	a = 4,53 c = 14,01	1000	-16,4
Cr ₂₃ C ₆	Cúbica de faces centradas	a = 10,60	1600	-42,5

Existem outros fatores, além da entalpia de formação dos precipitados, que influenciam na precipitação de uma determinada fase. Os processos de nucleação, de crescimento e de coalescimento dos precipitados, bem como a competição entre esses processos, levam à formação de precipitados com morfologias e distribuição bastante diferenciados (SOFFA, 1986), conforme ilustra figura 2.17.

Neste texto, são descritos apenas os mecanismos de precipitação a partir de uma solução sólida supersaturada relacionados com a precipitação a) contínua, b) descontínua e c) contínua-descontínua ocorrendo concomitantemente.

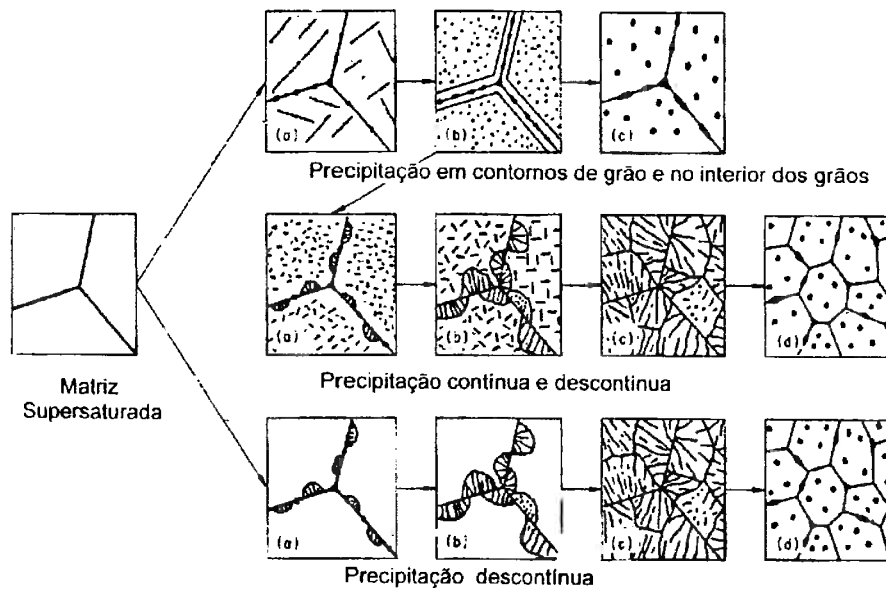


Figura 2.17 Modelos de ocorrência de precipitação a partir de soluções sólidas supersaturadas (GEISLER, 1951).

a) Precipitação contínua.

A barreira energética para a nucleação de um precipitado é definida pelas relações cristalográficas entre o precipitado e a matriz (HORNBOGEN, 1969). A nucleação homogênea é esperada quando um precipitado é coerente com a matriz. Já quando o precipitado é incoerente com a matriz, espera-se que o precipitado nucleie em contornos de grão. Precipitados semicoerentes têm sua nucleação facilitada em discordâncias. A tabela 2.4 apresenta locais preferenciais para nucleação (nucleação homogênea, lacunas, discordâncias e contornos de grão) em função das relações cristalográficas entre o precipitado e a matriz.

A precipitação contínua pode nuclear tanto na matriz como em defeitos. Essa precipitação caracteriza-se por apresentar uma variação contínua de soluto na região junto à ocorrência de precipitação. A variação de concentração de soluto durante o crescimento dos precipitados resultantes de precipitação contínua é ilustrada na figura 2.18.

Tabela 2.4 Locais de ocorrência de nucleação de precipitados em função das relações de orientação entre o precipitado e a matriz. As setas indicam a direção em que ocorre diminuição de energia livre para ocorrência de precipitação (HORNBOGEN, 1969).

Defeito/ Relação cristalográfica entre a matriz e o precipitado	Contorno de grão (CG)		Discordâncias (D)		Lacunas (L)		Nucleação homogênea (NH)
c=coerente	CGc	→	Dc	→	Lc	≈	NHc
	↓		↓				↑
s=semicoerente	CGs	→	Ds	←	Ls	←	NHs
	↓		↑				↑
i=incoerente	CGi	←	Di	←	Li	←	NHi

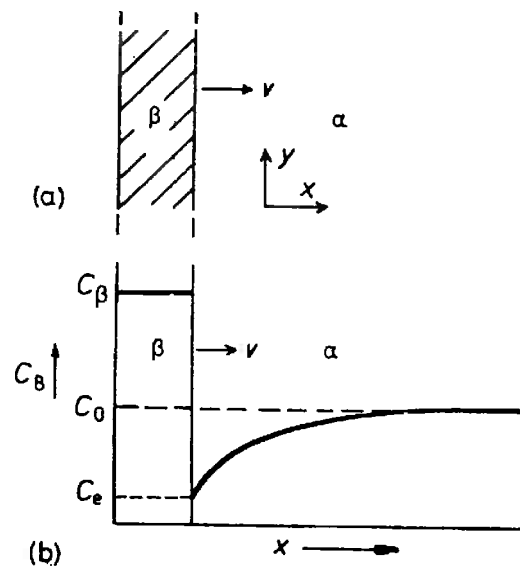


Figura 2.18 Variação de concentração de soluto durante a precipitação contínua (PORTER et al., 1981). α é a matriz, β é o precipitado, C_e é a concentração de equilíbrio da matriz, C_β é a concentração de equilíbrio do precipitado e C_0 é concentração inicial da matriz. (a) indica a frente de reação do precipitado β e (b) a concentração de soluto no precipitado β e na matriz α .

Os primeiros estágios da precipitação contínua consistem no agrupamento de átomos de soluto. Esse agrupamento ao atingir um tamanho crítico, possibilita a formação de um núcleo. Esse núcleo, frequentemente coerente com a matriz, cresce tornando-se um precipitado

metaestável (zonas de Guinier-Preston), o qual dá origem a uma partícula mais estável (SHEWMON, 1969; PORTER et al., 1981). O precipitado formado tem uma combinação de interfaces coerentes ou semicoerentes e interfaces incoerentes. As interfaces coerentes e semicoerentes apresentam pequena mobilidade. Já as interfaces incoerentes, apresentam elevada mobilidade e controle de crescimento por difusão. A figura 2.19 apresenta um modelo de precipitado que apresenta interfaces coerentes ou semicoerentes e interfaces incoerentes.

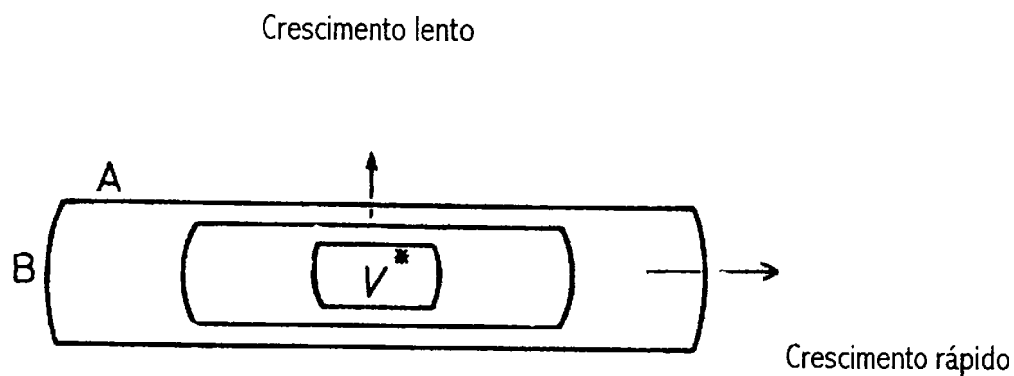


Figura 2.19 Modelo de precipitado com relações de coerência com a matriz. A é a interface coerente. B é a interface incoerente e tem o crescimento controlado por difusão (PORTER et al., 1981).

b) Precipitação descontínua.

A precipitação descontínua caracteriza-se pela variação descontínua, tanto da composição química como do parâmetro de rede da matriz supersaturada (α_0) e da matriz transformada (α), conforme é apresentado nos resultados da figura 2.20, diferindo da precipitação contínua (figura 2.18).

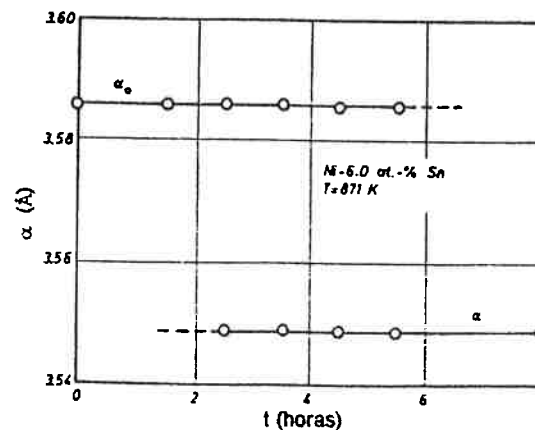


Figura 2.20 Variação do parâmetro de rede durante a precipitação descontínua. α_0 indica matriz supersaturada e α da matriz transformada (GUST, 1979).

Os fatores que parecem propiciar a ocorrência de precipitação descontínua são: i) a existência de um desajuste mínimo entre o parâmetro de rede da matriz e do precipitado (HAGEL et al., 1959); ii) diferenças superiores a 11% entre os raios atômicos do soluto e do solvente (BÖHM, 1961); iii) a influência da concentração de soluto na energia de interface (MEYRICK et al., 1976) e vi) as relações de orientação entre os grãos. Existem contornos de grão em que se observa precipitação descontínua e em outros não (ITO, 1981). O precipitado pode ter uma relação de orientação mais favorável com um grão do que com outro (WILLIAMS et al., 1981). Os potenciais termodinâmicos associados com a ocorrência de precipitação descontínua são apresentados na figura 2.21. No entanto, não houve grandes avanços até os dias de hoje, no que diz respeito a um modelo que explique a ocorrência desse tipo de precipitação em alguns sistemas e em outros não. Isso deve-se ao fato de que vários fatores contribuem para que a precipitação descontínua ocorra. Isso faz com que não se possa com um modelo simples, prever a ocorrência ou não de precipitação descontínua em um determinado sistema (WILLIAMS et al., 1981).

A precipitação descontínua pode ser de dois tipos: i) reação do tipo interfacial (que ocorre em contornos de grão) e ii) reação em discordâncias (GUST, 1979). No entanto, a nucleação da precipitação descontínua ocorre habitualmente em contornos de grão (reação interfacial), ocorrendo conjuntamente com a migração dos mesmos. Como consequência da precipitação descontínua tem-se, junto ao precipitado, uma matriz empobrecida em soluto a qual tem a mesma orientação cristalina da matriz supersaturada em que não ocorreu precipitação

(CHRISTIAN, 1965; GUST, 1979; WILLIAMS et al., 1981; PASCHOAL et al., 1984). A figura 2.22 apresenta um esquema de ocorrência de precipitação descontínua em contornos de grão.

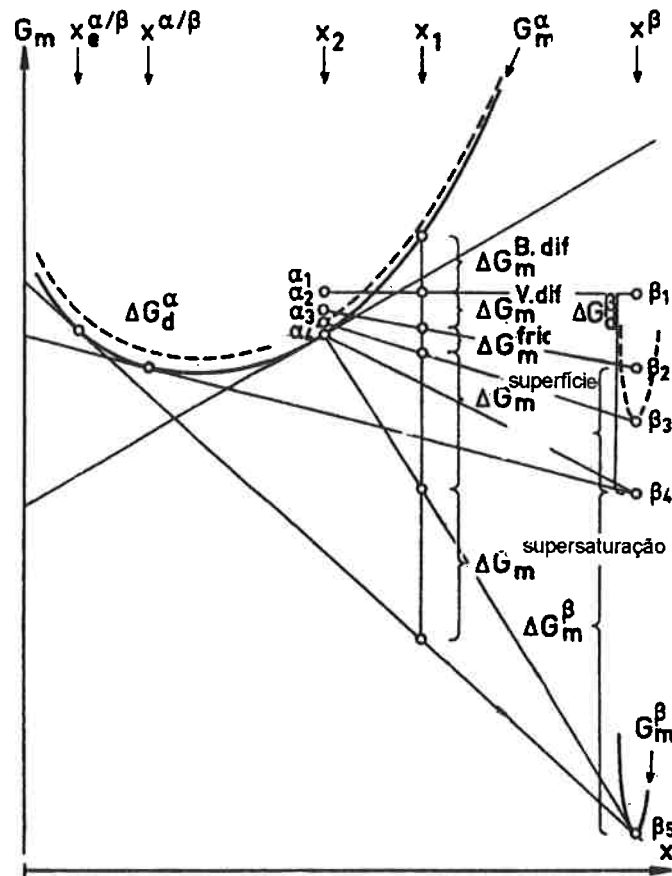


Figura 2.21 Potências termodinâmicas para ocorrência de precipitação descontínua (HILLERT, 1972). G_m é a energia livre de Gibbs; x é a composição de soluto; $\Delta G_m^{B.dif}$ é a variação de energia livre devido a difusão em contorno de grão; $\Delta G_m^{V.dif}$ é a variação de energia livre devido a difusão no volume; ΔG_m^{fric} é a variação de energia livre devido a movimentação do contorno de grão; $\Delta G_m^{superficie}$ é a variação de energia livre devido a criação de uma interface; $\Delta G_m^{supersaturacao}$ é a variação de energia livre devido a diminuição de supersaturação da matriz; $x_e^{\alpha/\beta}$ é composição da interface na condição de equilíbrio; $x^{\alpha/\beta}$ é a concentração da interface durante a transformação; x_1 é a concentração inicial da matriz; x_2 é a concentração no contorno de grão; x_β é a concentração do precipitado; $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$, correspondem as energias livres da matriz durante a transformação; $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$ correspondem as energias livres do precipitado durante a transformação.

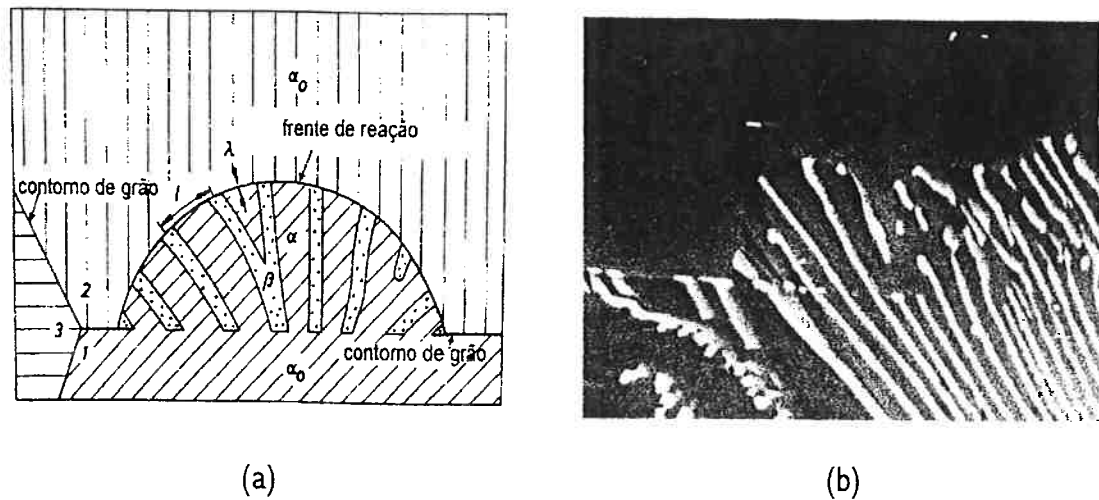


Figura 2.22 a) Esquema de ocorrência de precipitação descontínua em contornos de grão (GUST, 1979). b) Micrografia ilustrando o esquema apresentado (MACHADO, 1995). α_0 é a matriz supersaturada, α é a matriz empobrecida em soluto, β é o precipitado, λ é a espessura da frente de reação e l é o espaçamento interlamelar.

A reação de precipitação descontínua interfacial pode ocorrer, por sua vez, de duas formas. Na primeira delas, precipitação no contorno induz a movimentação do mesmo. Este mecanismo predominaria em temperaturas mais baixas (TU et al., 1967a; TU et al., 1967b). Na segunda, a movimentação do contorno é o que favorece a precipitação. Este último mecanismo ocorreria em temperaturas mais elevadas, próximas das de recristalização do material (FOURNELLE et al., 1972).

Na figura 2.23 é apresentado o esquema de início de precipitação descontínua proposto por Tu e Turnbull (TU et al., 1967a). O precipitado formado no contorno de grão tem forma de disco ou placa e apresenta um plano de hábito com um dos grãos do contorno. Esse plano de hábito é uma interface coerente ou semi-coerente e tem baixa energia. A outra interface do precipitado é incoerente com a matriz e apresenta elevada energia. Para que ocorra diminuição dessa energia ocorre migração do contorno de grão, envolvendo todo o precipitado dentro do grão. O precipitado fica ligado ao contorno apenas por uma ponta. Este processo repete-se e novos precipitados nucleiam. (TU et al., 1967a; TU et al., 1967b; TU, 1972).

No mecanismo onde a migração do contorno induz a precipitação descontínua, as relações de orientação entre o precipitado e a matriz têm importância secundária. O contorno de grão em movimento interage localmente com o precipitado alotriomórfico, desenvolvendo uma

estrutura lamelar. Nesse caso, o precipitado pode apresentar duas morfologias, podendo apresentar relação de orientação com a matriz ou não. (FOURNELLE et al., 1972). A ocorrência de precipitação descontínua onde a migração do contorno induz a precipitação é apresentada na figura 2.24.

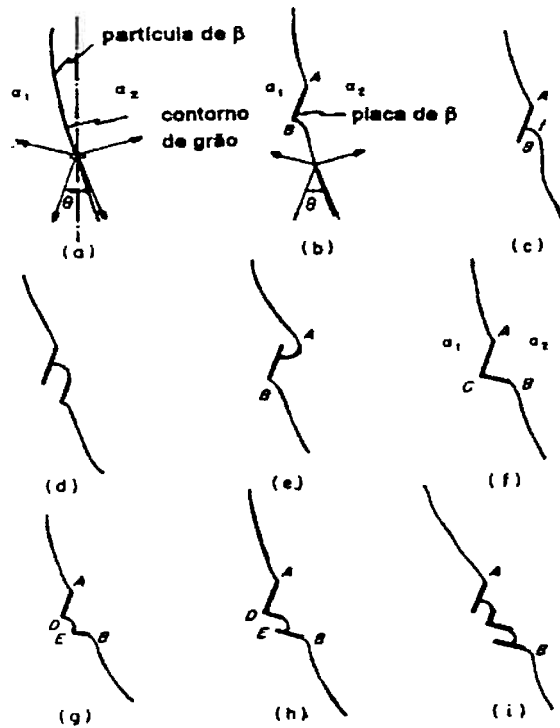


Figura 2.23 Modelo de precipitação descontínua (TU et al., 1967a).

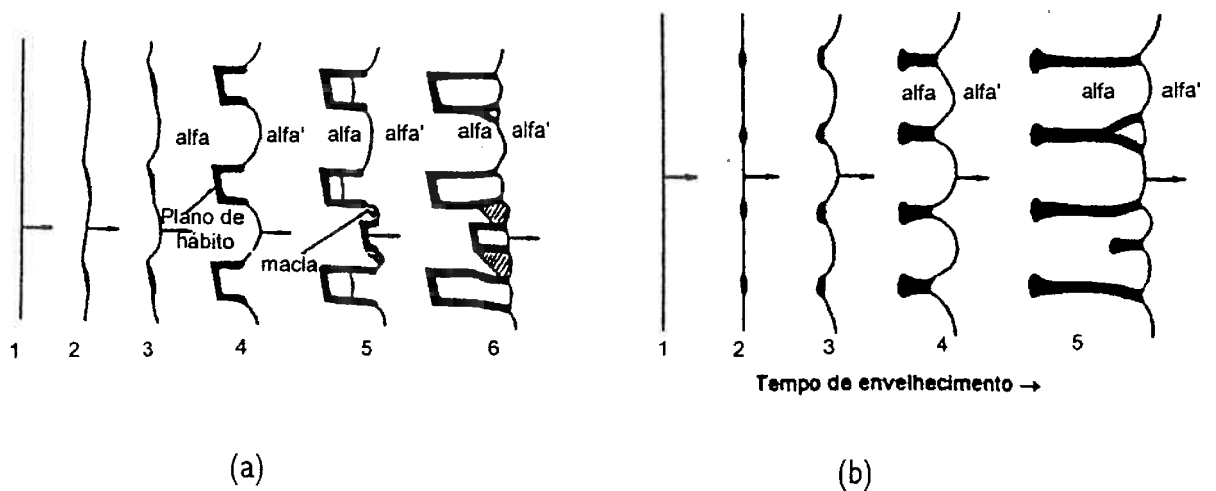


Figura 2.24 Modelo de ocorrência de precipitação descontínua (FOURNELLE et al., 1972). (a) Relações de orientação entre precipitado e matriz são importantes. (b) Relações de orientação entre precipitado e matriz não são importantes.

A reação de precipitação descontínua em discordâncias difere da reação do tipo interfacial em três fatores: i) a orientação da matriz empobrecida em soluto é a mesma da matriz supersaturada. No caso da precipitação interfacial, a matriz empobrecida tem a mesma orientação cristalográfica do grão vizinho ao grão onde ocorreu o início da precipitação, conforme mostra o esquema da figura 2.22. ii) Os precipitados formados na reação em discordâncias não são lamelares, mas sim pequenas placas com orientação cristalográfica bem definida. iii) O mecanismo de transporte de massa é a difusão no volume e não a difusão exclusivamente no contorno de grão, como no caso da reação interfacial. As distâncias de difusão são da ordem de 1000 Å em torno da discordância. Nesse caso, a espessura da região onde ocorre a difusão está em torno de 0,5 nm (GUST, 1979). A figura 2.25 mostra um esquema da reação de precipitação descontínua em discordâncias.

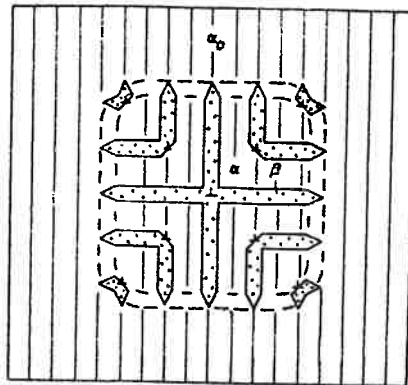


Figura 2.25 Reação de precipitação descontínua em discordâncias (GUST, 1979). α_0 representa a matriz supersaturada, α representa a matriz empobrecida em soluto e β representa o precipitado.

c) Precipitação contínua e descontínua.

A ocorrência de precipitação contínua e descontínua caracteriza-se em uma faixa de temperaturas (HORNBOGEN, 1972, PREDEL et al., 1973, GUST, 1979), conforme ilustra o diagrama da figura 2.26. O aumento da supersaturação favorece a precipitação descontínua.

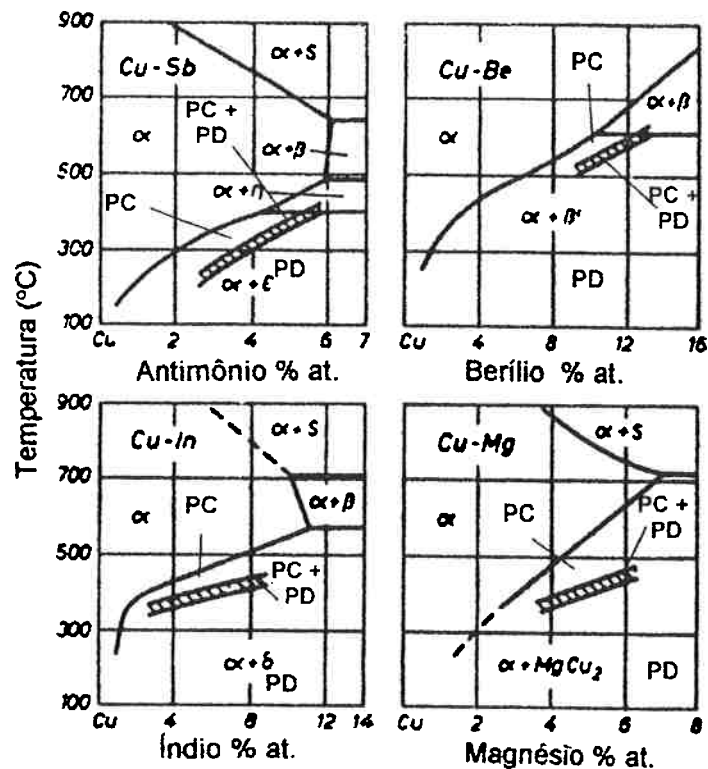


Figura 2.26 Faixa de ocorrência de precipitação contínua (PC), descontínua (PD), contínua e descontínua (PD + PC) (HORNBOGEN, 1972).

A ocorrência prévia de precipitação contínua, mesmo que seja apenas a formação de precipitados metaestáveis (zona de Gunier-Preston), parece inibir a precipitação descontínua (ALEXANDER et al., 1982). Por isso, quanto menor a probabilidade de precipitar uma fase estável no interior do grão, maior a possibilidade de ocorrer nucleação dessa fase em contornos de grão e, por consequência, ocorrer precipitação descontínua. Além da ocorrência de precipitação no contorno, no caso da precipitação descontínua, o contorno deve apresentar alta mobilidade. A velocidade da frente de reação da precipitação (G) é dada pelo potencial termodinâmico (p) e pela mobilidade (m), como é apresentado na equação [15]. O potencial termodinâmico (p), em grande parte, deve-se à supersaturação (HILLERT, 1972). Portanto, quanto maior a supersaturação maior a probabilidade de ocorrência de precipitação descontínua (CHRISTIAN, 1965). A mobilidade do contorno de grão é determinada pela frequência de saltos e pela espessura do contorno.

$$G=mp \text{ [15]}$$

Deve-se, no entanto, sempre levar em conta o compromisso entre potencial termodinâmico (supersaturação) e a mobilidade (difusão dos átomos). Em temperaturas baixas, embora a supersaturação seja maior, a difusão é menor. A velocidade da frente de reação (G) assumirá um valor máximo para um determinado superresfriamento, devido a esses fatores (HORNBOGEN, 1969).

2.2.3.2.1 PRECIPITAÇÃO DE CARBONETOS E NITRETOS DE CROMO EM AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS.

Os carbonetos de cromo, que podem precipitar nos aços inoxidáveis austeníticos, são M_7C_3 , M_6C e o $M_{23}C_6$.

O M_7C_3 forma-se para teores mais elevados de carbono (MARSHAL, 1984; PADILHA et al., 1994) e tem estrutura cristalina hexagonal. Os parâmetros de rede do carboneto M_7C_3 são: $a=6,928-6,963 \text{ \AA}$ e $c=4,511-4,541 \text{ \AA}$ (MARSHALL, 1984).

O M_6C é frequentemente encontrado em aços inoxidáveis contendo molibdênio e tungstênio. Este carboneto tem estrutura cristalina cúbica de faces centradas e parâmetro de rede: $a=10,85-11,11 \text{ \AA}$ (PADILHA et al., 1994).

O carboneto $M_{23}C_6$ tem estrutura cristalina cúbica de faces centradas e parâmetro de rede: $a=10,57-10,68 \text{ \AA}$. Sua estequiometria pode ser $(Cr_{16}Fe_5Mo_2)C_6$, $(FeCr)_{23}C_6$ ou $(Cr_{17}Fe_{4,5}Mo_{1,5})C_6$. A figura 2.27 mostra a cinética de precipitação deste carboneto para duas ligas.

Vários nitretos podem ocorrer em aços inoxidáveis contendo elevados teores de nitrogênio (ÅGREN, 1979; FRISK, 1990; RAWERS et al., 1990b), mas os principais nitretos que ocorrem nos aços inoxidáveis são CrN e Cr_2N (RAGHAVAN, 1987; HERTZMAN et al., 1987; HERTZMAN, 1987; FRISK et al., 1989; FRISK, 1990; FRISK, 1991; WRIEDT, 1991). O CrN tem entalpia de formação muito próxima à do Cr_2N (GOLDSCHIMIDT, 1967). Porém, suas relações de orientação são mais favorecidas na ferrita do que na austenita (FRISK et al., 1989), não sendo comumente encontrado nesta fase. Esse nitreto também pode ser encontrado em ligas no estado bruto de fundição, resultado de uma reação eutética (RAWERS et al., 1992b). Já o nitreto

de cromo Cr_2N , ocorre predominantemente na austenita (PRESSER et al., 1983; RAYAPROLU et al., 1989; KIKUCHI et al., 1991; VANDERSCHAEVE et al., 1994; MACHADO, 1995), mas sua precipitação também foi observada em aços inoxidáveis ferríticos (BYWATER et al., 1975). Em aços inoxidáveis dúplex, a precipitação de nitretos do tipo Cr_2N é favorecida nas interfaces ferrita-austenita, embora sua precipitação também tenha sido observada em contornos ferrita-ferrita (RAMÍRES LONDOÑO, 1997). 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% (RAGHAVAN, 1987).

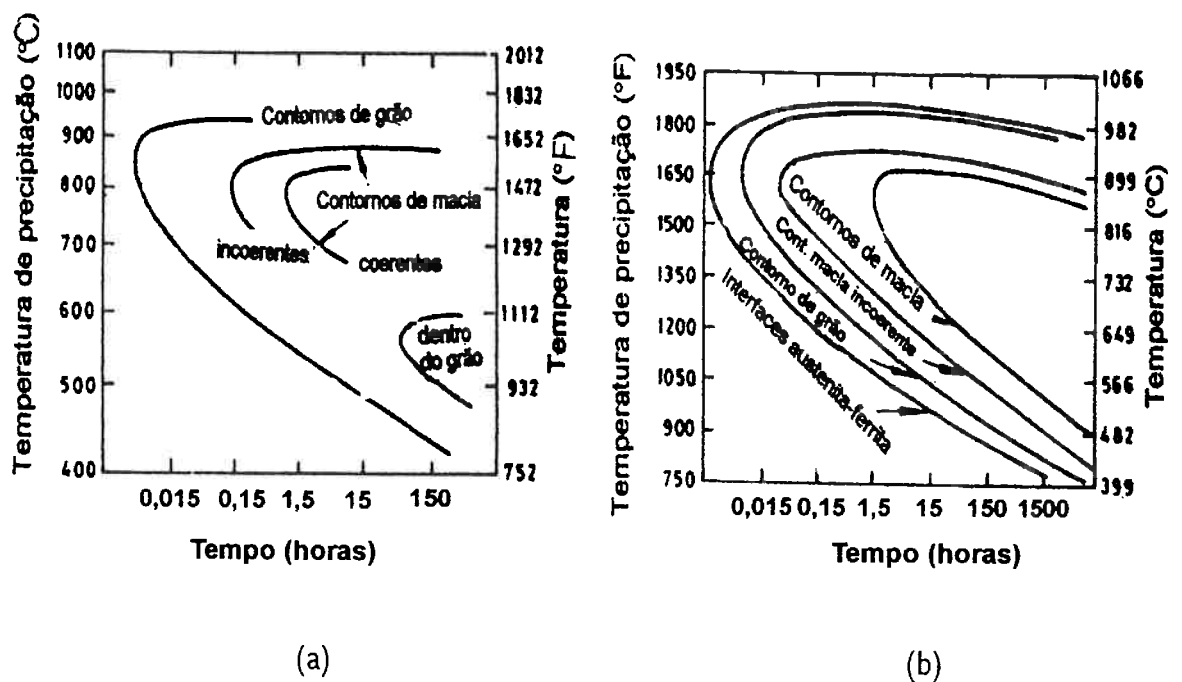


Figura 2.27 Cinética de precipitação do carboneto M_{23}C_6 em um aço inoxidável 18%Cr-9%Ni (tipo 304). (a) Liga contendo 0,05%C e solubilizada a 1250°C. (b) Liga contendo 0,038% C solubilizada a 1260°C (MARSHALL, 1984).

A precipitação de carbonitretos de cromo $\text{M}_{23}(\text{C}, \text{N})_6$ (SINGHAL et al., 1968; KOTVAL et al., 1969; HILLERT et al., 1971; VOICE et al., 1987; HETMANCZYK et al., 1989; FAULKNER, 1993) e de nitretos de cromo $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{N}$ (PRESSER et al., 1983; KAJIHARA et al., 1986; RAYAPROLU et al., 1989; KIKUCHI et al., 1990; KIKUCHI et al., 1991; MATSUOKA et al., 1994;; VANDERSCHAEVE, et al., 1994; MACHADO, 1995; VANDERSCHAEVE, et al., 1995; SIMMONS et al., 1996) nos aços inoxidáveis austeníticos com alto carbono e/ou nitrogênio pode ocorrer tanto de maneira contínua como de maneira descontínua, ocorrendo de forma semelhante à que ocorre

em alguns sistemas binários (HORNBOGEN, 1972; GUST, 1979), conforme apresentado na figura 2.26.

A precipitação descontínua nos aços inoxidáveis contendo elevados teores de nitrogênio e/ou carbono não envolve apenas átomos substitucionais, mas também átomos intersticiais. Este é um fator complicador em relação aos sistemas binários substitucionais onde esta reação ocorre, pois os coeficientes de difusão para os dois tipos de átomos (substitucionais e intersticiais) são bastante diferentes. Em um aço inoxidável austenítico contendo elevados teores de nitrogênio (MACHADO, 1995), foi observada a precipitação descontínua de nitretos de cromo do tipo $(Cr, Fe)_2N$ na faixa de temperaturas entre 850 e 1100°C. Já a precipitação contínua de $(Cr, Fe)_2N$, 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. Porém, mesmo na faixa de temperaturas em que a precipitação descontínua predominou, sempre ocorreu simultaneamente precipitação de partículas isoladas (precipitação contínua). Em baixas temperaturas, a precipitação contínua ocorreu de maneira exclusiva. Outro trabalho (SIMMONS et al., 1996), detectou comportamento semelhante em aços inoxidáveis. Na figura 2.28 é apresentado um diagrama tempo-temperatura-precipitação (TTP), que mostra a cinética de precipitação contínua e descontínua em um aço 19%Cr-5%Ni-5%Mn-3%Mo-0,69%N.

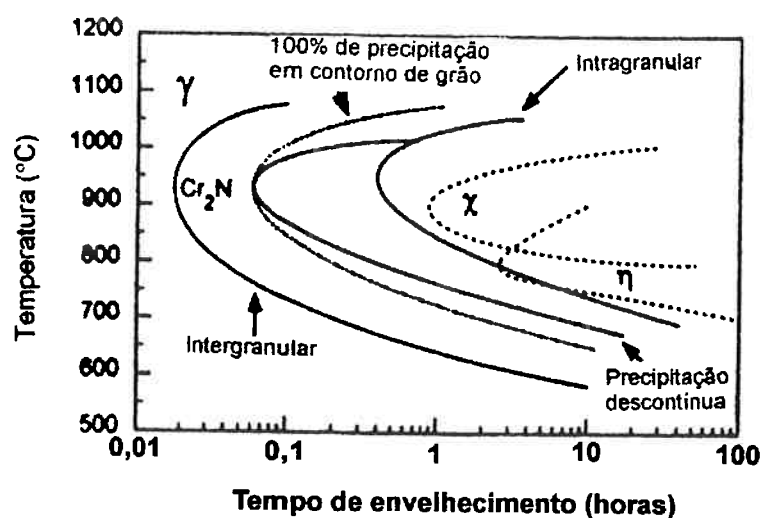


Figura 2.28 Curva TTP (tempo-temperatura-precipitação) para um aço inoxidável austenítico 19%Cr-5%Ni-5%Mn-3%Mo-0,69%N (SIMMONS et al., 1996).

2.2.3.2.1.1 CINÉTICA DA PRECIPITAÇÃO DESCONTÍNUA.

A etapa crítica para a ocorrência de precipitação descontínua está ligada à nucleação, descrita anteriormente neste texto, e não ao crescimento dos precipitados. A cinética de precipitação descontínua depende da taxa de crescimento da célula (precipitado + matriz empobrecida em soluto) como um todo. Já a cinética de reação da precipitação contínua, depende da taxa de crescimento individual de cada precipitado (CHRISTIAN, 1965).

O crescimento dos precipitados que ocorreram de maneira descontínua pode dar-se em apenas um sentido (vide figura 2.22) ou em sentidos opostos (FREBEL et al., 1979; WILLIAMS et al., 1981). A figura 2.29 ilustra um dos mecanismos de ocorrência de precipitação descontínua com morfologia em "S", para o caso de crescimento em sentidos opostos.

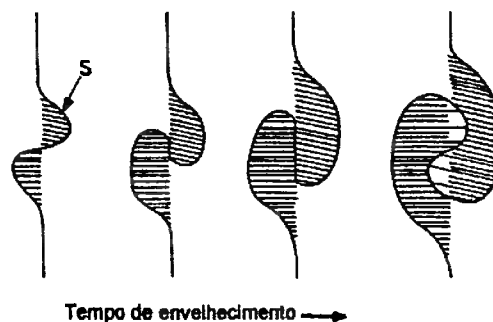


Figura 2.29 Modelo de crescimento de precipitados em sentidos opostos (FREBEL et al., 1979).

O crescimento, das células que precipitaram de maneira descontínua, requer a partição do soluto na frente do contorno em avanço, que é a frente de reação. A partição ocorre por meio de difusão no grão que está sendo consumido e por meio de difusão no contorno, a qual é a mais eficaz. O soluto sai de uma região de menor concentração de soluto para uma de maior. A velocidade de crescimento é constante com o tempo neste tipo de transformação (FOURNELLE et al., 1972). Por outro lado, a temperatura influencia na distância entre as lamelas, quanto menor a temperatura de precipitação menor o espaçamento interlamelar (WILLIAMS et al., 1981).

Existem vários modelos propostos para a cinética de crescimento das células de precipitados que ocorreram de maneira descontínua (GUST, 1979; KAUR et al., 1995). Dentre

esses modelos estão os de Turnbull (TURNBULL, 1955), de Cahn (CAHN, 1959) e de Pertemann-Hornbogen (PETERMANN et al., 1968).

O modelo de Turnubull (TURNBULL, 1955) é bastante semelhante ao proposto por Zener (reação eutetóide para formação de perlita) (ZENER, 1946). Porém a difusão, no caso do modelo proposto por Turnbull, não se dá no volume e sim na frente de reação, isto é, no contorno de grão. A velocidade de migração da frente de reação é dada por:

$$v = \left(\frac{C_o - C_m}{C_o} \right) \left(\frac{\lambda D_l}{l^2} \right) \quad [16]$$

Onde λ é a espessura da frente de reação (contorno de grão), C_m é a concentração média de soluto do precipitado, C_o é a concentração inicial de soluto da matriz, l é o espaçamento interlamelar e D_l é coeficiente de difusão do soluto na frente de reação.

O modelo de Aaronson e Liu (AAROSON et al., 1968) também é baseado no modelo de Zener. No entanto, nesse modelo foi utilizada a primeira lei de Fick para descrever a velocidade da frente de reação. Fazendo-se as seguintes considerações: i) o espaçamento interlamelar é muito maior do que a espessura das lamelas do precipitado; ii) a concentração de equilíbrio é alcançada instantaneamente e iii) a concentração de soluto de equilíbrio do precipitado é muito maior do que a concentração inicial de soluto de equilíbrio da matriz. Neste caso, a velocidade da frente de reação é dada pela equação [17].

$$v = 4 \frac{\lambda D_l}{l^2} \quad [17]$$

Onde λ é a espessura da frente de reação (contorno de grão), l é o espaçamento interlamelar e D_l é coeficiente de difusão do soluto na frente de reação.

O modelo de Cahn (CAHN, 1959) assume: i) que a difusão ocorre para um estado estacionário e ii) que a difusão não é o único fator que afeta na velocidade de reação. No modelo proposto por Cahn, considera-se também a variação da energia livre de Gibbs. Neste caso, a velocidade da frente de reação é dada pela equação [18].

$$v = \left(\frac{\alpha_C}{K_C}\right)\left(\frac{\lambda D_I}{l^2}\right) \quad [18]$$

Onde $K_C = C/C_i$ (C é a concentração de equilíbrio do precipitado e C_i é a concentração na interface precipitado/matriz), α_C é um fator que é obtido pela integração da equação de difusão para o estado estacionário (primeira lei de Fick), λ é a espessura da frente de reação (contorno de grão), l é o espaçamento interlamelar e D_I é coeficiente de difusão do soluto na frente de reação.

O modelo de Petermann-Hornbogen (PETERMANN et al., 1968) baseia-se teoria de recristalização desenvolvida por Lücke (LÜCKE, 1961). Esse modelo descreve a velocidade de reação em função de um potencial termodinâmico, que faz com que os saltos dos átomos ocorram mais em uma direção do que em outra. Neste caso, a velocidade da frente de reação é dada pela equação [19].

$$v = -8\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)\left(\frac{\lambda D_I}{l^2}\right) \quad [19]$$

Onde ΔG é a soma dos potenciais termodinâmicos para ocorrência da precipitação descontínua, R é constante dos gases, T é a temperatura, λ é a espessura da frente de reação (contorno de grão), l é o espaçamento interlamelar e D_I é coeficiente de difusão do soluto na frente de reação.

A diferença entre o modelo proposto por Cahn e o modelo de Petermann-Hornbogen é que a velocidade calculada da frente de reação no modelo de Cahn é muito maior do que no modelo de Petermann-Hornbogen (KAUR et al., 1995; RABKIN et al., 1997). A utilização do modelo de Petermann-Hornbogen parece ser mais adequada (ABDOU et. al., 1996).

Para o processo de precipitação descontínua, em ligas que contém apenas átomos substitucionais, poderia-se também utilizar a equação de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (AVRAMI, 1939; AVRAMI, 1940; AVRAMI, 1941; PADILHA, 1977), apresentada na equação [20]. As cinéticas globais de transformação que ocorrem por nucleação e crescimento são geralmente descritas satisfatoriamente pela equação Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov.

$$X = 1 - \exp(-At^k) \quad [20]$$

onde X é a fração volumétrica das colônias produzidas por precipitação descontínua, t é o tempo, A e K são constantes.

Foi proposto um modelo que descreve a ocorrência precipitação descontínua do carboneto de cromo do tipo $M_{23}C_6$ em aços inoxidáveis austeníticos (VOICE et al., 1987; FAULKNER, 1993). Esse modelo leva em consideração as grandes diferenças existentes entre os coeficientes de difusão dos átomos intersticiais e substitucionais. No modelo proposto por Voice e Faulkner (VOICE et al., 1987; FAULKNER, 1993), a difusão do soluto substitucional ocorre pela frente de reação. Já o soluto intersticial, que possui coeficiente de difusão muito mais elevado do que o soluto substitucional, é suprido pela matriz (difusão no volume). A figura 2.30 ilustra o modelo proposto por Voice e Faulkner.

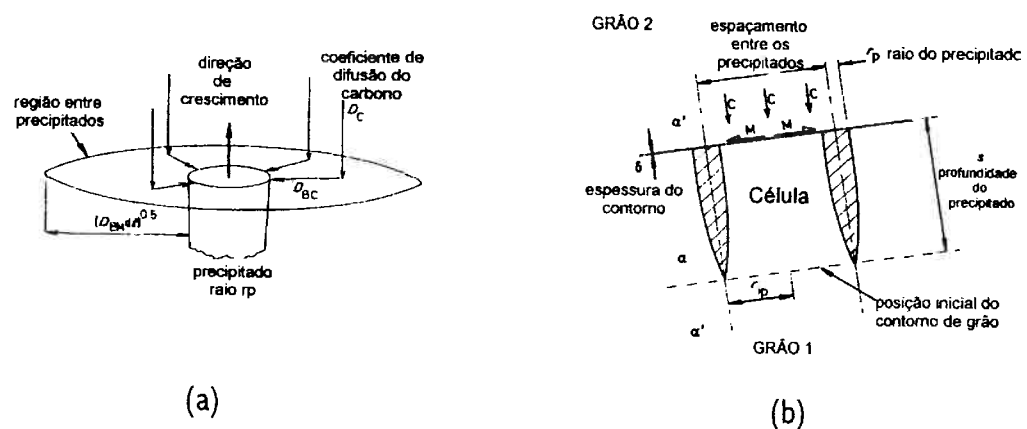


Figura 2.30 Esquema que representa o modelo de precipitação descontínua de $M_{23}C_6$ em aços inoxidáveis austeníticos. a) Modelo do precipitado e b) caminhos de difusão e espaçamentos entre os precipitados. M é o soluto substitucional (cromo) e C é o soluto intersticial (carbono) (FAULKNER, 1993).

Neste modelo, a reação é controlada pelo soluto substitucional (M) em um primeiro estágio e não existe gradiente de concentração de M . Neste estágio ocorre farto suprimento do soluto intersticial (C), sendo máxima a velocidade da frente de reação. Após este estágio, ocorrem dois fenômenos que causam o decréscimo da velocidade da frente de reação: i) devido à rápida difusão de M pela frente de reação estabelece-se um gradiente de concentração do soluto intersticial (C) perpendicularmente à frente de reação, que é apresentado na figura

2.31; ii) ocorre também a formação de um gradiente de concentração do soluto M na matriz. Quando isto ocorre, a velocidade da frente de reação é mínima e a reação pára. Estes eventos coincidem com o início da precipitação contínua (VOICE et al., 1987; FAULKNER, 1993).

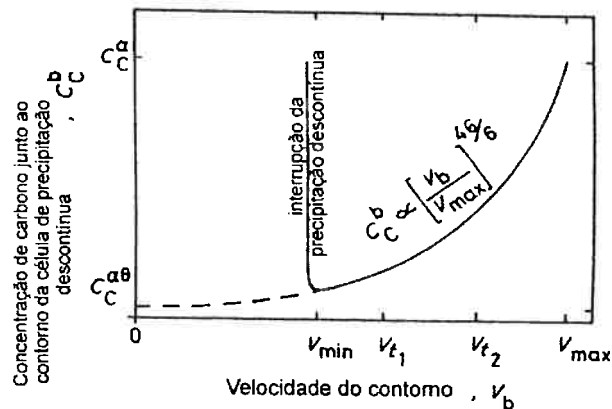


Figura 2.31 Concentração de carbono na matriz junto ao contorno da célula (frente de reação) durante a precipitação descontínua (VOICE et al., 1987; FAULKNER, 1993). Tempo: $t_1 > t_2 > 0$. $C_C^{\alpha\theta}$ é a concentração de carbono na interface precipitado matriz, C_C^{α} é concentração de carbono na matriz. v_{min} é a velocidade da frente de reação quando a precipitação descontínua cessa. v_{max} é a velocidade da frente de reação no início da precipitação descontínua. 46/6 é uma relação de solubilidade do carboneto de cromo.

A velocidade da frente de reação no modelo de Voice e Faulkner (VOICE et al., 1987; FAULKNER, 1993) é dada por:

$$v = \left(\frac{A_V D_C^{1/2}}{\pi^{3/2} r_p^2} \right) \left(\frac{C^{\alpha} - C^{\alpha\theta}}{C^{\theta} - C_{C(S)}^{\alpha\theta}} \right) \quad [21]$$

Onde A_V é um fator geométrico (o modelo considera o precipitado cilíndrico e não lamelar), r_p é o raio do precipitado, C^{α} é a concentração de soluto na matriz, C^{θ} é a concentração de soluto no precipitado, $C^{\alpha\theta}$ é a concentração de soluto na interface no instante $t=0$ e $C_{C(S)}^{\alpha\theta}$ é a concentração de soluto na interface em um instante qualquer.

A ocorrência de precipitação descontínua de nitretos em aços inoxidáveis contendo elevados teores de nitrogênio, de maneira semelhante à que ocorre com os carbonetos, tem sido

discutida na literatura (PRESSER et al., 1983; KAIHARA et al., 1986; RAYAPROLU et al., 1989; KIKUCHI et al., 1990; KIKUCHI et al., 1991; MATSUOKA et al., 1994; VANDERSCHAEVE, et al., 1994; VANDERSCHAEVE, et al., 1995). No caso da precipitação descontínua de nitretos, o precipitado (Cr_2N) formado também é constituído de um soluto substitucional (Cr) e de outro intersticial (N). Segundo alguns autores (KAIHARA et al., 1986; KIKUCHI et al., 1990; KIKUCHI et al., 1991; VANDERSCHAEVE, et al., 1994; VANDERSCHAEVE, et al., 1995; SANTHI SRINIVAS et al., 1997), logo que a precipitação de Cr_2N inicia-se, 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. A difusão do nitrogênio no volume causa diminuição da supersaturação das regiões não transformadas e consequentemente diminuição da velocidade de migração das frentes de reação. A diminuição da velocidade da frente de reação é apresentada na figura 2.32.

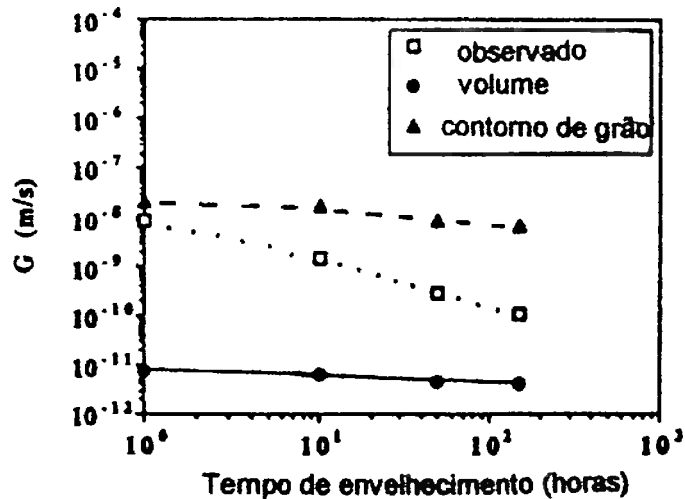


Figura 2.32 Comparação as taxas de crescimento calculadas e as observadas (VANDERSCHAEVE, 1994).

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 aumenta com o tempo para uma mesma temperatura (KIKUCHI et al., 1991), não é constante como nos sistemas binários.

A ocorrência de precipitação descontínua em uma determinada liga pode ser utilizada para que seja feito um refino de grão, não utilizando os processos habituais de deformação mecânica. Esse mecanismo tem sido estudado em sistemas binários (SOLÓRZANO et al., 1990; SOLÓRZANO et al., 1991; ANDRADE et al., 1993) e deve-se ao fato de a dissolução de nitretos não ser um processo descontínuo e sim contínuo (SOLÓRZANO et al., 1984). Fenômeno semelhante parece ocorrer em aços inoxidáveis onde ocorreu precipitação descontínua. Um aço inoxidável austenítico, contendo elevados teores de nitrogênio, quando submetido a ciclos térmicos também parece apresentar refino de grão (TANAKA, 1994).

A precipitação de nitretos de cromo antecede a precipitação de outras fases tais como a fase sigma. O diagrama TTT, apresentado na figura 2.33, ilustra as fases que ocorrem em um aço 25%Cr-5%Ni contendo elevados teores de nitrogênio e microestrutura austenítica. A formação de intermetálicos em aços inoxidáveis austeníticos e dúplex é apresentada nos próximos itens.

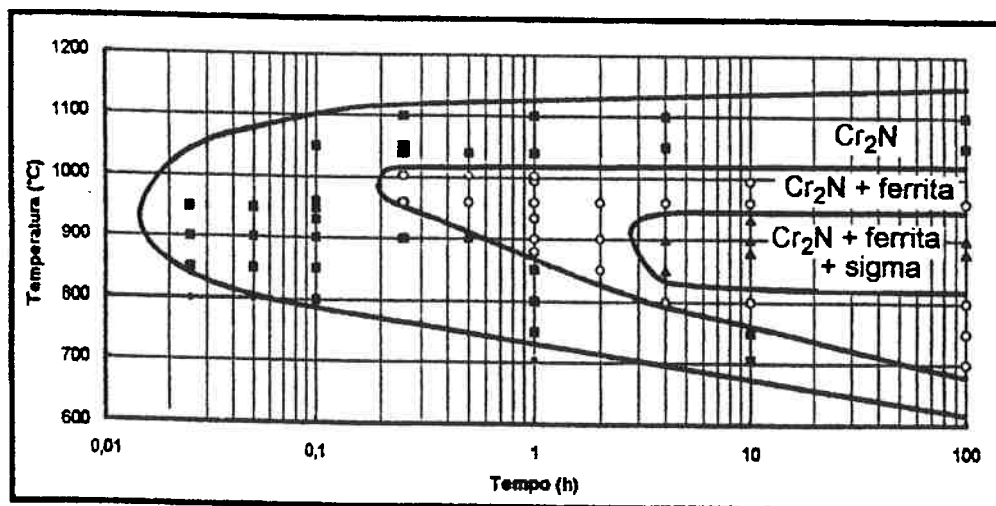


Figura 2.33 Diagrama TTT para um aço 1.4460 contendo 0,87% de nitrogênio em peso (MACHADO, 1995).

2.2.3.3 FORMAÇÃO DE FASE SIGMA.

Uma fase muito dura e frágil foi identificada em 1927 no sistema Fe-Cr-Ni por Bain e Griffiths (HALL et al., 1966), a qual foi chamada posteriormente de fase sigma por Jette e Foote em 1936 (HALL et al., 1966). Nos aços inoxidáveis dos sistemas Fe-Cr-Ni e Fe-Cr-Mn, abaixo de 1000°C, pode ocorrer a formação de fase sigma (σ), que é um intermetálico com dureza entre 900 e 1000 Vickers (MAEHARA et al., 1983a). A fase sigma tem como consequência de seu aparecimento perda de tenacidade e de resistência à corrosão do aço, pois ela consome muito cromo e molibdênio da matriz para sua formação (POHL, et al., 1988; BRANDI, et al., 1990; REICK et al., 1990).

A fase sigma, nos aços inoxidáveis dúplex, forma-se a partir da ferrita que é termodinamicamente instável abaixo de 1000°C. Essa formação dá-se pela decomposição da ferrita por meio de uma reação eutetóide, formando sigma e austenita ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma$), ou simplesmente por meio de uma reação onde a ferrita decompõe-se em sigma e ferrita (α^*) menos rica em cromo ($\alpha \rightarrow \alpha^* + \sigma$) (BRANDI et al., 1990; REICK et al., 1990).

Nos aços dúplex 25%Cr-5%Ni-3%Mo, a fase sigma é decorrente de uma precipitação eutetóide, precipitando na faixa de temperaturas entre 650 e 1000°C (BARBOSA et al., 1976, BRANDI, 1992; MAEHARA et al., 1983a). A morfologia da fase sigma produto da reação eutetóide varia com a temperatura. O produto da transformação em temperaturas mais baixas é lamelar, resultante de um crescimento competitivo. Em temperaturas mais elevadas, a fase sigma apresenta morfologia massiva, resultante de um eutetóide divorciado (BARBOSA et al., 1976; BRANDI et al., 1990). A reação ocorre por nucleação e crescimento, apresentado maiores velocidades de transformação nas temperaturas em torno de 850°C, conforme apresentado na figura 2.34.

Nos sistemas Fe-Cr-Ni e Fe-Cr-Mn, a fase sigma tem composição Fe-Cr, Fe-Mn, Cr-Mn e Fe-Cr-Mn e estrutura cristalina tetragonal com 30 átomos por célula unitária (HALL et al., 1966; VILLARS et al., 1985). Os parâmetros de rede da fase sigma são apresentados na tabela 2.5. A fase sigma não é magnética em temperatura ambiente (HALL et al., 1966).

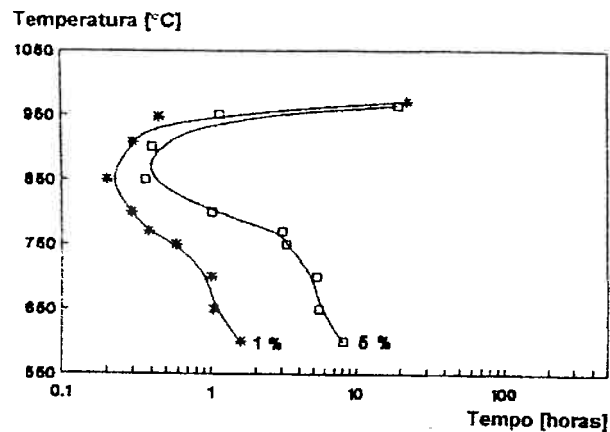


Figura 2.34 Diagrama tempo-temperatura-precipitação de fase sigma em um aço DIN 1.4462 (BRANDI, 1992).

Tabela 2.5 Parâmetros de rede da fase sigma (HALL et al., 1966).

Composição	a (Å)	c (Å)
Fe-Cr 46,5 at%Cr	8,799	4,554
Cr-Mn 20 at%Cr	8,855	4,587
Fe-Cr-Mo	8,879	4,588

Dependendo da composição da liga, a fase sigma também pode conter molibdênio, silício e tungstênio. De uma maneira geral, os elementos de liga ferritizantes favorecem a formação de sigma. Quanto maiores forem os teores de cromo e molibdênio, mais rápida será a cinética de formação de fase sigma. O molibdênio, por exemplo, que é geralmente adicionado aos aços inoxidáveis dúplex como forma de melhorar a resistência à corrosão por pites, também atua como formador de fase sigma. (MAEHARA et al., 1983a; MAEHARA et al., 1983b). Utilizando os elementos que favorecem a formação de fase sigma, foi proposta uma fórmula para o cálculo de sigma equivalente (NORSTRÖM et al., 1981).

$$\sigma_{eq} = X_{Cr} + X_{Mo} + X_{Si} + \dots \quad [22]$$

onde X é a porcentagem em peso dos elementos ferritizantes (formadores de sigma) na ferrita.

A precipitação de fase sigma nos aços inoxidáveis austeníticos ocorre de maneira mais lenta do que nos aços inoxidáveis ferríticos e dúplex, pois a difusão dos elementos formadores de sigma é pelo menos uma ordem de grandeza mais lenta na austenita do que na ferrita. Além disto, em geral, a ferrita é mais rica em cromo que a austenita. Adicionalmente, tem-se que o aparecimento de fase sigma em aços dúplex (ferríticos-austeníticos) é facilitado pela existência de interfaces ferrita-austenita (REICK et al., 1990; BRANDI et al., 1992). A precipitação de fase sigma, nos aços inoxidáveis austeníticos, ocorre em regiões de elevada energia, como pontos triplos e junto aos carbonetos e nitretos, pois a fase sigma apresenta dificuldade de nucleação (WEISS et al., 1972).

A fase sigma também não dissolve carbono (HALL et al., 1966; BLENKINSHOP et al., 1967; SOUTHWICH et al., 1982) e nitrogênio (BONNEFOIS et al., 1989), os quais apresentam maior solubilidade na austenita do que na ferrita. Elementos que não se dissolvem em sigma atrasam a sua formação, sendo sua ocorrência precedida pela formação de fases ricas nesses elementos (BONNEFOIS et al., 1989), tais como carbonetos e nitretos.

Além da composição química, existem outros fatores propiciam a formação de sigma. Quanto menor o tamanho de grão maior a tendência à formação de sigma, pois a etapa crítica é a nucleação. A fase sigma forma-se mais facilmente em contornos de grão e interfaces de alta energia (MAEHARA et al., 1983a). A temperatura de solubilização influencia de duas formas. Temperaturas mais elevadas de solubilização acarretam maior tamanho de grão, efeito já discutido. Além disto, em temperaturas muito elevadas pode ocorrer formação de ferrita de alta temperatura, facilitando a formação de sigma.

2.2.3.4 FORMAÇÃO DA FASE DE LAVES (η).

A fase de Laves pode formar-se nos aços inoxidáveis austeníticos com teores de molibdênio acima de 2%, após longos tratamentos térmicos de envelhecimento. Essa fase, nos aços inoxidáveis austeníticos, tem estequiometria dada por Fe_2Mo . A presença de titânio e nióbio também podem favorecer a ocorrência de fase de Laves com estequiometria Fe_2Ti e Fe_2Nb ,

respectivamente. A fase de Laves tem estrutura cristalina hexagonal, contendo 12 átomos por célula unitária, seus parâmetros de rede são: $a=4,73 \text{ \AA}$ e $c=7,72-7,85 \text{ \AA}$ (MARSHALL, 1984, PADILHA et al., 1994).

2.2.3.5 FORMAÇÃO DA FASE QUI (χ).

A fase qui tem estequiometria dada por $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$. Para que sua ocorrência seja viável, os teores de Mo devem ser superiores a 3% em peso no sistema Fe-Cr-Ni (BRANDI, 1992). Esta fase tem sido identificada em aços inoxidáveis austeníticos e dúplex e tem composição próxima da fase sigma (WEISS et al., 1972; GROT et al., 1975), embora ela possa dissolver carbono, o que não ocorre com a fase sigma. Já o nitrogênio, tem o efeito de atrasar a formação de fase qui.

A cinética de formação de fase qui é rápida nos aços dúplex (WEISS et al., 1972), como pode ser observado na figura 2.34. Porém, a formação de fase qui em um aço dúplex do tipo 1.4462 ocorre com cinética um pouco mais lenta do que a precipitação dos nitretos de cromo do tipo Cr_2N e dos carbonetos do tipo M_{23}C_6 (BRANDI, 1992).

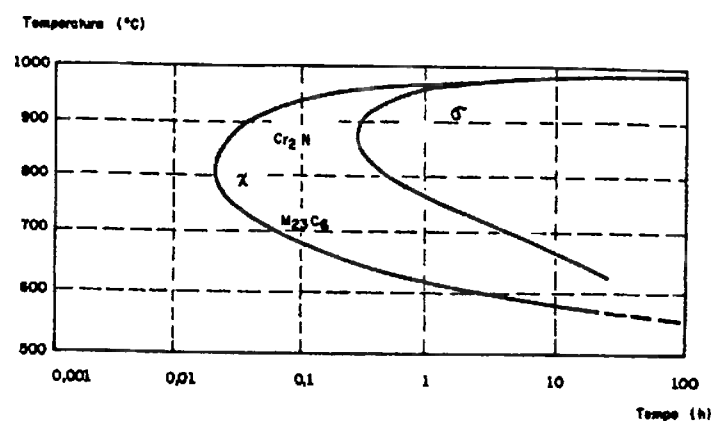


Figura 2.35 Curva TTT para um aço duplex DIN W.Nr. 1.4462 solubilizado a 1050°C por 30 min (HERBSLEB et al., 1983).

2.2.3.6 FORMAÇÃO DA FASE R.

R é uma fase intermetálica com estrutura cristalina hexagonal, a qual tem composição básica Fe-Cr-Mo, dissolvendo algum Si e Ni. Seus parâmetros de rede são $a=10,903 \text{ \AA}$ e $c=19,342 \text{ \AA}$. Ela é encontrada em aços inoxidáveis dúplex, após 24 horas de tratamento térmico de envelhecimento, em temperaturas em torno de 550°C . A fase R forma-se tanto nos contornos de grão ferríticos como no interior do mesmos (NILSSON et al., 1991).

3. OBJETIVOS DO TRABALHO

Os aços inoxidáveis contendo elevados teores de nitrogênio têm estado em evidência nos últimos anos devido às suas excelentes propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. No entanto, os efeitos positivos do nitrogênio nos aços inoxidáveis estão ligados a sua presença em solução sólida. Portanto, conhecer as transformações de fase que ocorrem nesses aços é de grande importância do ponto de vista tecnológico. Por outro lado, as transformações de fase que ocorrem nos aços inoxidáveis contendo elevados teores de nitrogênio também apresentam algumas peculiaridades. Isto torna importante comparar, do ponto de vista científico e acadêmico, as transformações de fase dos aços inoxidáveis contendo elevados teores de nitrogênio com as que ocorrem em outros sistemas.

O principal objetivo deste trabalho foi identificar as transformações de fase que ocorrem, no estado sólido, em aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos-austeníticos contendo elevados teores de nitrogênio. Para isso, foram utilizados quatro aços inoxidáveis: um austenítico (25%Cr-5%Ni e 0,87%N), dois aços dúplex (um 25%Cr-5%Ni e 0,14%N e outro 25%Cr-17%Mn e 0,5%N) e um aço (22%Cr-5%Ni e de 0,3 a 0,7% de N) que foi nitrogenado, apresentando microestruturas austenítica e dúplex. Os aços utilizados neste trabalho, foram obtidos de corridas comerciais e, em parte, de corridas experimentais realizadas em laboratório. Em todos os casos, os aços não foram elaborados no âmbito deste trabalho. Esses aços sofreram tratamentos térmicos de envelhecimento na faixa de temperaturas entre 600 e 1100°C por períodos de tempo que variaram de 1,5 a 6000 minutos. Todas as amostras foram resfriadas em água para evitar transformações de fase durante o resfriamento. Com base nos resultados obtidos, foram construídas curvas tempo-temperatura-transformação (TTT) e discutidas, do ponto de vista de mecanismos de transformação, as fases formadas nesses aços.

A identificação e a caracterização das microestruturas das fases presentes foram feitas utilizando várias técnicas complementares de análise microestrutural tais como: difração de raios x, microscopia óptica, eletrônica de varredura com microanálise química por dispersão de energia, eletrônica de transmissão, microdureza Vickers, medidas magnéticas e metalografia quantitativa.

4. MATERIAIS E MÉTODOS.

Neste trabalho, foram estudados quatro aços inoxidáveis: um austenítico (25%Cr-5%Ni e 0,87%N), dois aços dúplex (um 25%Cr-5%Ni e 0,14%N e outro 25%Cr-17%Mn e 0,54%N) e um aço (22%Cr-5%Ni e de 0,3 a 0,7% de N) que foi nitrogenado, apresentando microestruturas austenítica e dúplex. Esses aços foram identificados como aços 1, 2, 3 e 4, respectivamente.

Para a identificação e caracterização das microestruturas das fases presentes nos aços estudados, no estado inicial (solubilizado/nitrogenado) e após os tratamentos térmicos de envelhecimento, foram utilizadas várias técnicas de análise microestrutural, as quais serão descritas neste capítulo.

4.1 MATERIAIS.

A composição química dos aços estudados neste trabalho e suas respectivas microestruturas são apresentadas na tabela 4.1.

Tabela 4.1. Composição química, em porcentagem em peso, dos aços inoxidáveis utilizados neste trabalho.

Aços inoxidáveis	<u>Aço 1</u>	<u>Aço 2</u>	<u>Aço 3</u>	<u>Aço 4 (nitrogenado)</u>
Elementos	Austenítico	Dúplex (ferrítico-austenítico)	Dúplex (ferrítico-austenítico)	Dúplex (ferrítico-austenítico) e austenítico
%Cr	25,1	25,9	25,80	22,04
%Si	1,50	0,64	1,12	0,47
%Mo	1,90	1,76	-	2,91
%P	-	0,02	0,012	0,021
%S	-	-	0,04	0,01
%W	-	-	-	0,03
%Co	-	-	-	0,05
%V	0,08	0,17	0,04	0,11
%Ni	5,5	5,2	0,11	5,49
%Mn	1,20	1,55	17,21	1,72
%C	0,03	0,05	0,035	0,025
%N	0,87	0,14	0,54	0,3 a 0,7
%Nb	-	0,05	-	-
%Al	-	-	0,026	-

4.1.1 Aço 1 – AÇO DIN 1.4460 COM 0,87% DE NITROGÊNIO EM PESO (Microestrutura: austenítica).

O aço 1 foi obtido pela introdução de 0,87% de nitrogênio em um aço inoxidável dúplex com microestrutura ferrítico-austenítica do tipo DIN Werkstoff Nr. 1.4460. Esta adição tornou esse aço 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 (PANT et al., 1987).

4.1.2 Aço 2 – AÇO DIN 1.4460 (Microestrutura: dúplex (ferrítico/ austenítica)).

O aço 2 é um aço inoxidável dúplex do tipo DIN Werkstoff Nr. 1.4460 com teores habituais de nitrogênio e microestrutura ferrítico-austenítica. Este aço foi obtido a partir de uma corrida comercial, o qual foi forjado e posteriormente laminado a quente. As barras tinham seção quadrada e lado de aproximadamente 40 mm.

4.1.3 Aço 3 - AÇO ALTO MANGANÊS – ALTO NITROGÊNIO (Microestrutura: dúplex (ferrítico/ austenítica)).

O aço 3 é um aço inoxidável dúplex, com microestrutura ferrítico-austenítica, que contém elevados teores de manganês e nitrogênio e é nominalmente isento de níquel. Ele apresenta-se no estado bruto de fundição. Este material foi produzido em forno de indução e não foi trabalhado mecanicamente. A fusão foi realizada no Institut für Werkstoffe da Ruhr-Universität Bochum, Alemanha (WISCHNOWSKI, 1995).

4.1.4 Aço 4 – AÇO DIN 1.4462 NITROGENADO* (Microestrutura: 1) austenítica; 2) austenítica contendo ilhas de ferrita (zona de transição); 3) dúplex (ferrítico/austenítica).

O aço 4 é um aço inoxidável do tipo DIN Werkstoff Nr. 1.4462 com microestrutura ferrítico-austenítica e foi produzido comercialmente na Alemanha. Este aço também é uma corrida comercial e apresenta-se em forma de chapa de 2,5 mm de espessura, a qual foi nitrogenada a 1200°C por 5 horas sob pressão parcial de nitrogênio (N₂) de 2 atm (KLIUGA, 1997). A composição do aço 4 antes do processo de nitrogação era idêntica à apresentada na tabela 4.1 exceto pelo teor de nitrogênio. O aço 4 antes do processo de nitrogação tinha 0,14% de nitrogênio em peso, sendo que a austenita continha 0,22% (REICK, 1993).

4.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS.

Os aços 1, 2, 3, utilizados neste trabalho, sofreram dois tipos de tratamentos térmicos: tratamentos térmicos de solubilização e de envelhecimento. O aço 4, no estado solubilizado passou por um processo de nitrogação, que causou um aumento dos teores de nitrogênio. Após a nitrogação foram realizados os tratamentos térmicos de envelhecimento. Esses tratamentos são descritos em detalhe em seguida.

* A nomenclatura adotada neste texto, denominado o processo de introdução de nitrogênio no aço 4 de processo de nitrogação, é uma adaptação da nomenclatura utilizada na patente deste processo (BERNS, 1994). Utilizando o processo de nitrogação, que é semelhante, mas não idêntico ao processo de nitreção, pode-se introduzir no aço elevados teores de nitrogênio via difusão no estado sólido. A nitrogação é realizada em temperaturas mais elevadas (1050 a 1200°C) do que a nitreção e o nitrogênio permanece em solução sólida, ao contrário da nitreção, onde forma-se uma camada rica em nitretos. O processo de nitrogação, à exemplo da nitreção, também possibilita a obtenção de um gradiente de concentração de nitrogênio com relação à superfície. Por outro lado, os teores de nitrogênio introduzidos via nitreção são mais elevados que os atingidos durante a nitrogação. De qualquer forma, a diferenciação entre nitreção e nitrogação é uma proposta e não é uma nomenclatura consagrada pelo uso.

4.2.1 TRATAMENTOS TÉRMICOS DE SOLUBILIZAÇÃO.

Os aços utilizados neste trabalho foram solubilizados em condições diferentes. Por isso, a descrição dos tratamentos de solubilização será feita em diferentes itens.

4.2.1.1 TRATAMENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZAÇÃO DO AÇO 1.

Para a escolha de um tratamento de solubilização do aço 1 foram realizados tratamentos preliminares 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 entre 1050 e 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.

A temperatura de tratamento escolhida foi a de 1250°C por 1 hora. Essa temperatura apresentou o melhor compromisso entre a dissolução de partículas e porcentagem de ferrita. A microestrutura obtida, com essas condições de tratamento, foi 100% austenítica (MACHADO, 1995).

4.2.1.2 TRATAMENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZAÇÃO DO AÇO 2.

O tratamento térmico de solubilização do aço 2 foi realizado em um forno tipo mufla Carbolite, o mesmo utilizado para os tratamentos preliminares de solubilização do aço 1. O tratamento foi realizado a 1050°C por 1 hora. O aço solubilizado foi resfriado em água.

4.2.1.3 TRATAMENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZAÇÃO DO AÇO 3.

O aço 3 foi recebido no estado solubilizado. Este tratamento foi realizado a 1050°C por 2 horas seguido de resfriamento em água.

4.2.2 PROCESSO DE NITROGENAÇÃO DO AÇO 4.

O processo nitrogação consiste na introdução de nitrogênio entre 1050 e 1200°C por períodos de tempo que variam entre 1 e 24 horas, sob pressão parcial de nitrogênio que varia entre 0,3 e 3 bar. O nitrogênio permanece em solução sólida no processo de nitrogação. A nitrogação do aço 4 foi feita a 1200°C por 5 horas e pressão parcial de N₂ de 2 bar. Esse processo foi realizado no Institut für Werkstoffe da Ruhr-Universität Bochum, Alemanha. A condição inicial, para posteriores tratamentos térmicos de envelhecimento, do aço 4 foi a condição obtida após o processo de nitrogação e não após o tratamento térmico de solubilização, como no caso dos aços 1, 2 e 3.

4.2.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS DE ENVELHECIMENTO.

Os tratamentos de envelhecimento foram realizados na faixa de temperaturas de 600 a 1100°C, por períodos de tempo que variaram de 1,5 minutos a 100 horas, seguidos de resfriamento em água. As temperaturas e períodos de tempo dos tratamentos térmicos de envelhecimento variaram de aço para aço em função da composição química da liga e das cinéticas de precipitação em cada caso.

A maioria dos tratamentos de envelhecimento foi realizada no forno tipo mufla Carbolite, anteriormente mencionado. O tempo de encharque utilizado foi de 3 minutos. Os tratamentos térmicos realizados por períodos de tempo inferiores a 6 minutos foram realizados em banhos de sal fundido na empresa BRASIMET S/A.

4.2.3.1 TRATAMENTOS TÉRMICOS DE ENVELHECIMENTO DO AÇO 1.

O aço 1 sofreu tratamentos térmicos de envelhecimento entre 700 e 1100°C por períodos de tempo que variaram de 1,5 minutos a 100 horas. Após o envelhecimento, as amostras foram resfriadas em água.

4.2.3.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS DE ENVELHECIMENTO DO AÇO 2.

O aço 2 sofreu tratamentos térmicos de envelhecimento entre 600 e 900°C por períodos de tempo que variaram de 15 minutos a 48 horas. Após o envelhecimento, as amostras foram resfriadas em água.

4.2.3.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS DE ENVELHECIMENTO DO AÇO 3.

O aço 3 sofreu tratamentos térmicos de envelhecimento entre 600 e 1000°C por períodos de tempo que variaram de 15 minutos a 100 horas. Após o envelhecimento, as amostras foram resfriadas em água.

4.2.3.4 TRATAMENTOS TÉRMICOS DE ENVELHECIMENTO DO AÇO 4.

O aço 4 sofreu tratamentos térmicos de envelhecimento entre 640 e 1000°C por períodos de tempo que variaram de 15 minutos a 100 horas. Após o envelhecimento, as amostras foram resfriadas em água.

4.3 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS.

Em princípio, durante os tratamentos térmicos poderiam ocorrer: i) perda de nitrogênio e ii) oxidação das amostras. Quanto à perda de nitrogênio durante os tratamentos térmicos, trabalho anterior (PANT et al., 1987), que utilizou o aço 1, mostrou que a exposição de até 30.000 horas a 800°C não causou variação mensurável de nitrogênio. Isso deve ser causado pela formação de uma camada muito fina de óxido na superfície da amostra. Devido a isso, só foram tomados maiores cuidados no sentido de evitar oxidação excessiva dos aços para tratamentos térmicos realizados em temperaturas acima de 1000°C e/ ou períodos de exposição superiores a 60 minutos. As amostras foram encapsuladas em ampolas de quartzo (MACHADO,

1995). No caso do aço 4, todas as amostras foram encapsuladas junto com cavacos de titânio para que quase todo o oxigênio fosse consumido pelos mesmos.

A preparação metalográfica das amostras consistiu em lixamento até lixa 1000, 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 que variou de 20 a 30V por períodos de tempo que variaram de 20 a 30 segundos, utilizando o aparelho Polectrol da marca Struers. A área polida variou de amostra para amostra, porém nunca foi superior a 1 cm^2 .

Foram utilizados três tipos de ataques metalográficos para revelar as microestruturas dos aços 1, 2, 3 e 4 : um químico, para revelar os nitretos e dois eletrolíticos 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 0,3 ml de Vogel's Sparbeize. Os ataques com V2A-Beize foram realizados com a solução aquecida entre 50 e 70°C. Foi utilizado também um ataque eletrolítico 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 da Struers. O outro ataque eletrolítico foi feito utilizando ácido oxálico 10%, aplicando-se uma tensão de 2,5 V por períodos de tempo que variaram de poucos segundos a minutos. Neste caso, também foi utilizado o aparelho Polectrol da Struers.

Após polimento e ataque as amostras sofreram lavagem em água, limpeza ultra-sônica em álcool e secagem em ar aquecido.

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.

A caracterização das amostras foi feita com auxílio de diversas técnicas complementares de análise microestrutural: microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura com análise química por dispersão de energia, microscopia eletrônica de transmissão, difratometria de raios x, determinação de fases magnéticas com auxílio de um ferritoscópio e medidas de microdureza Vickers. Foram também realizadas medidas de metalografia quantitativa para avaliar a fração

volumétrica de colônias de $(Cr, Fe)_2N$, que precipitaram de maneira descontínua, e determinações de diâmetro médio de grão.

4.4.1 MICROSCOPIA ÓPTICA.

As amostras foram observadas em microscópios das marcas Zeiss e Olympus, com os quais observou-se as fases resultantes dos tratamentos térmicos de envelhecimento nos quatro aços, após polimento e ataque metalográfico.

4.4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).

As amostras foram observadas em microscópio eletrônico de varredura fazendo-se imagens de elétrons secundários e de elétrons retroespalhados, após polimento e ataque metalográficos. Análises químicas por dispersão de energia foram realizadas apenas em amostras selecionadas.

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

4.4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET).

Essa técnica foi utilizada para observação do início da ocorrência de precipitação no aço 1. Foram utilizados um microscópio JEOL 200 C, com uma tensão de aceleração de 200 kV, e um PHILIPS, com tensão de aceleração de 120 kV. A preparação de amostras consistiu no corte de amostras de aproximadamente 0,5 mm de espessura. Essas amostras, foram lixadas até lixa de grana 1000 e espessura em torno de 150 μ m e cortadas em discos de 3 mm de diâmetro. Após essa etapa de lixamento e corte, as amostras foram polidas e afinadas para observação no microscópio eletrônico de transmissão (MET). O polimento eletrolítico foi feito utilizando um equipamento para polimento eletrolítico por jato Tenupol-3 da marca Struers. A corrente utilizada foi de 0,3 a 0,4 A. O eletrólito utilizado contém 100 ml de ácido perclórico, 200 ml de glicerina e 700 ml de metanol. A temperatura do eletrólito deve estar em torno de -30°C. Terminado o polimento, as amostras eram lavadas em álcool etílico e secas ao ar.

A identificação das fases foi feita utilizando figuras de difração de elétrons em áreas selecionadas.

4.4.4 MEDIDAS DE TAMANHO DE GRÃO.

Utilizou-se o método do círculo superposto sobre a microestrutura conforme norma ASTM-E-112. As medidas foram feitas em um microscópio óptico da marca Olympus, onde foi acoplada uma ocular especial para fazer a contagem das intersecções. O tamanho de grão foi calculado através da fórmula [23]:

$$D = \frac{L}{MN} \quad [23]$$

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 intersecções.

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

Nas amostras com microestrutura dúplex, não foi utilizado o círculo superposto, mas sim uma linha superposta. O método de cálculo é o mesmo apresentado na fórmula [23]. Neste caso, L é o comprimento da linha e não o perímetro do círculo.

4.4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.

Este método foi utilizado para identificação das fases presentes e para a determinação dos parâmetros de rede da austenita. Foram utilizados um difratômetro Philips com radiação $\text{CuK}\alpha$ e um difratômetro Rigaku também com radiação $\text{CuK}\alpha$. Foram obtidos difratogramas de amostras selecionadas, após os tratamentos de solubilização e envelhecimento. As análises foram realizadas após polimento das amostras. Em algumas medidas, foi utilizado um padrão de silício para fazer a calibração e correções.

4.4.6 MEDIDAS MEGNÉTICAS.

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.

4.4.7 MICRODUREZA VICKERS.

As determinações de microdureza foram feitas com o aparelho Zwick modelo 3202, após o polimento metalográfico final. Foram utilizadas cargas de 10g a 1 Kg. Foram feitas no mínimo de 7 indentações suficientemente espaçadas de modo a não haver interferência mútua. O valor da microdureza foi calculado utilizando a equação [24] :

$$HV = \frac{1,8544C}{d^2} \quad [24]$$

onde: HV é a microdureza Vickers (Kg/mm^2); C é a carga aplicada (Kg) e d é a média das diagonais da impressão (mm).

4.4.8 MEDIDAS DE FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE COLÔNIAS DE Cr_2N QUE PRECIPITARAM DE MANEIRA DESCONTÍNUA.

A fração volumétrica de colônias de nitretos de cromo do tipo $(\text{Cr, Fe})_2\text{N}$ que precipitaram de maneira descontínua foi avaliada utilizando-se o número de pontos incidentes na região de interesse pelo número de pontos total da grade. A grade utilizada continha 100 pontos. Essa grade foi acoplada a um microscópio óptico da marca Olympus. O aumento utilizado para realizar a contagem foi de 200 vezes em todas as amostras analisadas. Foram realizadas 10 contagens em cada amostra para a determinação da fração volumétrica de colônias lamelares produzidas por precipitação descontínua de $(\text{Cr, Fe})_2\text{N}$.

Nas amostras do aço 4, a região selecionada para a avaliação das frações volumétricas das colônias de Cr_2N que precipitaram de maneira descontínua foi a zona austenítica. O aumento escolhido restringia a grade a essa zona.

4.4.9 MEDIDAS DE ESPAÇAMENTO INTERLAMELAR NA PRECIPITAÇÃO DESCONTÍNUA.

O espaçamento interlamelar foi estimado a partir de micrografias utilizando-se uma lupa graduada.

5. RESULTADOS.

Todos os aços estudados neste trabalho sofreram tratamentos térmicos de solubilização e de envelhecimento. O aço 4, além desses tratamentos térmicos, passou por um processo de nitrogação. Os resultados obtidos serão apresentados em dois itens separados: condição inicial e tratamentos térmicos de envelhecimento. Cada um desses itens, foi por sua vez, subdividido para cada um dos quatro aços estudados. A identificação dos aços segue a adotada no capítulo de Materiais e Métodos (Capítulo 4). Primeiramente, será apresentada a condição inicial dos aços estudados, que para os aços 1, 2 e 3 é o estado solubilizado e para o aço 4 é o estado nitrogenado. Em seguida são apresentados os resultados dos tratamentos térmicos de envelhecimento.

5.1 CONDIÇÃO INICIAL.

Os resultados dos tratamentos térmicos de solubilização dos aços 1, 2, e 3 são apresentados no item 5.1.1. Os resultados do processo de nitrogação do aço 4 são apresentados no item 5.1.2.

5.1.1 TRATAMENTOS DE SOLUBILIZAÇÃO.

O tratamento térmico de solubilização visa idealmente a obtenção de uma microestrutura isenta de precipitados. No caso do aço austenítico, o objetivo era obter uma microestrutura completamente austenítica e isenta de precipitados de Cr_2N (MACHADO, 1995). No caso dos aços dúplex, o objetivo era obter uma microestrutura bifásica, contendo aproximadamente as mesmas frações volumétricas de ferrita e de austenita, e isenta de precipitados.

5.1.1.1 TRATAMENTOS DE SOLUBILIZAÇÃO DO AÇO 1.

As figuras 5.1 e 5.2 apresentam, respectivamente, a micrografia e o difratograma obtido por difração de raios x do aço 1, após o tratamento de solubilização a 1250°C por 1 hora

seguido de resfriamento em água. Esses resultados mostram que a microestrutura obtida após esse tratamento térmico de solubilização é 100% austenítica. Isto foi confirmado com auxílio de medidas magnéticas utilizando um ferritoscópio, que apresenta limite de detecção por volta de 0,1% de ferrita. O limite de detecção da difração de raios x é seguramente mais elevado que o do ferritoscópio.

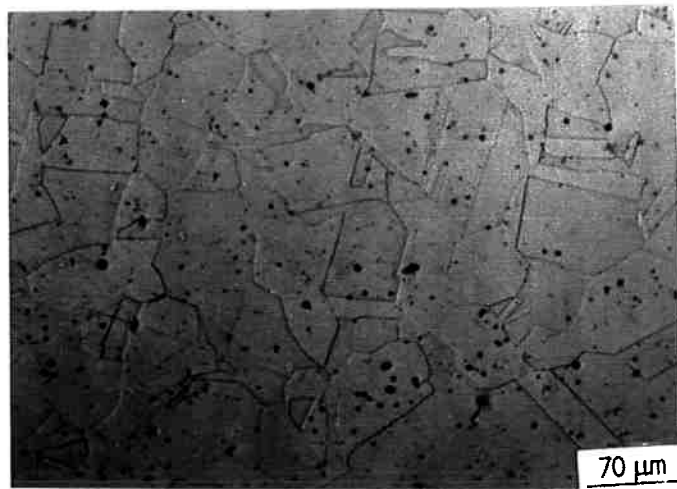


Figura 5.1 Micrografia do aço 1, após o tratamento de solubilização a 1250°C por 1 hora seguido de resfriamento em água. Microestrutura completamente austenítica. Microscopia óptica. Ataque: ácido oxálico 10%.

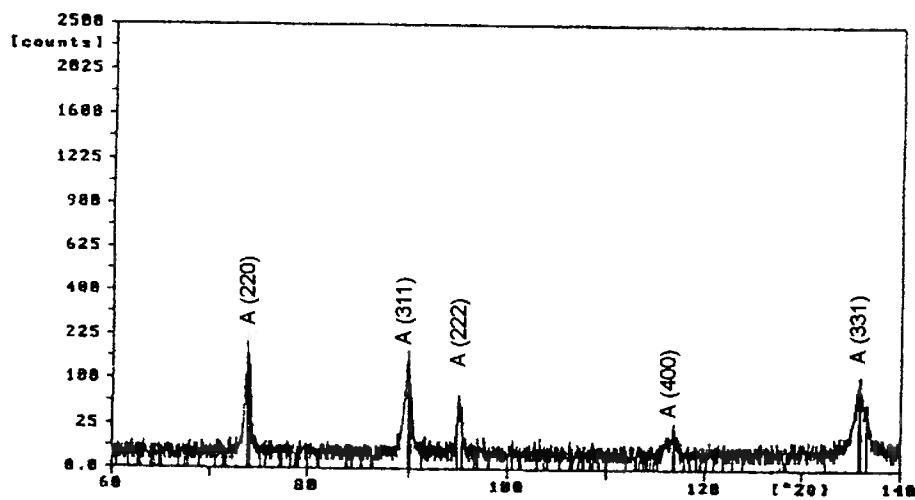


Figura 5.2 Difratograma (radição $\text{CuK}\alpha$) do aço 1 obtido após o tratamento de solubilização a 1250°C por 1 hora seguido de resfriamento em água. A indica os picos de difração de raios x da austenita.

A tabela 5.1 apresenta o tipo de microestrutura, a porcentagem de ferrita, o diâmetro médio de grão e a microdureza Vickers do aço 1, que sofreu tratamento térmico de solubilização a 1250°C por 1 hora seguido de resfriamento em água.

Tabela 5.1 Tipo de microestrutura, porcentagem de ferrita, diâmetro médio de grão e microdureza Vickers do aço 1 solubilizado a 1250°C por 1 hora e resfriado em água.

Microestrutura	Austenítica
% Ferrita	0
Diâmetro médio de grão	129 ± 35*
Microdureza Vickers (1 kg)	275 ± 10

Para a escolha da temperatura de solubilização do aço 1, foram realizados tratamentos preliminares. Os tratamentos térmicos realizados abaixo de 1250°C (entre 1050 e 1200°C) não causaram a dissolução completa dos nitretos cromo e em alguns casos houve até uma precipitação adicional de nitretos. Por outro lado, nos tratamentos realizados em temperaturas acima de 1250°C houve formação de ferrita (MACHADO, 1995).

5.1.1.2 TRATAMENTOS DE SOLUBILIZAÇÃO DO AÇO 2.

As figuras 5.3 e 5.4 apresentam, respectivamente, a micrografia e o difratograma obtido por difração de raios x do aço 2, após o tratamento de solubilização a 1050°C por 1 hora seguido de resfriamento em água.

* Um ataque metalográfico que revele claramente os contornos de grão não é facilmente obtido. Devido a isso, o diâmetro médio de grão no aço 1 foi medido na amostra envelhecida a 900°C por 6 minutos e resfriada em água.

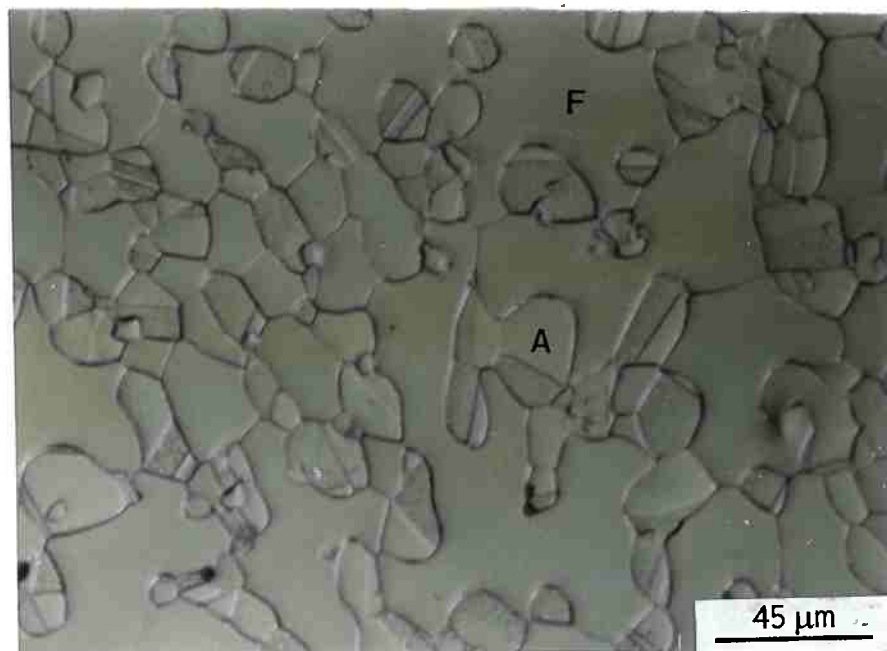


Figura 5.3 Micrografia do aço 2, após o tratamento de solubilização a 1050°C por 1 hora seguido de resfriamento em água. Microscopia óptica. Ataque: Ácido oxálico. F indica ferrita e A indica austenita.

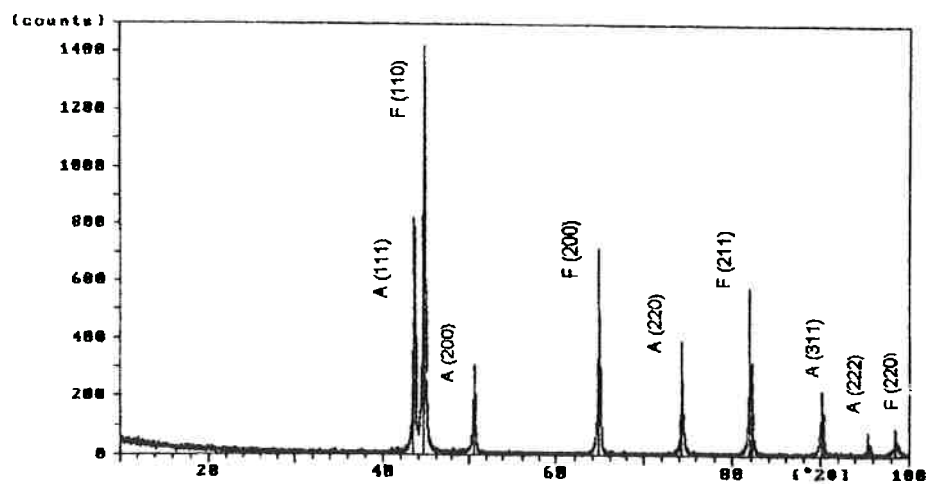


Figura 5.4 Difratograma (radiação $\text{CuK}\alpha$) do aço 2 obtido após tratamentos térmico de solubilização a 1050°C por 1 hora seguido de resfriamento em água. F indica os picos de difração de raios x da ferrita e A indica os picos da austenita.

Os resultados apresentados nas figuras 5.3 e 5.4 mostram a existência de uma microestrutura dúplex ferrítico-austenítica no aço 2. A tabela 5.2 apresenta o tipo de microestrutura, a porcentagem de ferrita, o diâmetro médio de grão e a microdureza Vickers das fases presentes no aço 2, após o tratamento de solubilização a 1050°C por 1 hora seguido de resfriamento em água.

Tabela 5.2 Tipo de microestrutura, porcentagem de ferrita, diâmetro médio de grão e microdureza Vickers das fases presentes no aço 2, solubilizado a 1050°C por 1 hora e resfriado em água.

Microestrutura	Dúplex
% Ferrita	51,8±2,8
Diâmetro médio de grão	
Austenita:	21±6
Ferrita:	73±33*
Microdureza Vickers (0,01 kg)	
Austenita:	287 ± 66
Ferrita:	226 ± 26

5.1.1.3 TRATAMENTOS DE SOLUBILIZAÇÃO DO AÇO 3.

As figuras 5.5 e 5.6 apresentam, respectivamente, a micrografia e o difratograma obtido por difração de raios x do aço 3, após o tratamento de solubilização a 1050°C por 2 horas seguido de resfriamento em água. A microestrutura do aço 3 é bruta de fundição. Não foi observada uma subestrutura de grãos após o tratamento térmico de solubilização, embora esta subestrutura possa existir.

* Apresenta direcionalidade na microestrutura.

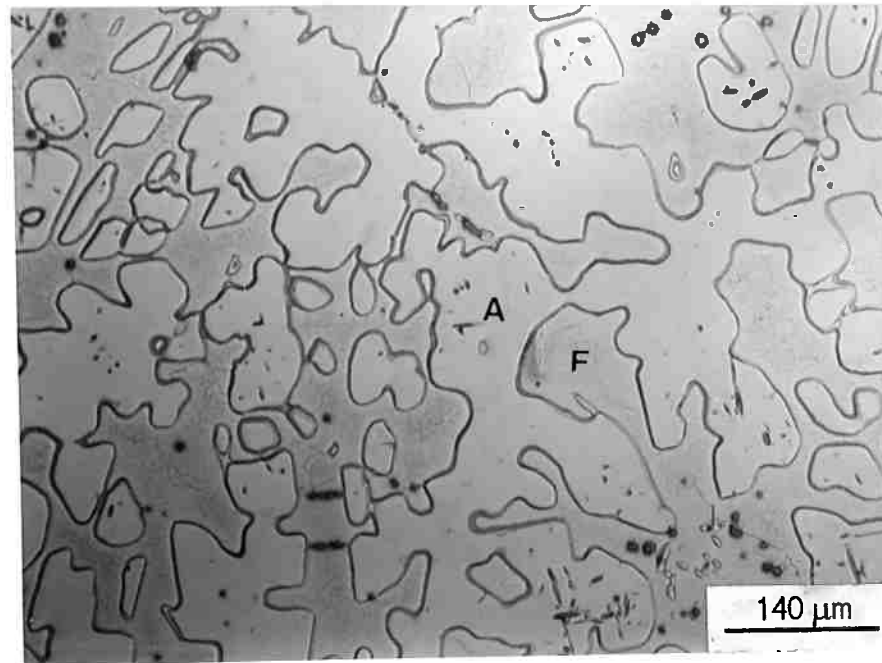


Figura 5.5 Micrografia do aço 3, após o tratamento de solubilização a 1050°C por 2 horas seguido de resfriamento em água. Microscopia óptica. Ataque: ácido oxálico. F indica ferrita e A indica austenita.

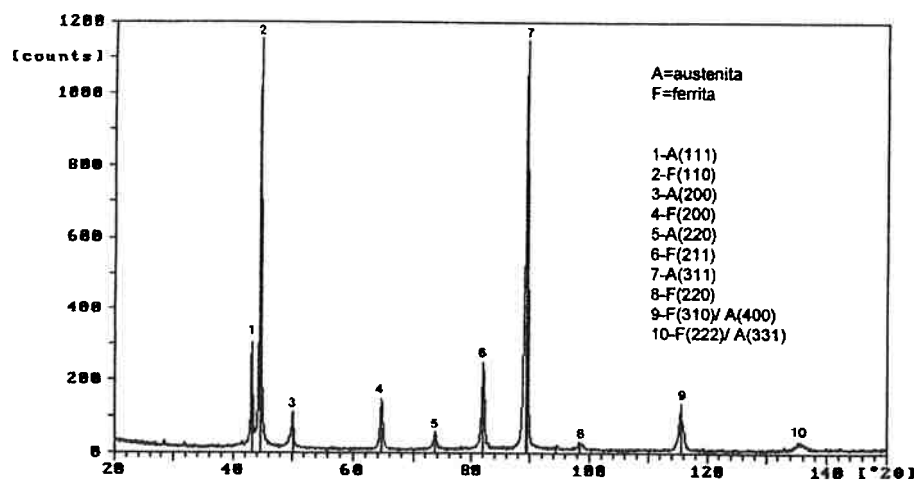


Figura 5.6 Difratograma (radiação $\text{CuK}\alpha$) do aço 3 obtido após o tratamento de solubilização a 1050°C por 2 horas seguido de resfriamento em água. F indica os picos de difração de raios X da ferrita e A indica os picos da austenita.

Esses resultados mostram a existência de uma microestrutura dúplex ferrítico-austenítica. A tabela 5.3 apresenta o tipo de microestrutura, a porcentagem de ferrita e a microdureza Vickers das fases presentes no aço 3, após o tratamento térmico de solubilização a 1050°C por 2 horas seguido de resfriamento em água.

Tabela 5.3 Tipo de microestrutura, porcentagem de ferrita e microdureza Vickers do aço 3 solubilizado a 1050°C por 2 horas e resfriado em água.

Microestrutura	Dúplex
% Ferrita	47,3±2,1
Microdureza Vickers (0,2 kg)	
Austenita:	290±16
Ferrita:	274±20

5.1.2 PROCESSO DE NITROGENAÇÃO.

A tabela 5.4 apresenta as medidas de fração volumétrica, diâmetro de grão e microdureza da ferrita e da austenita no aço 4 dúplex, antes do processo de nitrogação.

Tabela 5.4 Resultados das medidas de frações volumétricas, diâmetro de grão e microdureza Vickers da ferrita e da austenita do aço 4, antes do processo de nitrogação (REICK, 1993).

Fase	Fração volumétrica (%)	Diâmetro de grão (μm)	Microdureza Vickers (0,025 kg)
Ferrita	60	10,8	284
Austenita	40	6,3	292

O processo de nitrogação foi realizado a 1200°C por 5 horas em atmosfera de 2 bar de N₂.

A microestrutura do aço 4 pode ser dividida em duas regiões bastante distintas. Da superfície externa até aproximadamente 500 μ m da mesma, aparece uma região contendo apenas uma fase. Essa fase foi identificada metalograficamente e por difração de raios x como sendo austenita. Essa região foi denominada zona austenítica. Na região central da amostra do aço 4, não houve alteração da microestrutura dúplex ferrítico-austenítica, embora tenha ocorrido um aumento nos teores de nitrogênio da austenita de 0,22[†] para aproximadamente 0,35% em peso. Essa região foi denominada zona dúplex. Entre as zonas austenítica e dúplex, aparece uma região com uma microestrutura de transição. Essa região tem matriz austenítica contendo ilhas de ferrita. Essa região foi denominada zona de transição.

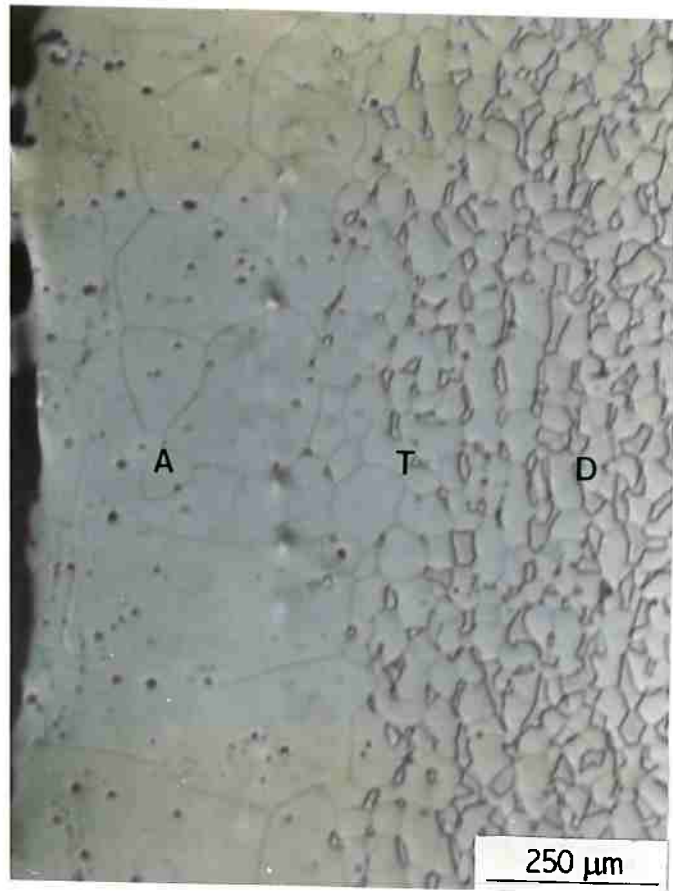
A tabela 5.5 apresenta os resultados de microdureza Vickers da austenita no aço 4 nitrogenado nas zonas austenítica (100% de austenita), de transição (80% de austenita) e dúplex (40% de austenita). Esta tabela mostra um aumento da microdureza com o aumento dos teores de nitrogênio.

Tabela 5.5 Microdureza Vickers da austenita na região austenítica (100% de austenita), de transição (80% de austenita) e na dúplex (40% de austenita) no aço 4 após o processo de nitrogenação.

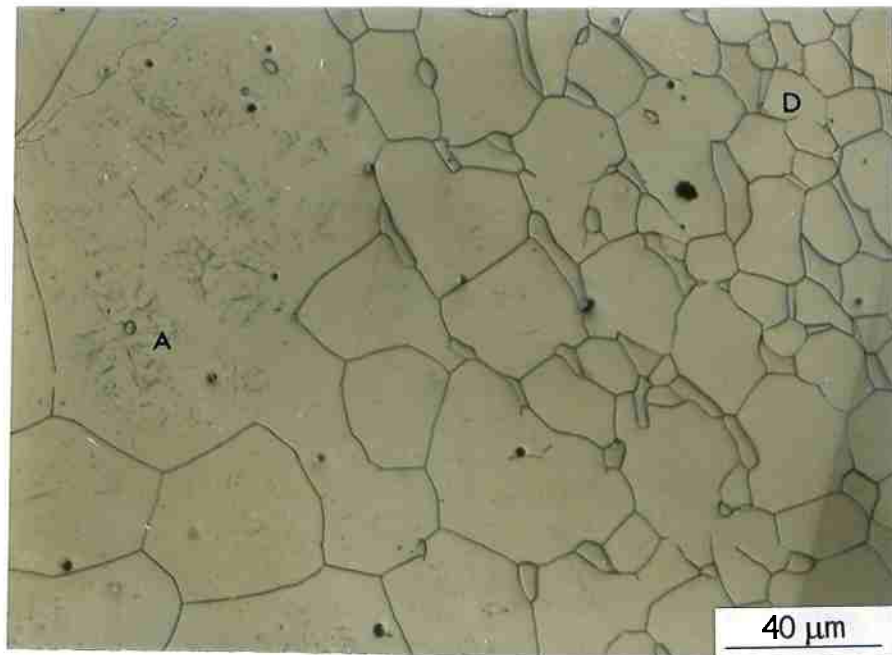
Fração volumétrica de austenita (%)	Microdureza Vickers (0,005 kg)
100	408 \pm 10
80	363 \pm 12
40	329 \pm 24

A microestrutura e o perfil dos teores de nitrogênio na amostra do aço 4, após o processo de nitrogenação, são apresentados nas figuras 5.7 e 5.8.

[†] O teor de nitrogênio na austenita de 0,22% foi determinado para o aço da mesma corrida (REICK, 1993).



(a)



(b)

Figura 5.7 a) Microestruturas do aço 4, após o processo de nitrogênio a 1200°C por 5 horas e 2 bar de N₂. b) Zona de transição. Microscopia óptica. Ataque: ácido oxálico 10%. A indica a zona austenítica, T indica a zona de transição e D indica a zona dúplex.

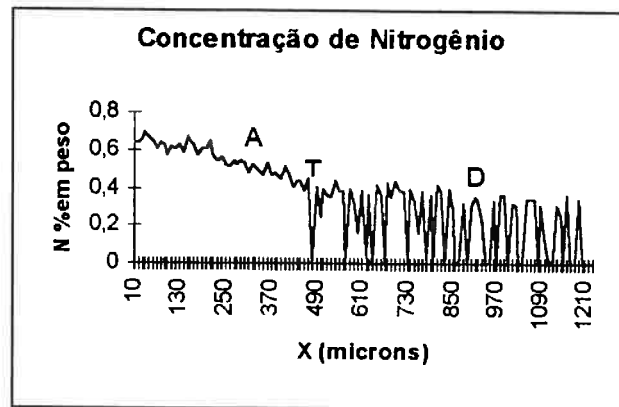


Figura 5.8 Perfil dos teores de nitrogênio do aço 4, após o processo de nitrogenação a 1200°C por 5 horas em 2 bar de N₂. A indica a zona austenítica, T indica a zona de transição e D indica a zona dúplex.

A tabela 5.6 apresenta os resultados das medidas de diâmetro médio de grão da austenita nas zonas austenítica e dúplex. Pôde ser constatado que existe uma heterogeneidade de tamanhos de grão na zona austenítica. Verifica-se também que o diâmetro do grão austenítico da zona austenítica é maior que o diâmetro de grão austenítico na zona dúplex.

Tabela 5.6 Diâmetro médio de grão austenítico na zona austenítica e na zona dúplex, após o processo de nitrogenação.

Zona	Diâmetro de grão austenítico (μm)
Austenítica	195 ± 82
Dúplex	101 ± 21 [†]

5.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS DE ENVELHECIMENTO.

Amostras dos aços 1, 2, 3 (solubilizados) e 4 (nitrogenado) foram envelhecidas na faixa de temperaturas entre 600 e 1100°C por períodos de tempo que variaram de 1,5 a 6000 minutos e resfriadas em água. Os resultados dos tratamentos térmicos de envelhecimento são apresentados separadamente para cada aço estudado.

[†] Apresenta direcionalidade na microestrutura.

5.2.1 TRATAMENTOS TÉRMICOS DE ENVELHECIMENTO DO AÇO 1.

O aço 1 foi envelhecido, após o tratamento térmico de solubilização, na faixa de temperaturas entre 700 e 1100°C por períodos de tempo que variaram de 1,5 a 6000 minutos. Após os tratamentos térmicos de envelhecimento, foram identificadas várias fases. Essas fases são: nitretos de cromo (Cr_2N), ferrita e fase sigma. Em trabalho anterior (MACHADO, 1995), foi determinado um diagrama tempo-temperatura-transformação (TTT) para o aço 1, o qual foi apresentado na figura 2.33 (Capítulo 2).

5.2.1.1 PRECIPITAÇÃO DE NITRETOS DE CROMO COM ESTRUTURA CRISTALINA HEXAGONAL DO TIPO Cr_2N .

No aço 1, a primeira fase que precipitou durante os tratamentos térmicos de envelhecimento foi o nitreto de cromo com estrutura cristalina hexagonal do tipo $(\text{Cr, Fe})_2\text{N}$. Esse nitreto foi identificado por difração de raios x e por difração de elétrons em área selecionada no microscópio eletrônico de transmissão. A morfologia dos nitretos foi observada utilizando-se microscopia óptica, eletrônica de varredura e eletrônica de transmissão. Esses nitretos precipitaram com três mecanismos diferenciados. Os nitretos precipitaram: i) de maneira contínua em contornos de grão em todos os tratamentos térmicos de envelhecimento onde ocorreu precipitação de nitretos; ii) de maneira descontínua em contornos de grão, a qual apresenta morfologia bastante característica, semelhante à da perlita dos aços carbono. Isso ocorreu na faixa de temperaturas entre 850 e 1050°C; iii) de maneira contínua no interior dos grãos para temperaturas abaixo de 800°C ou acima de 1050°C e/ou períodos de tratamento de envelhecimento superiores a 15 minutos. A microestrutura resultante da precipitação de nitretos variou com os mecanismos de precipitação.

Inicialmente são apresentados os resultados obtidos utilizando microscopia eletrônica de transmissão (MET) e em seguida os resultados obtidos utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV). A microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para caracterizar o início

da precipitação dos nitretos de cromo (Cr_2N) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) para caracterizar os estágios mais avançados dessa precipitação.

5.2.1.1.1 RESULTADOS OBTIDOS UTILIZANDO MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET).

A figura 5.9 mostra uma micrografia de campo escuro, obtida por microscopia eletrônica de transmissão, de precipitados em um contorno de grão.

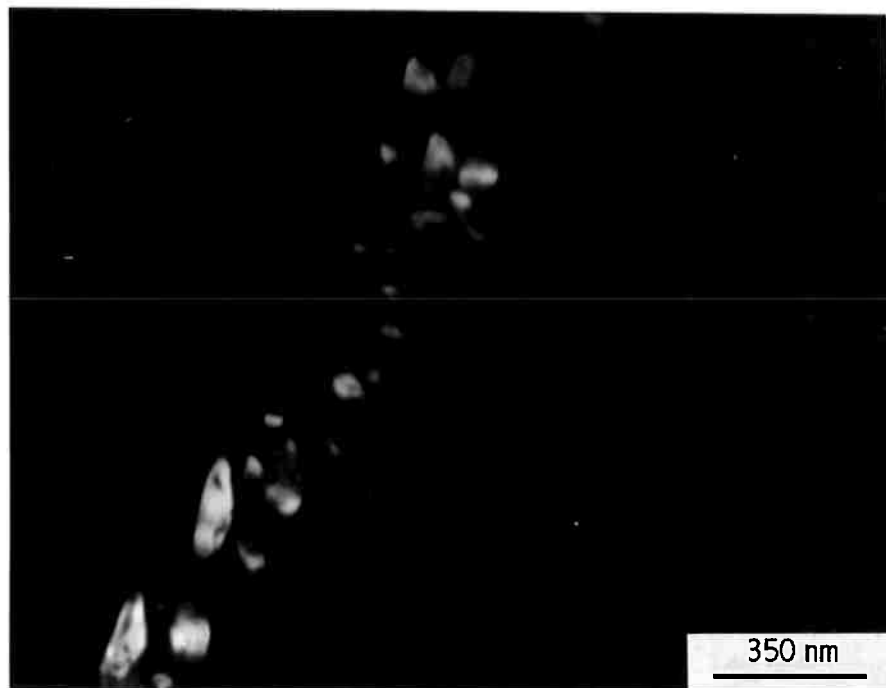
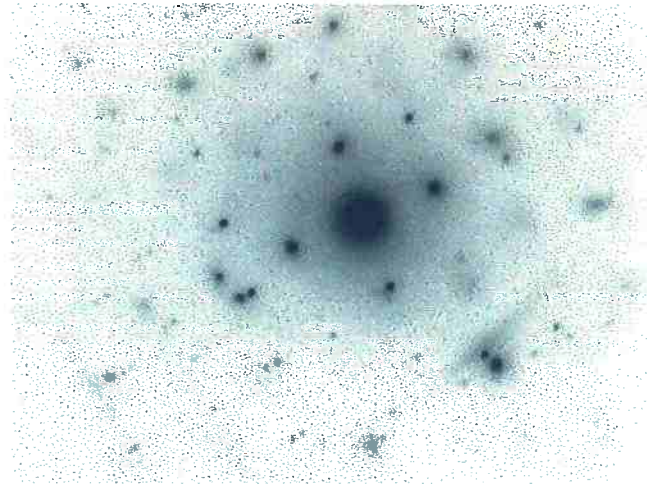


Figura 5.9 Micrografia de campo escuro de precipitado em contorno de grão na amostra do aço 1, após tratamento térmico de envelhecimento a 850°C por 3 minutos seguido de resfriamento em água. Microscopia eletrônica de transmissão.

A figura 5.10 mostra a figura de difração de elétrons de um dos precipitados da figura 5.9. O precipitado foi identificado como o nitreto de cromo Cr_2N utilizando o programa DIFPAT, versão 1.06.01 (CARPENTER, 1991). Neste programa são dados de entrada: as distâncias dos pontos difratados ao feixe transmitido, a estrutura cristalina e os parâmetros de rede do nitreto. O programa compara os parâmetros de rede, confirmando ou não a existência da fase.



$B[\bar{1}35]$

Figura 5.10 Figura de difração de elétrons identificando o nitreto $(Cr, Fe)_2N$ na amostra do aço 1, após tratamento térmico de envelhecimento a $850^{\circ}C$ por 3 minutos seguido de resfriamento em água. Microscopia eletrônica de transmissão. Eixo de zona $B[\bar{1}35]$.

As figuras 5.11 a 5.21 apresentam micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, ilustrando o início da precipitação de nitretos no aço 1.

As micrografias das figuras 5.11 a 5.13 ilustram a ocorrência de precipitação contínua em contornos de grão, em amostras envelhecidas do aço 1, com diferentes aumentos e ângulos de observação.

A precipitação descontínua em contornos de grão também foi observada utilizando-se microscopia eletrônica de transmissão. A diferenciação entre os precipitados resultantes da precipitação contínua e da descontínua é possível pela morfologia dos mesmos. A precipitação descontínua apresenta morfologia característica. Os precipitados apresentam-se alinhados e paralelos como pode ser observado nas figuras 5.14 e 5.15. Já os precipitados, que ocorreram de maneira contínua em contornos de grão, apresentam-se mais arredondados. A figura 5.15, em especial, também sugere a existência de relações de orientação entre o precipitado e a matriz. Nas figuras 5.16 e 5.17, pode-se também observar a migração do contorno de grão ocorrendo conjuntamente com a precipitação, o que é característico da precipitação descontínua.

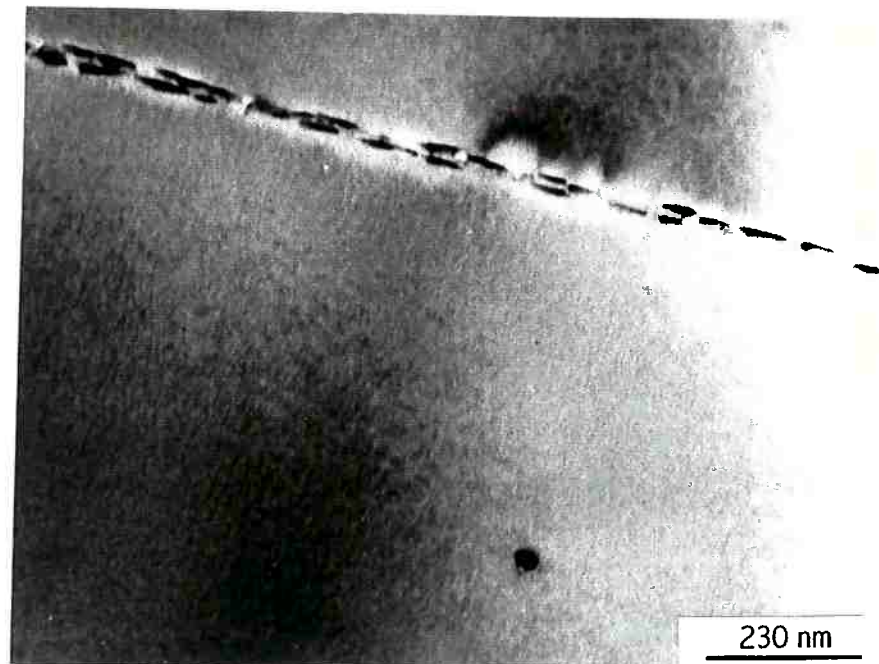


Figura 5.11 Micrografia mostrando a ocorrência de precipitação contínua de $(Cr, Fe)_2N$ em contornos de grão na amostra do aço 1, após tratamento térmico de envelhecimento a 700°C por 45 minutos seguido de resfriamento em água. Microscopia eletrônica de transmissão.

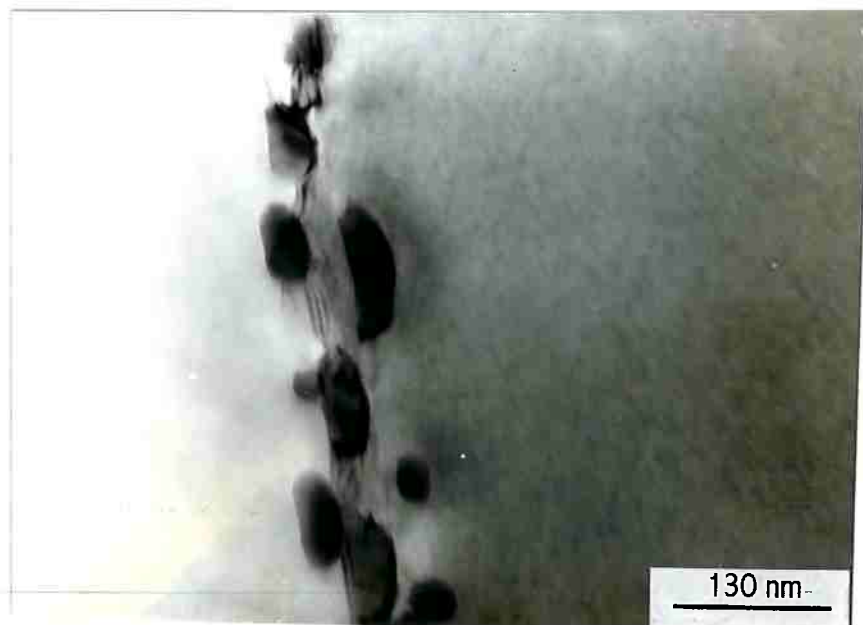


Figura 5.12 Micrografia mostrando a ocorrência de precipitação contínua de $(Cr, Fe)_2N$ nos dois lados do contorno de grão na amostra do aço 1, após tratamento térmico de envelhecimento a 700°C por 45 minutos seguido de resfriamento em água. Microscopia eletrônica de transmissão.

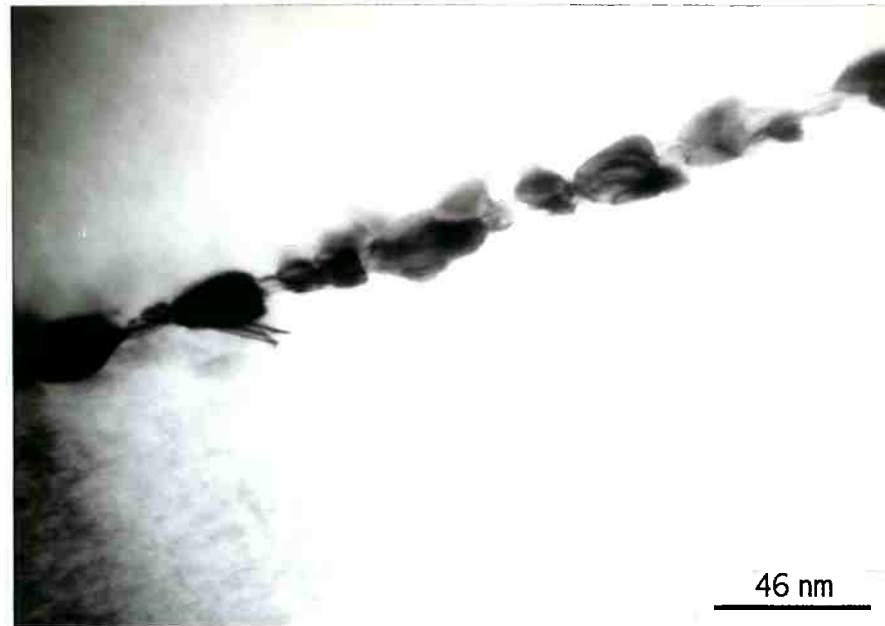


Figura 5.13 Micrografia mostrando a ocorrência de precipitação contínua de $(Cr, Fe)_2N$ em contornos de grão na amostra do aço 1, após tratamento térmico de envelhecimento a $700^{\circ}C$ por 45 minutos seguido de resfriamento em água. Microscopia eletrônica de transmissão.

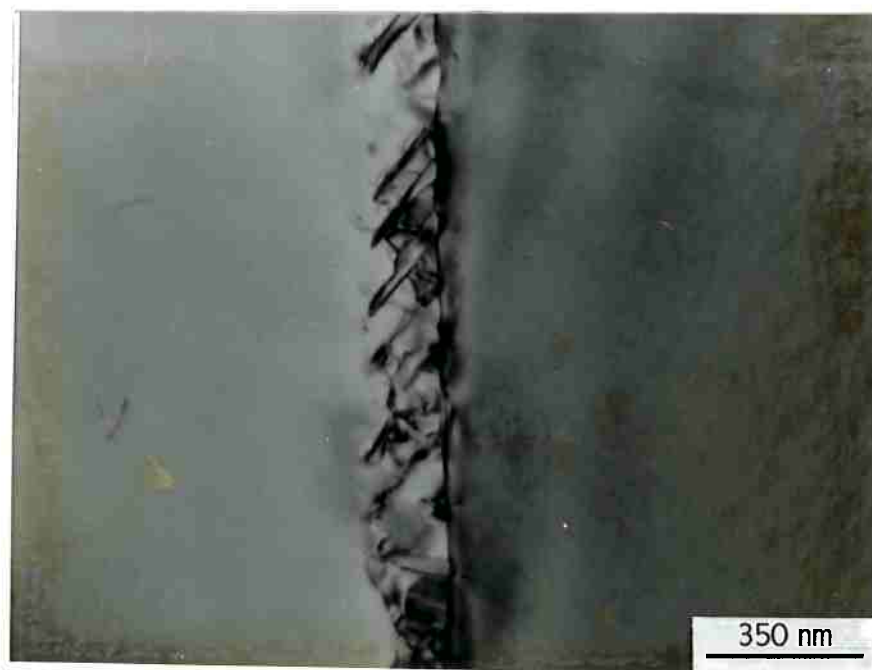


Figura 5.14 Início da precipitação descontínua de $(Cr, Fe)_2N$ na amostra do aço 1, após tratamento térmico de envelhecimento a $900^{\circ}C$ por 1,5 minutos seguido de resfriamento em água. Microscopia eletrônica de transmissão.

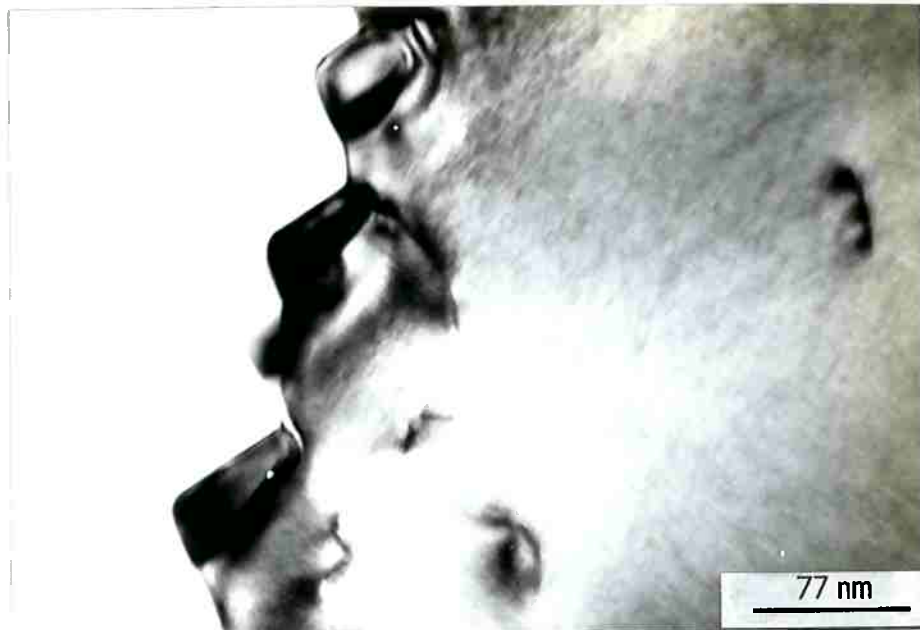


Figura 5.15 Morfologia que sugere a existência de relações de orientação entre o nitreto $(Cr,Fe)_2N$ precipitado em contorno de grão e um dos grãos na amostra do aço 1, após tratamento térmico de envelhecimento a $900^\circ C$ por 1,5 minutos seguido de resfriamento em água. Microscopia eletrônica de transmissão.

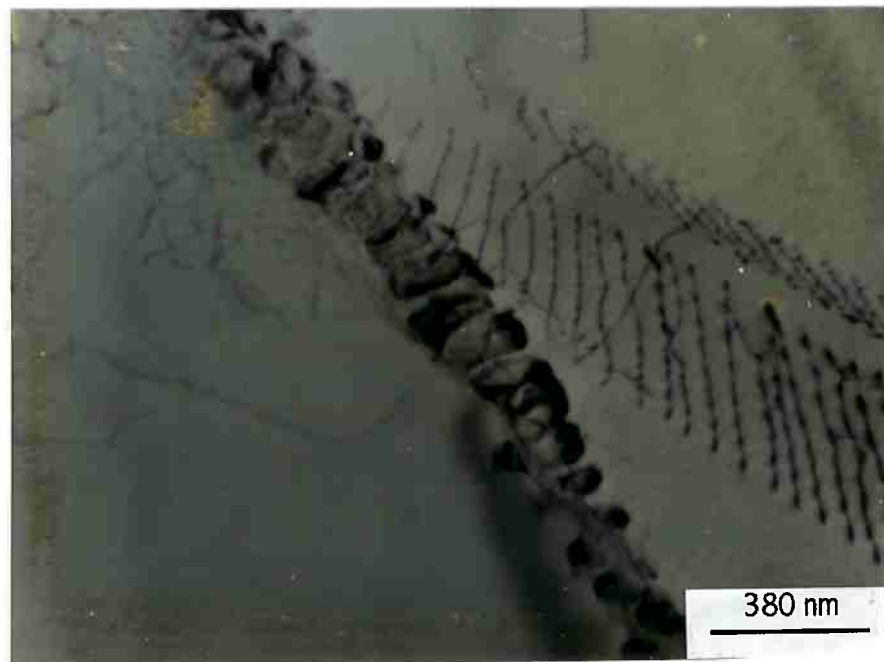


Figura 5.16 Início da precipitação descontínua de $(Cr, Fe)_2N$. Observa-se a migração do contorno de grão na amostra do aço 1, após tratamento térmico de envelhecimento a $850^\circ C$ por 3 minutos seguido de resfriamento em água. Microscopia eletrônica de transmissão.

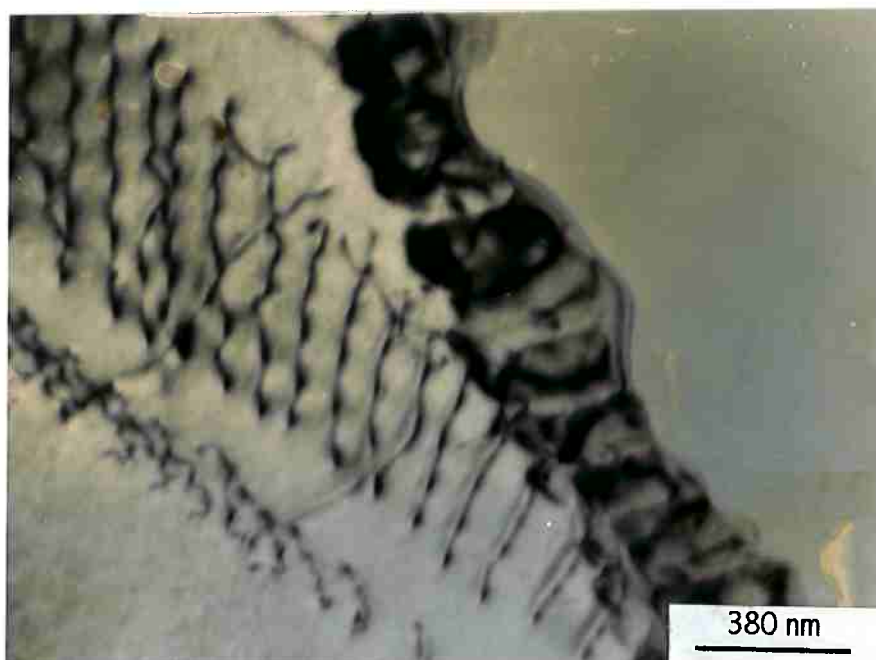


Figura 5.17 Início da precipitação descontínua de $(Cr, Fe)_2N$, maior detalhe da região apresentada na figura 5.16, na amostra do aço 1, após tratamento térmico de envelhecimento a $850^{\circ}C$ por 3 minutos seguido de resfriamento em água. Microscopia eletrônica de transmissão.

O início da ocorrência da precipitação contínua de nitretos de cromo no interior dos grãos foi observada na amostras do aço 1, após os tratamentos térmicos de envelhecimento a $800^{\circ}C$ por 3 minutos e a $700^{\circ}C$ por 45 minutos seguidos de resfriamento em água, conforme ilustram as figuras 5.18 e 5.19.

O início da precipitação de nitretos de cromo em contornos de macla é ilustrado na figura 5.20, com auxílio de microscopia eletrônica de transmissão.

A precipitação de $(Cr, Fe)_2N$ também foi observada em discordâncias, e é ilustrada na micrografia da figura 5.21.

Para tratamentos de envelhecimento, por períodos de tempo superiores a 15 minutos e temperaturas acima de $850^{\circ}C$, foi observada a precipitação de $(Cr, Fe)_2N$ utilizando microscopia eletrônica de varredura (MACHADO, 1995).

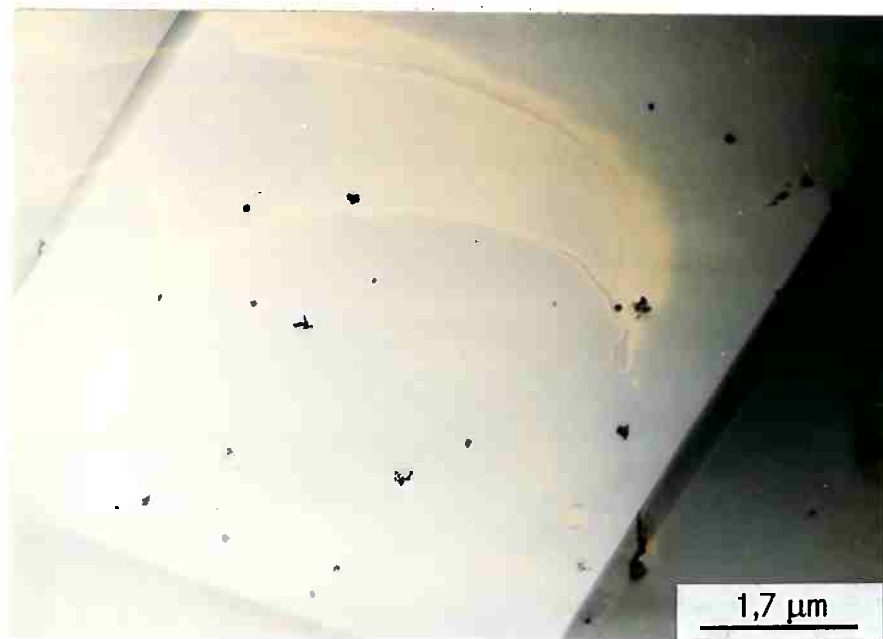


Figura 5.18 Ocorrência de precipitação contínua de $(Cr, Fe)_2N$ no interior dos grãos na amostra do aço 1, após tratamento térmico de envelhecimento a $800^{\circ}C$ por 3 minutos seguido de resfriamento em água. Microscopia eletrônica de transmissão.

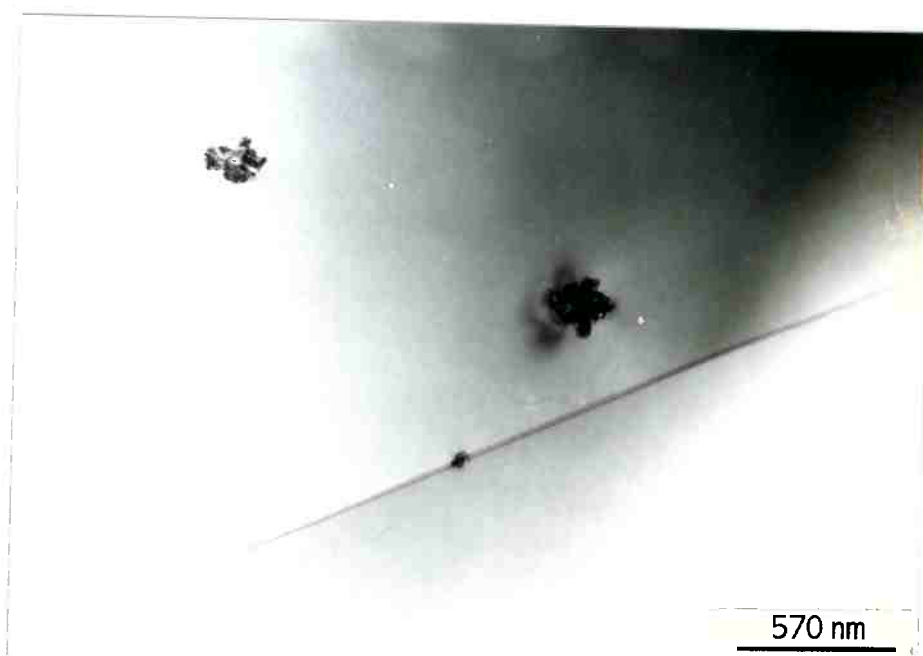


Figura 5.19 Ocorrência de precipitação contínua de $(Cr, Fe)_2N$ no interior dos grãos na amostra do aço 1, após tratamento térmico de envelhecimento a $700^{\circ}C$ por 45 minutos seguido de resfriamento em água. Microscopia eletrônica de transmissão.

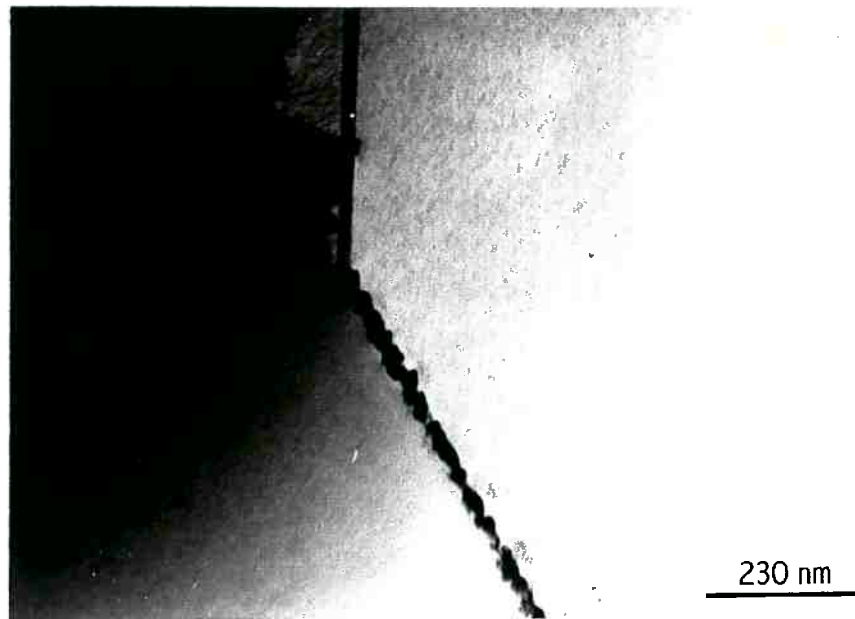


Figura 5.20 Ocorrência de precipitação contínua em contornos de macla na amostra do aço 1, após tratamento térmico de envelhecimento a 700°C por 45 minutos seguido de resfriamento em água. Microscopia eletrônica de transmissão.



Figura 5.21 Precipitação de $(Cr,Fe)_2N$ em uma discordância e em uma macla na amostra do aço 1, após tratamento térmico de envelhecimento a 800°C por 3 minutos seguido de resfriamento em água. Microscopia eletrônica de transmissão.

5.2.1.1.2 RESULTADOS OBTIDOS UTILIZANDO MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).

O início da precipitação de nitretos (Cr_2N) foi caracterizada utilizando-se microscopia eletrônica da transmissão. A caracterização microestrutural das amostras do aço 1 envelhecidas acima de 750°C por períodos de tempo superiores a 15 minutos pôde ser feita utilizando aumentos bastante inferiores aos utilizados em microscopia eletrônica de transmissão. São apresentadas neste item, algumas micrografias que caracterizam a microestrutura resultante da precipitação de nitretos de cromo Cr_2N utilizando microscopia eletrônica de varredura.

As figuras 5.22, 5.23 e 5.24 mostram três microestruturas típicas, obtidas por microscopia eletrônica de varredura utilizando elétrons secundários, após os tratamentos térmicos de envelhecimento para precipitação de nitretos de cromo com estrutura cristalina hexagonal do tipo $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{N}$. Essas micrografias mostram estágios mais avançados da ocorrência de precipitação de nitretos de cromo do tipo $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{N}$ no aço 1 e caracterizam as faixas de temperaturas e períodos de tempo em que predominam diferentes modos de precipitação.

Nas amostras envelhecidas na faixa de temperaturas entre 700 e 850°C predominou a precipitação contínua nos contornos de grão, contornos de macla e no interior dos grãos. A precipitação contínua de nitretos de cromo no interior dos grãos apresenta morfologia similar a de agulhas. Essas agulhas formam ângulos de 60° entre si. A precipitação contínua de $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{N}$ é ilustrada na figura 5.22.

Nas amostras envelhecidas, na faixa de temperaturas entre 850 e 1050°C e por períodos de tempo de até aproximadamente 60 minutos, ocorreu precipitação de nitretos de cromo em contornos de grão de maneira predominantemente descontínua. A ocorrência de precipitação descontínua de nitretos de cromo, $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{N}$, é apresentada na figura 5.23.

A precipitação contínua de nitretos de cromo no interior dos grãos ocorreu também na faixa de temperaturas entre 850 e 1050°C . A ocorrência de precipitação descontínua e contínua é apresentada na figura 5.24. Para os períodos de tempo mais longos de tratamento térmico foi observado o início do coalescimento dos nitretos de cromo, que precipitaram de maneira descontínua. O coalescimento de nitretos é ilustrado na figura 5.25.

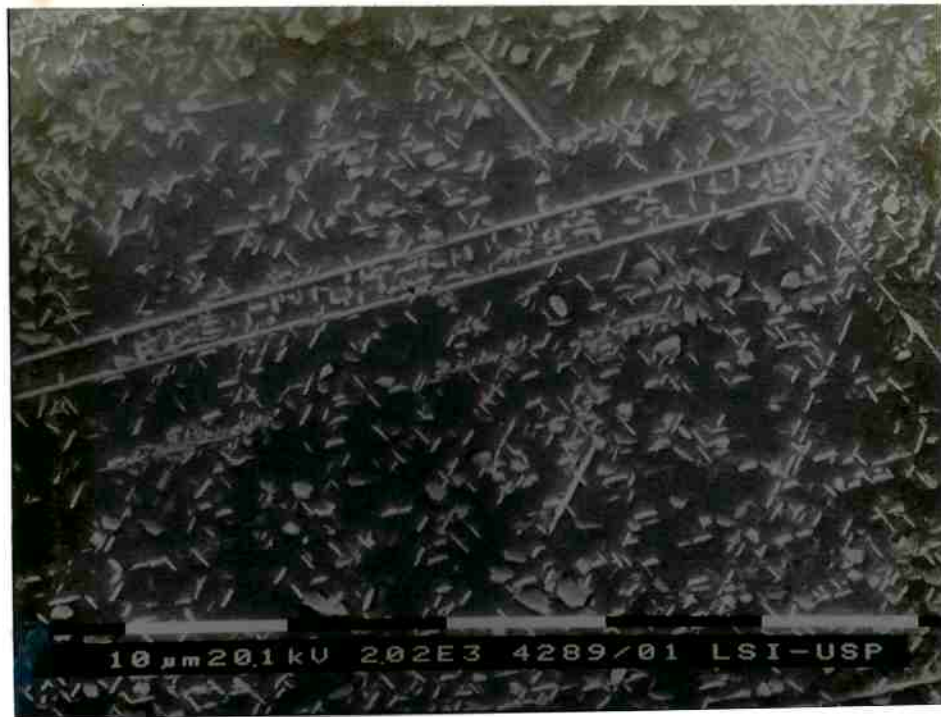


Figura 5.22 Micrografia do aço 1 mostrando a ocorrência de precipitação contínua de $(Cr, Fe)_2N$, após tratamento térmico de envelhecimento a 750°C por 100 horas seguido de resfriamento em água. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize.



Figura 5.23 Micrografia do aço 1 mostrando a ocorrência de precipitação descontínua de $(Cr, Fe)_2N$, após tratamento térmico de envelhecimento a 960°C por 6 minutos seguido de resfriamento em água. Os nitretos são lamelares, como mostra a microestrutura. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize.



Figura 5.24 Micrografia do aço 1 mostrando a ocorrência de precipitação contínua e descontínua de $(Cr, Fe)_2N$, após tratamento térmico de envelhecimento a $1040^{\circ}C$ por 1 hora seguido de resfriamento em água. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize.



Figura 5.25 Micrografia do aço 1 mostrando coalescimento de $(Cr, Fe)_2N$ que precipitou de maneira descontínua, após tratamento térmico de envelhecimento a $1050^{\circ}C$ por 100 horas seguido de resfriamento em água. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize.

5.2.1.1.3 ESPAÇAMENTO INTERLAMELAR DOS NITRETOS DE CROMO QUE PRECIPITARAM DE MANEIRA DESCONTÍNUA.

Pôde-se observar nas figura 5.23 e 5.24, que as lamelas de $(Cr, Fe)_2N$ apresentam espaçamento interlamelar aproximadamente constante. Porém, esse espaçamento varia com a temperatura de tratamento térmico de envelhecimento. Foi medido o espaçamento interlamelar dos nitretos de cromo que precipitaram de maneira descontínua em algumas amostras. Os resultado obtidos são apresentados na tabela 5.7. As medições realizadas são aproximações, pois foram feitas com auxílio de uma lupa. A avaliação da variação do espaçamento interlamelar com o tempo de envelhecimento, para uma mesma temperatura, não foi possível utilizando-se essa técnica.

Tabela 5.7 Espaçamento interlamelar dos nitretos de cromo ($(Cr, Fe)_2N$) que precipitaram de maneira descontínua.

Amostra	Espaçamento λ (μm) - estimado
900°C por 2 horas	0,4
960°C por 1 hora	0,7
1000°C por 1 hora	0,8
1050°C por 4 horas	1,2
1100°C por 1 hora	2,0

O espaçamento interlamelar aumenta com a temperatura numa função logarítmica, conforme mostra o gráfico da figura 5.26.

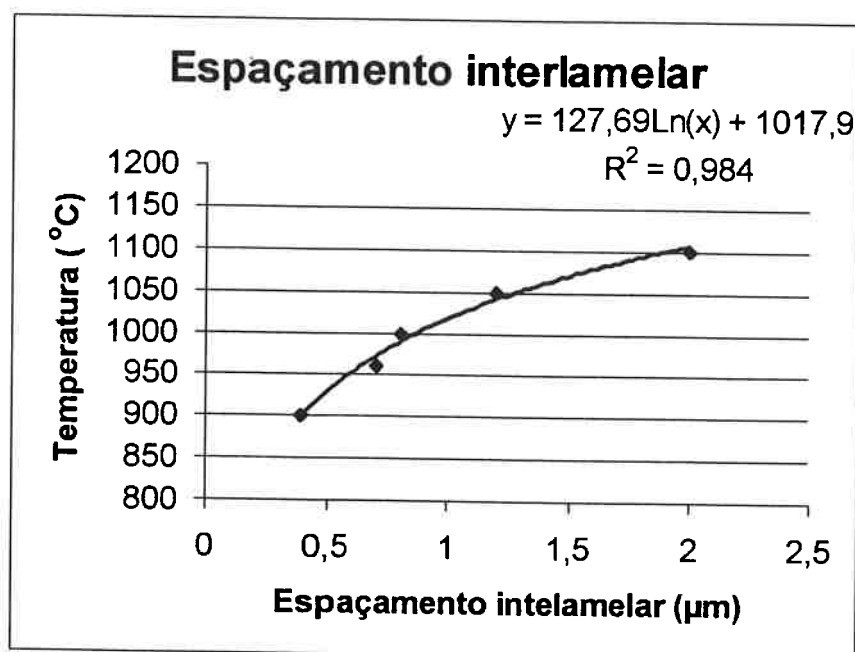


Figura 5.26 Espaçamento interlamelar dos nitretos de cromo ($(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{N}$), que precipitaram de maneira descontínua, em função da temperatura do tratamento de envelhecimento.

5.2.1.2 FORMAÇÃO DE FERRITA.

Além da precipitação de nitretos de cromo com morfologias e sítios de precipitação diferenciados, o aço 1 apresentou a formação de ferrita. Esta ferrita ocorreu, após a precipitação dos nitretos de cromo, predominantemente junto aos nitretos de cromo que precipitaram de maneira descontínua (MACHADO, 1995). A formação de ferrita segue um contorno, como um envelope, em volta dos nitretos que precipitaram de maneira descontínua. A figura 5.27 mostra onde ocorreu a formação de ferrita no aço 1. Embora, para temperaturas abaixo de 800°C , não tenha sido observada precipitação descontínua no aço 1, pode-se delinear a ocorrência da precipitação descontínua utilizando a curva de cinética de formação da ferrita, apresentada anteriormente na figura 2.33 (Capítulo 2).



Figura 5.27 Formação de ferrita junto aos nitretos de cromo que precipitaram de maneira descontínua na amostra do aço 1 envelhecida a 1000°C por 10 horas. A indica austenita, N indica o nitreto de cromo e F indica a ferrita. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize.

A presença de ferrita, após os tratamentos térmicos de envelhecimento, é facilmente verificada com auxílio de um ferritoscópio. Na tabela 5.8 são apresentados os resultados de medidas magnéticas realizadas no aço 1, após os tratamentos térmicos de envelhecimento.

Tabela 5.8 Porcentagem de ferrita após os tratamentos térmicos de envelhecimento em amostras do aço 1 (MACHADO, 1995).

Amostra envelhecida	1,5 min	3 min	6 min	15 min	30 min	60 min	120 min	240 min	600 min	6000 min
700 °C						0			0	0,2±0,2
750 °C						0			0	0,1±0,1
800 °C	0	0	0			0	0	0,3±0,2	0,2±0,1	0,3±0,3
850 °C	0	0	0			0	≤0,1	0,5±0,1		
880 °C						0,4±0,4			0,7±0,1	0,2±0,1
900 °C	0	0	0	0	0,9±0,4	2,8±0,9	5,0±1,6	3,0±1,2	8,8±1,1	3,3±0,7
930 °C			0			4,0±0,8			8,7±0,6	
950 °C	0	0	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
1000 °C				0,3±0,1	1,5±0,3	3,1±0,2			5,7±0,6	
1050 °C			0	0				0		0
1100 °C				0		0		0		0

5.2.1.3 FORMAÇÃO DE FASE SIGMA.

A formação de fase sigma foi observada em amostras do aço 1 envelhecidas, após a ocorrência de fase ferrita (MACHADO, 1995). O diagrama tempo-temperatura-transformação da fase sigma foi apresentado na figura 2.33 do capítulo 2.

A fase sigma, neste aço, apresentou morfologia massiva e, como a ferrita, ocorreu principalmente junto aos nitretos de cromo que precipitaram de maneira descontínua. A figura 5.28 ilustra a ocorrência da formação de fase sigma junto aos nitretos de cromo que precipitaram de maneira descontínua.

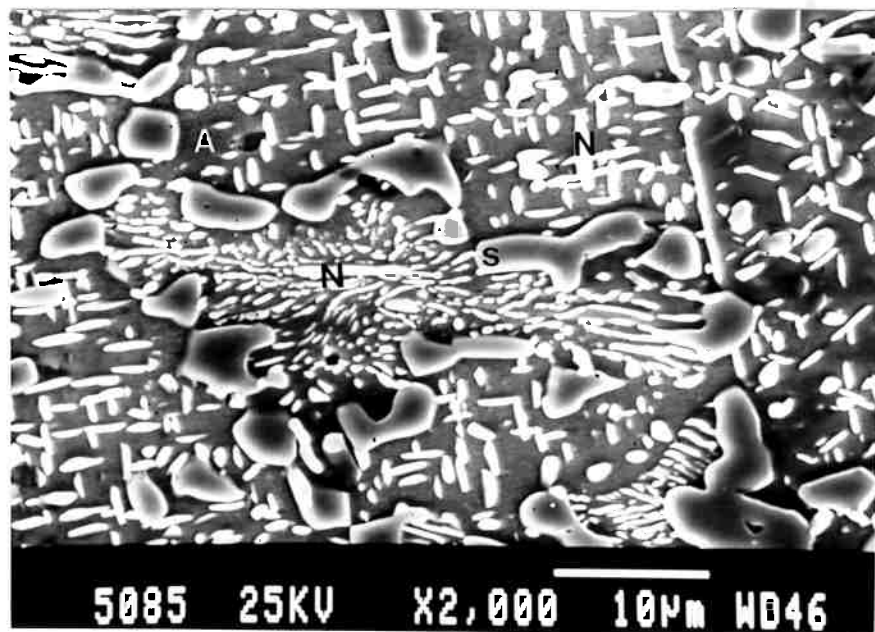


Figura 5.28 Precipitação de nitretos de cromo e a formação de fase sigma no aço 1, após tratamento térmico de envelhecimento a 880°C por 100 horas seguido de resfriamento em água. A indica austenita, N indica o nitreto de cromo e S indica a fase sigma. Microscopia de eletrônica de varredura utilizando elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize.

A figura 5.29 mostra uma micrografia do aço 1, após tratamento térmico de envelhecimento a 930°C por 10 horas seguido de resfriamento em água. A figura 5.30 apresenta um difratograma do aço 1, após tratamento térmico de envelhecimento a 930°C por

10 horas seguido de resfriamento em água. Nesta temperatura podem ser observadas todas as fases que ocorrem no aço 1, para a faixa de temperatura estudada.

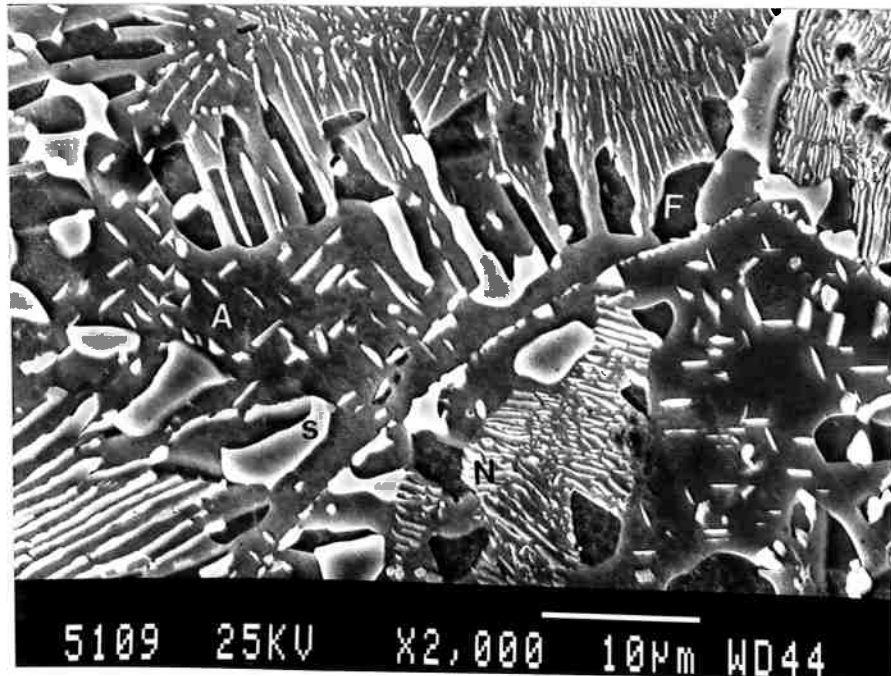


Figura 5.29 Precipitação de nitretos de cromo, ferrita e fase sigma no aço 1, após tratamento térmico de envelhecimento a 930°C por 10 horas seguido de resfriamento em água. A indica austenita, N indica o nitreto de cromo, F indica a ferrita e S indica a fase sigma. Microscopia de eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize.

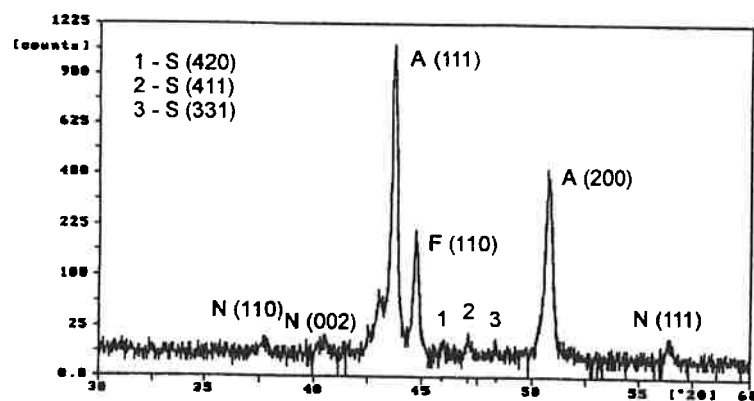


Figura 5.30 Difratograma (radição $\text{CuK}\alpha$) apresentando os picos de difração das fases que ocorreram no aço 1 obtido após tratamento térmico de envelhecimento a 930°C por 10 horas seguido de resfriamento em água. A indica austenita, N indica nitreto de cromo, F indica a ferrita e os picos 1,2 e 3 indicam a fase sigma (S).

A fase sigma também foi observada no interior dos grãos. Sua morfologia distingue-se dos nitretos de cromo por ser mais arredondada. A precipitação de fase sigma, no interior dos grãos no aço 1, é ilustrada na micrografia da figura 5.31.

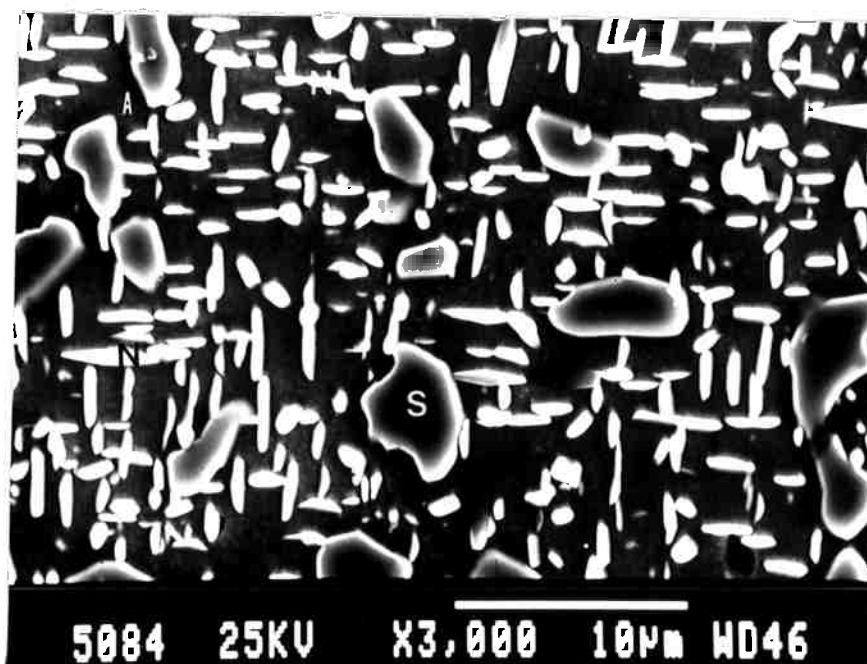


Figura 5.31 Precipitação de nitretos de cromo e de fase sigma no aço 1, após tratamento térmico de envelhecimento a 880°C por 100 horas seguido de resfriamento em água. A indica austenita, N indica o nitreto de cromo e S indica a fase sigma. Microscopia de eletrônica de varredura utilizando elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize.

5.2.1.4 DISTRIBUIÇÃO DE NITROGÊNIO DURANTE A PRECIPITAÇÃO.

A primeira fase que precipitou no aço 1 foi o nitreto de cromo, $(Cr, Fe)_2N$. Essa precipitação causa um empobrecimento na matriz tanto em cromo como em nitrogênio. A variação do teor de cromo é muito pequena, principalmente quando só ocorre precipitação descontínua e por isso não é constatada com facilidade utilizando microanálise química por dispersão de energia. Já o nitrogênio, apresenta uma considerável diminuição de seus teores na matriz. No entanto, a análise quantitativa do teor de nitrogênio em solução sólida no aço 1,

utilizando-se microanálise química por dispersão de energia, não foi possível. Uma técnica indireta foi utilizada com esta finalidade. Foram obtidos difratogramas de amostras solubilizadas e envelhecidas. Os parâmetros de rede da austenita, calculados utilizando os resultados de difração de raios x, foram comparados, pois sabe-se que o nitrogênio causa uma variação mensurável no parâmetro de rede da austenita. Os resultados obtidos são apresentados em seguida.

Os aço 1 e aço 2 possuem mesma composição química, exceto pelos teores de nitrogênio. Conhecendo-se as porcentagens de nitrogênio na austenita dos dois aços e seus respectivos parâmetros de rede pôde-se obter uma função linear que relaciona os teores de nitrogênio com o parâmetro de rede da matriz. O teor de nitrogênio no aço 1 é conhecido e coincide com o teor de nitrogênio da austenita, pois este possui microestrutura completamente austenítica. No aço 2 , é conhecida a porcentagem de nitrogênio no aço. Porém este possui microestrutura dúplex. Utilizando os coeficientes de partição da literatura (LORENZ et al., 1969; OMSÉN et al., 1971), consegue-se determinar a porcentagem em peso de nitrogênio na austenita do aço 2 . A tabela 5.9 apresenta os parâmetros de rede das austenitas para os aços 1 e 2 solubilizados e suas respectivas porcentagens em peso de nitrogênio.

Tabela 5.9 Parâmetro de rede da austenita em função da porcentagem em peso de nitrogênio em solução sólida.

Aço	Parâmetro de rede da austenita (Å)	Porcentagem em peso de nitrogênio
<u> Aço 1 </u> Austenítico	3,622 ₅	0,87
<u> Aço 2 </u> Dúplex	3,606 ₅	0,23

Utilizando os dados da tabela 5.9, pôde-se determinar a equação [25], que descreve o parâmetro de rede da austenita em função da porcentagem em peso de nitrogênio em solução sólida na mesma.

$$a = (0,0272N + 3,6002) \text{ \AA} \quad [25]$$

onde a é o parâmetro de rede da austenita e N é a porcentagem em peso de nitrogênio.

Foram obtidos difratogramas de várias amostras envelhecidas. Na tabela 5.10, são apresentados os resultados de difração de raios x nas amostras envelhecidas entre 800 e 1050°C. Nessas amostras ocorreu apenas precipitação de nitretos de cromo com estrutura cristalina hexagonal do tipo Cr_2N .

Tabela 5.10 Amostras envelhecidas (800, 900 e 1050°C), seus respectivos parâmetros de rede e porcentagens em peso de nitrogênio.

Amostra envelhecida	Parâmetro de rede da austenita (Å)	Porcentagem de nitrogênio em peso
800°C por 10 horas	3,611 ₆	0,41
900°C por 3 min	3,629 ₀	-
900°C por 15 min	3,626 ₄	-
900°C por 30 min	3,623 ₁	-
1050°C por 6 min	3,623 ₃	-
1050°C por 15 min	3,625 ₃	-
1050°C por 4 horas	3,621 ₅	0,76
1050°C por 100 horas	3,615 ₈	0,56

Os resultados apresentados na tabela 5.11 referem-se às amostras onde precipitaram, além dos nitretos de cromo, ferrita e/ou sigma. Nestas amostras, ocorreu uma variação mais significativa dos parâmetros de rede da austenita.

Tabela 5.11 Amostras envelhecidas, seus respectivos parâmetros de rede e porcentagens em peso de nitrogênio.

Amostra	Parâmetro de rede da austenita (Å)	Porcentagem de nitrogênio em peso
850°C por 4 horas	3,611 ₄	0,40
930°C por 10 horas	3,610 ₇	0,37
960°C por 2 horas	3,616 ₄	0,58
960°C por 4 horas	3,603 ₄	0,11
1000°C por 10 horas	3,615 ₄	0,54

5.2.1.5 CINÉTICA DE PRECIPITAÇÃO DE $(Cr, Fe)_2N$ DE MANEIRA DESCONTÍNUA.

A tabela 5.12 apresenta os resultados das medidas das frações volumétricas das colônias de nitretos de cromo $(Cr, Fe)_2N$, que precipitaram no aço 1, de maneira descontínua. A cinética mais rápida de precipitação descontínua de nitretos de cromo ocorreu na faixa de temperaturas entre 900 e 1050°C. Embora a velocidade da frente de reação tenha variado com a temperatura, a reação de precipitação descontínua ocorreu predominantemente na primeira hora dos tratamentos térmicos de envelhecimento. Pode-se afirmar que a curva de início de precipitação da ferrita no aço 1, serve como orientação para descrever o limite da ocorrência de precipitação descontínua.

Tabela 5.12 Fração volumétrica das colônias de precipitação descontínua de nitretos de cromo, Cr_2N , nas amostras envelhecidas a 900, 950, 1000, 1040 e 1100°C.

Amostras Envelhecidas	1,5 min	3 min	6 min	15 min	30 min	60 min
900°C		0,03±0,05	0,07±0,08	0,07±0,07	0,29±0,22	
950°C	0,09±0,11	0,15±0,10	0,25±0,11			
1000°C				0,38±0,13	0,55±0,14	0,49±0,09
1040°C			0,26±0,07	0,35±0,16	0,41±0,11	0,45±0,09
1100°C				0,02±0,03		0,04±0,07

A figura 5.32 apresenta curvas de fração volumétrica de colônias de Cr_2N que precipitaram de maneira descontínua em função do tempo para várias temperaturas, conforme ilustrado na tabela 5.12, apresentada anteriormente.

A figura 5.33 apresenta as medidas de fração volumétrica de colônias de nitretos de cromo que precipitaram de maneira descontínua em um gráfico de $\ln(t)$ versus $\ln \ln(1/1-X)$, onde X é a fração volumétrica das colônias para as temperaturas apresentadas na figura 5.32 e t é o tempo de envelhecimento.

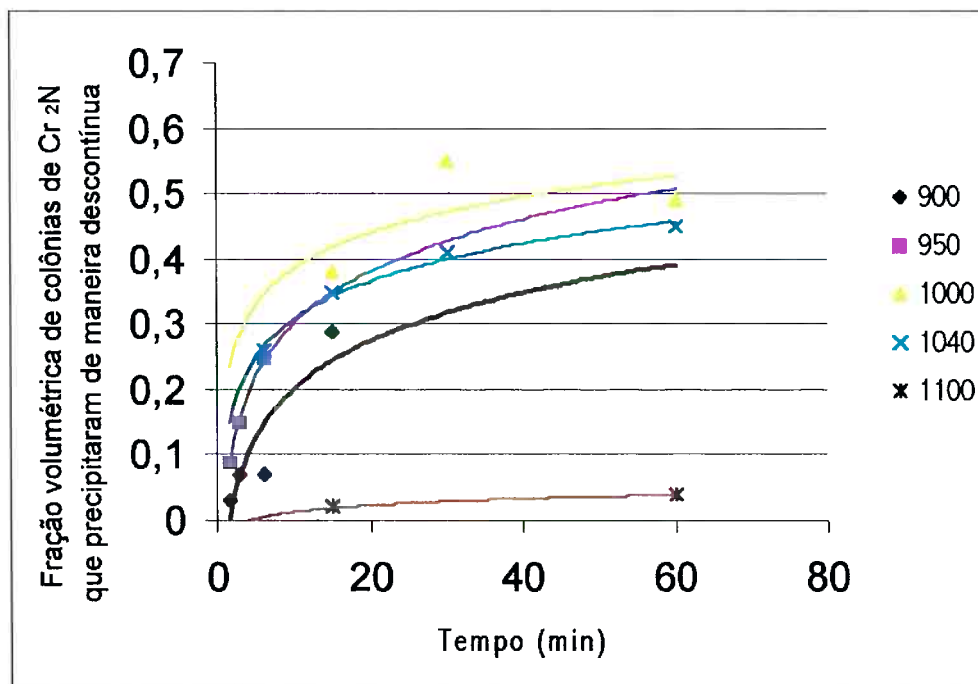


Figura 5.32 Fração volumétrica de Cr_2N precipitado de maneira descontínua em função do tempo nas temperaturas de 900°C; 950°C; 1000°C; 1040°C; 1100°C.

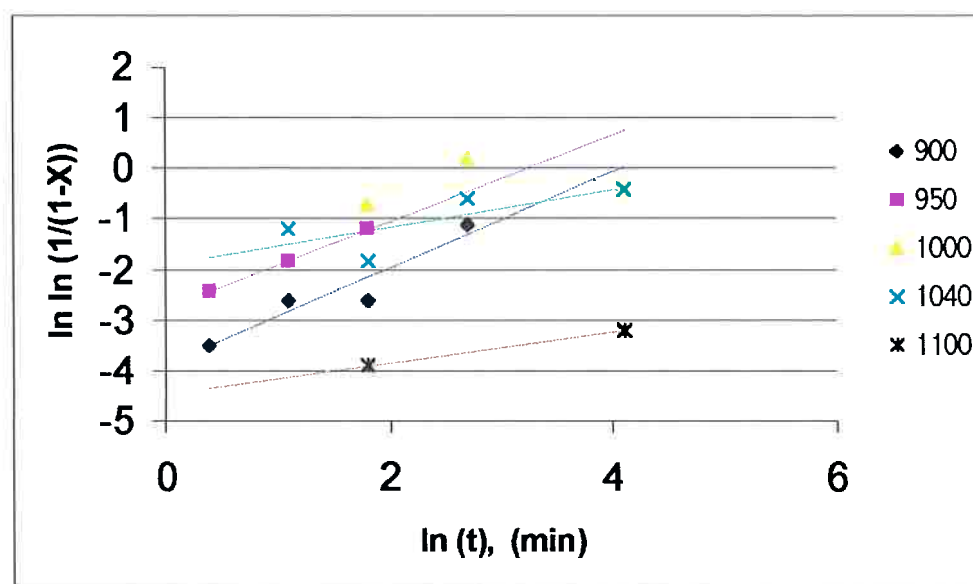


Figura 5.33 Gráfico $\ln(t)$ versus $\ln \ln(1/(1-X))$, onde X é a fração volumétrica de colônias de Cr_2N que precipitaram de maneira descontínua para as temperaturas de envelhecimento de 900°C; 950°C; 1000°C; 1040°C; 1100°C e t é o tempo de envelhecimento.

5.2.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS DE ENVELHECIMENTO DO AÇO 2.

O aço 2 foi submetido a tratamentos térmicos de envelhecimento na faixa de temperaturas entre 600 e 900°C, por períodos de tempo que variaram de 30 a 2880 minutos. Os tratamentos térmicos de envelhecimento foram seguidos de resfriamento em água.

Na faixa de temperaturas estudada, é esperada a precipitação de fase χ , carbonetos, nitretos de cromo e fase sigma. Os nitretos, neste aço, devem precipitar preferencialmente nas interfaces ferrita-austenita. Neste trabalho, foi dada ênfase a observação e quantificação de fase sigma, com o objetivo de comparar a cinética de formação dessa fase no aço 2 com a cinética do aço 1. O aço 1 tem composição idêntica ao aço 2, exceto pelo teor de nitrogênio.

5.2.2.1 FORMAÇÃO DE FASE SIGMA.

A presença de fase sigma foi identificada por difração de raios x. O difratograma do aço 2 obtido após tratamento térmico de envelhecimento a 700°C por 24 horas seguido de resfriamento em água, é apresentado na figura 5.34.

As figuras 5.35, 5.36 e 5.37 apresentam micrografias do aço 2 após tratamentos térmicos de envelhecimento. A fase que apresenta morfologia massiva e cor cinza escuro é a fase sigma.

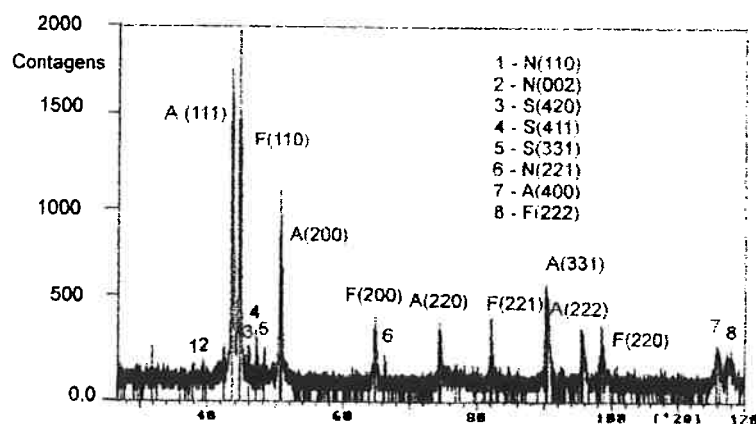


Figura 5.34 Difratograma (radição $\text{CuK}\alpha$) do aço 2 obtido após tratamento térmico de envelhecimento a 700°C por 24 horas seguido de resfriamento em água. A indica os picos de difração da austenita, F indica os picos de difração da ferrita, N indica os picos de difração do nitreto de cromo e S indica os picos de difração da fase sigma.

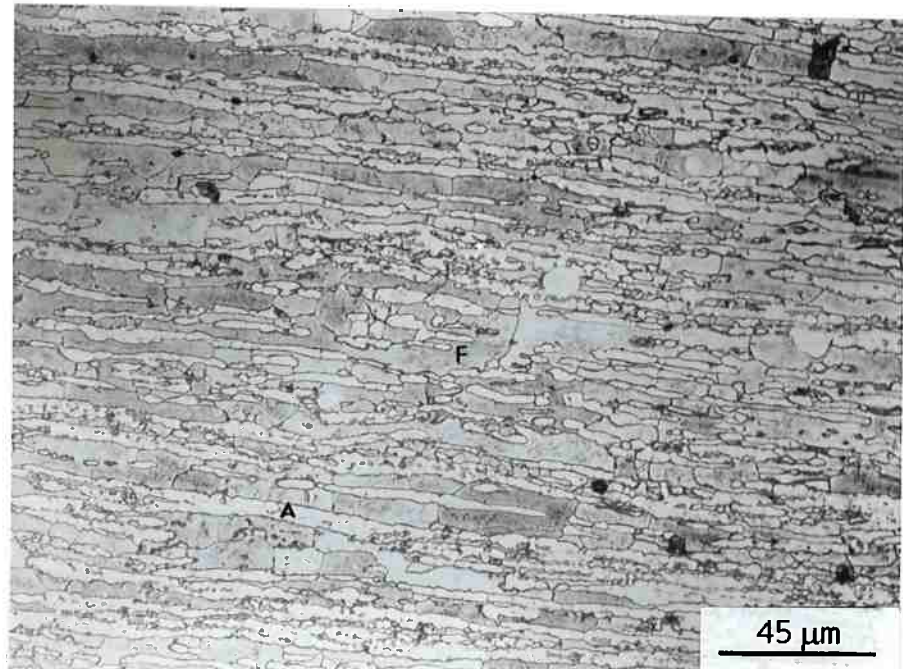


Figura 5.35 Micrografia do aço 2, após tratamento térmico de envelhecimento a 610°C por 45 horas seguido de resfriamento em água (direção de laminação). Observa-se precipitação incipiente nas interfaces. A indica a austenita e F indica a ferrita. Microscopia óptica. Ataque: ácido oxálico 10%.

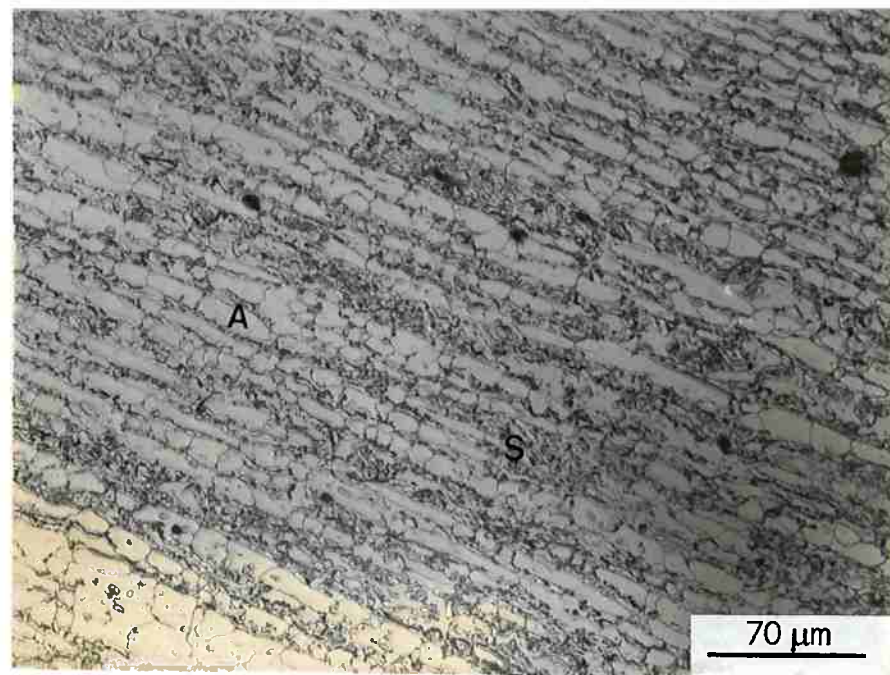


Figura 5.36 Micrografia do aço 2, após tratamento térmico de envelhecimento a 730°C por 48 horas seguido de resfriamento em água (direção de laminação). A indica austenita e S indica a fase sigma. Microscopia óptica. Ataque: ácido oxálico 10%.

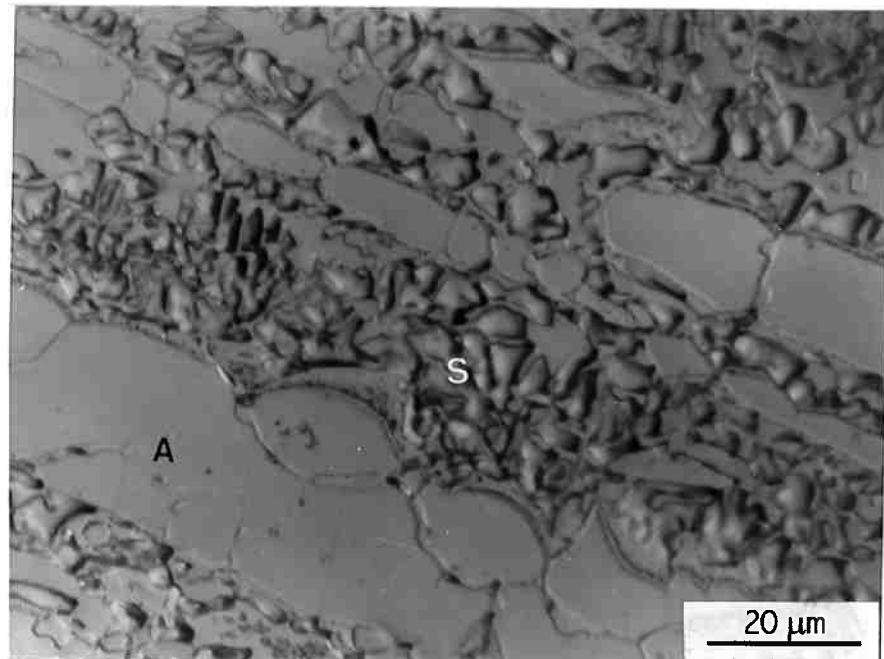


Figura 5.37 Micrografia do aço 2, após tratamento térmico de envelhecimento a 730°C por 48 horas seguido de resfriamento em água (direção de laminação). A indica austenita e S indica a fase sigma. Microscopia óptica. Ataque: ácido oxálico 10%.

A formação de fase sigma, nos aços inoxidáveis dúplex de microestrutura ferrítico-austenítica, também pode ser facilmente detectada pela diminuição de magnetismo nas amostras envelhecidas. A ferrita é uma fase ferromagnética e a fase sigma não. A transformação de ferrita em fase sigma leva a uma diminuição de magnetismo, que é facilmente detectada com auxílio de um ferritoscópio. A tabela 5.13 apresenta os resultados de medidas magnéticas.

Utilizando os resultados apresentados na tabela 5.13 foi possível construir um diagrama tempo-temperatura-transformação (TTT), apresentado na figura 5.38, para a formação de fase sigma no aço 2. Observações utilizando microscopia óptica confirmam o diagrama determinado com auxílio de medidas magnéticas.

Tabela 5.13 Resultados de medidas magnéticas, nas amostras envelhecidas do aço 2, utilizando um ferritoscópio.

Amostra envelhecida	30 min	1 h	2 h	4 h	6 h	24 h	45 h	48 h
600°C	-	-	-	-	-	43,8±0,8	41,1±1,0	-
700°C	-	47,2±2,7	43,7±0,7	-	-	21,3±1,3	-	-
730°C	-	-	-	-	22,6±1,5	19,3±0,5	-	12,4±0,9
810°C	-	44,6±1,1	38,2±2,0	26,3±1,2	-	29,1±1,1	-	-
850°C	51,1±1,6	48,5±0,7	49,7±2,0	44,5±1,2	-	-	-	-
900°C	-	-	-	-	-	47,2±2,5	-	-

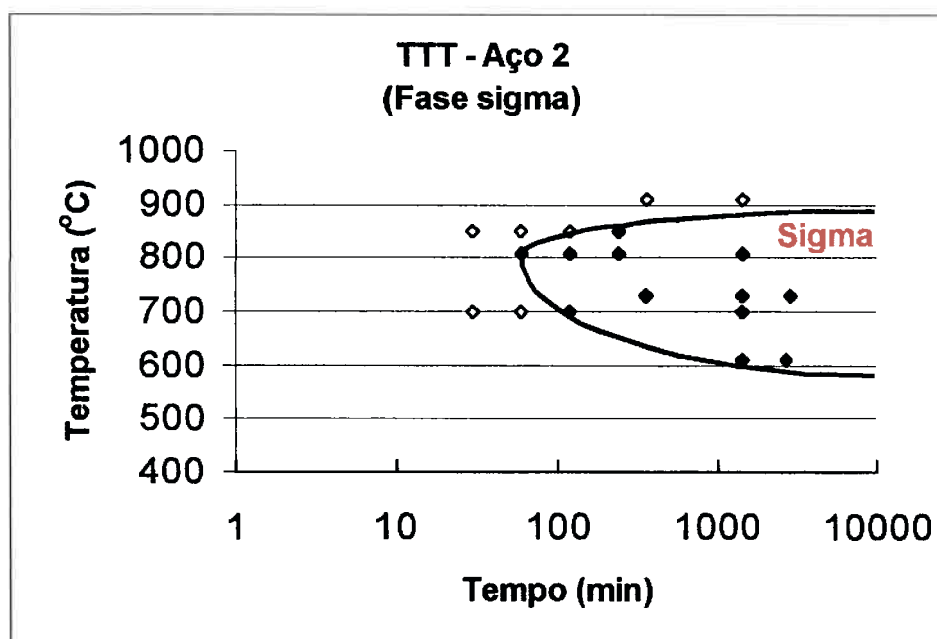


Figura 5.38 Diagrama tempo-temperatura-transformação (TTT) para a precipitação de fase sigma no aço 2 (DIN 1.4460 - 25%Cr-5%Ni com teores habituais de nitrogênio).

5.2.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS DE ENVELHECIMENTO DO AÇO 3.

O aço 3 sofreu tratamentos térmicos de envelhecimento na faixa de temperaturas entre 600 e 1000°C, por períodos de tempo que variaram de 15 minutos a 100 horas. As amostras foram resfriadas em água após os tratamentos térmicos de envelhecimento.

No aço 3, após os tratamentos térmicos de envelhecimento, foi observada a formação de fase sigma e de nitretos de cromo do tipo $(Cr, Fe)_2N$. A precipitação de nitretos de cromo $((Cr, Fe)_2N)$ ocorreu nas interfaces ferrita-austenita de maneira contínua e na austenita de maneira descontínua. A formação de fase sigma ocorreu com cinética bastante diferenciada na ferrita e na austenita deste aço.

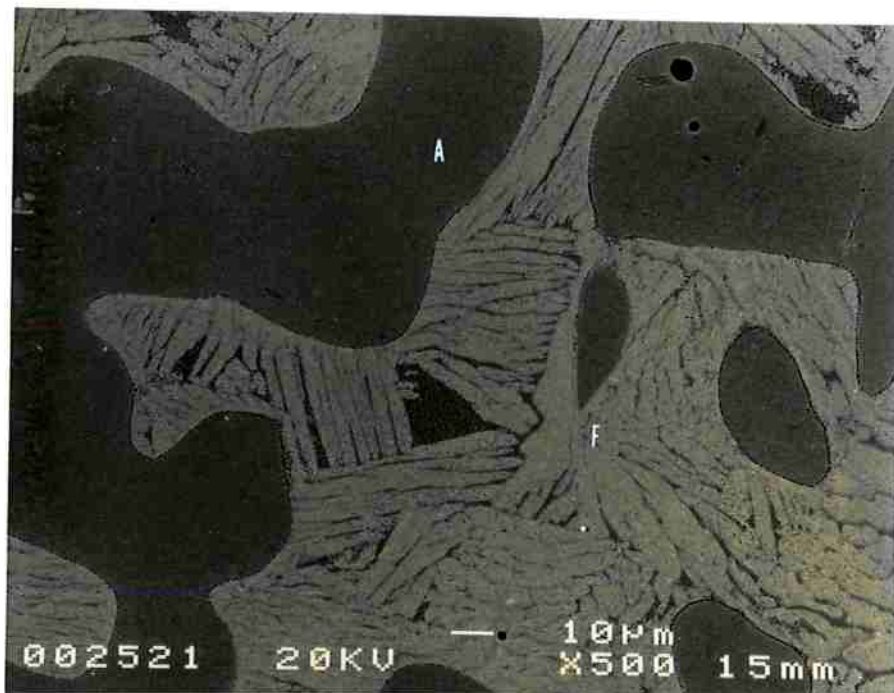
Os resultados, apresentados em seguida, ilustram as transformações de fase que ocorreram no aço 3 durante os tratamentos térmicos de envelhecimento.

5.2.3.1 DESESTABILIZAÇÃO DA FERRITA.

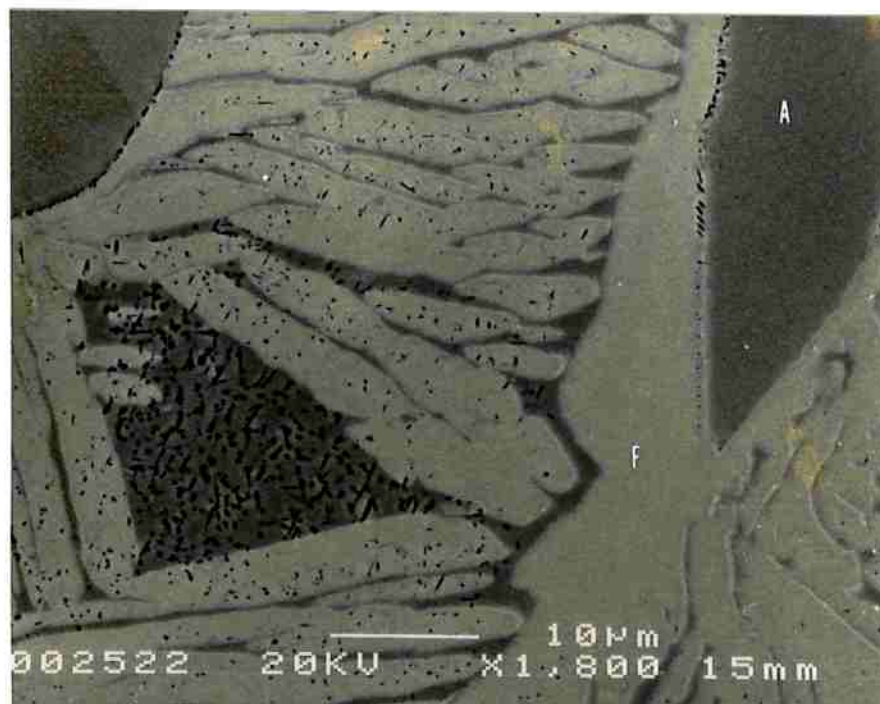
No aço 3, a primeira fase a transformar-se, durante os tratamentos térmicos de envelhecimento, foi a ferrita. Neste aço, a ferrita apresenta pouca estabilidade na faixa de temperaturas estudadas.

As micrografias das figuras 5.39 e 5.40 mostram que enquanto a ferrita tinha sofrido uma transformação quase completa, a austenita não apresentava evidências de qualquer transformação de fase. A figura 5.39 mostra a microestrutura do aço 3, após tratamento térmico de envelhecimento a 860°C por 15 minutos seguido de resfriamento em água. Além da decomposição da ferrita, existem indicações de precipitação nas interfaces ferrita-austenita. A micrografia da figura 5.40 mostra, que na temperatura de 900°C, a austenita continua sendo estável para períodos de tempo de tratamento inferiores a 1 hora.

Outra evidência da ocorrência de uma transformação de fase na ferrita, após os tratamentos térmicos de envelhecimento no aço 3, foram as medidas magnéticas feitas utilizando um ferritoscópio. Verificou-se um decréscimo do magnetismo das amostras envelhecidas. As medidas magnéticas realizadas nas amostras envelhecidas do aço 3 são apresentadas na tabela 5.14.



(a)



(b)

Figura 5.39 Micrografias do aço 3, após tratamento térmico de envelhecimento a 860°C por 15 minutos seguido de resfriamento em água. b) Mostra detalhe da micrografia a). A indica austenita, F indica a região inicialmente ferrítica. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados. Ataque: V2A-Beize.

5.2.3.2 DESESTABILIZAÇÃO DA AUSTENITA.

A figura 5.41 apresenta uma micrografia do aço 3, após tratamento térmico de envelhecimento a 860°C por 1 hora seguido de resfriamento em água. Nesta micrografia, pode-se observar a ocorrência da precipitação na região austenítica. O precipitado é lamelar. Observa-se também, na região que era inicialmente formada por ferrita, a presença de trincas, o que mostra a fragilidade da fase formada durante os tratamentos térmicos de envelhecimento.

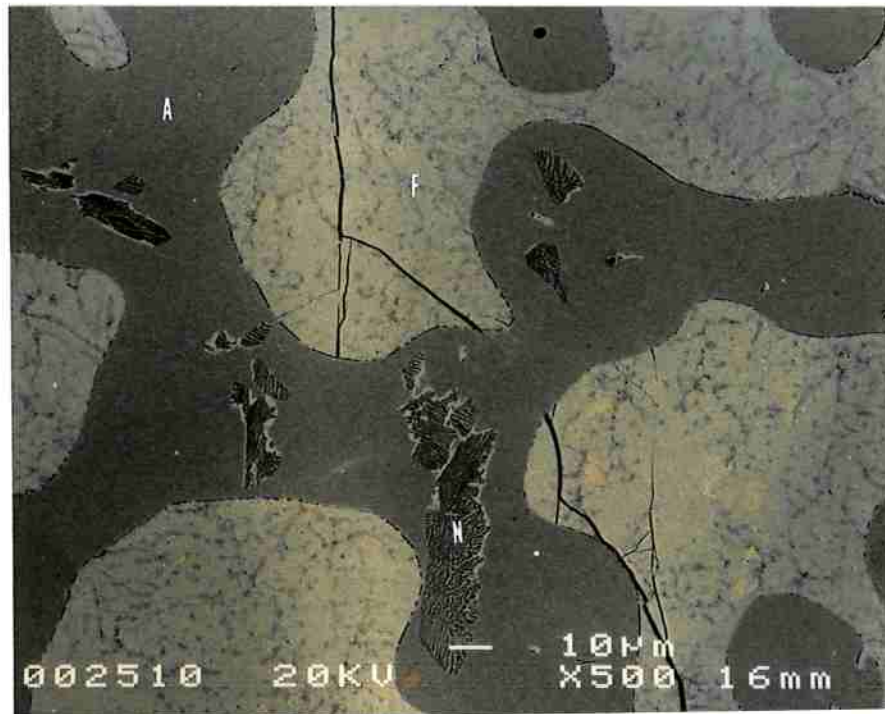
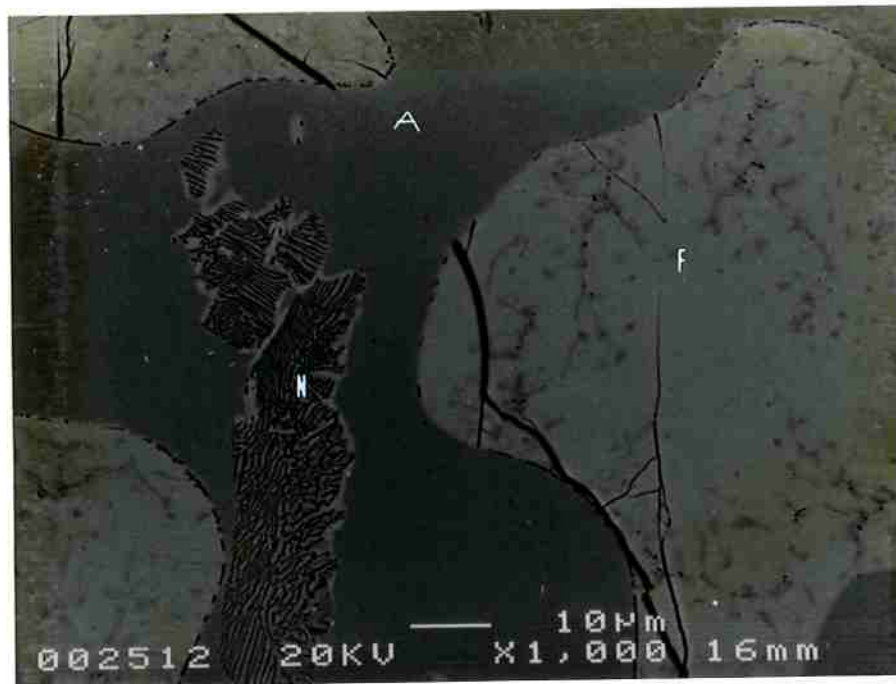
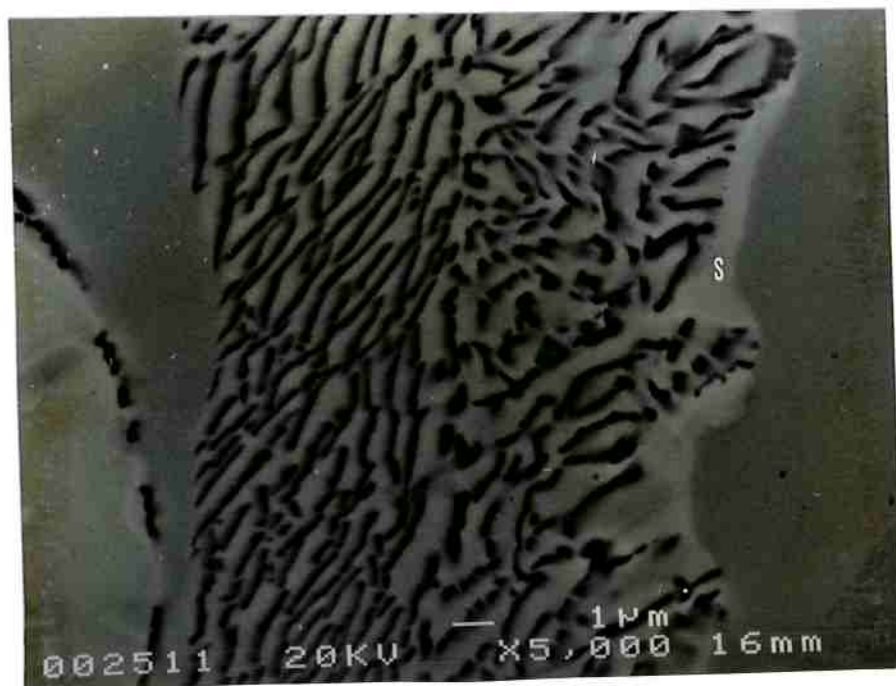


Figura 5.41 Micrografia do aço 3, após tratamento térmico de envelhecimento a 860°C por 1 hora seguido de resfriamento em água. A indica austenita, F indica a região inicialmente ferrítica e N o precipitado na região austenítica. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados. Ataque V2A-Beize.

A figura 5.42 mostra detalhes da micrografia apresentada na figura 5.41. Observa-se também nas micrografias da figura 5.42 uma região mais clara próxima à precipitação da fase lamelar na austenita. Essa região mais clara é resultante da formação de uma outra fase, durante os tratamentos térmicos de envelhecimento.



(a)



(b)

Figura 5.42 Micrografia do aço 3, após tratamento térmico de envelhecimento a 860°C por 1 hora seguido de resfriamento em água. a) e b) apresentam micrografias mostrando detalhes da microestrutura da figura 5.41. A indica austenita, F indica a região inicialmente ferrítica, N o precipitado lamelar na região austenítica e S é a fase formada junto ao precipitado lamelar. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados. Ataque V2A-Beize.

Para complementar a caracterização microestrutural do aço 3, são apresentadas micrografias obtidas por microscopia óptica de amostras envelhecidas por 100 horas.

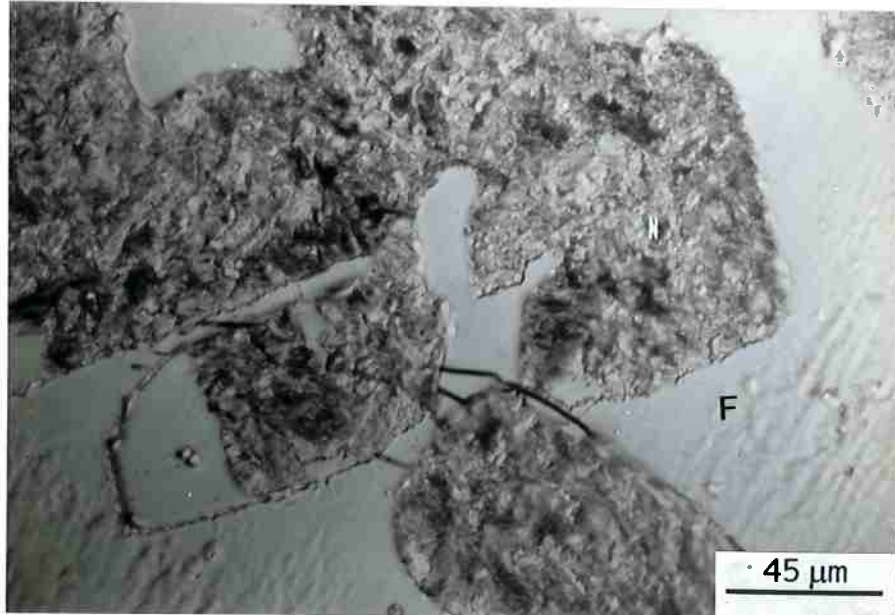


Figura 5.43 Micrografia de amostra do aço 3, após tratamento térmico de envelhecimento a 800°C por 100 horas seguido de resfriamento em água. N indica a região inicialmente austenítica e F indica a região inicialmente ferrítica. Microscopia óptica. Ataque V2A-Beize.

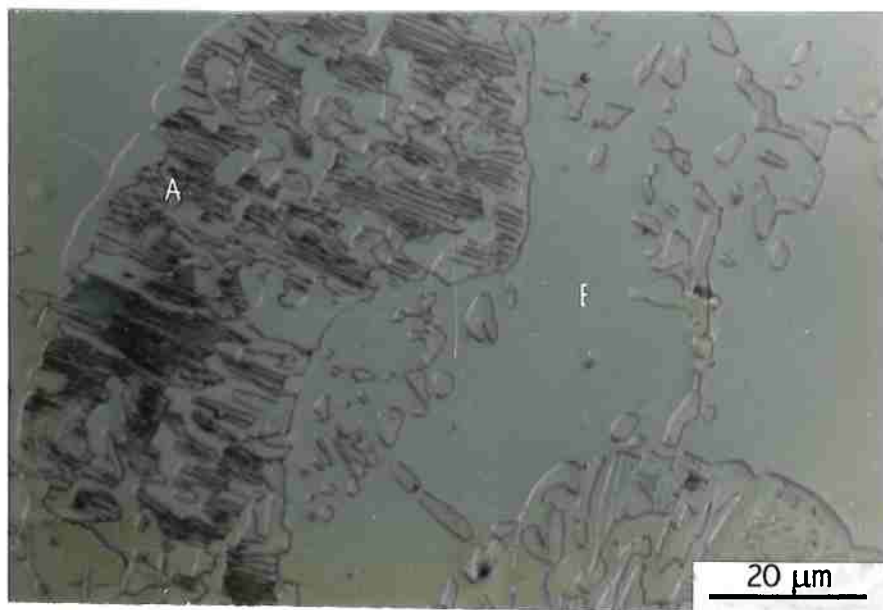


Figura 5.44 Micrografia de amostra do aço 3, após tratamento térmico de envelhecimento a 850°C por 100 horas seguido de resfriamento em água. A indica a região inicialmente austenítica e F indica a região inicialmente ferrítica. Microscopia óptica. Ataque V2A-Beize.

5.2.3.3 IDENTIFICAÇÃO DAS FASES RESULTANTES DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS DE ENVELHECIMENTO NA FERRITA E NA AUSTENITA.

Para a identificação das fases presentes no aço 3, após os tratamentos térmicos de envelhecimento, foram utilizadas as seguintes técnicas: difração de raios x e microscopia eletrônica de varredura com microanálise por dispersão de energia. Os resultados obtidos mostraram que as fases resultantes das transformações que ocorreram durante os tratamentos térmicos de envelhecimento foram: fase sigma e nitretos de cromo do tipo $(Cr, Fe)_2N$. A figura 5.45 apresenta um difratograma do aço 3, após tratamento térmico de envelhecimento a 860°C por 10 horas seguido de resfriamento em água. Nesse difratograma, aparecem as fases que ocorreram durante os tratamentos térmicos de envelhecimento no aço 3. Nota-se a ausência do pico de difração da ferrita, fase que se transformou em fase sigma.

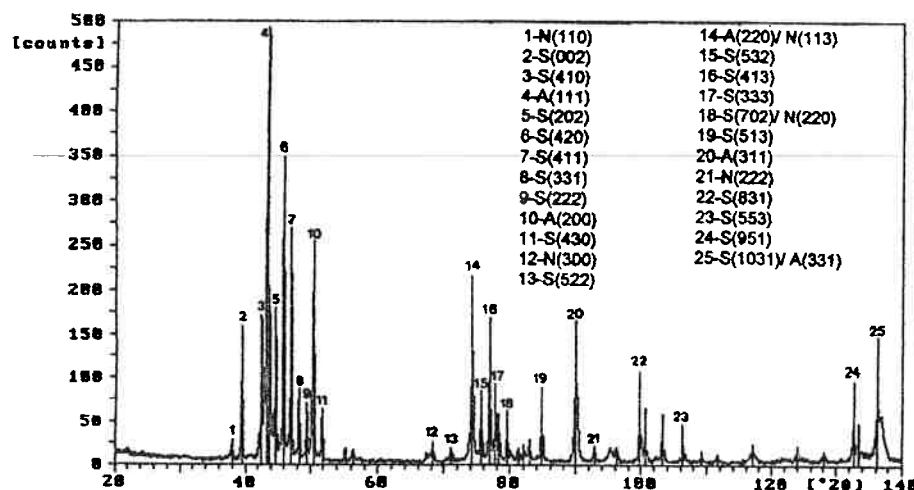


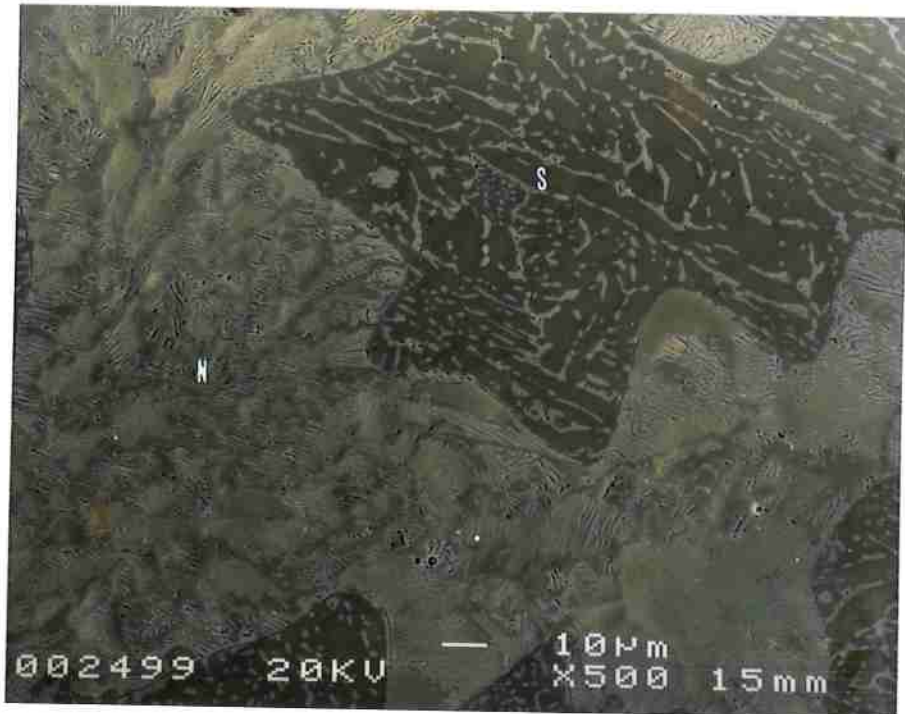
Figura 5.45 Difratograma (radição $CuK\alpha$) do aço 3 obtido após tratamento térmico de envelhecimento a 860°C por 10 horas seguido de resfriamento em água. A indica a austenita, F indica a ferrita, N indica o nitreto de cromo e S indica a fase sigma.

5.2.3.3.1 IDENTIFICAÇÃO DOS NITRETOS NA MICROESTRUTURA.

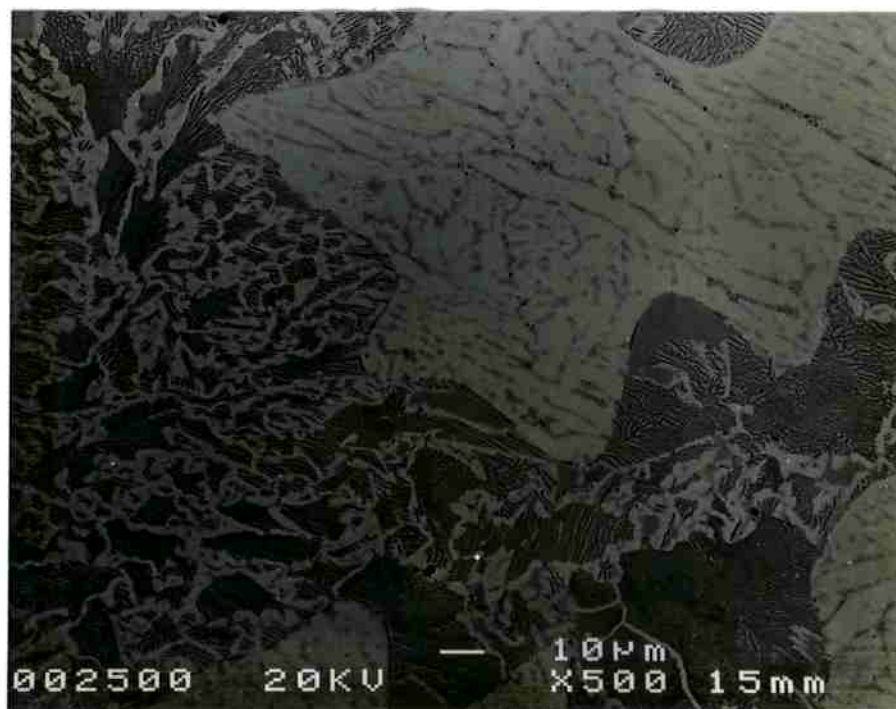
A identificação do nitreto de cromo Cr_2N na microestrutura foi facilitada pela sua morfologia característica. A precipitação desse nitreto na austenita, ocorreu de maneira descontínua apresentando morfologia semelhante à da perlita.

A amostra envelhecida a 860°C por 10 horas e resfriada em água apresenta intensa precipitação de nitretos de cromo de maneira descontínua, como pode ser observado na figura 5.46. Nas amostras nas quais ocorreu precipitação descontínua de nitretos de cromo, parece

também ter ocorrido precipitação contínua e nitretos nas interfaces ferrita-austenita. A precipitação contínua de nitretos no interior da austenita não foi observada.



(a)



(b)

Figura 5.46 Micrografia de amostra do aço 3, após tratamento térmico de envelhecimento a 860°C por 10 horas seguido de resfriamento em água. S indica a fase sigma e N indica o nitreto. a) Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários e b) com elétrons retroespalhados. Ataque V2A-Beize.

A tabela 5.15 apresenta os parâmetros de rede da austenita para amostras envelhecidas a 860°C por 15 minutos, 1 hora e 10 horas e resfriadas em água.

Tabela 5.15 Medidas dos parâmetros de rede da austenita após alguns tratamentos térmicos de envelhecimento do aço 3.

Amostras envelhecidas	Parâmetro de rede (Å)
860°C por 15 min	3,630
860°C por 1 h	3,624
860°C por 10 h	3,597

Esses resultados mostram o decréscimo do parâmetro de rede da austenita com a ocorrência de precipitação de nitretos.

A tabela 5.16 apresenta resultados da medidas de microdureza Vickers nas amostras envelhecidas a 860°C por 15 minutos, 1 hora e 10 horas e resfriadas em água.

Tabela 5.16 Microdureza Vickers da região inicialmente austenítica (A) após tratamentos térmicos de envelhecimento a 860°C.

Tempo (minutos)	Microdureza Vickers (0,2 kg)
15	341±57
60	353±69
600	820±119

Esses resultados mostram que na temperatura de 860°C a cinética de transformação da austenita é bastante rápida. A precipitação, de nitretos de cromo de maneira descontínua, consumiu toda a austenita supersaturada em nitrogênio nas primeiras 10 horas de tratamento térmico de envelhecimento.

5.2.3.3.2 IDENTIFICAÇÃO DA FASE SIGMA NA MICROESTRUTURA.

As micrografias mostram que a região inicialmente ferrítica transformou-se em outra fase que foi identificada como fase sigma. Uma outra fase também resultou dessa transformação. Essa fase foi identificada como sendo austenita, utilizando-se microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados e com microanálise química por dispersão de energia.

As micrografias também mostram na região austenítica a formação de uma fase próxima aos nitretos que precipitaram de maneira descontínua. Esta fase é mais rica em cromo do que a austenita. As imagens utilizando elétrons retroespalhados e as análises químicas utilizando microanálise química por dispersão de energia indicaram que essa fase também é fase sigma.

A fase sigma formada nas regiões inicialmente ferríticas e austeníticas, bem como a austenita formada na região inicialmente ferrítica, podem ser observadas com maior detalhe na figura 5.47. As microanálises químicas por dispersão de energia dessas fases são apresentadas na tabela 5.17.



Figura 5.47 Microestrutura junto à interface ferrita-austenita no aço 3, após tratamento térmico de envelhecimento a 860°C por 10 horas seguido de resfriamento em água. A indica austenita, N indica o nitreto de cromo Cr_2N e S indica a fase sigma. Microscopia eletrônica de varredura elétrons retroespalhados. Ataque: V2A-Beize.

Tabela 5.17 Porcentagem em peso dos elementos presentes nas fases sigmas formadas na ferrita e na austenita e da austenita formada na ferrita no aço 3, após tratamento térmico de envelhecimento a 860°C por 10 horas seguido de resfriamento em água.

Elemento	Fase sigma - Austenita	Fase sigma - Ferrita	Austenita – Ferrita
Cr	22,4	29,6	19,3
Si	1,1	1,7	0,9
Mn	15,9	16,9	17,0

A tabela 5.18 apresenta resultados das medidas de microdureza Vickers nas amostras envelhecidas a 860°C por 15 minutos, 1 hora e 10 horas e resfriadas em água.

Tabela 5.18 Microdureza Vickers da região inicialmente ferrítica (F) após tratamentos térmicos de envelhecimento a 860°C.

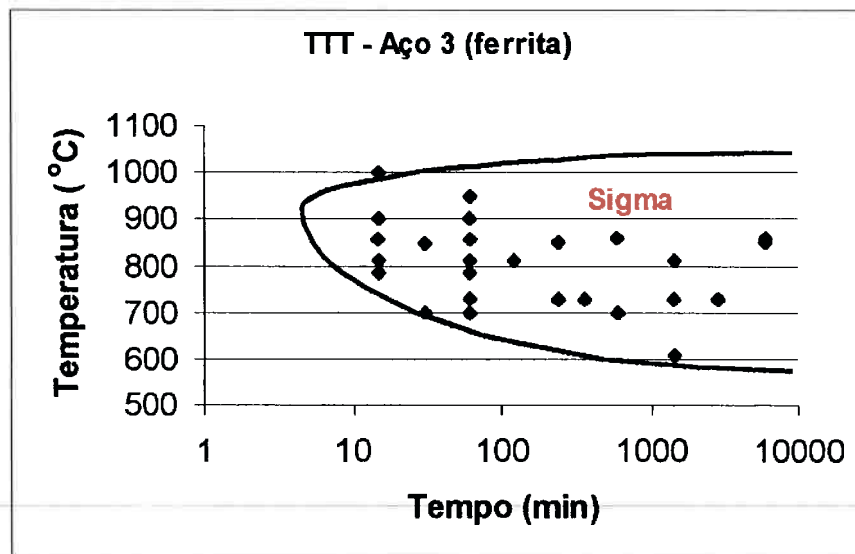
Tempo	Microdureza Vickers (0,2 kg)
15 min	913±80
60 min	859±228
600 min	820±119

Os resultados de medidas magnéticas utilizando um ferritoscópio, de medidas de microdureza Vickers e as observações utilizando microscopia eletrônica de varredura mostram que a decomposição da ferrita ocorre já nos primeiros minutos dos tratamentos térmicos de envelhecimento.

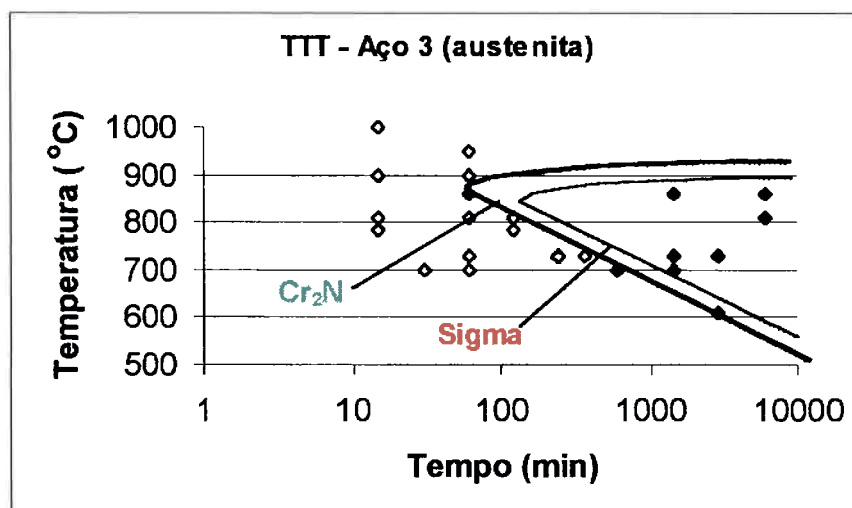
O conjunto dos resultados obtidos utilizando microscopia eletrônica de varredura, medidas magnéticas e microdureza Vickers propiciaram a construção de diagramas tempo-temperatura-transformação (TTT) para a ocorrência de precipitação de fase sigma e de nitretos de cromo. As curvas TTT para o aço estudado são apresentadas na figura 5.48, do próximo item. É interessante notar, que quase todos os tratamentos térmicos realizados levaram a algum tipo de transformação de fase.

5.2.3.4 DETERMINAÇÃO DO DIAGRAMA TEMPO-TEMPERATURA-TRANSFORMAÇÃO DO AÇO 3.

Os diagramas tempo-temperatura-transformação (TTT) construídos para o aço 3, são apresentados na figura 5.48.



(a)



(b)

Figura 5.48 Diagrama Tempo-Temperatura-Transformação (TTT) para o aço 25%Cr-17%Mn-0,54%N. a) é diagrama TTT de precipitação de sigma na ferrita e b) é o digrama de precipitação de nitretos na austenita. Em b) o digrama de precipitação da fase sigma na austenita é estimado.

5.2.4 TRATAMENTOS TÉRMICOS DE ENVELHECIMENTO DO AÇO 4.

O aço 4 foi envelhecido na faixa de temperaturas entre 640 e 1000°C, por períodos de tempo que variaram de 15 a 6000 minutos. As amostras envelhecidas foram resfriadas em água. Esse aço apresentava, antes dos tratamentos térmicos de envelhecimento, três zonas distintas. Uma zona austenítica junto à superfície externa, uma zona dúplex na parte central das amostras e uma zona de transição localizada entre a zona austenítica e a zona dúplex. Após os tratamentos térmicos de envelhecimento, foram identificadas três fases, produtos de transformações de fase neste aço. Essas fases são nitretos de cromo e fase sigma, as quais precipitaram nas zonas austenítica, dúplex e de transição. Além dessas duas fases, na zona dúplex na amostra envelhecida a 640°C por 48 horas foi identificada a fase χ , que é uma fase muito rica em molibdênio. A identificação das fases decorrentes dos tratamentos térmicos de envelhecimento foi feita pela morfologia das fases por microanálise química por dispersão de energia. O tamanho das amostras limitou a utilização de difração de raios x. A figura 5.49 ilustra a ocorrência de nitretos de cromo e de fase sigma no aço 4, após tratamento térmico de envelhecimento a 800°C por 100 horas seguido de resfriamento em água, nas zonas austenítica, de transição e dúplex.

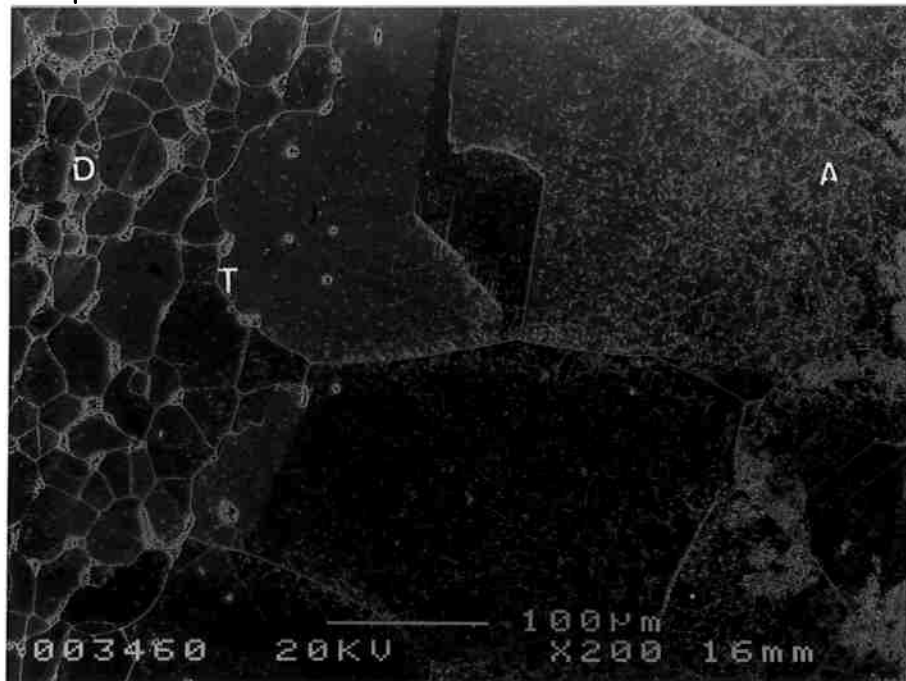


Figura 5.49 Microestrutura do aço 4, após tratamento térmico de envelhecimento a 800°C por 100 horas seguido de resfriamento em água. A indica a zona austenítica, T a zona de transição e D e zona dúplex. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize.

5.2.4.1 PRECIPITAÇÃO DE NITRETOS DE CROMO COM ESTRUTURA CRISTALINA HEXAGONAL DO TIPO Cr₂N.

Os nitretos de cromo precipitaram com morfologias distintas nas zonas austenítica, de transição e dúplex. Além disso, eles apresentam baixos teores de silício e teores não muito elevados de molibdênio em sua composição química. Esses fatores possibilitaram a identificação dos nitretos de cromo nas amostras envelhecidas do aço 4. A tabela 5.19 apresenta resultados de composição química, obtidos por microanálise química por dispersão de energia, para os nitretos de cromo.

Tabela 5.19 Composição química dos nitretos de cromo no aço 4 obtida por microanálise química por dispersão de energia. A composição química é apresentada em porcentagem em peso.

Elemento	% em peso
Fe	46,5
Cr	42,1
Si	0,7
Mn	1,8
Ni	4,1
V	1,6
Mo	3,1

A apresentação dos resultados da precipitação de nitretos de cromo será feita em tópicos distintos, separados para as diferentes zonas do aço 4.

5.2.4.1.1 PRECIPITAÇÃO DE NITRETOS DE CROMO DO TIPO Cr₂N NA ZONA AUSTENÍTICA.

A precipitação de nitretos de cromo do tipo (Cr, Fe)₂N foi observada com morfologias bastante distintas na zona austenítica. Os nitretos de cromo precipitaram nos contornos de grão e no interior dos grãos, sendo que a precipitação ocorreu tanto de maneira contínua como de maneira descontínua.

A precipitação de nitretos de maneira contínua pode ser observada na figura 5.50. Esses nitretos formam um filme quase contínuo nos contornos de grão austeníticos. A ocorrência de precipitação contínua em contornos de grão foi observada em todas as amostras envelhecidas.

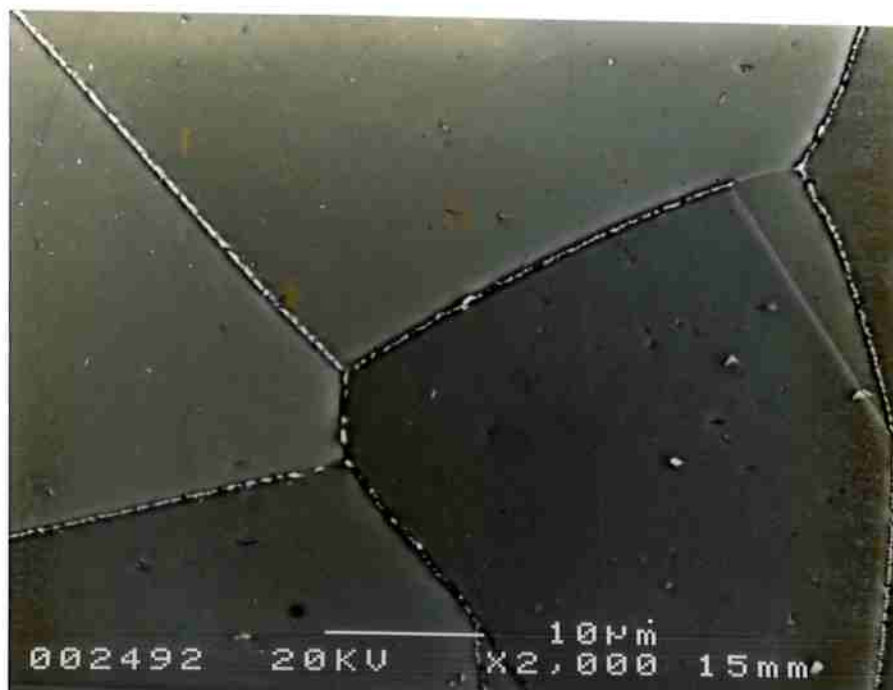


Figura 5.50 Microestrutura do aço 4 na zona austenítica, após tratamento térmico de envelhecimento a 860°C por 10 horas seguido de resfriamento em água. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize.

Na figura 5.51, pode ser observada a ocorrência de precipitação descontínua de nitretos de cromo. A precipitação de nitretos de maneira descontínua foi facilmente identificada pela sua morfologia característica, semelhante à da perlita dos aços carbono. Essa precipitação foi favorecida em algumas situações: i) ela ocorreu para os tratamentos realizados em temperaturas entre 850 e 1000°C e com cinética mais rápida na primeira hora de tratamento térmico; ii) essa precipitação também só ocorreu na região que vai da superfície externa até aproximadamente 200µm no interior da amostra. Essa região coincide com a região mais rica em nitrogênio, onde os teores de nitrogênio variam de 0,7 a 0,5% em peso, como mostra o gráfico da figura 5.8.

Nas amostras envelhecidas, observou-se a precipitação descontínua de nitretos tanto a partir dos contornos de grão como no interior dos grãos, conforme ilustram as figuras 5.52 e 5.53.

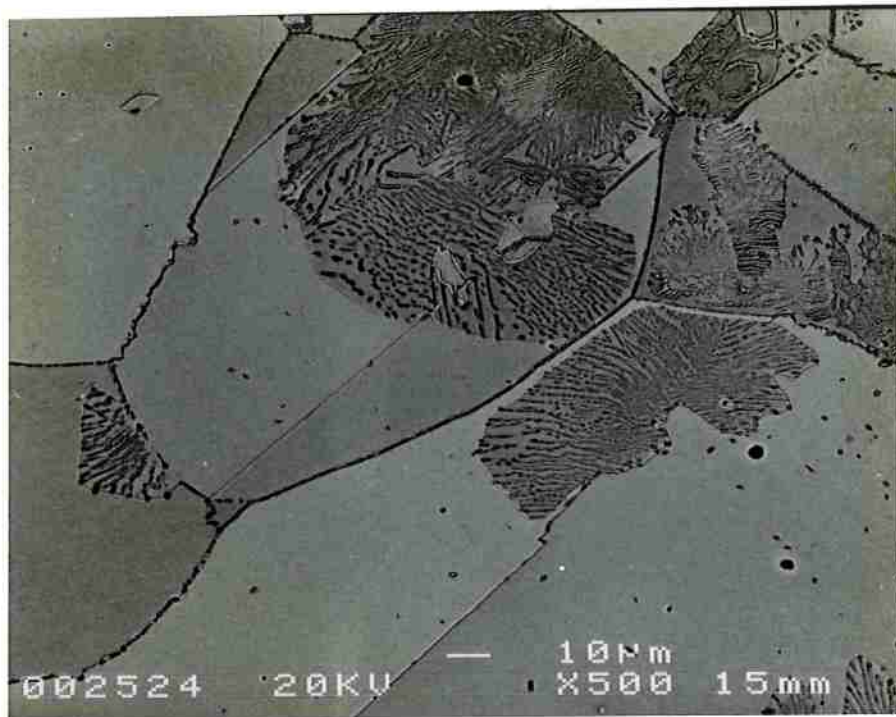


Figura 5.51 Microestrutura do aço 4 na zona austenítica, após tratamento térmico de envelhecimento a 950°C por 10 horas seguido de resfriamento em água. Precipitação descontínua de nitretos de cromo. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados. Ataque: V2A-Beize.



Figura 5.52 Microestrutura do aço 4 na zona austenítica, após tratamento térmico de envelhecimento a 900°C por 1 hora seguido de resfriamento em água. Precipitação descontínua de nitretos de cromo. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize.

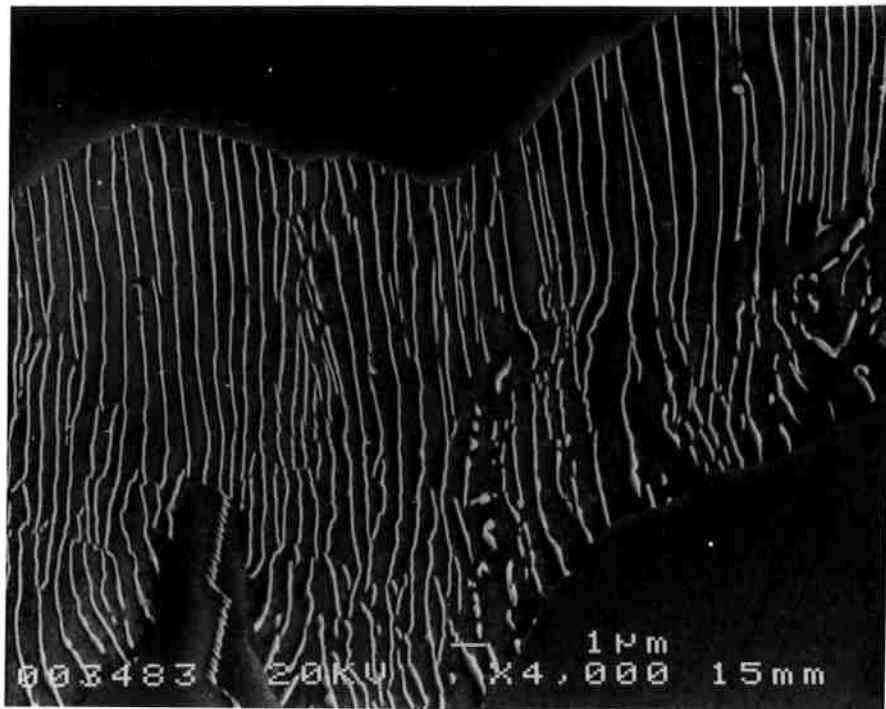


Figura 5.53 Microestrutura do aço 4 na zona austenítica, após tratamento térmico de envelhecimento a 900°C por 1 hora seguido de resfriamento em água. Precipitação descontínua de nitretos de cromo. Esta micrografia ilustra detalhe da precipitação descontínua no interior do grão apresentado na figura 5.52. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize.

Foi medida a fração volumétrica de colônias de $(Cr, Fe)_2N$, que precipitaram de maneira descontínua, na zona austenítica. A tabela 5.20 apresenta a fração volumétrica de colônias de $(Cr, Fe)_2N$ que precipitaram de maneira descontínua.

Tabela 5.20 Fração volumétrica de colônias de $(Cr, Fe)_2N$ que precipitaram de maneira descontínua .

Amostra envelhecida	640°C	750°C	800°C	850°C	900°C	950°C	1000°C
15 min	-	0	0	≈0	0,03±0,03	0,06±0,04	0,19±0,07
60 min	-	0	0	0,03±0,03	0,05±0,05	0,14±0,07	-
600 min	-	-	-	0,22±0,08	-	0,16±0,05	-
2880 min	0	-	-	-	-	-	-
6000 min	-	-	0,02±0,02	0,20 ±0,07	-	-	-

A precipitação contínua, no interior dos grãos da zona austenítica, também foi observada. A figura 5.54 mostra a microestrutura do aço 4, após tratamento térmico de envelhecimento a 800°C por 100 horas seguido de resfriamento em água. Os nitretos apresentam morfologia de agulhas e formam ângulos de aproximadamente 60° entre si, como no caso do aço 1. Observa-se também na micrografia da figura 5.54, a existência de um arranjo de precipitados paralelos e bastante próximos, chegando a lembrar a ocorrência de precipitação descontínua.

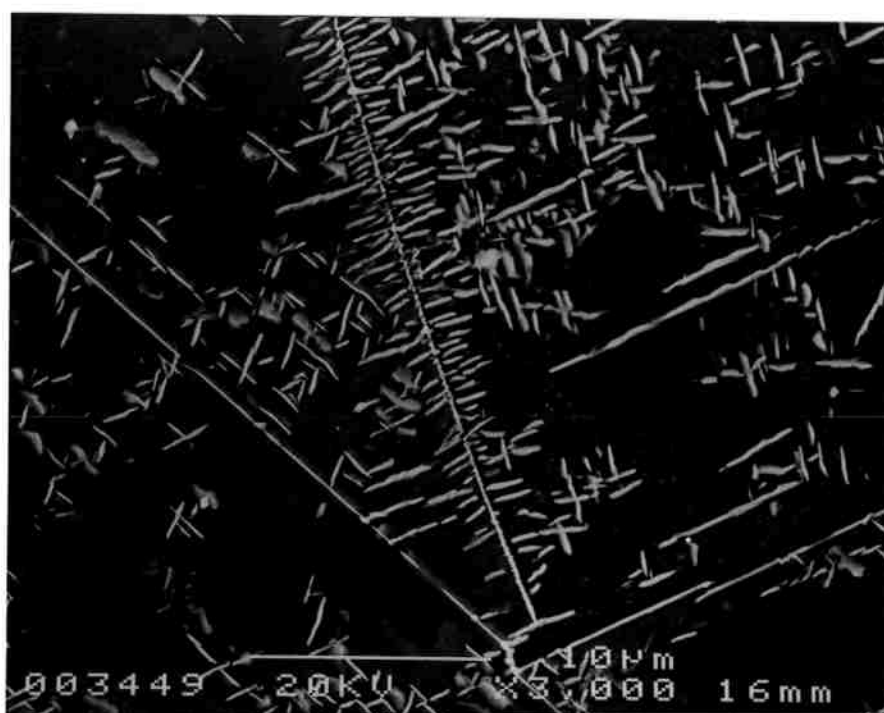


Figura 5.54 Microestrutura do aço 4, após tratamento térmico de envelhecimento a 800°C por 100 horas seguido de resfriamento em água. Precipitação contínua de nitretos de cromo no interior dos grãos. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize.

5.2.4.1.2 PRECIPITAÇÃO DE NITRETOS DE CROMO DO TIPO Cr_2N NA ZONA DE TRANSIÇÃO.

A precipitação de nitretos de cromo tipo $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{N}$, na região de transição, ocorreu nas ilhas de ferrita, nas interfaces ferrita-austenita e nos contornos de grão austeníticos. A figura 5.55 mostra a ocorrência de precipitação de nitretos de cromo na zona de transição.

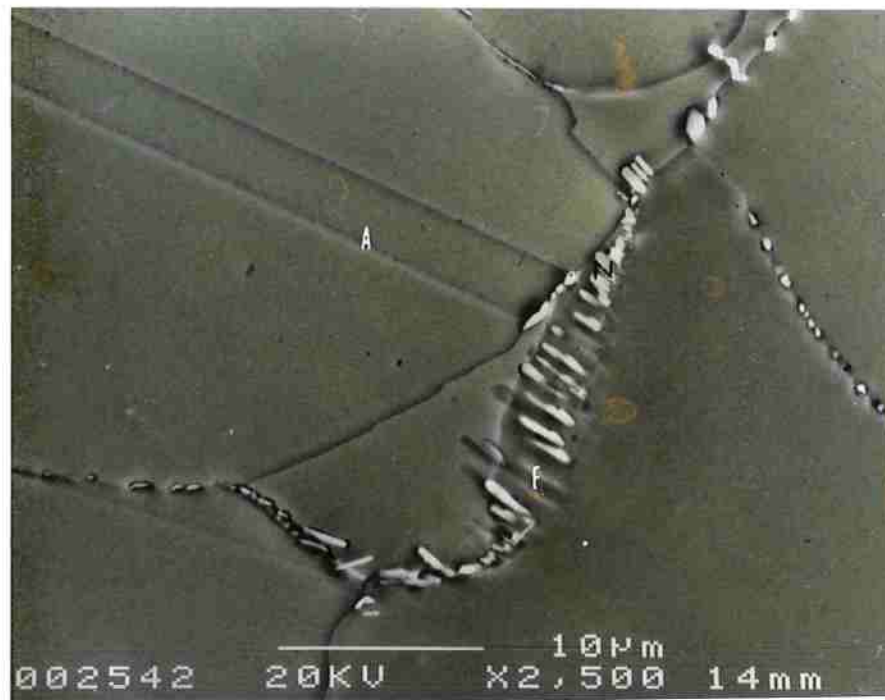


Figura 5.55 Microestrutura do aço 4, após tratamento térmico de envelhecimento a 960°C por 10 horas seguido de resfriamento em água. Precipitação de nitretos de cromo nos contornos de grão austenítico e nas interfaces ferrita-austenita. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize. A indica austenita, F indica ferrita e N indica o nitreto de cromo.

5.2.4.1.3 PRECIPITAÇÃO DE NITRETOS DE CROMO DO TIPO Cr_2N E DE AUSTENITA NA ZONA DÚPLEX FERRÍTICO-AUSTENÍTICA.

A precipitação de nitretos de cromo, na zona dúplex, ocorreu nas interfaces ferrita-austenita. Essa precipitação ocorreu de maneira contínua. Observou-se também a precipitação de austenita adicional na zona dúplex, após a precipitação de nitretos de cromo.

A precipitação de nitretos de cromo e de austenita na zona dúplex é ilustrada na figura 5.56.

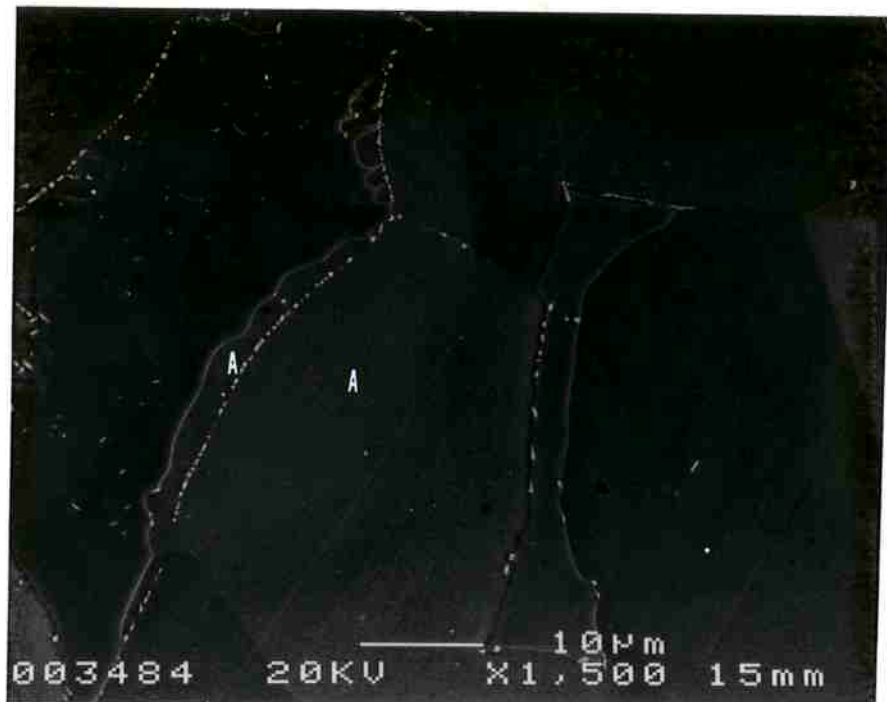


Figura 5.56 Microestrutura do aço 4, após tratamento térmico de envelhecimento a 960°C por 10 horas seguido de resfriamento em água. Formação de austenita, após a precipitação de nitretos de cromo nas interfaces ferrita-austenita. A indica austenita. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize.

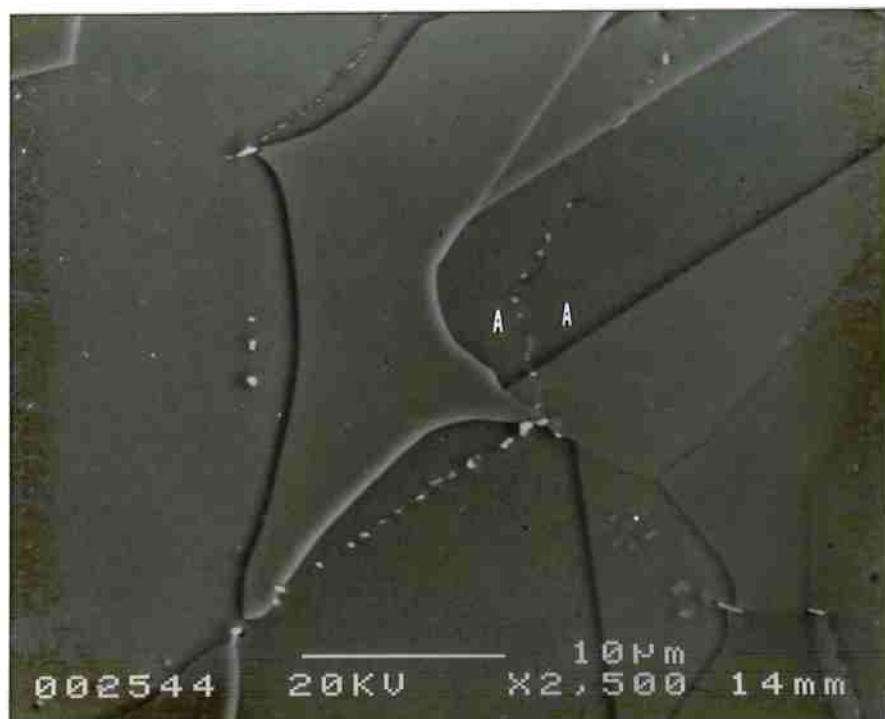


Figura 5.57 Microestrutura do aço 4, após tratamento térmico de envelhecimento a 960°C por 10 horas seguido de resfriamento em água. Formação de austenita, após a precipitação de nitretos de cromo nas interfaces ferrita-austenita. A indica austenita. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize.

5.2.4.2 FORMAÇÃO DE FASE SIGMA.

A formação de fase sigma foi observada nas amostras envelhecidas na faixa de temperaturas entre 700 e 900°C. A fase sigma formou-se após a precipitação de nitretos de cromo nas zonas austenítica, de transição e dúplex.

A fase sigma diferencia-se do nitreto pela morfologia, pois apresenta formas mais arredondadas ou irregulares, do que o nitreto, e pela composição química. A fase sigma possui elevados teores de molibdênio, embora menores que os teores da fase qui. A composição química da fase sigma, obtida por microanálise química por dispersão de energia, é apresentada na tabela 5.21.

Tabela 5.21 Composição química da fase sigma no aço 4, obtida microanálise química por dispersão de energia utilizando um microscópio eletrônico de varredura. A composição é apresentada em porcentagem em peso.

Elemento	% em peso
Fe	53,5
Cr	29,8
Si	1,0
Mn	1,7
Ni	2,7
V	1,6
Mo	9,7

5.2.4.2.1 FORMAÇÃO DE FASE SIGMA NA ZONA AUSTENÍTICA.

A formação de fase sigma ocorreu, na zona austenítica, após a precipitação de nitretos de cromo. A fase sigma ocorreu na região próxima à precipitação de nitretos de cromo, tanto em contornos de grão como no interior dos grãos.

A fase sigma, que se formou próxima aos nitretos de cromo que precipitaram de maneira descontínua, apresentou morfologia massiva formando um envelope em torno dos nitretos de cromo.

A precipitação de fase sigma também foi observada no interior dos grãos e em contornos de grão. A fase sigma distingue-se facilmente dos nitretos de cromo que precipitaram no interior dos grãos por apresentar formas mais arredondadas. Os nitretos, que precipitaram de maneira contínua, apresentam morfologia acicular. A morfologia da fase sigma é ilustrada nas micrografias apresentadas nas figuras 5.58 e 5.60.

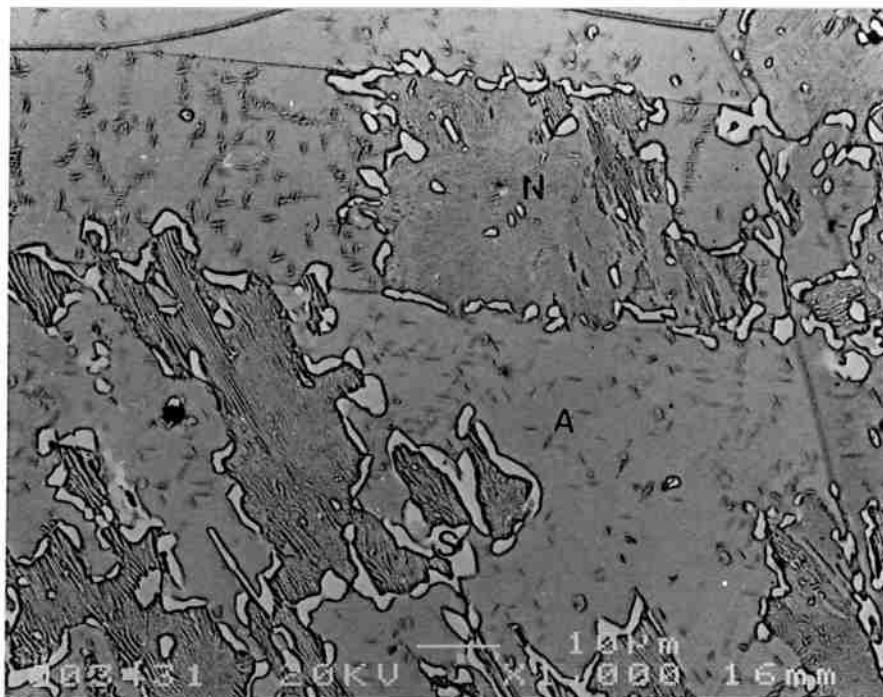
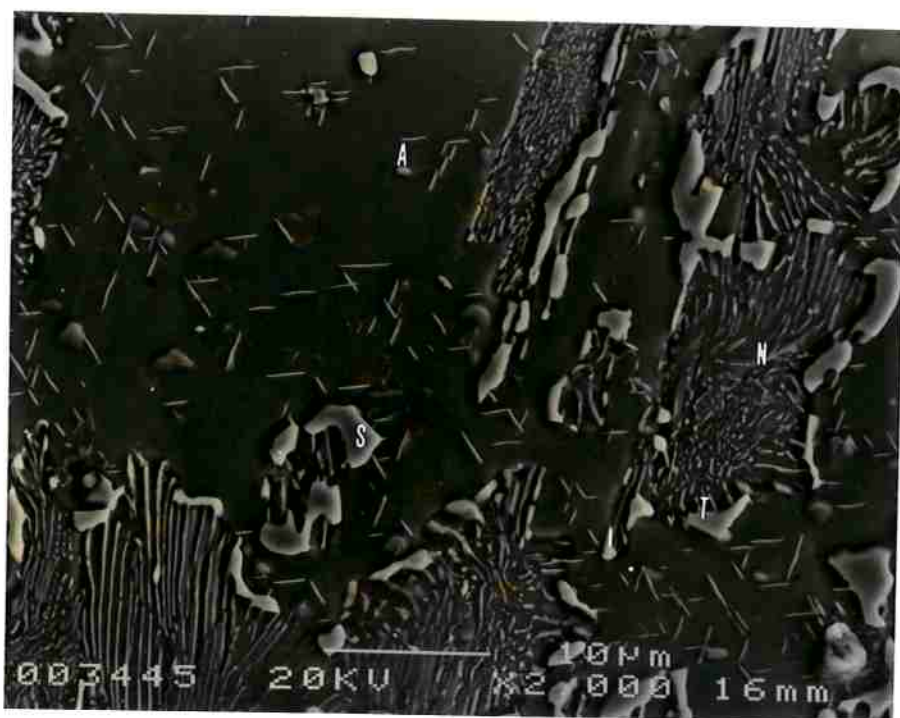
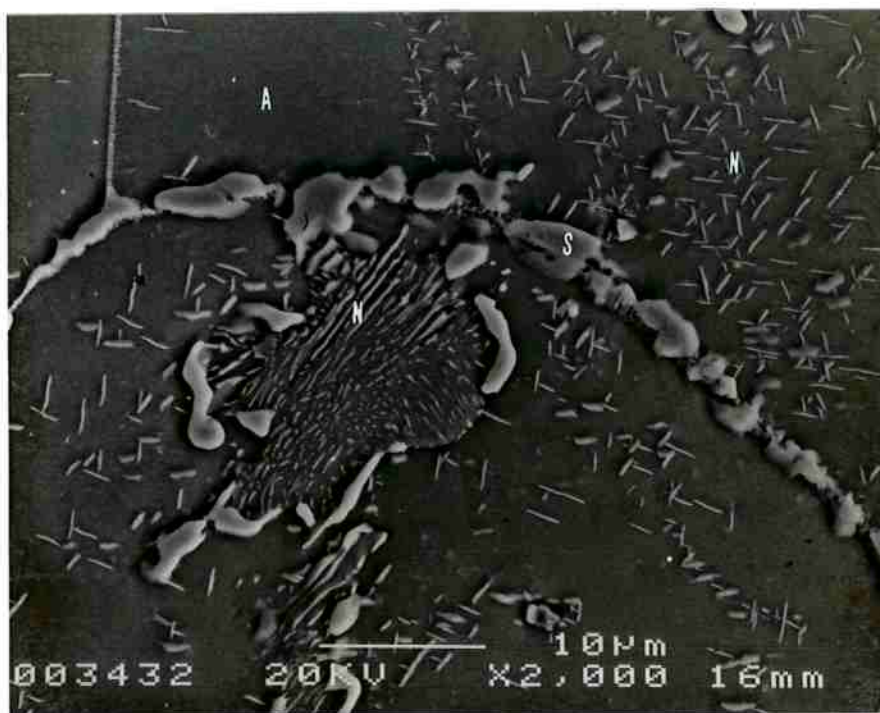


Figura 5.58 Microestrutura do aço 4, após tratamento térmico de envelhecimento a 850°C por 100 horas seguido de resfriamento em água. Precipitação de fase sigma na zona austenítica junto aos nitretos que precipitaram de maneira descontínua. A indica a austenita, S indica a fase sigma e N indica o nitreto de cromo. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados. Ataque: V2A-Beize.



(a)



(b)

Figura 5.59 Microestrutura do aço 4, após tratamento térmico de envelhecimento a 850°C por 100 horas seguido de resfriamento em água. Precipitação de fase sigma na zona austenítica. A indica a austenita, S indica a fase sigma e N indica o nitreto de cromo. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize.

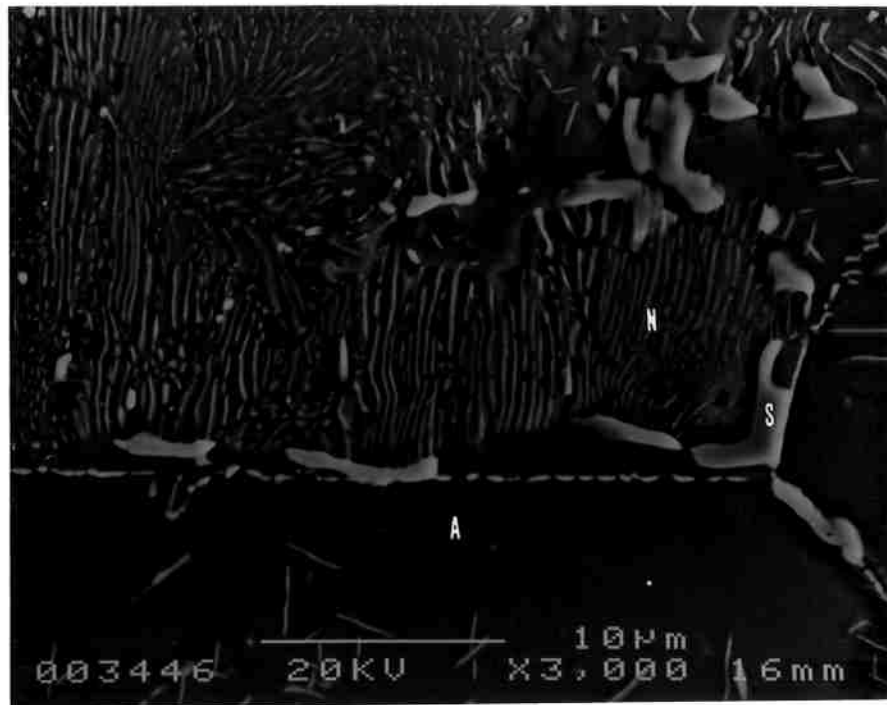


Figura 5.60 Microestrutura do aço 4, após tratamento térmico de envelhecimento a 850°C por 100 horas seguido de resfriamento em água. A indica a austenita, S indica a fase sigma e N indica o nitreto de cromo. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize.

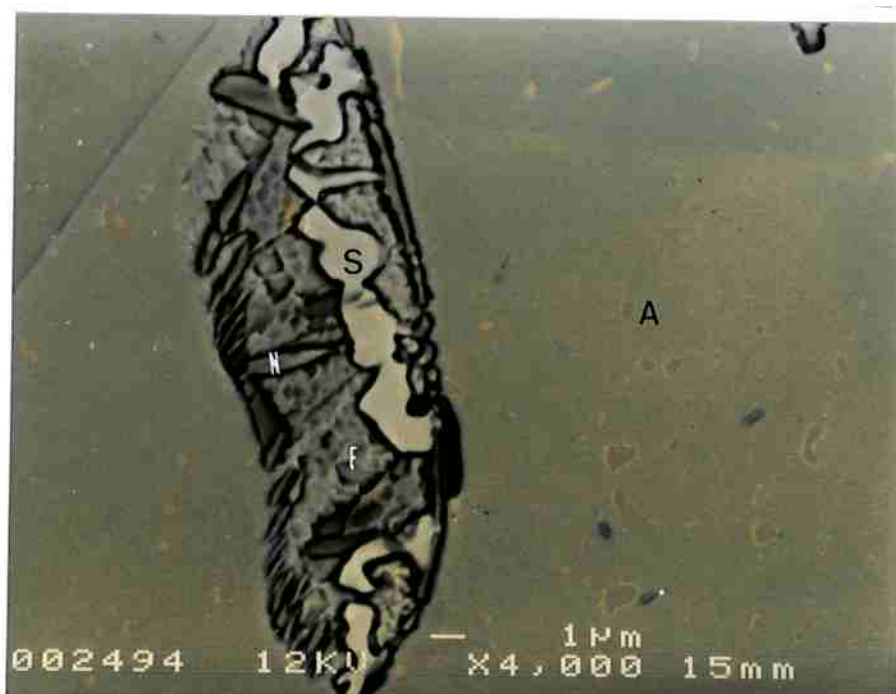
5.2.4.2.2 FORMAÇÃO DE FASE SIGMA NA ZONA DE TRANSIÇÃO.

A formação de fase sigma na zona de transição ocorreu no interior das ilhas de ferrita, em contornos de grão austeníticos e no interior dos grãos austeníticos. A figura 5.61 ilustra a ocorrência de fase sigma no interior de uma ilha de ferrita. Observa-se que sua morfologia é bastante diferente do nitreto de cromo, o qual apresenta-se mais alongado. A fase sigma também distingue-se facilmente dos nitretos utilizando imagens feitas com elétrons retroespalhados no microscópio eletrônico de varredura.

A figura 5.62 também ilustra a precipitação de fase sigma em uma ilha de ferrita, em contornos de grão austeníticos e no interior dos grãos austeníticos.

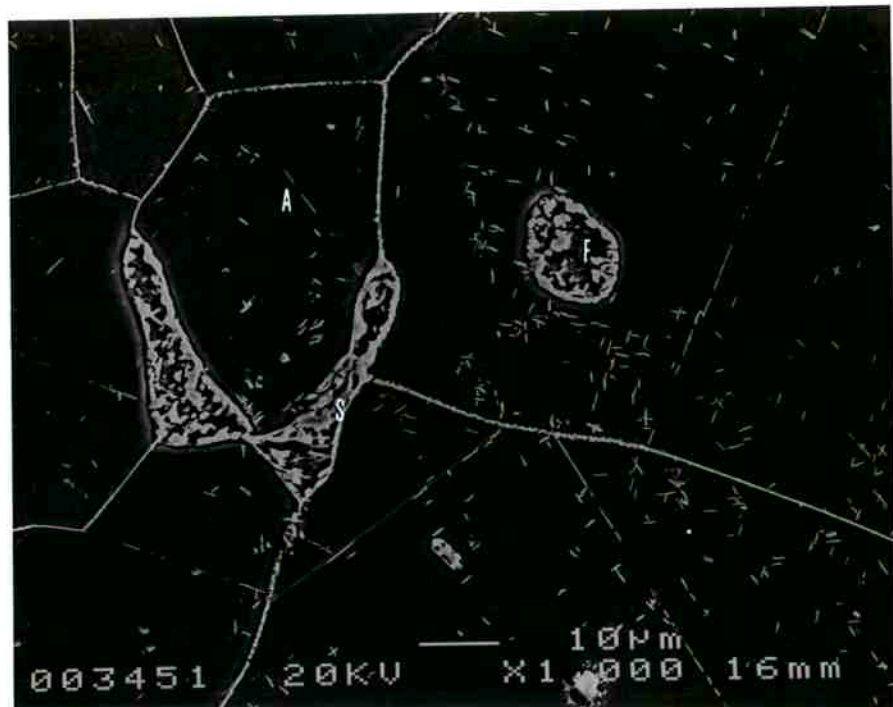


(a)

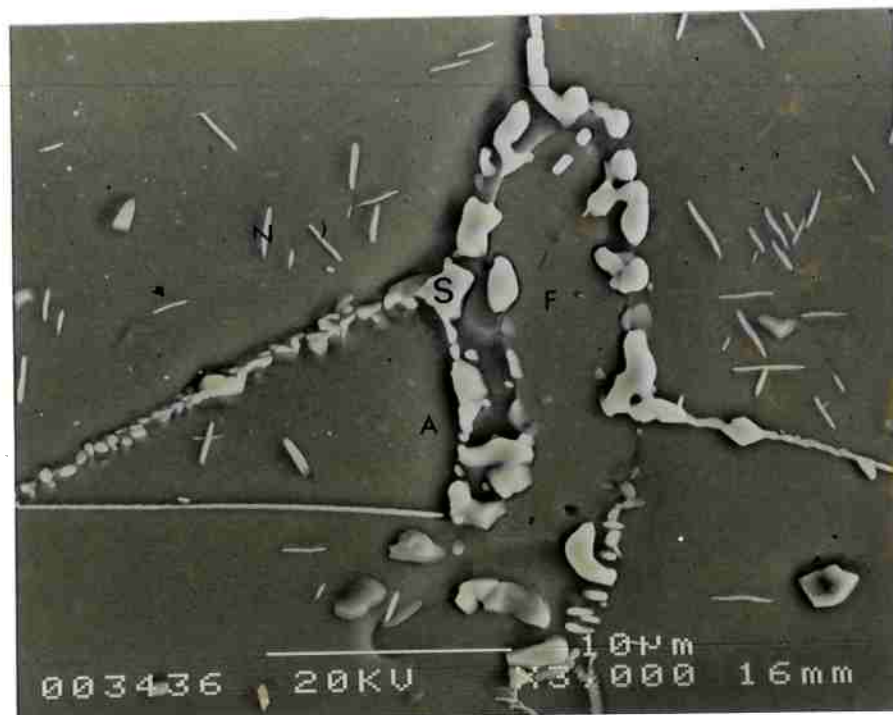


(b)

Figura 5.61 Microestrutura do aço 4, após tratamento térmico de envelhecimento a 860°C por 10 horas seguido de resfriamento em água. A indica a austenita, F indica a ferrita, S indica a fase sigma e N indica o nitreto de cromo. Microscopia eletrônica de varredura. a) elétrons secundários e b) elétrons retroespalhados. Ataque: V2A-Beize.



(a)



(b)

Figura 5.62 Microestrutura do aço 4, após tratamento térmico de envelhecimento a 850°C por 100 horas seguido de resfriamento em água. (a) Precipitação de fase sigma na zona de transição junto aos nitretos que precipitaram nos contornos de grão, no interior dos grãos e na ferrita. (b) Mostra com maior detalhe a precipitação de fase sigma. A indica a austenita, F indica a ferrita, S indica a fase sigma e N indica o nitreto de cromo. Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize.

5.2.4.2.3 FORMAÇÃO DE FASE SIGMA NA ZONA DÚPLEX FERRÍTICO-AUSTENÍTICA.

A formação de sigma na zona dúplex ferrítico-austenítica foi observada apenas na ferrita. A fase sigma formou-se após a precipitação de nitretos de cromo e a formação de austenita adicional, quando esta ocorreu.

As figuras 5.63 a 5.68 ilustram a ocorrência de fase sigma na ferrita da zona dúplex. Pode-se observar nas microestruturas apresentadas nestas figuras, que a quantidade de fase sigma formada na zona dúplex é maior do que nas outras zonas. Para os tratamentos mais longos, ela chega a consumir quase toda a ferrita.

A transformação da ferrita em fase sigma na zona dúplex pôde ser verificada fazendo-se medidas magnéticas utilizando-se um ferritoscópio. Constatou-se um decréscimo de magnetismo nas amostras envelhecidas. No entanto, as medidas magnéticas não servem para quantificar a transformação da ferrita, pois a amostra é pequena e, principalmente, heterogênea.

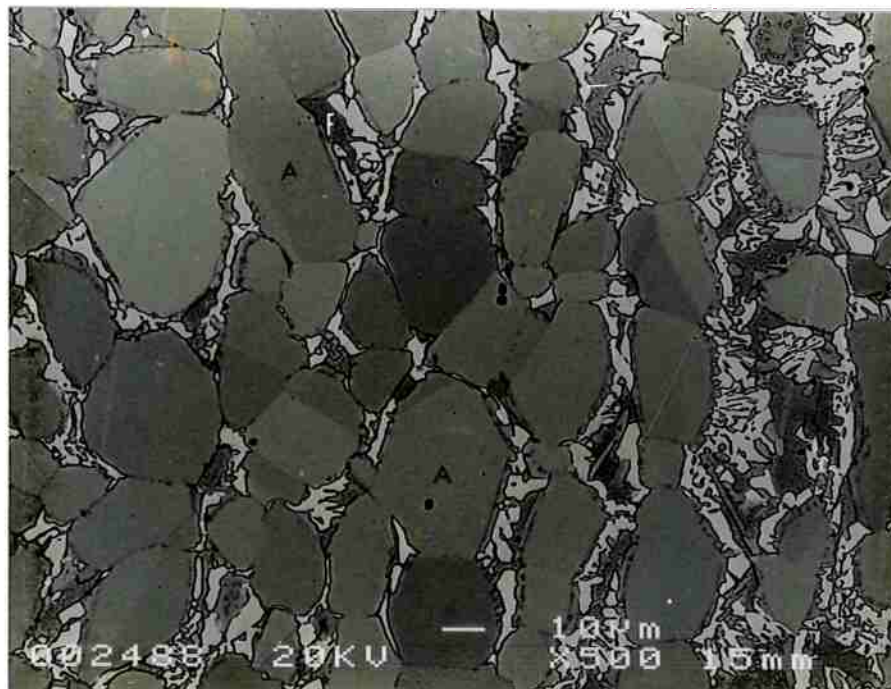


Figura 5.63 Microestrutura do aço 4 na zona dúplex, após tratamento térmico de envelhecimento a 860°C por 10 horas seguido de resfriamento em água. Observa-se a ocorrência de fase sigma. A indica austenita, F indica ferrita, N indica o nitreto de cromo e S indica a fase sigma. Microscopia eletrônica de varredura utilizando retroespalhados. Ataque: V2A-Beize.

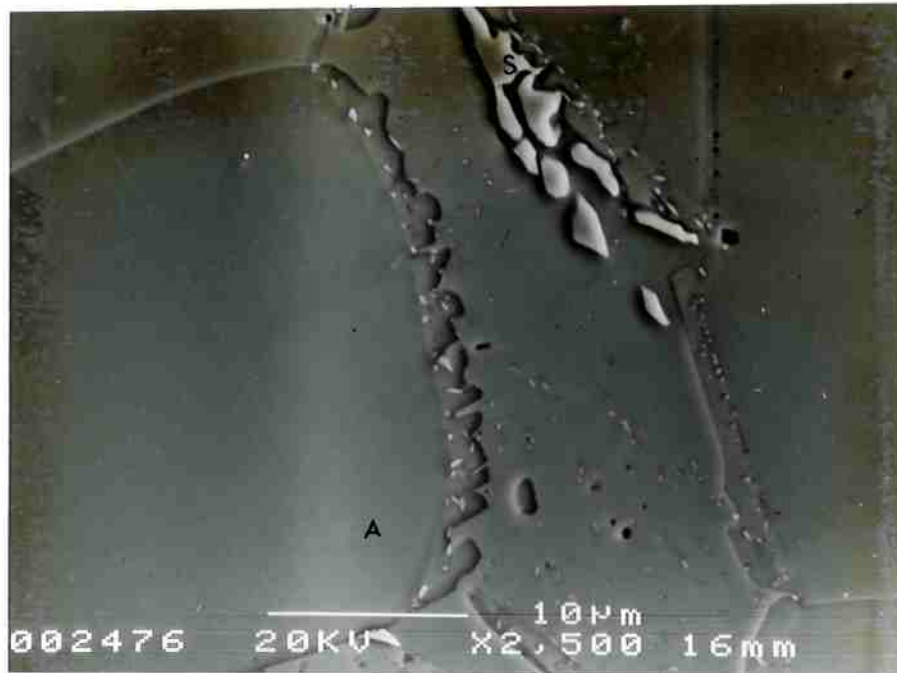


Figura 5.64 Microestrutura do aço 4 na zona dúplex, após tratamento térmico de envelhecimento a 860°C por 10 horas seguido de resfriamento em água. Observa-se a formação de austenita e precipitação de nitretos de cromo nas interfaces ferrita-austenita, após a precipitação de nitretos de cromo, e também ocorrência de fase sigma. A indica austenita e S indica a fase sigma. Microscopia eletrônica de varredura utilizando secundários. Ataque: V2A-Beize.

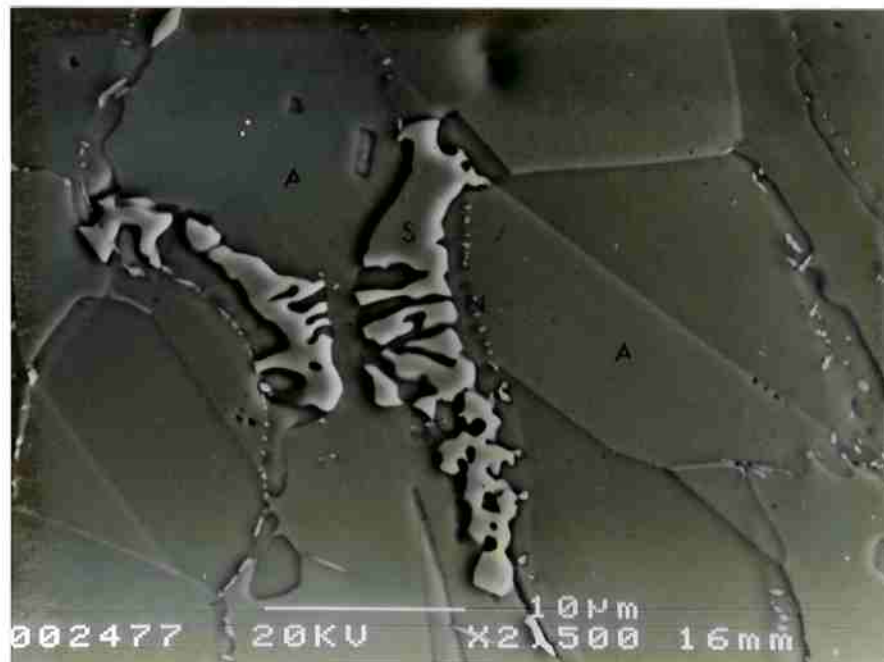


Figura 5.65 Microestrutura do aço 4 na zona dúplex, após tratamento térmico de envelhecimento a 860°C por 10 horas seguido de resfriamento em água. Observa-se a formação de austenita e precipitação de nitretos de cromo nas interfaces ferrita-austenita, após a precipitação de nitretos de cromo, e também ocorrência de fase sigma. A indica austenita e S indica a fase sigma. Microscopia eletrônica de varredura utilizando secundários. Ataque: V2A-Beize.



Figura 5.66 Microestrutura do aço 4 na zona dúplex, após tratamento térmico de envelhecimento a 860°C por 10 horas seguido de resfriamento em água. A indica austenita, F indica ferrita, N indica o nitreto de cromo e S indica a fase sigma. Microscopia eletrônica de varredura utilizando retroespalhados. Ataque: V2A-Beize.

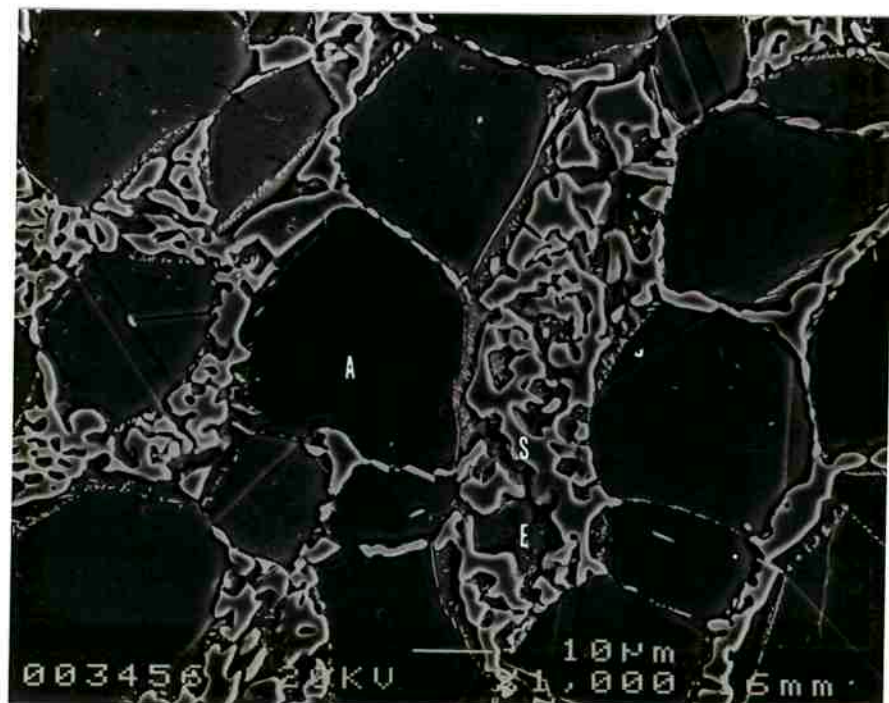


Figura 5.67 Microestrutura do aço 4 na zona dúplex, após tratamento térmico de envelhecimento a 800°C por 100 horas seguido de resfriamento em água. A indica austenita, F indica ferrita e S indica a fase sigma. Microscopia eletrônica de varredura utilizando secundários. Ataque: V2A-Beize.

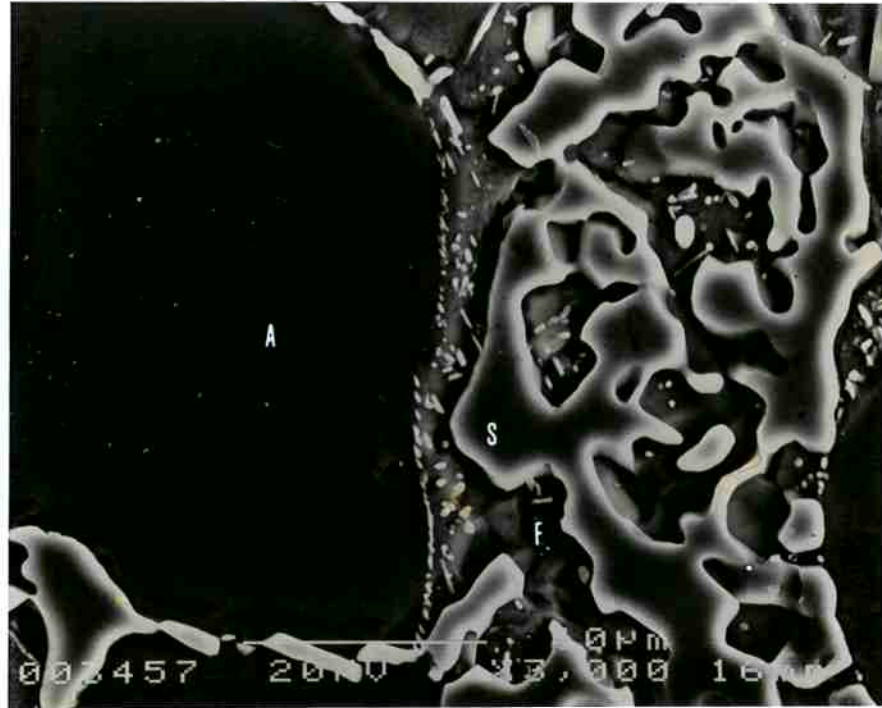


Figura 5.68 Microestrutura do aço 4 na zona dúplex, após tratamento térmico de envelhecimento a 800°C por 100 horas seguido de resfriamento em água. Detalhe da precipitação de fase sigma na ferrita da zona dúplex. A indica austenita, F indica ferrita, e S indica a fase sigma. Microscopia eletrônica de varredura utilizando secundários. Ataque: V2A-Beize.

5.2.4.3 FORMAÇÃO DE FASE QUI NA ZONA DÚPLEX FERRÍTICO-AUSTENÍTICA.

A formação de fase qui (χ) foi identificada na amostra envelhecida a 640°C por 48 horas e resfriada em água. A micrografia da amostra envelhecida a 640°C por 48 horas e resfriada em água é apresentada na figura 5.69. A fase qui (χ) ocorreu apenas na ferrita. A identificação foi feita utilizando microanálise de composição química por dispersão de energia. Essa fase apresenta elevadíssimos teores de molibdênio. A análise química desta fase é apresentada na tabela 5.22.

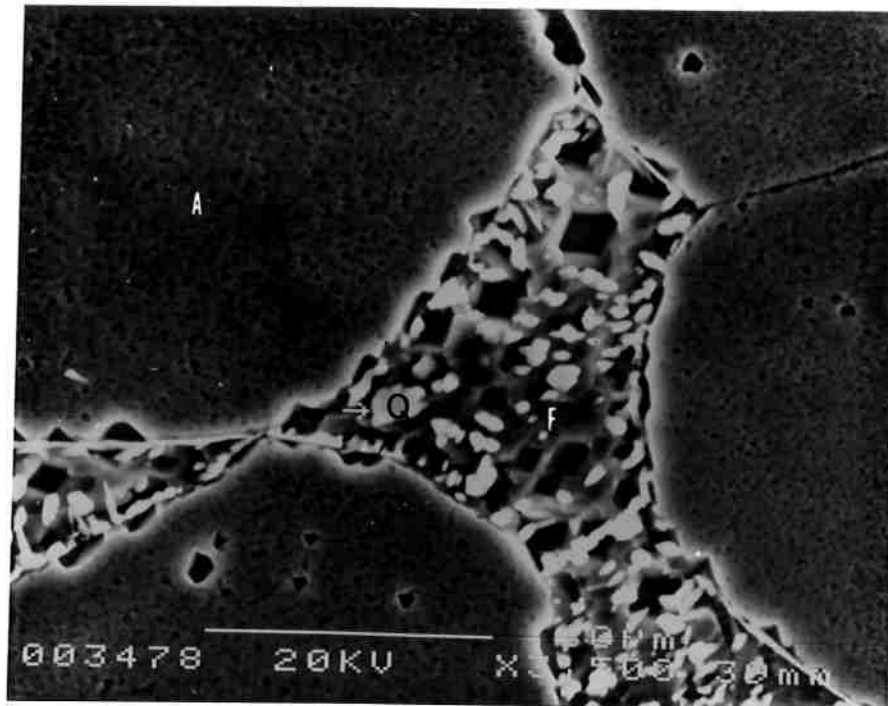


Figura 5.69 Microestrutura do aço 4 na zona dúplex, após tratamento térmico de envelhecimento a 640°C por 48 horas seguido de resfriamento em água. Precipitação de fase qui na ferrita da zona dúplex. A indica austenita, F indica ferrita e Q indica a fase qui. Microscopia eletrônica de varredura utilizando elétrons secundários. Ataque: V2A-Beize.

Tabela 5.22 Composição química da fase qui (χ) no aço 4, obtida utilizando um microscópio eletrônico de varredura com microanálise química por dispersão de energia. A composição é apresentada em porcentagem em peso.

Elemento	% em peso
Fe	42,7
Cr	26,8
Si	1,7
Mn	1,6
Ni	2,6
Mo	24,6

5.2.4.4 DIAGRAMAS DE TEMPO-TEMPERATURA-TRANSFORMAÇÃO (TTT) PARA O AÇO 4.

Diagramas tempo-temperatura-transformação (TTT) foram construídos para o aço 4 com base nos resultados obtidos. Esses diagramas são apresentados na figura 5.70.

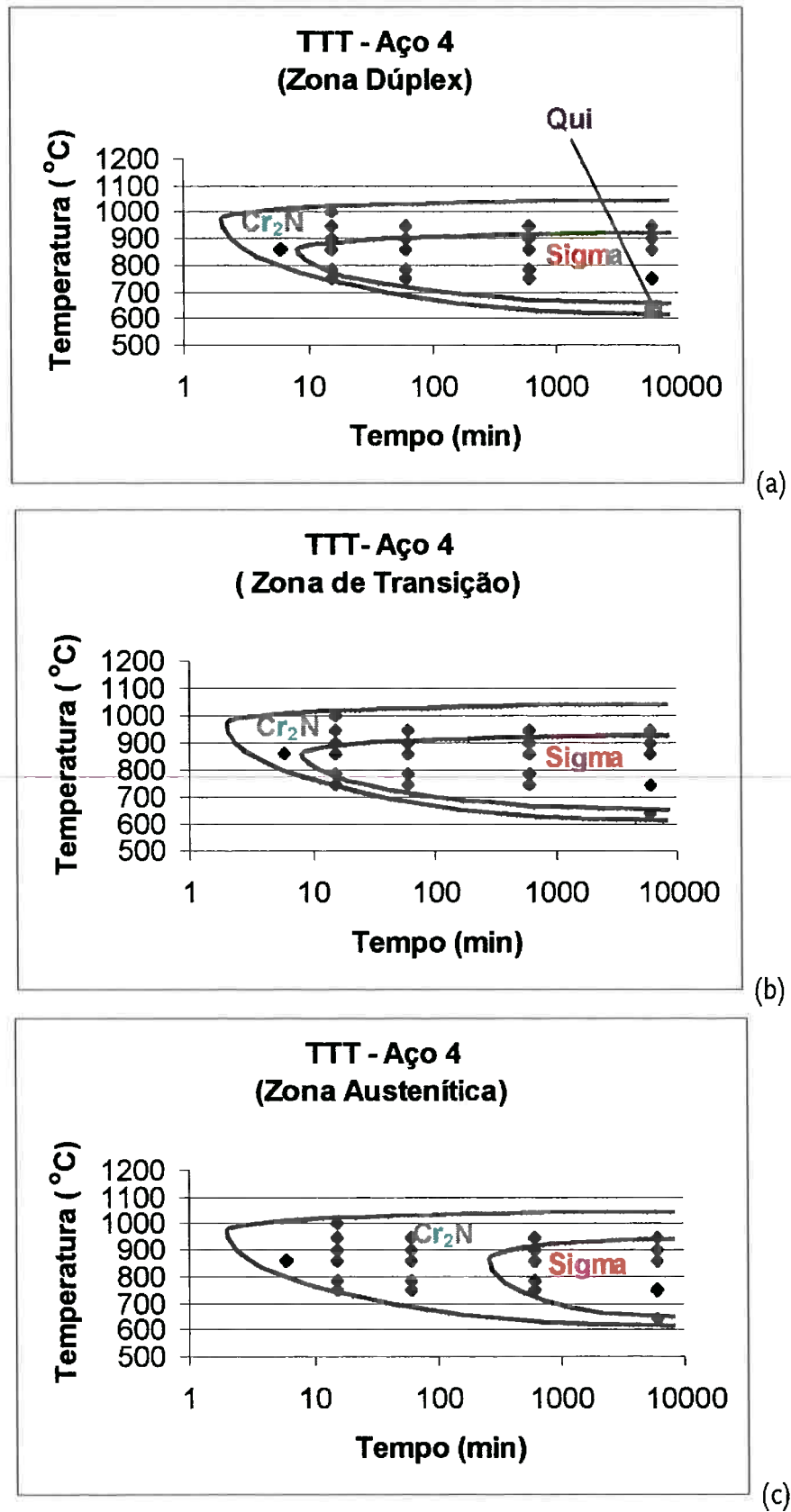


Figura 5.70 Diagramas tempo-temperatura-transformação (TTT) para a: a) zona dúplex , b) zona de transição e c) zona austenítica.

6. DISCUSSÃO.

Primeiramente, serão discutidas as microestruturas iniciais dos quatro aços, isto é, anteriores aos tratamentos térmicos de envelhecimento. Em seguida, serão abordadas em itens separados, a ocorrência de nitretos de cromo e de fase sigma, bem como a formação de outras fases, que foram identificadas nos diferentes aços estudados após os tratamentos térmicos de envelhecimento.

6.1 MICROESTRUTURA INICIAL DAS AMOSTRAS.

Os aços 1, 2 e 4, utilizados neste trabalho, têm composições químicas típicas de aços inoxidáveis dúplex com microestrutura ferrítico-austenítica. A adição de elevados teores de nitrogênio, que é um elemento fortemente austenitizante, causou alteração da microestrutura dos aços 1 e 4. Teores de nitrogênio superiores a 0,6% em peso adicionados a esses aços tornaram as suas microestruturas completamente austeníticas. No aço 3, a adição de 0,54% de nitrogênio não foi suficiente para obter uma microestrutura completamente austenítica, como no caso do aço 4 (zona austenítica). Isso deve-se ao elevado teor de cromo na liga. Na literatura (PRESSER et al., 1983; VANDERSCHAEVE et al., 1995), são apresentados aços com composição química similar às do aço 3, mas com menores teores de cromo (em torno de 20%), os quais apresentam microestrutura completamente austenítica.

As microestruturas das ligas nem sempre podem ser previstas utilizando diagramas de fase, pois muitas das transformações de fase que ocorrem durante a fabricação, processamento e tratamentos térmicos ocorrem em condições fora do equilíbrio. Portanto, não são satisfatoriamente previstas pelos diagramas de fase. O elevado número de componentes nas ligas comerciais representa uma complicação adicional. Além disso, nem sempre existem dados disponíveis na literatura para a comparação das microestruturas de equilíbrio com as obtidas. No caso dos aços estudados, foram utilizados diagramas de Schäffler (SCHÄFFLER, 1949), de DeLong (LONG et al., 1973) e de Espy (ESPY, 1982), os quais prevêem as microestruturas resultantes da solidificação da poça de fusão em aços inoxidáveis em temperatura ambiente.

Essas comparações servem para avaliar a aplicabilidade desses diagramas com relação às microestruturas obtidas após os tratamentos térmicos de solubilização e nitrogenação nos aços estudados. Os valores de cromo e níquel equivalentes, calculados para os aços estudados, para os diagramas de Schäßler (SCHÄFFLER, 1949), de DeLong (LONG et al., 1973) e de Espy (ESPY, 1982) são apresentados na tabela 6.1.

Tabela 6.1 Cálculos de cromo e níquel equivalentes utilizados por Schäßler, DeLong e Espy. Para o aço 4, A indica a zona austenítica, A+F indica a região austenítica que contém ferrita (zona de transição) e D indica a zona dúplex.

Diagramas	<u>Aço 1</u>	<u>Aço 2</u>	<u>Aço 3</u>	<u>Aço 4</u>
Schäßler Cr_{equiv}	29,3	28,6	27,5	25,7
Ni_{equiv}	7,0	7,5	9,8	7,11
DeLong Cr_{equiv}	29,3	28,6	27,5	25,7
Ni_{equiv}	33,1	11,7	26,6	A 28,11; A+F 20,6; D 16,11
Espy Cr_{equiv}	29,3	28,6	27,5	25,7
Ni_{equiv}	23,9	10,9	26,4	A 20,8; A+F 15,8; D 12,8

A utilização dos diagramas de Schäßler, de DeLong e de Espy só tem significado, no caso dos aços 2, 3, no estado solubilizado e, no caso do aço 4, no estado nitrogenado. Isto ocorre porque a ferrita da microestrutura dúplex pode transformar-se em fase sigma (que não é magnética) em temperaturas abaixo de 1000°C. A utilização dos diagramas de Schäßler, de DeLong e de Espy para os aços estudados é discutida em seguida.

O aço 1 tem composição base de um aço dúplex (25%Cr-5%Ni), como no caso do aço 4, o qual foi nitrogenado. Os elevados teores de nitrogênio ampliaram o campo de estabilidade da austenita. No caso do aço 1, o teor de nitrogênio (0,87%N) é bastante superior ao da região mais rica em nitrogênio (0,7%N) do aço 4. Para o estado solubilizado, os diagramas de DeLong (extrapolação) e de Espy oferecem uma previsão adequada da microestrutura.

Os diagramas de Schäßler e de Espy, para o aço 2 solubilizado, apresentaram uma boa concordância entre os resultados previstos e os experimentais. Isto pode ser facilmente observado substituindo os valores de cromo e níquel equivalentes nos respectivos diagramas. O diagrama de DeLong apenas indica a presença de austenita e ferrita, fazendo-se necessárias extrapolações do diagrama.

Para a previsão da microestrutura do aço 3 no estado solubilizado, nenhum dos diagramas mostrou-se adequado. O diagrama de Espy prevê apenas a existência de ferrita. O diagrama de Schäßler não leva em conta os teores de nitrogênio, que são elevados neste aço (0,54% em peso). Para o uso do diagrama de DeLong, mais uma vez, seria necessário extrapolar o mesmo.

No caso do aço 4 , o qual apresenta um gradiente de nitrogênio da superfície do aço para o centro, deve-se levar em conta os diferentes teores de nitrogênio. Nas regiões mais ricas em nitrogênio (0,5 a 0,7%N) a microestrutura é austenítica (zona austenítica), nas mais pobres (0,35%N) a microestrutura é dúplex ferrítico-austenítica (zona dúplex). Na região com teores de nitrogênio intermediários (0,45%N) entre as regiões mais ricas e mais pobres, a microestrutura é austenítica contendo ilhas de ferrita (zona de transição). Essas ilhas causam um certo magnetismo nessa região. No entanto, não é possível determinar a fração de ferrita utilizando o ferritoscópio, devido à heterogeneidade microestrutural. A utilização de metalografia quantitativa é mais adequada neste caso. Utilizando esse método, a fração de ferrita encontrada na zona de transição foi de 20%. A utilização do diagrama de Schäßler para prever a microestrutura não é adequada, pois este aço possui elevados teores de nitrogênio. Já o diagrama de DeLong, apresenta previsões que concordam com os resultados obtidos. Utilizando-se o diagrama de DeLong, a zona austenítica é prevista, fazendo-se uma extrapolação. A zona dúplex é prevista sem extrapolações do diagrama de DeLong, embora não fiquem definidas as porcentagens de ferrita. Finalmente, a zona de transição é prevista de forma bastante próxima à realidade. A porcentagem de ferrita prevista está em torno de 6%. Utilizando o diagrama de Espy para o aço 4 , no entanto, as previsões são bem mais adequadas. A região com mais elevado teor de nitrogênio é prevista como austenítica e a com menor teor é prevista como dúplex, com porcentagens de ferrita em torno de 50%. Para a zona de transição, é prevista uma porcentagem de ferrita entre 10 e 20%.

A transformação da microestrutura dúplex do aço 4 em completamente austenítica, na região junto à superfície externa da chapa nitrogenada, pode ser ilustrada utilizando o modelo apresentado na figura 2.12 e a equação [14]. O nitrogênio, elemento fortemente austenizante, propicia a transformação da microestrutura dúplex em austenítica (BERNS et al., 1996; KLIAUGA, 1997). A profundidade da região transformada foi calculada utilizando a equação [14], onde os

dados eram: $C_s=0,7$; $C_0=0,14$; $C_{\alpha\gamma}=0,35$, $t=5$ horas (1080000 segundos) e o coeficiente de difusão do nitrogênio para a temperatura de 1200°C utilizado foi $6,9 \times 10^{-12}$ m²/s (KÜHL et al., 1991). O valor obtido é 10 vezes maior do que o resultado encontrado. Essa diferença pode estar associada ao coeficiente de difusão utilizado, mas o maior problema deve estar relacionado com o modelo utilizado, o qual é bastante simplificado. Por outro lado, esse modelo é um dos que mais se aproxima do fenômeno.

6.2 FASES RESULTANTES DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS DE ENVELHECIMENTO NOS AÇOS 1, 2, 3 E 4.

Em todos os aços estudados, foram identificadas e caracterizadas microestruturalmente pelo menos duas fases: nitretos de cromo e fase sigma. É interessante mencionar que a primeira fase a precipitar no aço 4 precipitou na austenita e não na ferrita, onde a difusão é mais rápida.

Na austenita, a primeira fase que ocorreu foi o nitreto de cromo do tipo $(Cr, Fe)_2N$ com estrutura cristalina hexagonal. O nitrogênio é muito mais solúvel na austenita do que na ferrita, sendo que esta solubilidade aumenta com a temperatura. Nos tratamentos de solubilização e nitrogenação, o nitrogênio encontrava-se em solução sólida e foi mantido em solução sólida supersaturada fazendo-se um resfriamento rápido da amostra (resfriamento em água). Dessa forma a precipitação de nitretos de cromo durante o resfriamento foi evitada. Entretanto, quando tratamentos térmicos de envelhecimento são realizados o nitrogênio em solução sólida supersaturada precipita na austenita na forma de nitretos hexagonais do tipo $(Cr, Fe)_2N$. A precipitação de nitretos foi sempre, em todos os casos, seguida pela precipitação de fase sigma, a qual não dissolve nitrogênio.

Na ferrita dos aços dúplex, a primeira fase que ocorreu foi a fase sigma, embora esta fase também tenha formado-se na austenita dos aços 1, 3 e 4. No aço 1, a formação de ferrita também foi observada. No aço 4, além da precipitação de nitretos de cromo e a formação de fase sigma, foram observadas, na ferrita da zona dúplex, a formação de austenita adicional e de fase qui.

6.2.1 PRECIPITAÇÃO DE NITRETOS DE CROMO.

A solubilidade do nitrogênio será discutida apenas de forma qualitativa, pois não foram determinadas curvas que delimitam a solubilidade máxima de nitrogênio na austenita dos aços estudados. O cálculo da solubilidade do nitrogênio nos aços estudados utilizando dados da literatura (ZHENG, 1991), só apresentou resultados interessantes para construção de curvas semelhantes às apresentadas nas figuras 2.7 e 2.8.

Os diagramas, apresentados nas figuras 2.9 e 2.10 (ZHENG, 1991), mostram que as ligas do sistema Fe-Cr-Mn apresentam maior solubilidade de nitrogênio do que as ligas do sistema Fe-Cr-Ni. Outro trabalho também confirma este fato (MENZEL et al., 1996). Utilizando o diagrama da figura 2.9, verifica-se que a solubilidade de nitrogênio a 900°C, para aços inoxidáveis austeníticos 18%Cr-8%Ni, está em torno de 0,15% em peso. Utilizando este valor como uma estimativa da solubilidade do nitrogênio nas austenitas dos aços 1 e 4 (zona austenítica), pode-se esperar a precipitação de nitretos de cromo nestes aços, pois existe uma supersaturação da matriz de pelo menos 0,5% em peso de nitrogênio. A austenita do aço 2 possui teores de nitrogênio em torno de 0,23% em peso e composição química muito próxima do aço 1. Utilizando-se a figura 2.9, também como referência, verifica-se no caso do aço 2 a existência de uma pequena supersaturação em nitrogênio. Já a zona dúplex do aço 4, apresenta uma supersaturação em nitrogênio muito mais elevada do que o aço 2 (dúplex). A solubilidade do nitrogênio na austenita do aço 3 é melhor estimada utilizando-se o diagrama da figura 2.10. A porcentagem em peso de nitrogênio, na austenita deste aço dúplex, está em torno de 1,0%. Verifica-se, utilizando a figura 2.10, que a solubilidade de nitrogênio a 900°C é de cerca de 0,4% em peso. Logo existe uma supersaturação de cerca de 0,6% de nitrogênio na austenita do aço 3.

A existência de uma supersaturação em nitrogênio possibilitou a precipitação de nitretos de cromo. Os nitretos precipitados tem estrutura cristalina hexagonal do tipo Cr_2N , determinada por difração de raios x. A precipitação de nitretos de cromo com estrutura cristalina hexagonal do tipo $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{N}$ apresenta diferentes sítios de nucleação, como pôde ser observado principalmente por microscopia eletrônica de varredura e eletrônica de transmissão. O modo de ocorrência de precipitação desses nitretos de cromo, também variou com a microestrutura dos aços estudados e com a supersaturação em nitrogênio da austenita.

A precipitação de nitretos de cromo do tipo $(Cr, Fe)_2N$ ocorreu: i) de maneira contínua nas interfaces ferrita-austenita dos aços dúplex e das zonas dúplex; ii) de maneira contínua nos contornos de grão austeníticos; iii) de maneira descontínua nos contornos de grão austeníticos; vi) de maneira contínua no interior dos grãos austeníticos. Nas figuras 6.1, 6.2 e 6.3, são apresentados esquemas de ocorrência de precipitação de nitretos de cromo nos aços estudados.

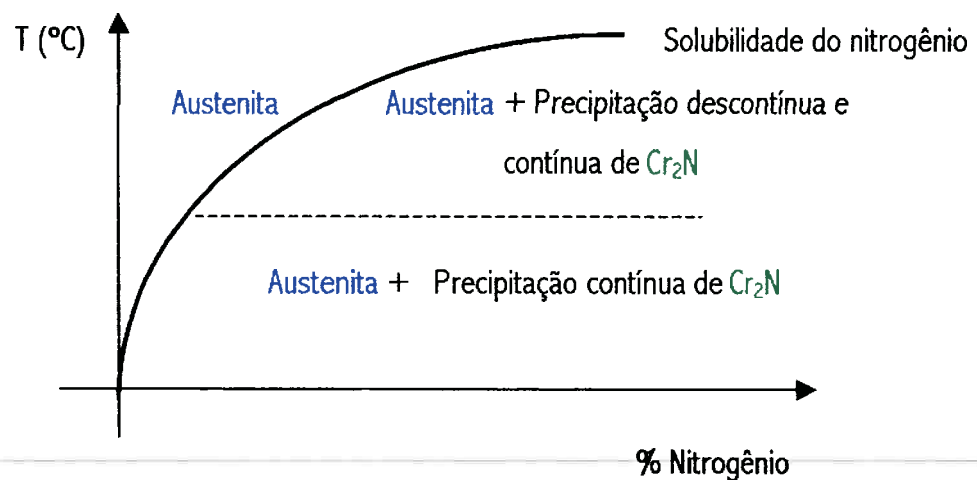


Figura 6.1 Curva esquemática da solubilidade do nitrogênio na austenita dos aços estudados.

i) Precipitação de nitretos de cromo nas interfaces ferrita-austenita.

As interfaces ferrita-austenita são regiões de elevada energia, onde a precipitação de fases que não tenham boas relações de coerência com a matriz é facilitada. Nos aços dúplex ou nas zonas dúplex dos aços estudados, foi observada a precipitação de nitretos de cromo nas interfaces ferrita-austenita. Esses nitretos apresentam formas arredondadas, tamanho uniforme e formam um filme mais ou menos contínuo, sendo facilmente distinguidos da fase sigma utilizando microscopia eletrônica de varredura. Na zona de transição do aço 4, a precipitação de nitretos nas interfaces ferrita-austenita ocorreu de maneira bastante intensa, devido aos teores elevados de nitrogênio.

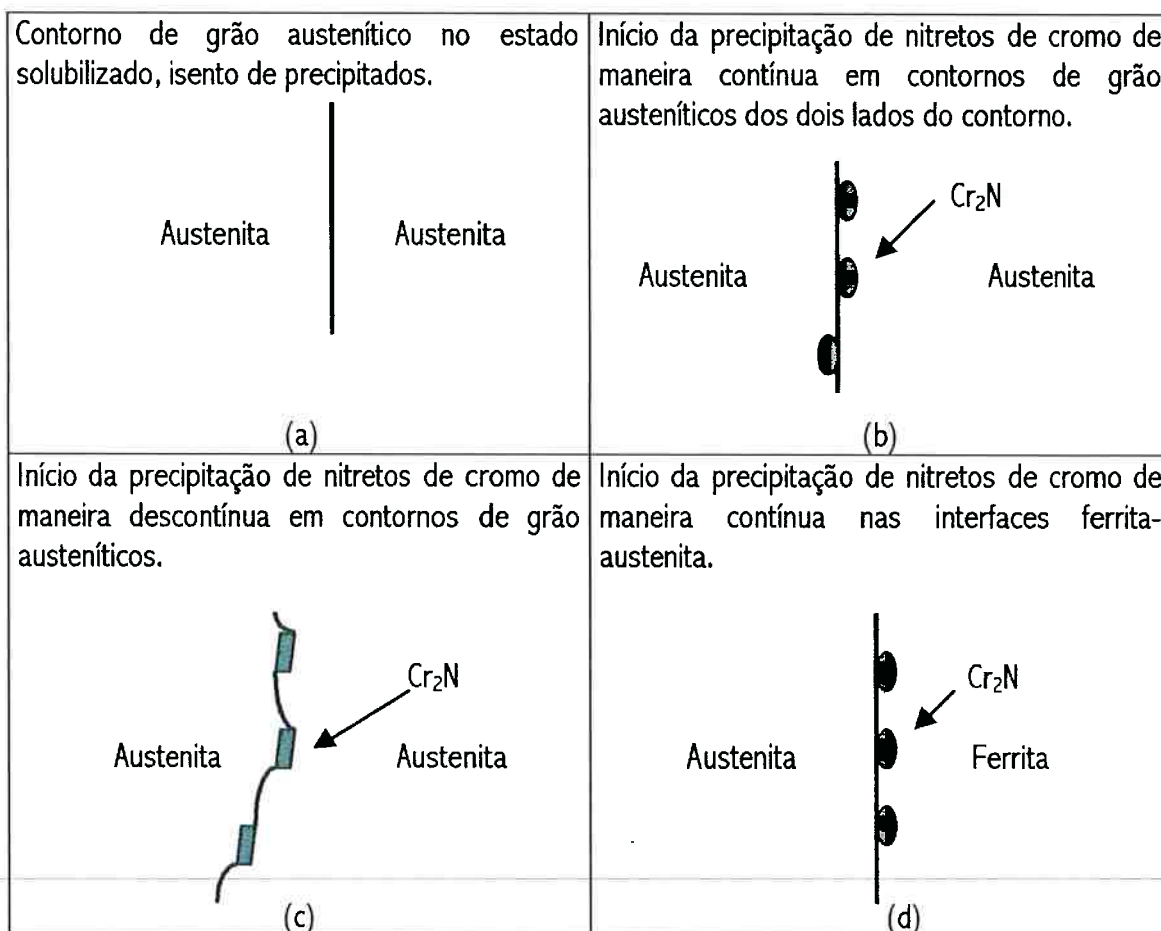


Figura 6.2 Esquema de início de ocorrência de precipitação de nitretos de cromo hexagonais do tipo $(Cr, Fe)_2N$ de maneira contínua (b) nos contornos de grão austeníticos e (d) nas interfaces ferrita-austenita e de (c) maneira descontínua nos contornos de grão austeníticos.

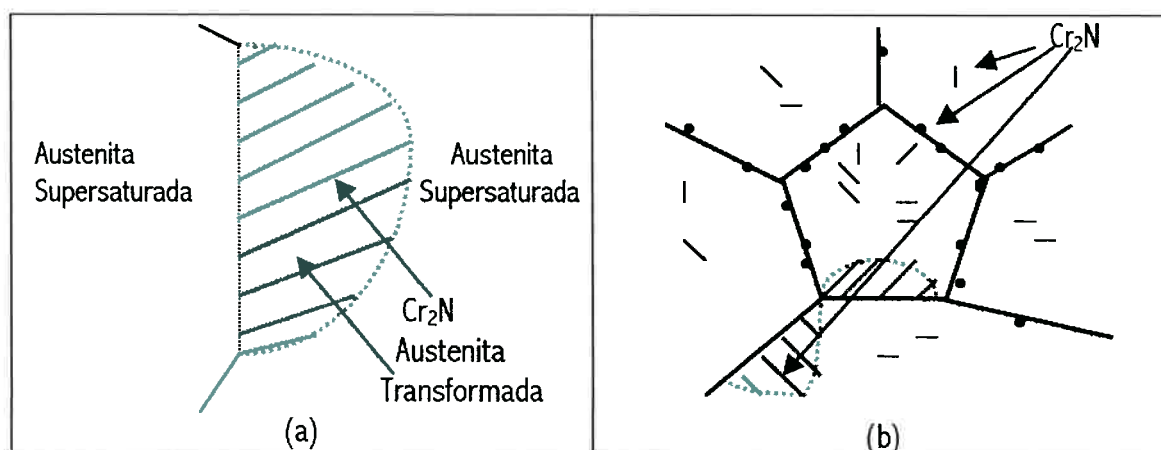


Figura 6.3 Esquema de ocorrência de precipitação de nitretos de cromo hexagonais do tipo $(Cr, Fe)_2N$ de (a) maneira descontínua em contornos de grão austeníticos e (b) de maneira contínua (contornos de grão e interior dos grãos) e descontínua na austenita.

- ii) **Precipitação de nitretos de cromo nos contornos de grão austeníticos de maneira contínua.**

A precipitação contínua em contornos de grão foi sempre observada nas amostras envelhecidas em que ocorreu precipitação. A precipitação contínua de nitretos de cromo nos contornos de grão dos aços ou regiões austeníticas foi observada utilizando microscopia óptica, eletrônica de varredura e eletrônica de transmissão. No entanto, ela ocorreu de maneira exclusiva apenas nas situações onde não existia uma elevada supersaturação de nitrogênio ou para tempos muito curtos de tratamentos térmicos de envelhecimento. Na zona de transição de amostras envelhecidas do aço 4, observou-se precipitação contínua em contornos de grão austeníticos de maneira quase exclusiva. Para tempos muito curtos de tratamentos térmicos de envelhecimento, a precipitação contínua em contornos de grão austeníticos foi caracterizada nas amostras envelhecidas do aço 1, observadas por microscopia de transmissão.

Os nitretos, que precipitaram de maneira contínua, têm morfologia semelhante aos nitretos que precipitam nas interfaces ferrita-austenita. Eles apresentam formas arredondadas, tamanho uniforme e formam um filme mais ou menos contínuo.

Os fatores que propiciaram a ocorrência da precipitação contínua em contornos de grão estão relacionados com: i) a precipitação em contornos de grão ser favorecida em casos onde não existe um bom ajuste entre matriz e precipitado, isto é, há falta de interfaces que apresentem coerência entre o precipitado e a matriz; ii) os contornos de grão serem regiões onde os processos de difusão são facilitados.

- iii) **Precipitação de nitretos de cromo nos contornos de grão austeníticos de maneira descontínua.**

A precipitação descontínua em contornos de grão foi observada, em amostras envelhecidas do aço 1, na faixa de temperaturas entre 850 e 1050°C e para tratamentos de envelhecimento por períodos de tempo superiores a 15 minutos. Esse tipo de precipitação é facilmente observado utilizando-se microscopia óptica e eletrônica de varredura, pois a cinética da precipitação descontínua é bastante rápida. A avaliação da cinética de precipitação pôde ser realizada analisando-se as frações volumétricas das colônias de Cr₂N que precipitaram de maneira descontínua. Além disso, os precipitados apresentam morfologia bastante semelhante à

da perlita dos aços carbono. Por outro lado, o início da precipitação descontínua não é tão facilmente observado. O início da precipitação descontínua em contornos de grão foi observado em amostras envelhecidas a 850°C por 3 minutos e a 900°C por 1,5 minutos utilizando microscopia eletrônica de transmissão. A morfologia característica do precipitado facilita a sua identificação, conforme mostra o esquema da **figura 6.2**. Os nitretos, que precipitaram de maneira contínua em contornos de grão, apresentam formas arredondadas. Já os nitretos, que precipitaram de maneira descontínua, parecem agulhas ou plaquetas, dependendo do ângulo de observação no microscópio eletrônico de transmissão. Essas morfologias sugerem a existência de relações de orientação entre precipitados e a matriz. Além disso, os nitretos que precipitaram de maneira descontínua apresentam espaçamento entre eles aproximadamente constante, como pôde ser observado nas micrografias apresentadas no capítulo de resultados.

No aço 2, não foi observada precipitação descontínua de nitretos de cromo. Isso deve-se aos teores não muito elevados de nitrogênio. Para ocorrência de precipitação descontínua, a existência de uma elevada supersaturação de nitrogênio na austenita é condição necessária.

A precipitação descontínua de nitretos e de carbonetos de cromo foi observada em aços contendo elevados teores de manganês, os quais possuíam microestrutura completamente austenítica (PRESSER et al., 1983; HETMANCZYK et al., 1989; VANDERSCHAEVE et al., 1995). A precipitação descontínua de Cr_2N na austenita do aço 3, dúplex, apresentou-se como uma peculiaridade no aço estudado, não sendo observada em outros aços inoxidáveis dúplex. A precipitação descontínua de nitretos de cromo no aço 3 ocorreu com cinética mais rápida em temperaturas próximas de 860°C. Nos demais tratamentos térmicos de envelhecimento, onde ocorreu precipitação descontínua de nitretos de cromo, esta só foi observada em tratamentos térmicos de envelhecimento realizados acima de 24 horas. Estes resultados mostram que a cinética de precipitação de nitretos na austenita do aço 3 é muito mais lenta do que em outros aços estudados do sistema Fe-Cr-Ni, com concentrações de nitrogênio na austenita até inferiores às do aço 3. Embora a microestrutura do aço 3 fosse dúplex, a austenita desse aço apresentou comportamento, no que diz respeito à precipitação descontínua, semelhante aos aços austeníticos do sistema Fe-Cr-Mn-N. Esses resultados também confirmam que a solubilidade do nitrogênio em aços contendo manganês é bem mais elevada do que nos aços contendo níquel.

O aço 3 apresentou outra característica peculiar no que diz respeito à ocorrência de precipitação descontínua. Não foram observados contornos de grão no interior da austenita, como mostra a micrografia da figura 5.5. No entanto, pode ser observada, nas micrografias das amostras envelhecidas que ilustram a precipitação de nitretos, a ocorrência de várias colônias de nitretos na mesma região austenítica. A pergunta que se faz é: onde nucleiam esses nitretos que precipitaram de maneira descontínua? Esses nitretos podem estar nucleando em uma subestrutura de contornos de subgrão, dentro da região austenítica, e/ou podem estar nucleando nas interfaces ferrita-austenita. A observação das microestruturas, pelo menos, não exclui esta última hipótese. Esse mecanismo já foi citado na literatura (MANNA, et al., 1991), mas parece ser pouco provável (HAMANA et al., 1994).

No aço 4, os nitretos precipitaram de maneira descontínua apenas na zona austenítica. Porém, a precipitação descontínua de nitretos de cromo ocorreu apenas nas regiões mais ricas em nitrogênio, isto é, junto à superfície externa. Os mecanismos que explicam a ocorrência de precipitação descontínua nas regiões ricas em nitrogênio são os mesmos que descrevem essa precipitação no aço 1, pois os aços são muito semelhantes microestruturalmente e na composição química.

Os principais modelos para o início da ocorrência de precipitação descontínua são os modelos de Tu e Turnbull (TU et al., 1967a; TU et al., 1967b) e de Fournelle e Clark (FOURNELLE et al., 1972). As micrografias apresentadas nas figuras 5.14 e 5.15 são evidências de que o modelo de precipitação descontínua proposto por Tu e Turnbull verifica-se no aço 1. Pode-se observar isso claramente comparando-se as micrografias das figuras 5.14 e 5.15 com o modelo de Tu e Turnbull apresentado na figura 2.23.

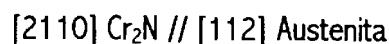
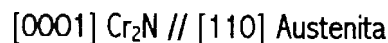
Outra teoria que pode ser utilizada para explicar a ocorrência de precipitação descontínua é a da diferença de composição química que induz a migração da frente de reação, pois a formação de um gradiente na composição de cromo em cerca de 100 nm foi observado junto aos carbonetos de cromo ($M_{23}C_6$) que precipitaram de maneira descontínua (BUTLER et al., 1982, FAULKNER, 1993). A existência de difusão de soluto na frente da interface levaria a alterações locais no parâmetro de rede. Essas diferenças no parâmetro de rede causariam uma deformação local do reticulado, que geraria o potencial termodinâmico para ocorrência de precipitação descontínua (SULONEN, 1960; YOON, 1997). Nesse caso, a precipitação

descontínua de nitretos seria descrita pelo modelo de Fournelle e Clark, sendo necessário que a difusão que ocorre através do contorno tivesse induzido a migração do mesmo, em um modelo semelhante ao proposto por Cahn (CAHN et al., 1979). Por outro lado, a difusão induzindo a migração de contorno de grão leva a variação de concentração de soluto, mas não a uma transformação de fase (KING, 1987). Não foram observadas evidências de que o contorno de grão tivesse migrado antes da ocorrência de precipitação, segundo o modelo de precipitação proposto por Fournelle e Clark (FOURNELLE et al., 1972), embora as temperaturas em que ocorreu a precipitação descontínua sejam relativamente elevadas, cerca de 60% da temperatura de fusão para esta liga.

Em todos os aços estudados a ocorrência de precipitação descontínua de nitretos de cromo esteve ligada a existência de uma elevada supersaturação em nitrogênio. Os fatores que favorecem a ocorrência de precipitação descontínua serão discutidos em outro item.

vi) Precipitação contínua de nitretos no interior dos grãos.

Foram também observados nitretos que precipitaram de maneira contínua no interior dos grãos austeníticos. Essa precipitação só foi observada em grãos austeníticos com teores de nitrogênio acima de 0,3% em peso. No aço 2, o qual possuía o menor teor de nitrogênio dos aços estudados, não foi observada precipitação de nitretos no interior dos grãos austeníticos. O início da precipitação desses nitretos não apresenta características morfológicas que sugiram a existência de relações de orientação entre eles e a matriz. No entanto, para tratamentos térmicos de envelhecimento realizados por períodos de tempo superiores a 15 minutos e temperaturas acima de 850°C, a morfologia dos precipitados sugere a existência de relações de orientação entre o precipitado e a matriz. Os precipitados, em tratamentos mais longos e temperaturas mais elevadas, apresentam morfologia semelhante à agulhas no plano (provavelmente discos no volume). Na literatura, são propostas as seguintes direções de orientação entre o nitreto e a matriz austenítica (PRESSER et al., 1983):



As micrografias mostram que os nitretos, que precipitaram de maneira contínua no interior dos grãos, apresentam ângulos de 60° entre si.

A precipitação contínua de nitretos no interior dos grãos austeníticos ocorreu sempre depois da precipitação contínua em contornos de grão austeníticos, da precipitação nas interfaces ferrita-austenita e da precipitação descontínua. Nos aços 1 e 4 (zona austenítica e de transição), onde não ocorreu precipitação descontínua, foi observada além da precipitação contínua em contornos de grão, apenas a precipitação contínua no interior dos grãos. Portanto, a precipitação de nitretos de cromo no interior dos grãos austeníticos apresentou cinética mais lenta em relação aos outros modos de precipitação de nitretos de cromo do tipo Cr₂N.

No aço 3, não foi observada precipitação de nitretos de cromo de maneira contínua no interior dos grãos austeníticos. A austenita do aço 3, sistema Fe-Cr-Mn, parece apresentar características diferentes no que se refere a cinética de transformação das austenitas, também ricas em nitrogênio, dos aços 1 e 4 na zona austenítica.

6.2.1.1 FATORES QUE FAVORECEM A OCORRÊNCIA DE PRECIPITAÇÃO DESCONTÍNUA DE NITRETOS DE CROMO NA AUSTENITA.

A precipitação descontínua de nitretos de cromo, que ocorre nos aços estudados, é do tipo interfacial, isto é, a precipitação ocorre conjuntamente com a migração do contorno de grão (frente de reação). Existe uma faixa de temperaturas, onde praticamente só ocorre precipitação descontínua e uma outra faixa de temperaturas, onde só ocorre precipitação contínua nas austenitas ricas em nitrogênio dos aços 1 e 4. Estes modos de precipitação também foi observada em outros trabalhos em aços inoxidáveis austeníticos do sistema Fe-Cr-Ni, contendo elevados teores de nitrogênio (PRESSER et al., 1983; RAYAPROLU et al., 1989; KIKUCHI et al., 1991; 1994; MACHADO, 1995). Já no aço 3, apenas a precipitação descontínua de nitretos de cromo foi observada na austenita. No caso do aço 3, embora não tenha sido pesquisada a existência de subestrutura de subgrãos, esta deve ter favorecido a ocorrência de precipitação descontínua.

A precipitação descontínua é muitas vezes comparada a uma reação eutetóide de formação da perlita nos aços carbono. Muitos modelos são baseados nessa reação. Na verdade, a reação de precipitação descontínua de nitretos ou de carbonetos de cromo na austenita de aços inoxidáveis pode ser uma simplificação da reação de formação da perlita, pois na precipitação descontínua não ocorre a desestabilização da austenita e formação de ferrita.

Um fator, que parece ser bastante relevante para a ocorrência da reação de precipitação descontínua, é a existência de uma grande supersaturação em nitrogênio. A precipitação descontínua em sistemas binários substitucionais também é favorecida por elevadas supersaturações, mas existe um compromisso entre a supersaturação e os mecanismos de difusão que são função da temperatura de tratamento, conforme discutido por Hornbogen (HORNBOGEN, 1969). Esse compromisso também existe no caso dos aços estudados. Em temperaturas altas, a supersaturação diminui e a difusão no volume é elevada, portanto a precipitação contínua é favorecida, mesmo considerando-se que o cromo tem um coeficiente de difusão bastante inferior ao do nitrogênio. Em temperaturas intermediárias, no caso do aço 1, entre 850 e 1050°C, a supersaturação é elevada e a difusão também. Neste caso, a precipitação descontínua de nitretos tem cinética favorecida na primeira hora de tratamento de envelhecimento. Para períodos de tempo mais longos, a precipitação contínua de nitretos também ocorre no interior dos grãos, causando uma diminuição na supersaturação e na velocidade de migração frente de reação da precipitação descontínua, que pode até parar. Para temperaturas mais baixas, no caso do aço 1, abaixo de 800°C, embora a supersaturação seja elevada, a difusão e a migração do contorno (frente de reação) não são mais favorecidas e ocorre uma intensa precipitação de nitretos de cromo de forma contínua no interior dos grãos e um crescimento dos precipitados em contornos de grão.

Assumindo que a elevada supersaturação de nitrogênio é um dos principais fatores para ocorrência da precipitação descontínua nos aços 1, 3 e 4, tentou-se avaliar a supersaturação desse elemento. Os processos de precipitação causam um empobrecimento em nitrogênio e em cromo da matriz. Medir a porcentagem de nitrogênio na matriz não é muito simples, pois com auxílio de análise química por dispersão de energia nas regiões não transformadas, mesmo utilizando detetores de elementos leves, houve apenas indicação da existência do nitrogênio, não sendo possível fazer análises quantitativas de nitrogênio da matriz. A análise do teor de

nitrogênio nas regiões não transformadas seria possível utilizando microanálise química por comprimentos de onda, equipamento não disponível durante a realização desta parte do trabalho. Por causa das dificuldades encontradas, utilizou-se um processo indireto para avaliar o teor de nitrogênio, que é a difração de raios x. Cabe aqui uma observação, pois além do empobrecimento em nitrogênio, também ocorreu um empobrecimento em cromo durante a precipitação. Contudo, o raio atômico do cromo é muito próximo do raio atômico do ferro e assumiu-se que não houve uma diferença significativa de parâmetro de rede em função da diminuição dos teores de cromo da matriz. Essa aproximação também foi baseada em cálculos utilizando uma equação para o cálculo do parâmetro de rede da austenita de aços inoxidáveis em função da composição (DYSON et al., 1970). Cerca de 0,7% de nitrogênio em peso precipitado causa um empobrecimento em cromo da matriz de aproximadamente 5%. Um empobrecimento de 5% em cromo na matriz causa uma diferença apenas na terceira casa depois da vírgula no parâmetro de rede da austenita, para uma medida em angstroms.

São conhecidos os parâmetros de rede e a composição química das austenitas do aço 1.4460 dúplex com teores habituais de nitrogênio (aço 2) e do aço 1.4460 austenítico com elevados teores de nitrogênio (aço 1). Com isso, pôde-se determinar uma relação linear do parâmetro de rede da austenita em função do teor de nitrogênio. Assumir esta relação linear é razoável, pois, em sistemas cúbicos, os átomos intersticiais geralmente causam um aumento do parâmetro de rede, que obedece uma lei linear (CULLITY, 1978). Deve-se mencionar também que para a determinação precisa dos parâmetros de rede foi utilizado o método da extrapolação do parâmetro de rede em função de $\cos^2\theta$ (CULLITY, 1978).

Os resultados das medidas de frações volumétricas de colônias de Cr_2N , que precipitaram de maneira descontínua, mostraram que esse tipo de precipitação ocorre predominantemente na primeira hora de tratamento térmico de envelhecimento. Para períodos de tempo superiores a uma hora, já começa haver intensa ocorrência (e concorrência) de precipitação contínua. Partindo-se desses resultados, foram então obtidos difratogramas de amostras selecionadas onde só havia ocorrido precipitação descontínua.

Utilizando os resultados de difração de raios x foram calculados os parâmetros de rede da austenita para as amostras selecionadas. Esses resultados são apresentados na tabela 5.13. Nota-se que os resultados da tabela 5.13 não tem significado quantitativo, mas apenas fornecem

indicações qualitativas. Os teores de nitrogênio que saíram de solução sólida durante a precipitação descontínua não foram suficientes para causar alterações no parâmetro de rede da matriz austenítica. Verifica-se que a precipitação descontínua causa uma diminuição muito pequena na supersaturação de nitrogênio da liga. Além disso, a formação de arranjos de curto alcance entre o nitrogênio e o cromo (FAWLEY et al., 1968; DOUGLAS et al., 1964; SCHRAMM et al., 1975, STOLTZ et al., 1980, OWEN, 1990) pode ter influenciado no parâmetro de rede, pois o valor obtido é um valor médio e depende de toda a região exposta aos raios x e não apenas das regiões onde houve precipitação.

Por outro lado, para tratamentos de envelhecimento mais longos pôde ser observada uma diminuição mais significativa no parâmetro de rede da austenita. Nessas amostras, entretanto, além da precipitação descontínua também ocorreu precipitação contínua de nitretos de cromo. Esses resultados, em comparação com os resultados das amostras onde só ocorreu precipitação descontínua, levaram a concluir que a diminuição mais significativa do parâmetro de rede da austenita pode ser atribuída à precipitação contínua de nitretos e não à precipitação descontínua. Esses resultados mostram, que a ocorrência de precipitação contínua se dá quando ainda existe uma elevada supersaturação em nitrogênio. A precipitação contínua e descontínua acabam por competir entre si. As elevadas supersaturações em nitrogênio favorecem a precipitação descontínua, mas quando a precipitação contínua ocorre, há um decréscimo na supersaturação e a velocidade da frente de reação da precipitação descontínua diminui até parar. A partir deste ponto, a precipitação contínua no interior dos grãos passa a ser mais significativa. Os precipitados contínuos, neste caso, também apresentam no plano morfologia de agulhas, o que sugere a existência de relações de orientação entre o precipitado e a matriz. Nas amostras envelhecidas por 100 horas, observa-se uma grande quantidade de nitretos que precipitaram no interior dos grãos. Pode-se concluir que os fatores que favorecem a ocorrência de precipitação descontínua estão relacionados com o melhor compromisso entre os coeficientes de difusão do nitrogênio e o do cromo, bem como a existência de uma elevada supersaturação em nitrogênio, que causam a ocorrência de precipitação do nitreto de cromo do tipo Cr_2N nos contornos de grão de maneira descontínua.

Foram observadas, no presente trabalho, evidências da existência de um gradiente de composição adjacente à ocorrência de precipitação descontínua de nitretos de cromo. Essas

evidências serão discutidas em outro item, mas a existência desse gradiente mostra que houve uma variação contínua de composição na região junto às colônias de nitretos, o que não era esperado. O trabalho de Faulkner (FAULKNER, 1993), que apresentou um modelo para a precipitação descontínua de $M_{23}C_6$ em aços inoxidáveis austeníticos, também discute a formação de uma gradiente de cromo junto à frente de reação da precipitação descontínua. Outro fato que é discutido no trabalho citado é a formação de um gradiente de carbono perpendicularmente à frente de reação. A explicação para a formação desses gradientes de composição está relacionado com as diferenças entre os coeficientes de difusão dos elementos na liga.

A precipitação descontínua nos aços 1, 3 e 4 envolve um átomo intersticial (nitrogênio) e pelo menos um átomo substitucional (cromo). Esses dois tipos de átomos apresentam coeficientes de difusão muito diferentes, sendo que o coeficiente de difusão do átomo intersticial é pelo menos duas ordens de grandeza superior ao do átomo substitucional. O cromo, por difundir-se muito mais lentamente do que o nitrogênio, é o agente controlador da reação de precipitação descontínua. A formação do gradiente de composição parece ocorrer por etapas.

No início da precipitação descontínua, o cromo difunde-se rapidamente pelos contornos de grão e há suprimento farto de nitrogênio pela matriz. À medida que a reação prossegue, acaba por estabelecer-se um gradiente em cromo adjacente à frente de reação devido às diferenças entre os coeficientes de difusão do cromo no contorno de grão e no volume. Esse gradiente de composição do cromo, mesmo que pequeno, certamente afeta o suprimento de nitrogênio pela matriz. Além disso, o coeficiente de difusão do nitrogênio na matriz está muito mais próximo do coeficiente de difusão do cromo no contorno ou frente de reação do que do coeficiente de difusão do cromo na matriz. O mesmo fenômeno que ocorre com o cromo da matriz pode estar ocorrendo como o nitrogênio, formando-se um pequeno gradiente de nitrogênio. Durante os tratamentos térmicos, acaba por estabelecer-se também um gradiente de cromo na matriz devido à ocorrência da precipitação contínua, que tem cinética mais lenta em relação à descontínua. Esta alteração na distribuição do cromo na matriz, influencia no coeficiente de difusão do nitrogênio, talvez diminuindo o fornecimento do mesmo para a reação. Além disto, ocorre uma grande diminuição na supersaturação em nitrogênio na matriz devido à ocorrência de precipitação contínua.

6.2.1.2 CINÉTICA DE PRECIPITAÇÃO DESCONTÍNUA DE NITRETOS DE CROMO EM AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS.

Trabalhos anteriores (VOICE et al., 1987; FAULKNER, 1993) discutiram vários aspectos relacionados com a precipitação de carbonetos de cromo do tipo $M_{23}C_6$, que precipitam de maneira descontínua. Os carbonetos de cromo do tipo $M_{23}C_6$ que precipitam da maneira descontínua apresentam aspectos comuns com os nitretos de cromo do tipo Cr_2N tais como: são compostos por elementos intersticiais e substitucionais, apresentam morfologia semelhante e ocorrem em aços inoxidáveis austeníticos. Voice e Faulkner (VOICE et al., 1987) propuseram uma equação para descrever a velocidade da frente de reação da precipitação descontínua, a qual baseia-se no modelo proposto por Aaron e Aaronson (AARON, et al., 1968), onde assume-se que o estado estacionário é alcançado. A equação proposta da velocidade da frente de reação de Voice e Faulkner contraria este fato, pois descreve uma diminuição da velocidade da frente de reação. Esses trabalhos (VOICE et al., 1987; FAULKNER, 1993) também assumiram que a precipitação descontínua cessa com a ocorrência de precipitação contínua. O que também não ocorre, pois na verdade ocorre uma diminuição contínua da velocidade da frente de reação após a nucleação da precipitação contínua. Apesar disto, o modelo para a precipitação descontínua de $M_{23}C_6$ é o que mais se aproxima do caso da precipitação de Cr_2N .

Embora a precipitação descontínua seja um processo de nucleação e crescimento, ela não pode ser descrita segundo a equação de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (AVRAMI, 1939; AVRAMI, 1940; AVRAMI, 1941) nos aços estudados. A diminuição de supersaturação e a formação gradientes de composição fazem com que a frente de reação não apresente velocidade de crescimento constante com o tempo, similar ao caso de recristalização (LESLEI et al., 1961), onde a recuperação das regiões não recristalizadas diminui continuamente o potencial termodinâmico para a recristalização. No caso da recristalização, o potencial termodinâmico é a existência de defeitos cristalinos e no caso da precipitação descontínua, o principal potencial termodinâmico é a supersaturação em nitrogênio. A velocidade da frente de reação na precipitação descontínua poderia ser, então, comparada à de crescimento do núcleo recristalizado que é dada por :

$$G = \frac{B}{t} \quad [26]$$

onde B é uma constante e t é o tempo. Os resultados apresentados na figura 5.33 foram uma tentativa de demonstrar isso. No entanto, houve uma grande dispersão de resultados, causada pela heterogeneidade microestrutural. Além disso, a cinética de reação da precipitação descontínua é muito rápida, seriam necessárias avaliações para intervalos de tempo de tratamentos térmico menores.

No entanto, trabalho realizado por Kikuchi (KIKUCHI et al., 1991) encontrou resultados, onde a cinética de precipitação descontínua era descrita pela equação de Avrami. A explicação para isso, seria a ocorrência de cinéticas diferenciadas para as diferentes composições químicas dos aços inoxidáveis. No aço 3, por exemplo, não foi observada a precipitação contínua de nitretos de cromo e este aço pertence ao sistema Fe-Cr-Mn-N. Logo, neste caso, aparentemente a cinética seria descrita pela equação de Avrami.

A diminuição da velocidade da frente de reação, pela formação de gradientes de composição, seja do cromo e/ou do nitrogênio, e pela diminuição de supersaturação da matriz, leva a concluir que na verdade a reação de precipitação de nitretos de cromo, com morfologia semelhante à da perlita, não é uma reação de precipitação descontínua propriamente dita. Na precipitação descontínua não há uma variação contínua de composição e parâmetros de rede da matriz, como parece ocorrer no caso da precipitação de nitretos de cromo nos aços estudados. Por outro lado, esta precipitação não pode ser caracterizada como contínua, pois apresenta muitas peculiaridades na sua ocorrência. A explicação mais provável é que vários fenômenos interagem e a precipitação de nitretos de cromo na austenita de aços inoxidáveis inicialmente resulta de precipitação contínua e de descontínua alguns em contornos de grão. A velocidade da frente de reação da precipitação descontínua sofre alterações durante o processo de precipitação até que esta reação pare. A importância relativa de cada um dos principais fenômenos, que são a formação de gradientes de composição e a diminuição de supersaturação devido à ocorrência de precipitação contínua, não foi verificada. No entanto, as avaliações feitas utilizando difração de raios x mostram que a ocorrência de precipitação contínua tem um papel relevante na diminuição de supersaturação da matriz e portanto para a diminuição das velocidades da frente de reação da precipitação descontínua.

6.2.1.3 ESPAÇAMENTO INTERLAMELAR DOS NITRETOS QUE PRECIPITARAM DE MANEIRA DESCONTÍNUA.

Observou-se que ocorre um aumento do espaçamento interlamelar com o aumento da temperatura do tratamento térmico de envelhecimento. A explicação para isto é que há uma diminuição da supersaturação em temperaturas mais elevadas e um aumento nos coeficientes de difusão dos elementos. Com isso, os caminhos de difusão aumentam e o espaçamento entre as lamelas de nitretos de cromo que precipitaram de maneira descontínua também aumenta. A variação do espaçamento interlamelar com a temperatura é prevista pelas teorias existentes (WILLIANS et al., 1981).

6.2.1.4 EFEITO DO TAMANHO DE GRÃO NA PRECIPITAÇÃO DESCONTÍNUA.

Na literatura (SOLÓRZANO et al., 1990; SOLÓRZANO et al., 1991; ANDRADE et al., 1993) discute-se o efeito do diâmetro médio de grão na ocorrência da precipitação descontínua, pois este efeito está ligado à supersaturação da matriz. O aço 1 apresenta um diâmetro médio de grão bastante heterogêneo. Isso deve-se à elevada temperatura de solubilização utilizada (1250°C por 1 hora). Pelas observações realizadas, em especial, por microscopia óptica essa heterogeneidade não afetou a ocorrência precipitação descontínua dos nitretos de cromo. No presente trabalho, os diâmetros médios de grão dos aços com elevado teor de nitrogênio devem estar em uma faixa em que não há inibição da precipitação descontínua. Seria necessário um refino de grão para verificar-se esse efeito. No entanto, é de se esperar que quanto maior a supersaturação menor deve ser o tamanho de grão para que a ocorrência de precipitação descontínua seja inibida.

6.2.1.5 COALESCIMENTO DE PRECIPITADOS.

Para períodos mais longos de tratamento térmicos (tratamentos de 100 horas) observou-se que os precipitados coalesceram. Na amostra envelhecida a 1050°C por 100 horas,

cuja microestrutura é apresentada na figura 5.25, onde ocorreu apenas a precipitação de nitretos de cromo, pôde ser observado o coalescimento de nitretos que precipitaram de maneira descontínua de forma semelhante ao reportado na literatura para uma liga Cu-15%In (em peso) (HAMANA et al., 1994). O modelo proposto por Hamana e Boumerzoug para a liga Cu-15%In (HAMANA et al., 1994) é apresentado na figura 6.4.

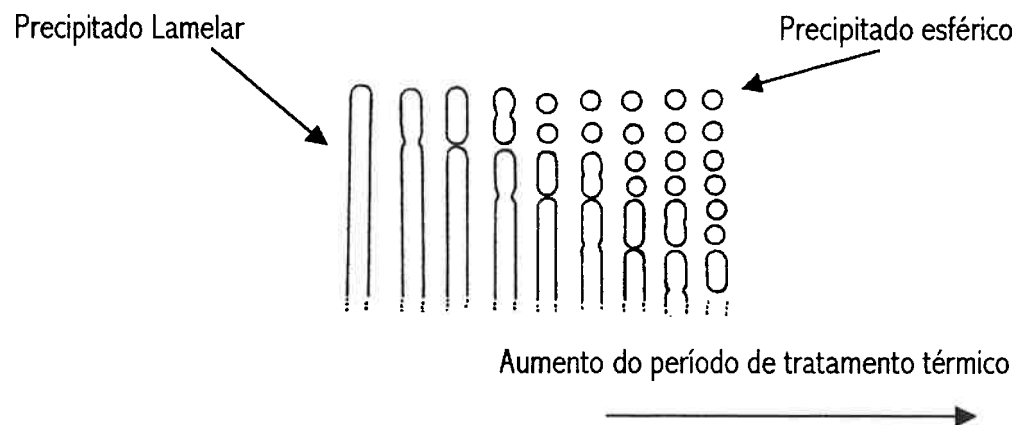


Figura 6.4 Modelo que mostra a esferoidização (coalescimento de precipitados) na liga Cu-15%In (HAMANA et al., 1994).

6.2.2 FORMAÇÃO DE FERRITA NO AÇO 1 (DIN 1.4460 com elevado teor de nitrogênio e microestrutura austenítica).

No aço 1, após a precipitação de nitretos de cromo, ocorreu formação de ferrita, conforme apresentado na tabela 5.9. A porcentagem máxima de ferrita formada durante os tratamentos térmicos foi de 10% e ocorreu para um tratamento realizado a 960°C por 100 horas. Pode-se supor nesse caso, que quase todo o nitrogênio que estava em solução sólida supersaturada precipitou na forma de nitretos. Utilizando o diagrama de Espy e os dados experimentais da porcentagem de ferrita, verifica-se que para que isso tivesse ocorrido o níquel equivalente deveria ter caído para valores em torno de 19%. Logo o teor de nitrogênio na matriz austenítica estaria em torno de 0,6%. Esse valor é bastante elevado. A solubilidade de 0,6% de nitrogênio seria possível somente em temperaturas em torno de 1200°C, conforme mostra

trabalho anterior (REED, 1989; ZHENG, 1991). A utilização do diagrama de DeLong é também é inadequada para essas previsões, pois leva a muitas imprecisões por causa das extrapolações.

A formação de ferrita no aço 1 foi apresentada neste trabalho como sequência de trabalho anterior (MACHADO, 1995), onde alguns aspectos dessa precipitação já foram discutidos. A ferrita ocorreu sempre junto aos nitretos de cromo que precipitaram de maneira descontínua, formando um tipo envelope na célula de precipitação descontínua. Essa ferrita não foi observada no interior das lamelas de Cr_2N que precipitaram de maneira descontínua.

A explicação, para a ocorrência dessa ferrita, é que o empobrecimento local em nitrogênio deslocou o equilíbrio no sentido de formação de ferrita e portanto ocorreu a desestabilização da austenita. A localização da ferrita em locais bem definidos mostra a existência de um gradiente de nitrogênio bastante diferenciado em torno da célula de nitretos, que precipitaram de maneira descontínua, em relação ao interior das lamelas e ao restante da matriz austenítica. As explicações para este fenômeno estariam ligadas à formação de um gradiente de nitrogênio perpendicularmente à frente de reação e ao início da precipitação contínua no interior dos grãos, mencionados anteriormente. A formação de um gradiente de composição estaria ligado às diferenças entre os coeficientes de difusão do cromo na frente de reação e no volume e do nitrogênio. Essas diferenças entre os coeficientes de difusão no contorno e no volume poderiam ser ainda maiores, pelo fato de que em contornos em migração a difusão seria muito mais elevada do que em contornos estacionários (HILLERT et al., 1978). Embora as diferenças entre a difusão em contornos estacionários e que apresentam mobilidade sejam questionadas por alguns autores (GUST, 1982; GUST et al., 1982). Por outro lado, a precipitação contínua de nitretos também consome o excesso de nitrogênio (nitrogênio em solução sólida supersaturada) diminuindo o fornecimento para a frente de reação da precipitação descontínua. O nitrogênio junto à frente de reação, por sua vez, continua sendo consumido pela precipitação descontínua de nitretos. O empobrecimento em nitrogênio que ocorre na região junto aos nitretos que precipitaram de maneira descontínua, desloca o equilíbrio no sentido da formação de ferrita. É importante mencionar que também ocorre um empobrecimento em cromo devido à precipitação de nitretos de cromo. Porém, o empobrecimento em nitrogênio é mais significativo. A diminuição nos teores de nitrogênio pode causar a desestabilização da austenita nos aços estudados.

A formação de ferrita em aços inoxidáveis austeníticos do sistema Fe-Cr-Ni contendo elevados teores de nitrogênio não é citada na literatura. A explicação para isso pode estar ligada aos menores teores de cromo, que é um elemento ferritizante, dos aços utilizados nesses trabalhos em que não ocorreu a formação de ferrita.

6.2.3 FORMAÇÃO DE FASE SIGMA NA AUSTENITA.

A formação de fase sigma no aço 1 ocorreu após a formação de ferrita, nas regiões junto à precipitação de nitretos de cromo de maneira descontínua, conforme ilustra o esquema da figura 6.5.

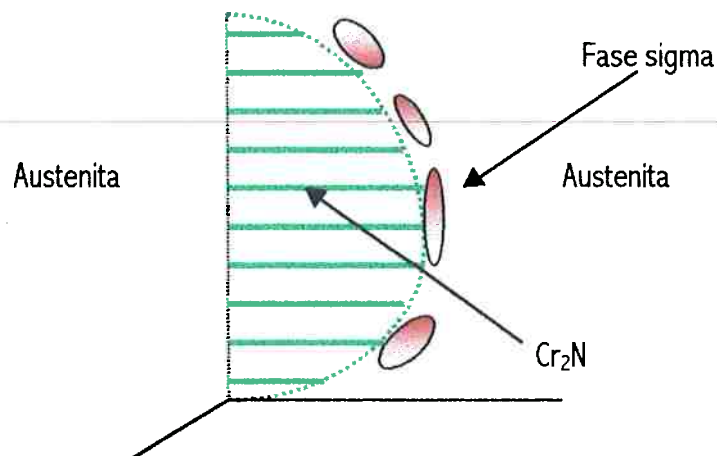
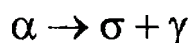


Figura 6.5 Esquema de ocorrência de fase sigma na austenita dos aços com elevado teor de nitrogênio junto aos nitretos que precipitaram de maneira descontínua.

A diminuição nas frações volumétricas de ferrita em tratamentos térmicos realizados na mesma temperatura, após períodos mais longos, são uma evidência de que essa fase sigma formou-se como produto de uma reação eutetóide. A sua morfologia massiva também assemelha-se à fase sigma formada na ferrita de aços inoxidáveis dúplex do tipo 1.4460 e 1.4462, onde a fase sigma formada é produto de uma reação eutetóide. Nessa reação eutetóide, a ferrita decompõe-se em fase sigma e austenita segundo a reação abaixo.



A formação de fase sigma também foi observada, em amostras envelhecidas durante 100 horas, em contornos de grão e no interior de grãos austeníticos onde ocorreu intensa precipitação de nitretos de cromo, como ilustra o esquema da figura 6.6. A fase sigma pode ser facilmente diferenciada dos nitretos por apresentar formas um pouco mais arredondadas e teores mais elevados de molibdênio que os nitretos de cromo.

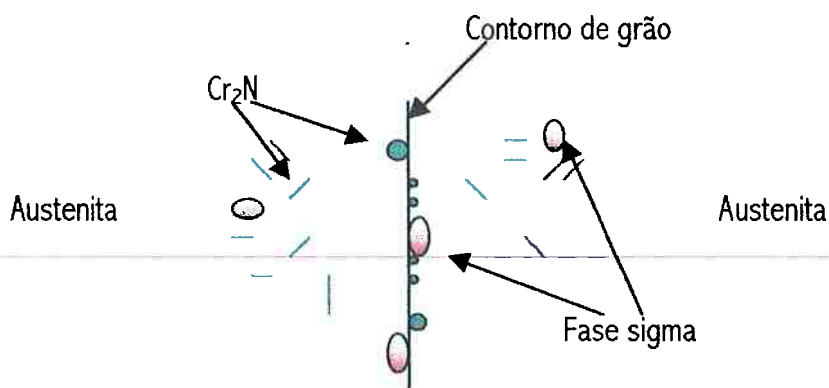
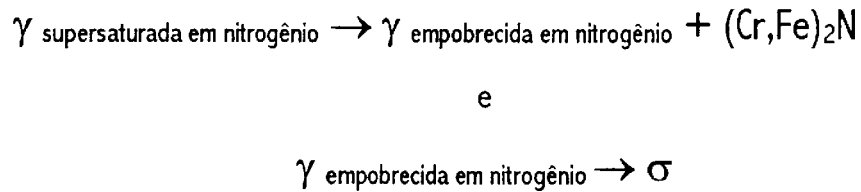


Figura 6.6 Esquema de ocorrência de fase sigma nos contornos de grão e no interior dos grãos austeníticos.

A ocorrência de fase sigma nos contornos de grão e no interior dos grãos austeníticos é explicada pelo empobrecimento localizado em nitrogênio devido à ocorrência de precipitação de nitretos de cromo de maneira contínua. Nessas regiões não foi observada a formação de ferrita. O nitrogênio em solução sólida inibe a formação de fase sigma. A precipitação de nitretos de cromo propiciaria a precipitação de sigma, pois ocorre uma diminuição dos teores de nitrogênio da matriz. Por outro lado, pode-se questionar que a precipitação de nitretos de cromo também empobrece a matriz em cromo, que é um elemento formador de sigma. No entanto, o empobrecimento em cromo é muito menos significativo do que o empobrecimento em nitrogênio. Por exemplo, se 0,5% em peso de nitrogênio precipitasse na forma de nitretos de cromo na

região austenítica, apenas 3,7% em peso de cromo seria retirado da matriz. Neste caso, a formação de fase sigma pode ser descrita pela seguinte reação:



A cinética de formação de fase sigma no aço 1 (austenítico) é similar à do aço 2 (dúplex 1.4460). Porém, se compararmos o diagrama TTT obtido que descreve a cinética de formação de sigma no aço 2 e a de outro trabalho (WISCHNOWSCHI, 1995), figuras 2.14 a) e 5.37, respectivamente, com o diagrama TTT do aço 1 (MACHADO, 1995), pode-se observar que a formação de sigma no aço 1 teve suas temperaturas de início e fim de reação aumentadas em torno de 100°C em relação ao aço 2.

No aço 3, junto aos nitretos (Cr_2N) que precipitaram de maneira descontínua na austenita, ocorreu a precipitação de fase sigma. No entanto, não foi observada a formação de ferrita. Estudos em um aço 18%Cr-19%Mn-0,9%N (VANDERSHAEVE et al., 1995), que é um aço inoxidável austenítico, mostraram a ocorrência de fase sigma de maneira semelhante à encontrada no aço 3 nos grãos austeníticos. Este trabalho (VANDERSHAEVE et al., 1995), apenas sugere que a formação de fase sigma poderia ser produto da decomposição do nitreto C_2N , o que é pouco provável, ou que a fase sigma, também poderia ocorrer nesta região, por ser termodinamicamente estável e com cinética favorecida.

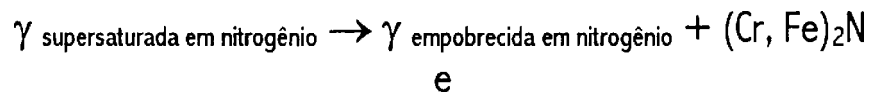
A formação de fase sigma, conforme mostra o esquema da figura 6.5, também parece ter sua ocorrência ligada ao empobrecimento em nitrogênio da austenita junto aos precipitados que ocorreram de maneira descontínua, já que a fase sigma não dissolve nitrogênio. Esse empobrecimento, adjacente às colônias de precipitação descontínua de nitretos de cromo, estaria ligado à existência de um gradiente de nitrogênio, como mencionado anteriormente.

Trabalho anterior (POHL et al., 1995) apresenta um diagrama tempo-temperatura-transformação (TTT) para o aço 3. Esse diagrama TTT mostra a formação de ferrita após a precipitação de nitretos na austenita e não de sigma. A cinética de formação dessa ferrita também é muito mais lenta do que a encontrada para a formação de sigma no aço 3. No diagrama descrito na figura 5.48, sigma ocorre logo após a precipitação de nitretos, na primeira

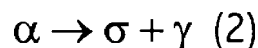
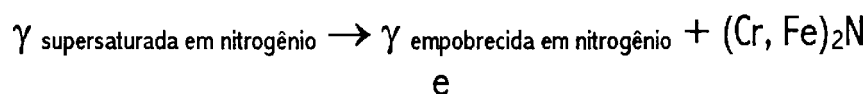
hora de tratamento térmico de envelhecimento e não após várias horas, como descreve o TTT anterior a este trabalho (POHL et al., 1995). Embora não haja dúvidas quanto a cinética mais rápida estar torno de 850°C.

Quanto ao fato de ocorrer formação de fase sigma na austenita do aço 3, existem duas evidências da formação da mesma. Uma é a dureza das regiões transformadas, que é bastante elevada. A outra evidência é a rápida cinética de transformação da ferrita em fase sigma, que será discutida em outro item. Mesmo que a ferrita se formasse, esta transformaria-se em sigma muito rapidamente. Os elevados teores de cromo e manganês podem estar favorecendo esta rápida transformação. O cromo é um elemento formador de fase sigma e os elevados teores de manganês podem estar favorecendo a precipitação de sigma nas regiões empobrecidas em nitrogênio. Trabalho de Hosoi (HOSOI, 1991) mostrou que elevados teores de manganês aumentam a tendência para a formação de sigma em aços com teores de cromo em torno de 15%.

A formação de sigma neste aço pode ser descrita por duas reações:



ou



Devido à elevada instabilidade da ferrita abaixo de 1000°C neste aço a reação de transformação mais provável seria a de formação de sigma a partir da austenita empobrecida em nitrogênio (1) e não a partir da ferrita (2) (reação eutetóide).

A formação de sigma na zona austenítica do aço 4 apresentou cinética comparável à do aço 1. No entanto, a formação de ferrita após a precipitação descontínua de nitretos de cromo não foi observada no aço 4, como no caso do aço 1 (1.4460 com elevado teor de nitrogênio).

Uma possível explicação para esse comportamento está relacionada com o menor teor de cromo no aço 4. No entanto, a formação de sigma ocorreu nos mesmo locais e com a mesma morfologia, onde esta fase ocorreu no aço 1. Embora a ferrita não tenha sido observada, talvez ela tenha ocorrido e transformado-se em sigma com uma cinética bastante rápida. Essa fase sigma seria produto de uma reação eutetóide.

Por outro lado, embora a decomposição da ferrita seja uma das possibilidades para a formação de fase sigma, a sequência mais provável de precipitação de fase sigma na austenita do aço 4, nas regiões onde ocorreu a precipitação descontínua de nitretos de cromo é : a austenita supersaturada em nitrogênio decompõe-se, durante os tratamentos térmicos de envelhecimento, em uma austenita empobrecida em nitrogênio e nitretos de cromo do tipo $(Cr, Fe)_2N$, conforme é apresentado na reação abaixo.



Só então ocorre a formação de fase sigma. A fase sigma ocorre junto às colônias de precipitação descontínua e seu aparecimento deve estar associado ao empobrecimento da austenita em nitrogênio, junto aos precipitados, segundo mostra a reação apresentada em seguida.



Na zona austenítica, foi observada também a formação de fase sigma no interior dos grãos e em alguns contornos de grão, como no caso do aço 1. O empobrecimento local em nitrogênio em determinadas regiões da matriz deve ter influenciado neste fato, como no caso da fase sigma que ocorreu junto aos nitretos de cromo que precipitaram de maneira descontínua.

Na austenita da zona de transição do aço 4, a formação de fase sigma também ocorreu no interior dos grãos e nos contornos de grão austeníticos junto aos nitretos de cromo que precipitaram de maneira contínua.

6.2.4 PRECIPITAÇÃO DE AUSTENITA AÇO 4 (DIN 1.4462 nitrogenado)

Foi observada precipitação adicional de austenita na zona dúplex do aço 4, após a precipitação de nitretos de cromo nas interfaces ferrita-austenita. A precipitação adicional de austenita ocorreu na faixa de temperaturas entre 860 e 1000°C. A explicação para esse fenômeno é dada em seguida.

Durante o processo de nitrogenação houve um acréscimo no teor de nitrogênio da austenita da zona dúplex de 0,22 para 0,35% em peso. Este acréscimo não foi suficiente para alterar substancialmente a microestrutura dúplex ferrítico-austenítica dessa zona, embora tenha aumentado a microdureza da austenita em relação ao estado inicial. Porém, a solubilidade do nitrogênio decresce rapidamente abaixo de 1100°C, logo a precipitação de nitretos de cromo é esperada. As interfaces ferrita-austenita são regiões de maior energia, sendo assim, a nucleação dos nitretos de cromo é favorecida nestas regiões em aços dúplex. Por outro lado, abaixo de 1100°C também ocorre um aumento da fração volumétrica de austenita para os aços dúplex do sistema Fe-Cr-Ni. Isto pode ser facilmente constatado utilizando-se a regra das alavancas na zona dúplex da seção do diagrama 70%Fe-Cr-Ni, apresentado na figura 6.7. Durante os tratamentos térmicos de envelhecimento do aço 4 (DIN 1.4462 nitrogenado) ocorreu a precipitação de nitretos de cromo nas interfaces ferrita-austenita seguida da formação adicional de austenita na zona dúplex. Como resultado dessas transformações pode ser observada a precipitação de nitretos de cromo no interior da austenita. Comportamento similar a esse foi observado na precipitação de $M_{23}C_6$ (SOUTHWICH et al., 1982). A migração da interface ferrita-austenita, nesse caso, não seria impedida pela existência de espaçamento entre os carbonetos. Provavelmente, o mesmo ocorre no caso dos nitretos que precipitaram neste aço. É interessante notar, que essa austenita adicional ocorreu mesmo havendo um empobrecimento em nitrogênio junto às interfaces devido à formação dos nitretos de cromo.

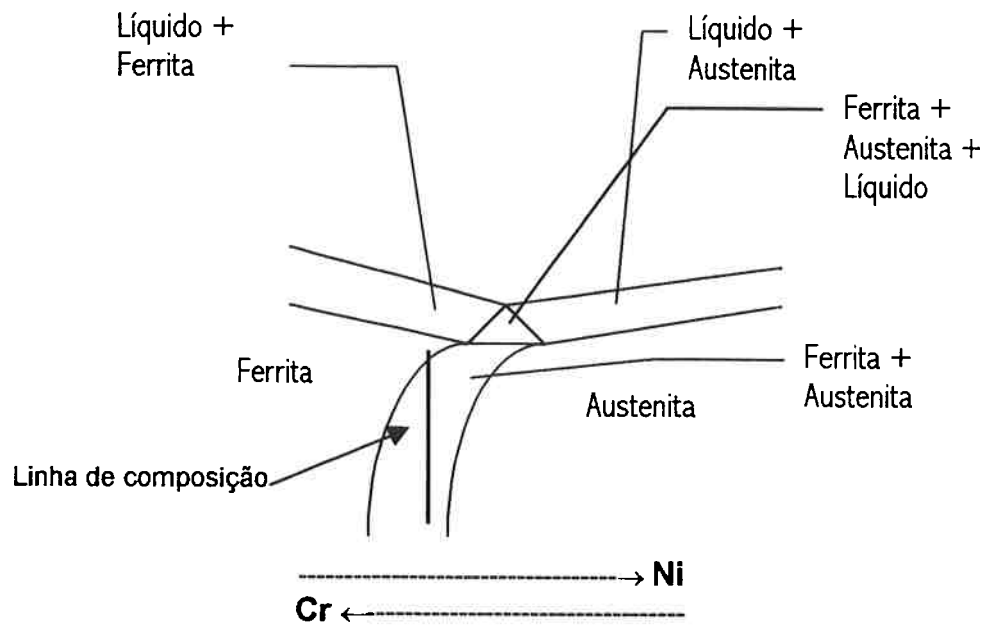


Figura 6.7 Seção do digrama Fe-Cr-Ni para 70% de Fe.

6.2.5 FORMAÇÃO DE FASE SIGMA NA FERRITA.

No aço 2, a fase sigma ocorreu apenas na ferrita para os tratamentos térmicos realizados. Ela apresenta morfologia massiva e é produto de um eutetóide divorciado onde a ferrita decompõe-se em fase sigma e austenita. A transformação de ferrita em fase sigma e austenita é discutida em outros trabalhos em aços de composição bastante semelhante (BARBOSA et al., 1976; MAEHARA, 1983a; REICK et al., 1990). O diagrama TTT de formação de fase sigma do aço 2 foi determinado com intuito de comparar a cinética da fase sigma no aço 2 com a cinética de fase sigma no aço 1, pois os aços 1 e 2 tem composição idêntica exceto pelos teores de nitrogênio. A cinética de formação de fase sigma do aço 2 (1.4460 dúplex com teores habituais de nitrogênio) e a do aço 1 (1.4460 austenítico com elevados teores de nitrogênio) não foi alterada significativamente, como comentado anteriormente.

Na ferrita do aço 3, pôde ser observada a formação de uma fase massiva com elevados teores de Cr, detectados por microanálise química por dispersão energia. Com auxílio das medidas realizadas com o ferritoscópio, pôde-se detectar também, que as amostras envelhecidas entre 700°C e 1000°C apresentaram um decréscimo na quantidade de fase

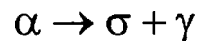
magnética, onde o magnetismo é atribuído à ferrita. Logo, esse decréscimo pode ser atribuído à transformação da ferrita em uma outra fase não magnética. Com auxílio de difração de raios x, essa fase foi identificada como sendo fase sigma. As micrografias, obtidas utilizando microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados, também mostram que a decomposição da ferrita não causou apenas a precipitação de sigma, mas também de austenita. Além das micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, a formação de austenita foi confirmada por microanálise química por dispersão de energia e pelas medidas magnéticas. A microanálise mostrou que as regiões identificadas como austenita tinham teores mais baixos de cromo e teores mais elevados de manganês. Além disso, em algumas amostras não foi medido nenhum magnetismo. Se a transformação de ferrita resultasse em fase sigma e ferrita, as medidas magnéticas não chegariam a valores nulos. Isto confirma, que a fase sigma formada a partir da ferrita no aço 3 é produto de uma reação eutetóide:



A formação de fase sigma no aço 3 leva a uma grande fragilidade, mesmo porque ela consome, quase que totalmente, a ferrita. Foram também observadas trincas após vários tratamentos térmicos de envelhecimento. Essas trincas formaram-se na fase sigma, que inicialmente era a ferrita. As trincas não atravessam as regiões austeníticas.

No aço 4 , a precipitação de fase sigma ocorreu na ferrita da zona dúplex e com cinética semelhante à de aços 1.4462, com teores habituais de nitrogênio. A ferrita apresenta baixa solubilidade de nitrogênio, possui maiores teores de cromo e as interfaces ferrita-austenita são sítios favoráveis para a formação de fase sigma. As interfaces são locais onde a fase sigma é favorecida, pois além dos fatores já citados que propiciam a formação de sigma na ferrita, essas regiões têm uma maior energia. A fase sigma não apresenta boas relações de coerência cristalográfica tanto na ferrita como na austenita, logo sua nucleação é em interfaces e contornos de grão. A formação de fase sigma na austenita ocorre com cinética muito mais lenta do que na ferrita. Isto ocorre devido aos menores coeficientes de difusão dos elementos substitucionais e menores teores de cromo na austenita que na ferrita.

A formação de sigma na ferrita da zona dúplex pode ser descrita pela reação apresentada a seguir, conforme descrevem trabalhos anteriores (BARBOSA et al., 1976; MAEHARA, 1983a; REICK et al., 1990). A ferrita decompõe-se, por uma reação eutetóide, em fase sigma e austenita.



No aço 4, a formação de fase sigma na ferrita parece não ter sido afetada na zona dúplex pela formação da austenita adicional, a qual foi discutida em outro item. Observa-se a precipitação de sigma de maneira similar em regiões onde não ocorreu formação de austenita. Por outro lado, contrariando o que foi descrito anteriormente com respeito à formação de austenita, poder-se-ia imaginar que esta austenita fosse produto da decomposição da ferrita em sigma e austenita. Se isto fosse verdade, a mesma morfologia com relação a austenita não deveria ser observada em tratamentos realizados em temperaturas mais elevadas, onde a formação de sigma não ocorreu.

Na zona de transição do aço 4, mais rica em nitrogênio que a zona dúplex, a formação de fase sigma parece competir com a precipitação de nitretos de cromo nas interfaces ferrita-austenita. No entanto, a formação de fase sigma nesta região apresentou características bastante semelhantes às de formação de fase sigma da zona dúplex, podendo ser descrita da mesma forma e com a mesma cinética.

A cinética de formação de fase sigma na ferrita do aço inoxidável 1.4460 (aço 2) é mais lenta do que no caso do aço 1.4462 (zona dúplex do aço 4). Isso ocorre mesmo com teores mais elevados de nitrogênio na zona dúplex do aço 4. Isso pode ser verificado observando as curvas tempo-temperatura-transformação (TTT) de formação de sigma do aços 1.4460 (aço 2) e da zona dúplex do aço 1.4462 (aço 4) nitrogenado.

6.2.6 FORMAÇÃO DE FASE QUI NO AÇO 4 (DIN 1.4462 nitrogenado).

A formação de fase qui (χ) só ocorreu na ferrita e para uma faixa de temperaturas onde as outras fases parecem ter sido inibidas. Ela foi diferenciada da fase sigma pelos elevados teores de molibdênio. Essa técnica também foi utilizada em outro trabalho (JACKSON et al., 1991). A confirmação dessa fase por difração de raios x foi dificultada pelo tamanho da amostra e pelas baixas frações volumétricas formadas de fase qui.

7. CONCLUSÕES.

1. Teores em torno de 0,6% em peso de nitrogênio são suficientes para transformar a microestrutura dúplex (ferrítica-austenítica) de aços do sistemas Fe-Cr-Ni em completamente austenítica. O mesmo não ocorre com aços do sistema Fe-Cr-Mn.
2. Os diagramas de Schöffler, de DeLong e de Espy, mesmo não sendo diagramas de equilíbrio, prevêem de forma aproximada as fases presentes nos aços estudados, exceto no caso do aço com alto manganês (aço 3).
3. A primeira fase a precipitar na austenita ou nas interfaces ferrita-austenita dos aços estudados foi o nitreto de cromo com estrutura cristalina hexagonal do tipo Cr_2N . Esse nitreto precipitou tanto de maneira contínua como de maneira descontínua. A precipitação descontínua foi favorecida em regiões onde existia uma elevada supersaturação em nitrogênio. Em austenitas com pequena supersaturação, só ocorreu precipitação (contínua) de nitretos nas contornos de grão austeníticos e em interfaces ferrita-austenita.
4. A solubilidade do nitrogênio nos aços do sistema Fe-Cr-Ni é menor do nos aços do sistema Fe-Cr-Mn. Essa diferença de solubilidade interfere nos mecanismos de precipitação de nitretos nos diferentes sistemas.
5. Os mecanismos de precipitação contínua e descontínua competem entre si. A diminuição de supersaturação em nitrogênio devido a precipitação contínua e a formação de um gradiente de nitrogênio faz com que a reação de precipitação descontínua pare, mesmo em elevadas supersaturações médias em nitrogênio. Esse gradiente de nitrogênio junto às colônias de nitretos, faz com essa precipitação de nitretos fuja à definição de precipitação descontínua.
6. Na austenita, junto aos nitretos que precipitaram de maneira descontínua, ocorreu a formação de fase sigma, o que mostra a existência de um gradiente de nitrogênio. A formação de fase sigma também ocorreu em contornos de grão e no interior dos grãos

austeníticos em regiões empobrecidas em nitrogênio. A formação de fase sigma na austenita só ocorreu nos aços ou regiões com teores de nitrogênio acima de 0,4% em peso. Essa fase sigma foi produto de uma reação eutetóide ou de uma decomposição da austenita empobrecida em nitrogênio em fase sigma.

7. Na ferrita, a fase sigma foi, nos quatro aços estudados, produto de uma reação eutetóide onde a ferrita decompôs-se fase sigma e austenita.
8. Na zona dúplex do aço 4, a qual possui teores mais elevados de nitrogênio do que os teores habituais, ocorreu formação de austenita adicional. A formação dessa austenita é atribuída ao aumento da estabilidade da austenita em aços dúplex em temperaturas em torno de 900°C.
9. Na ferrita da zona dúplex do aço 4, foi identificada a formação de fase chi, que uma fase muito rica em molibdênio. Essa fase tem maior estabilidade em temperaturas mais baixas.

8. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.

1. Desenvolver um diagrama do tipo Schöffler para os aços do sistema Fe-Cr-Mn-N.
 2. Avaliar os gradientes de nitrogênio na microestrutura de aços onde ocorreu a precipitação descontínua.
 3. Estudar as relações de orientação entre o nitreto cromo e a austenita quando ocorre precipitação contínua e descontínua.
 4. Estudar a cinética de precipitação das colônias de Cr_2N no sistema Fe-Cr-Ni-N durante os tratamentos térmicos de envelhecimento para intervalos de tempo menores que os utilizados neste trabalho e comparar os resultados com a equação de Avrami.
 5. Estudar detalhes da precipitação de fase sigma nas austenitas ricas em nitrogênio.
 6. Verificar a faixa de ocorrência de fase qui utilizando outras técnicas de análise microestrutural nos aços estudados.
-

9. BIBLIOGRAFIA.

- AARON, H. B.; AARONSON, H. I. Growth of grain boundary precipitates in Al-4%Cu by interfacial diffusion. Acta Metallurgica, v. 16, p. 789-798, 1968.
- AARONSON, H. I.; LIU, Y. C. On the Turnbull and Cahn theories of the cellular reaction. Scripta Metallurgica, v. 2, p. 1-7, 1968.
- ABDOU, S.; SOLÓRZANO, I. G.; EL-BORAGY, M.; GUST, W.; PREDEL, B. In-situ study of discontinuous precipitation in Al-15at%Zn. Scripta Materialia, v.34, p.1431-1436, 1996.
- 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.
- ÅGREN, J. A thermodynamic analysis of the Fe-C and Fe-N phase diagrams. Metallurgical Transactions, v. 10A, p. 1847-1852, 1979.
- ALEXANDER, K. B.; STEIGERWALD, D. A.; LAUGHLIN, D. E. Effect of continuous precipitation kinetics on discontinuous precipitation in Cu-Be and Al-Ag alloys. In: SOLID→SOLID PHASE TRANSFORMATIONS. USA, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 1982. p. 945-949.
- ALLAN, G. K. Solidification of austenitic stainless steels. Ironmaking and Steelmaking, v. 22, p. 465-477, 1995.
- ANDRADE, R. M. A.; SOLÓRZANO, I. G. Combination of diffusional transformations to induce grain refined microstructures. In: Fuentes, M.; Sevillano, J.G., ed., RECRYSTALIZATION 92'. Switzerland. 1992. Switzerland. Trans Tech Publications. 1993. p.207-212.
- ANSON, D. R.; POMFRET, R. J. ; HENDRY, A. Prediction of the solubility of nitrogen in molten duplex stainless steel. The Iron and Steel Institute of Japan International, v. 36, p.750-758, 1996.
- ASTM Determining average grain size: E-112, Philadelphia, PA, 1982.
- ATAMERT, S.; KING, J. E. Intragranular nucleation of austenite. Zeitschrift für Metallkunde, v. 82, p. 230-239, 1991.
- AVRAMI, M. Kinetics of phase change I. Journal of Chemical Physics, v. 7, p. 1103, 1939.
- AVRAMI, M. Kinetics of phase change II. Journal of Chemical Physics, v. 8, p. 212, 1940.
- AVRAMI, M. Kinetics of phase change III. Journal of Chemical. Physics, v. 9, p.177, 1941.
- BARBOSA, C. A.; MORI, F. Y.; SOUZA, M. H. C.; FALLEIROS, I. G. S. Formação de fase sigma em aço inoxidável austenítico-ferrítico. Metallurgia (ABM), v. 32, p. 669-673, 1976.

- BERNS, H. Randaufsticken zur Erzeugung einer hochfesten austenitischen Randschicht in nichtrostenden Stählen. (Solution nitriding to produce a high strength austenitic case on stainless steel). German Patent 4333917 C2 . 1994.
- BERNS, H.; SIEBERT, S. High nitrogen austenitic cases in stainless steels. The Iron and Steel Institute of Japan International, v. 36, p. 927-931, 1996.
- BLENKINSHOP, P. A.; NUTTING, J. Precipitation of sigma phase in a austenitic steel. Journal of The Iron and Steel Institute, v. 205, p. 953-958, 1967.
- BÖHM, H. Über das Ausscheidungsverhalten der binären Kupferlegierungen und seine Beeinflussung durch Zusätze. Zeitschrift für Metallkunde, v. 52, p. 564-571, 1961.
- 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., HIGH NITROGEN STEELS 88. London, Institute of Metals, 1989. p. 81-83.
- BRADES, E. A. Smithells metals (Reference Handbook). 6. ed. England, Butterworth & Co, 1983. Cap.12, p.13.
- 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. 135-152.
- BRANDI, S. D. Estudo da soldabilidade do aço DIN W. Nr.1.4462 (UNS S31802). São Paulo, 1992. Tese (Doutorado). Escola Politécnica-Universidade de São Paulo.
- BUTLER, E. P.; WILLIAMS, D. B. Initiation of the grain boundary discontinuous reaction. In: : SOLID →SOLID PHASE TRANSFORMATIONS. USA, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 1982. p. 909-913.
- BYWATER, K. A.; DYSON, D. J. The precipitation of Cr₂N in 17%Cr steels. Metal Science, v. 9, p. 155-162, 1975.
- CAHN, J. W. The kinetics of cellular segregation reactions. Acta Metallurgica, v. 7, p. 18-28, 1959.
- CAHN, J. W.; PAN, J. D., BALLUFFI, R. W., Diffusion induced grain boundary migration. Scripta Metallurgica, v. 13, p. 503-509, 1979.
- CARPENTER, G.; BENKINS, L-Metals Technology Laboratory (CANMET), Ottawa-Canada, 1991.
- CHARLES, J. Structure and mechanical properties of duplex stainless steels. In: CONFERENCE DUPLEX STAINLESS STEEL'94, Glasgow-Scotland.1991. Proceedings. England, TWI, 1994. paper K1.

- CHRISTIAN, J. W. The theory of transformations in metals and alloys. London, Pergamon Press, 1965. cap. 16.
- COATES, D. E. Diffusional growth limitation and hardenability. Metallurgical Transactions, v. 4A, p. 2313-2325, 1973.
- CULLITY, B. D. Elements of X-ray diffraction. USA, Addison-Wesley Publishing Company, 1978, p. 375-376.
- 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 (Transactions AIME), v. 3, p. 1174-1179, 1951.
- DAVID, S. A.; VITEK, J.M. ; HEBBLE, T. L. Effect of rapid solidification on stainless steel weld metal microstructures and its implication on the Schaeffler Diagram. Welding Journal, v. 66, p. 289s-300s, 1987.
- DEGALLAIX, S.; FOCT, J. L'azote dans les aciers inoxydables austénitiques 2éme partie: influence sur les caractéristiques mécaniques. Mémoires et Etudes Scientifiques Revue de Métallurgie. v.85, p. 111-123, 1988.
- DETTMAN, J. W. Mathematical methods in physics and Engineering, New York. Dover Publications, 1988. p. 145.
- DHERS, J.; FOCT, J.; VOGT, J-B. Influence of nitrogen on fatigue crack growth rate at 77 K and 293 K of 316L steel. In: Foct, J. and Hendry, A., ed. HIGH NITROGEN STEELS 88. London, Institute of Metals, 1989. p.199-203.
- DOUGLASS, D. L.; THOMAS, G.; ROSER, W. R. Ordering, stacking faults and stress cracking in austenitic alloys. Corrosion, v. 20, p. 15-28, 1964.
- DYSON, D. J.; HOLMES, B. Effect of alloying additions on the lattice parameter of austenite. Journal of The Iron and Steel Institute, v.208, p. 469-474, 1970.
- EL NAYAL, G.; BEECH, J. Relationship between composition, impurity content, cooling rate, and solidification in austenitic stainless steel. Materials Science and Technology, v.2, p. 603-610, 1986.
- ESPY, R. H. Weldability of nitrogen-strengthened stainless steels. Welding Journal, v.61, p. 148s-156s, 1982.
- FAULKNER, R. G. Discontinuous precipitation kinetics in austenitic steels. Materials Science and Technology, v. 9, p. 118-124, 1993.

- 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. 771-776, 1968.
- FOCT, J.; CORDIER-ROBERT, C.; ROCHEGUDE, P.; HENDRY, A. Nitrogen atom distribution during aging of Fe-N martensite and austenite studied by Mössbauer spectroscopy and electron microscopy. In: Foct, J. and Hendry, A., ed. HIGH NITROGEN STEELS 88. London, Institute of Metals, 1989. p.102-107.
- FOLKHARD, E. Welding metallurgy of stainless steels. Austria, Springer-Verlag, 1988.
- FOURNELLE, R. A.; CLARK, J. B. The genesis of the cellular precipitation reaction. Metallurgical Transactions, v. 3A, p. 2757-2767, 1972.
- FREBEL, M.; SCHENK, J. On the growth of the discontinuous precipitation reaction at individual grain boundaries in Au-40at%Fe alloys. Zeitschrift für Metallkunde, v.70, p. 230-240, 1979.
- FRISK, K. A.; HILLERT, M. Thermodynamics of the Fe-Cr-Ni-N system. In: Foct, J. and Hendry, A., ed. HIGH NITROGEN STEELS 88. London, Institute of Metals, 1989. p.1-9.
- FRISK, K. A. thermodynamic evaluation of the Cr-Fe-N system. Metallurgical Transactions, v. 21A, p.2477-2488, 1990.
- FRISK, K. A. Thermodynamic evaluation of the Cr-Fe-Ni-N system. Zeitschrift für Metallkunde, v.82, p.108-117, 1991.
- GAVRILJUK, V. G.; DUZ', V. A.; JEPHIMENKO, S. P. Dislocations in austenite and mechanical properties of high nitrogen steel. In: Foct, J. and Hendry, A., ed. HIGH NITROGEN STEELS 88. London, Institute of Metals, 1989. p.447-451.
- GAVRILJUK, V. G. Nitrogen in iron and steel. The Iron and Steel Institute of Japan International, v. 36, p. 738-745, 1996.
- GAZIRE, R. C. Efeito da velocidade de resfriamento na microestrutura de solidificação de aço inoxidável austenítico AISI 316L com adições de boro. São Paulo, 1993. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica-Universidade de São Paulo.
- GEISLER, A. H. Precipitation from solid solutions of metals. In: GEISLER, A. H., PHASE TRANSFORMATIONS IN SOLIDS. New York, John Wiley&Sons, 1951. Cap 15.
- GOLDBERG, J.; POTTER, M. C. Differential equations – A system approach. USA, Prentice Hall, 1998. p.415-416.
- GOLDSCHMIDT, H.J. Interstitial alloys. London, Butterworths, 1967. p. 214-253.

- GRABKE, H. J.; PETERSEN, E. M. Diffusivity of nitrogen in iron-nickel alloys. Scripta Metallurgica, v. 12, p. 1111-1114, 1978.
- 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. 407-414, 1964.
- GROT, A. S.; SPRUIELL, J. E. Microstructural stability of titanium-modified type 316 and type 321 stainless steel. Metallurgical Transactions, v. 6A, p. 2023-2030, 1975.
- GUNIA, R.B.; WOODROW, G.R. Nitrogen improves engineering properties of chromium-nickel stainless steels. Journal of Materials, v. 5, p. 413-430, 1970.
- GUST, W. Discontinuous precipitation in binary metallic systems. In: PHASE TRANSFORMATIONS. London, Chameleon (Institution Metallurgists), 1979. v. 1, P. 27-68.
- GUST, W., The growth kinetics of discontinuous precipitation. In: : SOLID→SOLID PHASE TRANSFORMATIONS. USA, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 1982. p.921-925.
- GUST, W.; LEININGER, U.; PREDEL, B. A reaction controlled by grain boundary diffusion. In: : SOLID →SOLID PHASE TRANSFORMATIONS. - USA, TMS-(The Minerals, Metals & Materials Society), 1982. 1982. p.927-931.
- HAGEL, W. C. BEATTIE, H. J. High temperature aging in γ -hardened austenitic alloys. Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and petroleum Engineers, v. 215, p. 967-976, 1959.
- HALES, R.; HILL, A. C. The diffusion of nitrogen in an austenitic stainless steel. Metal Science, v. 11, p. 241-244, 1977.
- HALL, E. O.; ALGIE, S.H. The sigma phase. Journal of The Institute of Metals, v. 94, p. 61-88, 1966.
- HAMANA, D.; BOUMERZOUG, Z. Discontinuous precipitation, coarsening and dissolution of phases in Cu-In and Cu-Sb alloys. Zeitschrift für Metalkunde, v.85, p. 479-486, 1994.
- HERBSLEB, G.; SCHWAAB, P. Precipitation of intermetallic compounds, nitrides and carbides in AF 22 duplex steel and their influence on corrosion behavior in acids. In: Duplex Stainless Steel Conference, ASM, ed. Lula R.; EUA, p. 15-168, 1983. apud BRANDI, S. D. Estudo da soldabilidade do aço DIN W. Nr.1.4462 (UNS S31802). São Paulo, 1992. Tese (Doutorado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

- HERTZMAN, S. A study of equilibria in the Fe-Cr-Ni-Mo-C-N system at 1273 K. Metallurgical Transactions, v. 18A, p. 1753-1767, 1987.
- HERTZMAN, S. Highly alloyed stainless steels – A Swedish perspective. Scandinavian Journal of Metallurgy, v. 24, p. 140-146, 1995.
- HERTZMAN, S. ; IARL, M. A thermodynamic analysis of the Fe-Cr-N system. Metallurgical Transactions, v. 18A, p. 1745-1752, 1987.
- HETMANCZYK, M.; MACIEJNY, A.; NIEWIELSKI, G. Grain boundary reaction in nitrogen-containing Cr-Mn austenitic steels. In: Foct, J. and Hendry, A., ed. HIGH NITROGEN STEELS 88. London, Institute of Metals, 1989. p. 112-116.
- HILLERT, M. On the theories of growth during discontinuous precipitation. Metallurgical Transactions, v. 3A, p. 2729-2741, 1972.
- HILLERT, M.; LAGNEBORG, R. Discontinuous precipitation of $M_{23}C_6$ in austenitic steels. Journal of Materials Science, v. 6, p. 208-212, 1971.
- HILLERT, M.; PURDY, G. R. Chemically induced grain boundary migration. Acta Metallurgica, v. 26, p. 333-340, 1978.
- HOFFMEISTER, H.; MUNDT, R. Untersuchungen zum Einfluß des Kohlenstoffs und des Stickstoffs auf die δ - γ -Umwandlung ferritisch- austenitischer Chrom-Nickel-Stähle. Archiv für das Eisenhüttenwesen, v. 52, p. 159-164, 1981.
- HORNBOGEN, E. Nucleation of precipitates in defect solid solutions. In: Zettlemoyer, A. C. ed. NUCLEATION. New York, Marcel Dekker Inc, 1969. p. 309-378.
- HORNBOGEN, E. Systematics of cellular precipitation reactions. Metallurgical Transactions, v. 3A, p. 2717-2727, 1972.
- HOROVITZ, M. B.; BENEDUCE NETO, F.; GARBOGINI, A. ; TSCHIPTSCHIN, A. P. Nitrogen bearing martensitic stainless steels: Microstructure and properties. The Iron and Steel Institute of Japan International, v. 36, p. 840-845, 1996.
- HOSOI, Y., The dependence of microstructure and mechanical properties at high-temperature on alloy composition in Fe-Cr-Mn austenitic stainless steel. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON STAINLESS STEELS. Chiba,1991. Proceedings. The Iron and Steel Institute of Japan, Japan, 1991. p.433-440.

- ISHIZAKI, K.; MINEURA, K. Load frequency dependent fatigue properties in ultrahigh steel and iron. In: Foct, J. and Hendry, A., ed. HIGH NITROGEN STEELS 88. London, Institute of Metals, 1989. p.204-207.
- ITO, H. L. Precipitação descontínua em liga Zn-1,7%Cu. São Paulo, 1981. Tese (Doutorado). Escola Politécnica-Universidade de São Paulo.
- JACKSON, E.; MATTHEWS, L. M. The precipitation kinetics of intermetallic phases in duplex stainless steel and their influence on mechanical properties. In: : INTERNATIONAL CONFERENCE ON STAINLESS STEELS. Chiba,1991. Proceedings. The Iron and Steel Institute of Japan, Japan, 1991. p.730-737.
- KAJIHARA, M.; CHOI, S.; KIKUCHI, M.; TANAKA, R.; SEO, Y.; OKUMURA, T.; KONDOH, Y. Evidence of long range diffusion of nitrogen in cellular precipitation of Cr₂N in Cr-Ni austenitic steel. Zeitschrift für Metallkunde, v. 77, p.515-518, 1986.
- KAUR, I.; MISHIN, Y.; GUST, W. Fundamentals of grain and interphase boundary diffusion, 3., Chichester. John Willey & Sons. 1995. p.307-339.
- 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. 131-150, 1991.
- KIKUCHI, M.; URABE, T. CLFF, G. LORIMER, G. W. The loss of driving force due to volume diffusion ahead of a migrating boundary in a cellular precipitation reaction. Acta Metallurgica et Materialia, v. 38, p. 1115-1120, 1990.
- KING, A. H., Diffusion induced grain boundary migration. International Materials Reviews, v. 32, p. 173-189, 1987.
- KLIAUGA, A. M. Randschichtbeeinflussung von ferritisch-austenitischen Chrom-Nickel-Stählen durch Stickstoffeinsatz. Bochum. 1997. Dissertation (Doktor-Ingenieurin). Fakultät für Maschinenbau der Ruhr-Universität Bochum.
- KOBAYASHI, D. Y. Efeito da fase sigma na resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis dúplex. São Paulo, 1995. Tese (Doutorado). Escola Politécnica-Universidade de São Paulo.
- KOTVAL, P. S.; HATWELL, H. Discontinuous precipitation of M₂₃C₆ carbide in a nickel-base superalloy. Transactions of The Metallurgical Society of AIME, v. 245, p. 1821-1823, 1969.
- KRIVOBOK, V. N. Alloys of iron and chromium. Transactions of the American Society for Metals, v. 23, p. 1-60, 1935.

- KÜHL, A.; BERGNER, D. Chemische Diffusion von Stickstoff in hochlegierten austenitischen CrNi(Mo)-Stählen. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, v. 22, p. 462-467, 1991.
- LESLEI, W. C. PLECIITY, F. J.; MICHALAK. Recrystallization of iron and iron manganese alloys . Transactions of The American Institute of The Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, v. 221, p. 691-700, 1961.
- LIPPOLD, J. C. SAVAGE, W. F. Solidification of stainless steel weldments: part II – The effect of alloy composition on ferrite morphology. Welding Journal, v. 59, p.48s-58s, 1980.
- LLEWELLYN, D. T. Nitrogen in steels. Ironmaking and Steelmaking, v. 20, p. 35-41, 1993.
- LONG, C. J.; DELONG, W.T. The ferrite of austenite stainless steel. Welding Journal, v. 52, p. 281s-291s, 1973.
- LORENZ, K.; FABRITIUS, H.; MÉDAWAR, G. Développement et propriétés d'emploi d'aciers austénitiques à haute résistance au Cr-Ni-Mo-N, compte tenu notamment de leur résistance à la corrosion dans l'eau de mer. Memoires Scientifiques de la Revue de Metallurgie, v.67, p. 779, 1969.
- LÜCKE, K. Zeitschrift für Metallkunde, v.52, p.1, 1961 apud GUST, W. Discontinuous precipitation in binary metallic systems. In: PHASE TRANSFORMATIONS. Institution Metallurgists London, Chameleon, 1979. v. 1.
- MACHADO, I. F. Reações de precipitação no estado sólido em um aço 25%Cr-5,5%Ni contendo 0,87% de nitrogênio. São Paulo, 1995. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica-Universidade de São Paulo.
- MAEHARA, Y.; KOIKE, M.; FUJINO, N.; KINITAKE, T. Precipitation of σ phase in a 25Cr-7Ni-3Mo duplex phase stainless steel. Transactions of The Iron and Steel Institute of Japan, v. 23, p. 240-246, 1983a. .
- MAEHARA, Y.; OHMORI, Y.; MURAYAMA, J.; FUJINO, N.; KINITAKE, T. Effects of alloying elements on sigma phase precipitation in alpha-gamma duplex phase stainless steels. Metal Science, v. 17, p. 541-547, 1983b.
- MANNA, I; PABI, S. K., GUST, W. Discontinuous precipitation in a Cu-12at% In alloy. Acta Metallurgica et Materialia. v.39, p.1489, 1991.
- MARSHALL, P. Austenitic stainless steel - Microstructure and mechanical properties. New York. Elsevier Applied Science Publishers, 1984.

- MATSUOKA, S.; MANGAN, M. A.; SHIFLET, G.J. Morphological development of cellular colonies in a 19Cr-5Ni austenite steel. In: SOLID→SOLID PHASE TRANSFORMATIONS. USA, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society). 1994. p.521-526.
- 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. HIGH NITROGEN STEELS 88. London, Institute of Metals, 1989. p.147-150.
- MENZEL, J.; KIRSCHNER, W.; STEIN, G. High nitrogen containing Ni-free austenitic stainless steels for medical applications. The Iron and Steel Institute of Japan International, v. 36, p. 893-900, 1996.
- MEYRICK, G. On the initiation of discontinuous precipitation. Scripta Metallurgica, v. 10, p. 649-653, 1976.
- NAKAO, Y.; NISHIMOTO, K.; ZHANG, W. P. Effects of rapid solidification by laser surface melting on solidification modes and microstructures of stainless steels. Transactions Japan Welding Society, v.19, p.20-26, 1988. apud BRANDI, S. D. Estudo da soldabilidade do aço DIN W. Nr.1.4462 (UNS S31802). São Paulo, 1992. Tese (Doutorado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- NILSSON, J.-O. ; LIU, P. Aging at 400-600°C of submerged arc welds of 22Cr-3Mo-8Ni duplex stainless steel and its effect on toughness and microstructure. Materials Science and Technology, v. 7, p.853-862, 1991.
- NORSTRÖM, L. A. ; PETERSSON, S.; NORDIN, S. Sigma phase embrittlement in some ferritic-austenitic stainless steels. Zeisch. Werkstoff. v.12, p. 229-234, 1981. apud BRANDI, S. D. Estudo da soldabilidade do aço DIN W. Nr.1.4462 (UNS S31802). São Paulo, 1992. Tese (Doutorado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- 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.
- OMSÉN, A. ; ELIASSON, L. Distribution of nitrogen during solidification of a 17.5Cr-13Ni-2.8Mo stainless steel. Journal of The Iron and Steel Institute, v. 209, p. 830-833, 1971.
- OWEN, W.S. Nitrogen strengthening of austenitic stainless steel at temperatures above 500K. In: Stein, G. and Witulski, H., ed. HIGH NITROGEN STEELS 90. Düsseldorf, Verlag Stahleisen, 1990. p. 42-46.

- PADILHA, A. F., Competição entre recuperação e recristalização em uma liga de alumínio contendo dispersão de precipitados. São Paulo, 1977. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica-Universidade de São Paulo.
- PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C. Aços inoxidáveis austeníticos microestrutura e propriedades. São Paulo, Hemus, 1994.
- 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, p. 18-25, 1987.
- 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. Anais. São Paulo, ABM, 1984. v. 4, p. 217-230.
- PECKNER, D.; BERNSTEIN, I. M. Handbook of stainless steels. USA, McGraw Hill, 1977. Cap. 4.
- PETERMANN, J.; HORNBOGEN, E. Drei Mechanismen der Ausscheidung in Blei-Natrium-Mischkristallen. Zeitschrift für Metallkunde, v. 59, p. 814-822, 1968.
- PICKERING, F. B. Some beneficial effects of nitrogen in steel. In: Foct, J. and Hendry, A., ed. HIGH NITROGEN STEELS 88. London, Institute of Metals, 1989. p. 10-31.
- POHL, M.; PADILHA, A. F. Aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex. Nickel, setembro, p. 7, 1988.
- POHL, M.; WISCHNOWSKI, F.; IBACH, A. Gefüge und Verschleißverhalten eines nickelfreien Duplex-Stahls. Fortschritte in der Metallographie, Germany, Informationsgesellschaft DGM. 1995.
- PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. Phase transformations in metals and alloys. Oxford, Van Nostrand Reinhold Co. Ltd, 1981. cap. 2.
- PREDEL, B.; FREBEL, M. Precipitation behavior of α -solid solutions of the Fe-Sn system. Metallurgical Transactions, v. 4A, p.243-249, 1973.
- PRESSER, R.; SILCOCK, J. M. Aging behavior of 18Mn-18Cr high nitrogen austenitic steel for end rings. Metal Science, v.17, p.241-247, 1983.
- QUI, C. Thermodynamic evaluation of the Fe-Mn-N system. Metallurgical Transactions, v. 24A, p. 629-645, 1993.
- RABKIN, E.; GUST, W.; ESTRIN, Y. On dynamic segregation in the discontinuous precipitation reaction. Scripta Materialia. v. 37, p. 119-124, 1997.
- RAGHAVAN, V. Phase diagrams of ternary iron alloys. Delhi, The Indian Institute of Metals, 1987.

- RAMÍRES LONDOÑO, A. J. Estudo da precipitação de nitreto de cromo e de fase sigma por simulação térmica da zona afetada pelo calor na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex. São Paulo, 1997. Dissertação Mestrado). Escola Politécnica-Universidade de São Paulo.
- RAYAPROLU, D. B.; HENDRY, A. Cellular precipitation in a nitrogen alloyed stainless steel. Materials Science and Technology, v.5, p.328-332, 1989.
- RAYNOR, G. V.; RIVLIN, V. G. Phase equilibria in iron ternary alloys. USA, The Institute of Metals, 1988.
- RAWERS, J. C. ; BENNET, J.; DOAN, R.; SIPLE, J. Nitrogen solubility and nitride formation in Fe-Cr-Mn-Ni Alloys. Acta Metallurgica et Materialia, v. 40, p. 1195-1199, 1992b.
- RAWERS, J. C.; DUNNING, J. S.; ASAI, G. ; REED, R. P. Characterization of stainless steels melted under high nitrogen pressure. Metallurgical Transactions , v. 23 A, p. 2061-2068, 1992a.
- RAWERS, J.; DUNNING, J.; PETTY, A. V. High-pressure-nitrogen alloying steels. Advanced Materials&Processes, v. 138, nº 8, p. 50-52, 1990a.
- RAWERS, J.; DUNNING, J.; REED, R. Nitride formation in HIP-Melted Metals. In: Stein, G. and Witulski, H., ed. . HIGH NITROGEN STEELS 90. Düsseldorf, Verlag Stahleisen, 1990b. p. 63-66.
- RAWERS, J.; GOCKEN, N. A. PEHLKE, R. D. High nitrogen in Fe-Cr-Ni alloys. Metallurgical Transactions, v.24A, p. 73-82, 1993.
- REED, R. P. Nitrogen in austenitic stainless steels. The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society, v. 41, p. 16-21, 1989.
- REICK, W.; POHL, M.; PADILHA, A. F. Three types of embrittlement in ferritic-austenitic duplex stainless steel. Metalurgia International, v. 3, nº138, p. 46-50, 1990.
- 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, 3., São Paulo, 1992. Anais. São Paulo, ABM, 1992, p. 1-19.
- REICK, W. K. Kaltumformung und Rekristallisation eines rost beständigen ferritisch-austenitischen Duplex-Stahles. Bochum. 1993, Dissertation (Doktor-Ingenieur). Fakultät für Maschinenbau der Ruhr-Universität Bochum.
- RHINES, F. N. Phase diagrams in metallurgy their development and application. New York, McGraw-Hill, 1956. p.146.

- SANTHI SRINIVAS, N. C.; KUTUMBARAO, V. V. On the discontinuous precipitation of Cr_2N in Cr-Mn-N austenitic stainless steels. Scripta Materialia, v.37, p.285-291, 1997.
- SCHÄFFLER, A. L. Constitution diagram for stainless steel weld metal. Metal Progress, v.56, p.680-680B, 1949.
- SCHAFMEISTER, P.; ERGANG, R. Archiv für das Eisenhüttenwesen, v.12, p.459, 1938/39 apud PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C. Aços Inoxidáveis austeníticos microestrutura e propriedades. São Paulo, Hemus, 1994.
- SCHENK, H.; FROHBERG, M. G.; HEINEMANN, H. Untersuchungen zur Stickstoffaufnahme in flüssigen Eisenlegierungen im Druckbereich bis zu vier Atmosphären. Archiv für das Eisenhüttenwesen, v. 33, p. 593-600, 1962.
- SCHRAMM, R. E.; REED, R. P. Stacking fault energies of seven commercial austenitic stainless steels. Metallurgical Transactions, v. 6A, p. 1345-1351, 1975.
- SCHÜRMAN, E.; KUNZE, H. D. Giessereiforschung. v.19, p.101, 1967. apud ZHENG, X. Nitrogen solubility in iron-base alloys and powder metallurgy of high nitrogen stainless steels. Zurich, 1991. Dissertation (Doctor of Technical Sciences). Swiss Federal Institute of Technology.
- SHEWMON, P. G. Diffusion in solids. 2. ed. Pennsylvania, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 1989. p. 3-51.
- SHEWMON, P. G. Transformations in metals. New York, McGraw-Hill, 1969.
- SIEBERT, S. Randausfticken nichtrostender Stähle. Bochum, 1994. Dissertation (Doktor-Ingenieurin). Fakultät für Maschinenbau der Ruhr-Universität Bochum.
- SIMMONS, J.W. High-nitrogen alloying of stainless steels. Materials Science and Engineering, v. A207, p. 159-169, 1996.
- SIMMONS, J. W.; COVINO Jr., B. S.; HAWK, J. A. DUNNING, J. S. Effect of nitride (Cr_2N) precipitation on the mechanical, corrosion and wear properties of austenitic stainless steel. The Iron and Steel Institute of Japan International, v. 36, p. 846-854, 1996.
- SINGHAL, L. K.; MARTIN, J. W., The Growth of M_{23}C_6 carbide on grain boundaries in an austenitic stainless steel. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, v. 242, p. 814-819, 1968.
- SMALL, W. M. Analysis of nitrogen solubility in austenitic Fe-Cr and Fe-Ni alloys. Scripta Metallurgica et Materialia, v. 24, p. 107-110, 1990a.
- SMALL, W. M. Nitrogen solubility in solid Fe-Cr-Ni alloys. Scripta Metallurgica et Materialia, v. 24, n°9, p. 1695-1696, 1990b.

- SNAPE, E.; CHURCH, N. L. Microduplex processing of low alloy steels. Journal of Metals, v.24, p.23-29, 1972.
- SOFFA, W. A. Structures resulting from precipitation from solid solution. In: METALS HANDBOOK, USA, American Society for Metals, 1986. v.9, p. 646-651
- SOLÓRZANO, I. G.; COHN, J. A. C. Discontinuous recrystallization in Cu-7.5at%In. In: RECRYSTALLIZATION 90'. Australia. 1990. The minerals, Metals & Materials Society, Pennsylvania, 1990. p.375-380.
- SOLÓRZANO, I. G.; COHN, J. A. C.; ANDRADE, R. M. A. Discontinuous recrystallization as result of phase transformations. Materials Science and Technology, v.7, p.565-569, 1991.
- SOLÓRZANO, I. G.; PURDY, G. R. ; WEATHERLY, G. H. Studies of the initiation, growth of the discontinuous precipitation product in aluminum-zinc alloys. Acta Metallurgica, v.32, p. 1709-1717, 1984.
- SOUTHWICK, P. D.; HONEYCOMBE, R. W. K. Decomposition of ferrite to austenite in 26%Cr-5%Ni stainless steel. Metal Science, v.14, p.253-261, 1980.
- SOUTHWICK, P. D.; HONEYCOMBE, R. W. K. Precipitation of $M_{23}C_6$ at austenite/ferrite interfaces in duplex stainless steel. Metal Science, v. 16, p. 475-481, 1982.
- SPEIDEL, M. O. Properties and applications of high nitrogen steels. In: Foct, J. and Hendry, A., ed. HIGH NITROGEN STEELS 88. London, Institute of Metals, 1989. p. 92-96.
- SPEIDEL, M. O. Properties of high nitrogen steels. In: Stein, G. and Witulski, H., ed HIGH NITROGEN STEELS 90. Düsseldorf, Verlag Stahleisen, 1990. p. 128-131.
- SPEIDEL, M. O.; PEDRAZZOLI, R. M. High nitrogen stainless steels in chloride solutions. Materials Performance, v. 31, p. 59-62, 1992.
- 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. 1033-1037, 1980.
- SULONEN, M. S. Discontinuous mode of dissolution of a β phase precipitate into α Cu-Cd solid solutions. Acta Metallurgica, v. 8, p. 669-676, 1960.
- SUUTALA, N. Effect of manganese and nitrogen on the solidification mode in austenitic stainless steel welds. Metallurgical Transactions, v. 13A, p. 2121-2130, 1982.
- SUUTALA, N. Effect of solidification conditions on the solidification mode in austenitic stainless steels. Metallurgical Transactions, v. 14A, p. 191-197, 1983.

- SUUTALA, N.; TAKALO, T; MOISIO, T. The relationship between solidification and microstructure in austenitic and austenitic-ferritic stainless steel welds. Metallurgical Transactions, v. 10A, p.512-514, 1979a.
- SUUTALA, N.; TAKALO, T; MOISIO, T. Single-phase ferritic solidification mode in austenitic-ferritic stainless steel welds. Metallurgical Transactions. v.10, p. 1183-1190, 1979b.
- TANAKA, M. Grain refinement by thermal cycling in high-nitrogen austenitic heat-resistant steels. Zeitschrift für Metallkunde, v.85, p.446-452, 1994.
- TECHNOLOGY NEWS – BUREAU OF MINES-UNITED STATES DEPARTMENT OF THE INTERIOR. nº 412, 1992.
- TOFAUTE, W.; SCHOTTKY, H. Zur Frage des Ersatzes von Nickel in korrosionsbeständigen Chrom-Nickel-Legierungen durch Stickstoff. Technische Mitteilungen Krupp, v. 3, p. 103-110, 1940.
- TU, K. N., The cellular reaction in Pb-Sn alloys. Metallurgical Transactions, v. 3A, p. 2769-2775, 1972.
- TU, K. N.;TURNBULL, D. Morphology of cellular precipitation of tin from lead-tin bicrystals. Acta Metallurgica, v. 15, p. 369-376, 1967.
- TU, K. N.; TURNBULL, D. Morphology of cellular precipitation of tin from lead-tin bicrystals. Acta Metallurgica, v. 15, p. 1317-1323, 1967.
- TURNBULL, D. Theory of cellular precipitation. Acta Metallurgica, v. 3, p. 55-63, 1955.
- UGGOWITZER, P. J.; SPEIDEL, M. O. Ultrahigh-strength Cr-Mn-N steels. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON STAINLESS STEELS. Chiba,1991. Proceedings. The Iron and Steel Institute of Japan. Japan. 1991. p.762-770.
- VANDERSCHAEVE, F.; TAILLARD, R.; FOCT, J. Peculiarities of grain boundary precipitation phenomena in high nitrogen austenitic stainless steels. In: SOLID→SOLID PHASE TRANSFORMATIONS. USA. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society). 1994. p.527-532.
- VANDERSCHAEVE, F.; TAILLARD, R.; FOCT, J. Discontinuous precipitation of Cr₂N in a high nitrogen, chromium-manganese austenitic stainless steel. Journal of Materials Science, v. 30, p. 6035-6046, 1995.
- VILLARS, P.; CALVERT, L. D. Persons's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. USA, American Society for Metals, 1985. p.1877.
- VOICE, W. E.; FAULKNER, R. G. The discontinuous precipitation of M₂₃C₆ in Nitronic 80A. Journal of Materials Science, v. 22, p. 4221-4232, 1987.

- WAGNER, C. Thermodynamics of alloys, Edition Wesley Press, Cambridge, 1952, p. 47 apud ZHENG, X. Nitrogen solubility in iron-base alloys and powder metallurgy of high nitrogen stainless steels. Zürich, 1991. Dissertation (Doctor of Technical Sciences). Swiss Federal Institute of Technology.
- WEISS, B.; STICKLER, R. Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel. Metallurgical Transactions, v. 3A, p. 851-866, 1972.
- WERT, C. Physical Review, v. 79, p.601. 1950 apud PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. Phase transformations in metals and alloys. Oxford, Van Nostrand Reinhold Co. Ltd, 1981.
- WILLIAMS, D. B.; BUTLER, E. P. Grain boundary discontinuous precipitation reactions. International Metals Reviews, v. 26, n°3, p. 153-183, 1981.
- WISCHNOWSKI, F. Einfluß mikrostruktureller Gefügeveränderungen auf die Korrosionsresistenz von nichtrostenden ferritisch-austenitischen Duplex-Stählen. Bochum, 1995. Dissetation (Doktor-Ingenieur). Fakultät für Maschinenbau der Ruhr-Universität Bochum.
- WRIEDT, H. A. Phase diagrams of binary nickel alloys. USA, The Materials Information Society, 1991. p. 213-218.
- YOON, D.Y. Theories and observations of chemically induced interface migration. International Materials Reviews, v.40, p. 149-179, 1995.
- ZENER, C. Kinetics of the decomposition of austenite. Transations of the American Institute on Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, v. 167, p. 550-595, 1946. apud ITO, H. L. , Precipitação descontínua em liga Zn-1,7%Cu. São Paulo, 1981 p. Tese (doutorado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- ZHENG, X. Nitrogen solubility in iron-base alloys and powder metallurgy of high nitrogen stainless steels. Zurich, 1991. Dissertation (Doctor of Technical Sciences). Swiss Federal Institute of Technology.

ANEXO A: Resumo de minhas atividades de pesquisa no assunto da tese.

Minhas atividades de pesquisa com aços inoxidáveis contendo elevados teores de nitrogênio iniciaram-se em 1992 com um trabalho de iniciação científica e tiveram prosseguimento com a dissertação de mestrado.

No trabalho de mestrado foi estudado o aço 25%Cr-5%Ni do tipo DIN W. Nr. 1.4460, o qual possui microestrutura dúplex ferrítico-austenítica. Foi adicionado a esse aço cerca de 0,9% de nitrogênio em peso, tornando-o completamente austenítico. Foram, então, estudadas as transformações de fase que ocorrem durante tratamentos térmicos de solubilização e de envelhecimento.

No doutorado, o estudo das transformações de fase que ocorrem no aço 25%Cr-5%Ni (DIN 1.4460 com microestrutura austenítica) teve prosseguimento e foram acrescentados ao estudo outros aços inoxidáveis. Esses aços foram: DIN W. Nr. 1.4460 com microestrutura dúplex ferrítico-austenítica, contendo teores habituais de nitrogênio; DIN W. Nr. 1.4462, o qual passou por um processo de nitrogenação. A microestrutura desse aço é austenítica junto à superfície externa da chapa e dúplex ferrítico-austenítica na região central da chapa. Entre as regiões austenítica e dúplex, existe uma região de transição. Foi também utilizado na tese de doutorado um aço do sistema Fe-Cr-Mn-N, o qual é isento de níquel, mas contém elevados teores de manganês e nitrogênio. Este aço apresenta microestrutura dúplex ferrítico-austenítica.

Trabalhos publicados:

1. MACHADO, I. F.; PADILHA, A. F. Efeito de altos teores de nitrogênio na microestrutura e propriedades de um aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460. In: XI Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica em Engenharia. São Carlos. 1992.
2. MACHADO, I. F.; PADILHA, A. F. Precipitação de nitretos em aço inoxidável 25%Cr-5,5%Ni contendo 0,87% de nitrogênio. In: Congresso Anual ABM, 49., São Paulo, 1994. Novos tipos de aços e suas aplicação: tratamentos térmicos. São Paulo, ABM, 1995, p.379-389.

3. MACHADO, I. F.; PADILHA, A. F. Estabilidade microestrutural da austenita Fe-Cr-Ni contendo alto nitrogênio. In: Congresso Anual ABM, 50., São Pedro, 1995. Meturgia física e físico-química metalúrgica. São Paulo, ABM, 1996, p.515-527.
4. MACHADO, I. F.; PADILHA, A. F. Precipitation behaviour of 25%Cr-5.5%Ni austenitic stainless steel containing 0.87% nitrogen. steel research, v.67, p. 285-290, 1996.
5. MACHADO, I. F.; PADILHA, A. F. Efeitos do nitrogênio nos aços inoxidáveis austeníticos. In: INOX'96 (Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável), 5., São Paulo, 1996. São Paulo, Núcleo Inox, 1996, p.1-16.
6. MACHADO, I. F.; PADILHA, A. F. Precipitação de fase sigma em um aço inoxidável duplex isento de níquel e contendo altos teores de manganês e nitrogênio. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - cbecimat,12., Águas de Lindóia (S.P.), 1996. São Paulo, ABC, ABM, ABPol, 1996, p.581-584.
7. MACHADO, I. F. ;KLIJAGA, A. M.; PADILHA, A. F. Morphological aspects of Chromium nitrides precipitation in a Fe-Cr-Ni austenite containing 0.87wt.% nitrogen. Acta Microscopica. v. 6, p. 178-179,1997.
8. MACHADO, I. F.; PADILHA, A. F. Precipitation behaviour of a nitrogenated surface layer of 1.4462 duplex stainless steel. steel research. v. 69, p.381-386, 1998.
9. MACHADO, I. F.; LOW, M. MARTINEZ, L. G.; PADILHA, A. F. Efeito do nitrogênio na formação de martensitas induzidas por deformação em aços inoxidáveis do tipo 25%Cr-5%Ni. 13º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais,13., Curitiba, 1998. São Paulo, 1998. . São Paulo, ABC, ABM, ABPol, 1998. Metais-Characterização. p.46-53, 1998.

10. MACHADO, I. F.; KLIAUGA, A. M.; PADILHA, A. F. Formação de austenita durante tratamento térmico de envelhecimento em aço inoxidável dúplex com elevado teor de nitrogênio. 13º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 13., Curitiba, 1998. São Paulo, ABC, ABM, ABPol, 1998. Metais-Transformações de Fase. p. 1460-1467, 1998.

11. MACHADO, I. F.; PADILHA, A. F. Precipitação de nitretos de cromo e de fase sigma durante tratamentos térmicos de envelhecimento em um aço inoxidável Fe-Cr-Mn-N isento de Ni. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 13., Curitiba, 1998. São Paulo, ABC, ABM, ABPol, 1998. Metais-Transformações de fase. p. 1468-1475, 1998.

Trabalhos aceitos para publicação:

1. MACHADO, I. F.; PADILHA, A. F. Utilização dos diagramas de Schaeffler, de DeLong e de Espy na previsão de microestruturas de aços inoxidáveis dúplex ferríticos-austeníticos contendo elevados teores de nitrogênio. Aceito para apresentação no VI Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável - INOX 99. São Paulo, Núcleo Inox.
2. PADILHA, A. F.; RANDLE, V.; MACHADO, I. F. Microstructure and microtexture changes during solution nitriding to produce an austenitic case on a ferritic-austenitic duplex stainless steel. Aceito para publicação no periódico Materials Science and Technology, 1999.