

EFEITO DE TRATAMENTOS MECANOTÉRMICOS NA MICROESTRUTURA DE UM AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO ESTABILIZADO COM NÍOBIO

JESUALDO LUIZ ROSSI ^[1], PAULO IRIS FERREIRA ^[2]

[1] Eng. Materiais, M.Sc., Ph.D., Supervisão de Caracterização Física IPEN-CNEN/SP

[2] Físico, M.Sc., Ph.D., Departamento do Combustível Nuclear IPEN-CNEN/SP

RESUMO

Estudou-se a influência tratamentos mecanotérmicos na microestrutura de um aço inoxidável austenítico estabilizado com nióbio. O efeito dos tratamentos de solubilização, da pré-deformação, da pré-deformação e envelhecimento e de ciclos de pré-deformação e envelhecimento na microestrutura foram investigados. Com auxílio das técnicas de microscopia óptica, microscopia eletrônica de transmissão, extração de precipitados, difração de raios-X de precipitados extraídos e de microanálise "in situ", caracterizou-se a microestrutura deste material. Foi mostrado que a microestrutura pode ser alterada, com a precipitação de carbonetos de nióbio e fase de Laves. A subestrutura de discordâncias observadas, dependendo da condição de tratamento mecanotérmico, foi caracterizada por um arranjo de uniforme de discordâncias, discordâncias alinhadas e células incipientes equiaxiais ou alinhadas.

INTRODUÇÃO

Na procura de materiais com elevada resistência mecânica, resistência à corrosão e à oxidação em temperaturas elevadas, pelo menos dois caminhos são possíveis: melhoria dos materiais já existentes ou o desenvolvimento de novos materiais. No que concerne à melhoria da resistência mecânica em altas temperaturas, o endurecimento por subestruturas através da utilização de tratamentos mecanotérmicos tem sido aventado como um caminho promissor.

O propósito do presente trabalho foi o de verificar a influência de parâmetros microestruturais, controlados a partir de tratamentos mecanotérmicos específicos, na microestrutura do aço DIN 1.4981. A

escolha deste aço se prende ao fato de ser um aço inoxidável austenítico estabilizado com nióbio. Este trabalho tem uma importância tecnológica no campo nuclear, pois o uso de aços inoxidáveis como revestimento de varetas combustíveis de reatores rápidos vem de longa data^[1]. Em 1991, foi mostrado interesse na retomada das pesquisas na área de reatores rápidos pelo Instituto de Estudos Avançados (IEAv), em colaboração com a Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) e universidades^[2].

Os aços inoxidáveis austeníticos da série AISI 300, têm sido usados na indústria química, e suas aplicações estendem-se aos serviços de altas temperaturas, tais como turbinas de propulsão e turbinas de geração de energia^[3]. Entretanto, é de longo tempo conhecido, que para tempos prolongados em serviço em altas temperaturas, estes aços apresentam uma extensiva precipitação de fases intermetálicas e carbonetos que comprometem suas propriedades mecânicas^[4]. De modo a contornar este problema, procurou-se desenvolver aços inoxidáveis com composição química balanceada, isto é, com teor de cromo mais baixo que os aços da série AISI 316, ao lado de um teor de níquel mais elevado e um melhor balanceamento de molibdênio, juntamente com a adição de estabilizantes tipo nióbio e titânio^[5].

Na indústria nuclear, o aço inoxidável austenítico foi o material escolhido para o encamisamento do combustível nos primeiros reatores a água leve. Nessas aplicações, dois tipos de aços foram utilizados: AISI 304 e AISI 348. A partir dos anos 60, os aços inoxidáveis foram substituídos por ligas de zircônio do tipo "Zircaloy" devido a sua menor absorção de neutrons térmicos que são responsáveis pela fissão nuclear. Após o acidente no reator nuclear "Three Mile Island" em 1979, o interesse pelo aço inoxidável retornou. Atualmente os aços inoxidáveis em forma de tubos de paredes finas vêm sendo utilizados como revestimento de varetas de combustível em reatores rápidos refrigerados a sódio líquido^[6].

Efeitos de tratamentos mecanotérmicos. Na procura de materiais cada vez mais resistentes que possam suportar aplicações em serviço cada vez mais severas, um dos procedimentos mais interessantes de aumento na resistência mecânica envolve o endurecimento por deformação e fenômenos associados. Tal procedimento é utilizado em tratamentos termomecânicos, i.e., "ausforming" e "isoforming", em materiais que sofrem uma transformação de fase, sendo que neste caso, a deformação é empregada para modificar o modo de decomposição de uma solução sólida metestável em altas temperaturas e, para produzir uma subestrutura de discordâncias mais estável. O conceito de um aumento da resistência via deformação, tem sido aplicado a materiais que não sofrem transformações de fase, sendo que o aumento na resistência é devido ao desenvolvimento de uma subestrutura de discordâncias e este tratamento é denominado de mecanotérmico, para diferenciar dos tratamentos tipo "ausforming"^[7].

A introdução de uma subestrutura anterior ao uso em alta temperatura, altera o comportamento mecânico de materiais metálicos. Este aspecto já foi tratado em vários artigos de revisão^[7-10], e apenas características gerais serão citadas a seguir. A deformação a frio, quando realizada antes do ensaio de fluência, tende a aumentar a resistência à fluência dos metais e ligas até um certo grau de pré-deformação crítico^[7].

Para alguns tipos de aços inoxidáveis, o envelhecimento antes do ensaio de fluência aumenta a taxa

de fluência, pois a precipitação de carbonetos anterior ao ensaio de fluência não é suficiente para bloquear adequadamente o movimento de discordâncias. Segundo a literatura^[11], o melhor comportamento do material solubilizado comprova uma regra prática de que a precipitação durante o ensaio é mais efetiva que a precipitação antes do ensaio.

Na década de 70, interesse foi despertado no uso de tratamentos mecanotérmicos múltiplos como meio de aumentar a resistência mecânica e a tenacidade de aços baixo carbono^[7]. Basicamente estes tratamentos mecanotérmicos múltiplos (TMTM), consistem na aplicação de ciclos de tratamento de deformação a frio, seguido de envelhecimento. Foi aplicado em um aço inoxidável austenítico estabilizado com nióbio, ciclos de tratamentos mecanotérmicos, introduzindo no material uma subestrutura com alta densidade de discordâncias suportadas por precipitados finos, que resultou na melhoria das propriedades em fluência^[12].

Na indústria nuclear, a condição padrão para o fornecimento de tubos de aço inoxidável para serem usados como revestimento de elementos combustíveis de reatores rápidos, geralmente exige uma pré-deformação e subsequente envelhecimento, sendo que suas propriedades mecânicas e resistência a irradiação dependem sensivelmente da microestrutura anterior a irradiação.

Efeito da irradiação neutrônica nos aços. A irradiação neutrônica acarreta consideráveis modificações na microestrutura e nas propriedades dos materiais. Estas modificações dependem de vários fatores, sendo os mais importantes: a energia dos neutrons, dose e temperaturas de irradiação. Os neutrons de maior energia (neutrons rápidos, energia maior que 1 MeV) têm um efeito consideravelmente maior do que neutrons de menor energia (neutrons térmicos).

O endurecimento por irradiação é atribuído à produção, pela irradiação, de diversos defeitos no material. Os defeitos mais comuns causados pela irradiação neutrônica nos metais e ligas são: defeitos pontiformes (vacâncias e intersticiais); átomos de impurezas (devido a produtos de transmutação); pequenos aglomerados de vacâncias; anéis de discordâncias (surgidos devido à aglomeração de vacâncias ou de intersticiais na forma de discos, seguido de um colapso dos planos atômicos adjacentes formando anéis); linhas de discordâncias (geradas por anéis que se combinam com a subestrutura de discordâncias original do material); cavidades (vazios e bolhas de hélio) e precipitados formados devido a radiação produzir vacâncias que podem acelerar a taxa de difusão de átomos solventes e solutos permitindo que fases sejam formadas em tempos mais curtos e temperaturas mais baixas do que a observada durante o envelhecimento convencional^[14].

Devido a irradiação, pode ocorrer uma fragilização atribuída à formação de gás hélio a partir da transmutação de elementos (do tipo $B^{10} + n^1 \rightarrow Li^7 + He^4$), que pode formar bolhas nos contornos de grão. Eventualmente, o crescimento destas bolhas pode permitir uma interligação causando ruptura intergranular^[14].

Os metais e ligas podem também sofrer um inchamento devido a irradiação. Este efeito é devido à presença de pequenos vazios não associados a gases, que causam um decréscimo na densidade do material. Tais vazios ocorrem devido a uma recombinação de defeitos puntiformes tipo vacâncias em uma configuração tridimensional. Em aços inoxidáveis o trabalho a frio até um certo nível aumenta a resistência ao inchamento porque a subestrutura de discordâncias introduzidas ajuda a impedir a formação de vazios. Consequentemente as especificações para o emprego de aços inoxidáveis em revestimentos de elementos combustíveis exigem uma pré-deformação a frio, pois parece ser este procedimento aquele que resulta num melhor compromisso entre o inchamento e resistência mecânica a alta temperatura.

Efeito da adição de nióbio na microestrutura. Os aços inoxidáveis austeníticos estabilizados que foram inicialmente desenvolvidos para resistirem à corrosão, também apresentam uma excelente combinação entre resistência à corrosão e resistência à fluência a altas temperaturas. É geralmente aceito, que a precipitação de carbonetos de nióbio é o principal fator que retarda o deslizamento das discordâncias durante o processo de fluência^[15].

Estudos de precipitação e solubilidade de carbonetos de nióbio nos aços austeníticos estabilizados foram realizados por vários autores ^[15-17]. É estabelecido que o NbC é o carboneto estável nestes aços austeníticos e precipita preferencialmente no envelhecimento ou serviço em temperaturas da ordem de / ou acima de 700 °C. Deve ser enfatizado que o nitrogênio pode substituir o carbono podendo esta fase ser descrita como Nb(CN).

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O material utilizado nos tratamentos mecanotérmicos foi um aço inoxidável austenítico estabilizado com nióbio, DIN 1.4981. Na Tabela 1 é apresentado a composição química em peso da corrida utilizada em comparação à especificação para o uso nuclear desta liga^[18].

Tabela1. Composição química em peso da corrida utilizada neste trabalho em comparação à especificação para uso nuclear.

	Cr	Ni	Mo	C	Si	Mn	P	S	Cu	V	Nb
liga	17,50	16,40	2,00	0,06	0,38	1,20	0,014	0,014	0,23	0,06	0,78
especif. nuclear	15,50 17,50	15,50 17,50	1,60 2,00	0,04 0,10	0,30 0,60	1,50					10 x C max. 1,2
Fe: balanço	Gases: N ₂ = 0,0135; O ₂ = 0,0054; H ₂ = 0,0003										

Tratamentos térmicos e mecanotérmicos.

As amostras foram inicialmente solubilizadas a 1150 °C por 0,25 h em forno tubular sob atmosfera de argônio e resfriados rapidamente em água à temperatura ambiente. Eles foram divididos em quatro séries, recebendo diferentes tratamentos mecanotérmicos:

- série S: amostras somente solubilizadas;
- série D: idem à série S seguido de 5 % de deformação uniaxial a frio;
- série DE: idem à série S seguido de 10 % de deformação uniaxial a frio e envelhecimento a 800 °C por 24 h;
- série C: idem à série S seguido de tratamento mecanotérmico múltiplo de 5 ciclos de 2 % de deformação uniaxial a frio seguido de e envelhecimento a 800 °C por 1 h.

Os tratamentos térmicos de envelhecimento foram feitos em atmosfera de argônio e o resfriamento realizado em água à temperatura ambiente. Deve ser ressaltado que em todos os tratamentos térmicos, o gradiente de temperatura ao longo da amostra foi da ordem de 3 °C. A pré-deformação a frio foi do tipo uniaxial, realizada em um equipamento de ensaios tipo máquina dura, sob velocidade de deformação de $3,3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Caracterização microestrutural.

A importância da correlação entre as propriedades dos materiais e as suas respectivas microestruturas, demanda a utilização de várias técnicas de análise microestrutural. As técnicas de análise microestrutural mais utilizadas neste trabalho foram: microscopia óptica (MO); microscopia eletrônica de transmissão (MET); extração de precipitados; difração de raios-X de precipitados extraídos; e microanálise "in situ".

a- Microscopia óptica (MO). As amostras foram preparadas utilizando-se de procedimentos normais de corte, lixamento e polimento, sendo que o polimento final foi feito por vibração mecânica em alumina com tamanho médio de partícula de 0,05 µm. O polimento por vibração mecânica permitiu a visualização nas amostras não atacadas, dos contornos em relevo das seções das partículas com maior dureza, bem como as partículas em suas cores naturais não modificadas por ataques químicos.

Com um ataque eletrolítico em uma solução aquosa a 60 % de ácido nítrico^[19], conseguiu-se delinear os contornos de grão austeníticos sem revelar excessivamente as maclas. O tamanho médio de grão foi avaliado pelo método do intercepto linear com 95 % de confiança^[20].

b- Microscopia eletrônica de transmissão (MET). Para o presente material estudado, as amostras para microscopia eletrônica de transmissão foram afinadas e perfuradas usando-se um eletrólito de 80 % de etanol (CH₃COH) e 20 % de ácido perclórico (HClO₄), sendo observadas a 200 kV de aceleração. A determinação de parâmetros de rede foi feita, utilizando-se nos cálculos uma constante de câmara medida com uso de um padrão de ouro.

c- Extração de precipitados. Os precipitados foram extraídos através da dissolução da química da matriz^[21]. O solvente utilizado na dissolução da matriz, foi baseado no trabalho de Berzelius para a determinação de carbono e no trabalho de Meineke para a determinação de enxofre^[22]. O reagente de Berzelius foi preparado dissolvendo-se 320 g de cloreto cúprico di-hidratado, 280 g de cloreto de potássio e

de 20 g de ácido tartárico em 1,85 litros de água deionizada e 150 ml de ácido clorídrico. Amostras de 2 g a 3 g sofreram extração, sendo o resíduo filtrado em um aparato especial contendo filtro de PTFE (politetrafluoroetileno) com tamanho de poro de 0,2 μm . A porcentagem em peso dos resíduos foi calculada dividindo-se o peso da amostra pelo peso do resíduo.

d- Difração de raios-X. A técnica de difração de raios-X foi utilizada neste trabalho para a identificação das fases finas (< 10 μm) e/ou em baixa fração volumétrica (< 5 %). Os resíduos extraídos foram analisados em um difratômetro com radiação característica Cu K α e filtro de níquel.

e- Análise química das fases "in situ". O conhecimento da composição química das fases e sua distribuição em um material, ajuda sobremaneira a caracterização de sua microestrutura. As amostras foram preparadas, utilizando-se os procedimentos normais de preparação de amostras metalográficas, sendo as fases de interesse analisadas por espectroscopia de energia dispersiva e por microsonda eletrônica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O material após as séries de tratamentos mecanotérmicos foi caracterizado pelas diversas técnicas mencionadas anteriormente.

Série S, material solubilizado

O tratamento térmico de solubilização a 1150 °C por 0,25 h seguido por resfriamento rápido em água, visou, a homogeneização do material e dissolução de uma certa quantidade de precipitados. Após este tipo de tratamento térmico, nem todo carbono e metal combinado se solubilizam, ficando na forma de precipitados primários, grosseiros e incoerentes. A parte de carbono e nióbio que se dissolve na matriz, forma à temperatura ambiente uma solução sólida supersaturada, com potencial condições para precipitação em serviço, tendo um efeito significativo nas propriedades mecânicas.

Um aspecto importante na discussão do efeito do nióbio na microestrutura é a sua difusividade na austenita, que em relação aos elementos usualmente utilizados como estabilizantes Nb, Ti e V é a mais alta[22]. Esta sua alta difusividade diminui o tempo necessário para a dissolução (e homogeneização da composição) dos carbonetos, evitando também, neste curto espaço de tempo a temperatura de solubilização, o crescimento do grão austenítico. Observou-se nesta liga, que tempos maiores de solubilização levavam a uma distribuição não homogênea de tamanho de grão, i. e., ocorria a presença de grãos excessivamente crescidos em relação aos outros.

A microestrutura observada por microscopia óptica do material solubilizado é caracterizada por uma matriz de grãos equiaxiais ligeiramente alongados no sentido longitudinal da barra, com tamanho médio de grão de $21 \pm 2 \mu\text{m}$ no sentido transversal e $29 \pm 2 \mu\text{m}$ no sentido longitudinal, isto provavelmente devido a conformação mecânica do material. Verificou-se na liga a presença de fases primárias cujas características são apresentadas na Tabela 2 e na Figura 1.

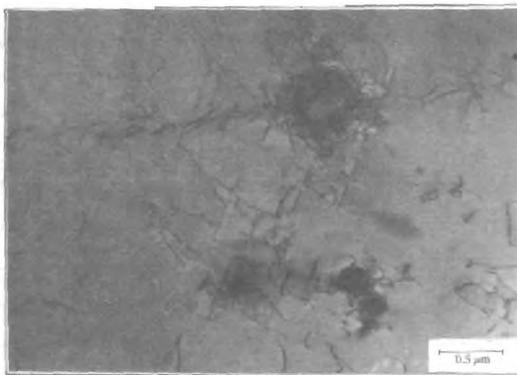


Fig. 2. Micrografia eletrônica de transmissão do material solubilizado, na seção transversal, mostrando a presença de carbonetos primários, contrastes de deformação e emaranhados de discordâncias.

A identificação destes precipitados pôde ser feita a partir de padrões de elétrons em área selecionada, Figura 3. Em adição aos pontos de difração derivados do precipitado podem ser visualizados alguns pontos de difração da matriz austenítica.

A fração em peso dos precipitados extraídos após a solubilização, foi de 0,40 %, sendo identificados por difratometria de raios-X somente o carboneto de nióbio em comparação ao cartão 10-181 do arquivo "JCPDS"^[23], o qual pode conter pequenas quantidades de nitrogênio em solução sólida. A Tabela 3 mostra, a indexação dos picos de difração de raios-X dos precipitados extraídos, utilizados para calcular o parâmetro de rede a_0 , do NbC extraído.

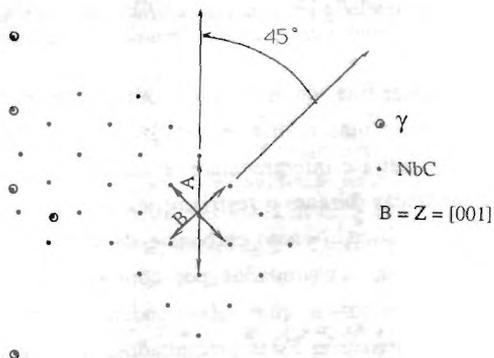
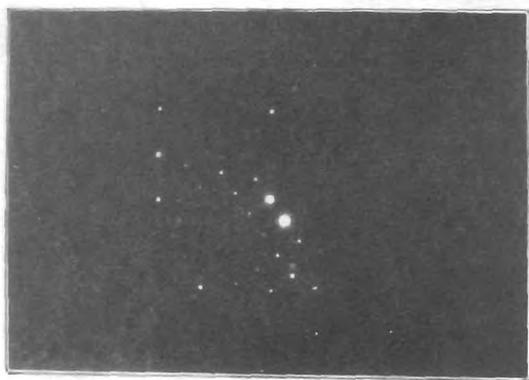


Fig. 3. Padrão de difração de elétrons do precipitado e da matriz, juntamente com a sua solução. Precipitado, NbC, estrutura CFC e $a_0 = 0,44$ nm. Matriz, γ , estrutura CFC e $a_0 = 0,36$ nm.

Tabela 3. Indexação dos picos de difração de raios-X dos NbC extraídos do material solubilizado, estrutura CFC, $a_0 = 0,444$ nm.

hkl	d calculado, nm	d medido, nm	1/d ₀
111	0,257	0,257	100
200	0,222	0,223	80
220	0,157	0,157	60
311	0,134	0,134	55
222	0,128	0,128	20
400	0,111	0,111	10
331	0,102	0,101	25
420	0,099	0,099	30

Segundo Storms^[24], o carboneto de nióbio cúbico é um composto não estequiométrico e pode ser representado como NbC_x, onde x varia aproximadamente de 0,70 até 0,99, sendo que o parâmetro de rede do carboneto de nióbio varia proporcionalmente com a razão C/Nb e com a presença de impurezas tipo oxigênio e nitrogênio. Este autor baseado em uma coletânea de dados da literatura, gerou uma curva de parâmetros de rede versus razão atômica de C/Nb. De acordo com esta curva, o carboneto de nióbio extraído do presente aço, com parâmetro de rede $a_0 = 0,444$ nm, teria a razão C/Nb da ordem de 0,75, i. e., pode ser descrito na forma NbC_{0,75}.

De modo a se ter uma idéia da solubilidade destes carbonetos e para se avaliar a quantidade de metal M e carbono C precipitada ou dissolvida em cada temperatura, são utilizadas equações de solubilidade do tipo da equação (1), onde T é a temperatura em graus K, cuja solução é auxiliada pela solução do sistema de equações segundo o procedimento fornecido na referência 5. A equação (1) foi desenvolvida^[15] para o aço 18Cr-13Ni-Nb, sendo a equação disponível, que mais se aproxima do aço em estudo.

$$\log[\text{Nb}][\text{C}] = 4,55 - 9350/T \quad (1)$$

Para o presente caso onde o aço contém 0,06 % em peso de C e 0,78 % em peso de Nb, pode-se ter uma idéia dos teores de carbono em solução [C] e combinado (C) após a solubilização a 1150 °C, assumindo-se que a estequiometria C/Nb é igual a 0,75.

$$[\text{C}] = 0,0125$$

$$(\text{C}) = 0,0475$$

Portanto para este aço solubilizado, cerca de 79 % do carbono estaria na forma de carboneto de nióbio, sobrando cerca de 21 % de carbono para a precipitação em serviço. Os resultados da extração permitiram verificar a presença de 0,40 % em peso de carboneto de nióbio no aço, ou seja, 76 % em peso de C combinado e portanto próximo ao previsto (79 %). Estes cálculos, envolvem várias aproximações e para uma abordagem mais profunda é necessário um estudo mais elaborado.

A presença das inclusões observadas por microscopia óptica não foi detectada por difratometria de raios-X do resíduo extraído. Este fato provavelmente, ou é devido a uma baixa fração em peso (< 3 % do resíduo), ou por serem dissolvidas pela solução química utilizada na dissolução da matriz. A análise por espectroscopia por energia dispersiva em um microscópio eletrônico de varredura, permitiu constatar que os precipitados que aparecem na micrografia da Figura 1, contém basicamente Nb e portanto correspondem aos carbonetos identificados pela difração de raios-X do resíduo extraído. A fase cinza escuro mostrada na Figura 1, tipo A, foi analisada e contém principalmente Mn, neste trabalho denominada de inclusão. Como não foi detectado uma variação na quantidade de enxofre, por microsonda eletrônica, entre a matriz e inclusões, ficou descartada a possibilidade de serem todas as inclusões deste tipo, sulfetos de manganês, podendo possivelmente ser também óxidos complexos.

Série D, material solubilizado e deformado

A condição de 5 % de deformação a frio, visou criar um arranjo homogêneo de discordâncias, de modo a possibilitar em tratamento térmico posterior ou ensaio a quente, a precipitação intergranular de carbonetos. O material após 5 % de deformação a frio, apresentou uma subestrutura razoavelmente uniforme, consistindo de emaranhados e células de deformação incipientes, como ilustrado na micrografia eletrônica de transmissão, Figura 4.



Fig. 4. Micrografia eletrônica de transmissão do material solubilizado e deformado 5 % a frio, série D, mostrando uma subestrutura incipiente de células de deformação e emaranhados.

Série DE, material solubilizado, deformado e envelhecido

O material da série DE foi submetido a uma pré-deformação de 10 % a frio seguida de envelhecimento a 800 °C por 24 h. A pré-deformação visou, introduzir no material uma subestrutura de discordâncias que, na temperatura de envelhecimento sofreu algumas modificações microestruturais como: recuperação parcial da subestrutura de discordâncias, precipitação e endurecimento. O envelhecimento a uma

temperatura superior a um possível ensaio ou uso do material, permite diminuir o potencial de precipitação (supersaturação) levando a quantidades menores de precipitados, portando sendo possível uma maior precipitação em serviço.

A análise por microscopia óptica, evidenciou uma ligeira variação no tamanho de grão austenítico na seção transversal, que passou de $22 \pm 2 \mu\text{m}$ na condição solubilizado, para $19 \pm 2 \mu\text{m}$ na condição deformado e envelhecido. A análise por microscopia óptica também evidenciou a presença de precipitados intra e intergranulares conforme mostrado na Figura 5.

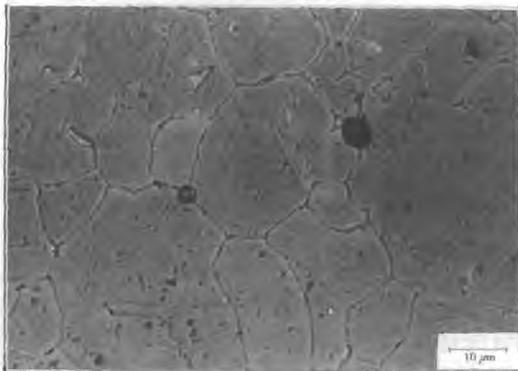


Fig. 5. Micrografia óptica do material solubilizado, deformado e envelhecido, série DE, mostrando os contornos de grão, maclas de recozimento, inclusões e precipitados intra e intergranulares. Ataque eletrolítico 60 % HNO_3 e 40 % H_2O .

A estrutura observada por MET revelou uma subestrutura caracterizada por células incipientes e discordâncias ancoradas a precipitados finos tipo NbC, como mostrado na Figura 6. Esta figura mostra também áreas claras onde as discordâncias se moveram e deixaram precipitados livres em forma de pequenos pontos, evidenciando uma recuperação parcial da subestrutura.

A precipitação de carbonetos de nióbio finos, em discordâncias, torna-se mais fácil por acomodar uma diferença de parâmetros de rede da ordem de 20 % ($a_{\text{NbC}} = 0,444 \text{ nm}$ e $a_{\text{austenita}} = 0,359 \text{ nm}$). As perturbações do reticulado ao redor das discordâncias, facilitam a nucleação destes precipitados no interior dos grãos da matriz. Entretanto a precipitação do NbC pode ocorrer também em discordâncias extrínsecas de contorno de grão. Os precipitados formados em discordâncias extrínsecas (discordâncias da matriz que se moveram até o contorno de grão) são geralmente alongados na direção da linha de discordância.

Embora a diferença de parâmetros de rede entre a austenita e o carboneto de nióbio seja da ordem de 20 %, alguns autores^[25] têm encontrado relações de orientações entre as duas fases, do tipo $(001)_{\text{austenita}} // (001)_{\text{NbC}}$ e $[001]_{\text{austenita}} // [001]_{\text{NbC}}$. Para este material pelo menos nos estágios iniciais de crescimento do precipitado, foi observado coerência entre as duas fases. Se por um lado o crescimento leva

à perda de coerência (desajuste do parâmetro de rede), por outro, o coalescimento destes precipitados é lento[22]. A presença de fases em contornos de grão, foi observada, embora a sua identificação não tenha sido possível por difração em área selecionada no microscópio eletrônico de transmissão.



Fig. 6. Micrografia eletrônica de transmissão do material solubilizado, deformado e envelhecido, série DE, mostrando um arranjo de células incipiente, discórdâncias ancoradas a precipitados finos secundários, emaranhados de discórdâncias ao redor de um carboneto primário e precipitados secundários livres.

A fração em peso dos precipitados extraídos do material de partida da série DE, foi de 0,76 % e verificou-se por difratometria de raios-X, em comparação ao cartão 17-908 do "JCPDS"[23], a presença além do carboneto de nióbio já identificado, a presença de um composto intermetálico tipo fase de Laves (Fe_2Nb). A Tabela 4 mostra a indexação dos picos de difração de raios-X do composto intermetálico extraído.

Tabela 4. Indexação dos picos de difração de raios-X dos Fe_2Nb extraídos do material da série DE, estrutura hexagonal, $a_0 = 0,480$ nm, $c_0 = 0,788$ nm. (*) Sobreposto ao $(200)_{NbC}$.

hkl	d calculado, nm	d medido, nm	I/I ₀
110	0,240	0,240	55
103	0,222	0,221	(*)
200	0,208	0,208	30
112	0,205	0,205	100
201	0,201	0,201	70
004	0,197		
213	0,135		
006, 302	0,131		

O aço em estudo, contém um teor de nióbio superior ao necessário para combinar estequiometricamente com o carbono, ou seja, a razão Nb/C deste aço é de 13:1, sendo que a razão Nb/C_{0,75} estequiométrica é de 10,3:1. Portanto, o excesso de Nb que não se precipita na forma de NbC, permanece em

solução sólida, ou precipita na forma de fase de Laves durante o envelhecimento^[15].

Além da precipitação do carboneto de nióbio, poder-se-ia esperar a precipitação de outros carbonetos tais como o $M_{23}C_6$. Segundo a literatura^[26], os carbonetos $M_{23}C_6$ são menos estáveis termodinamicamente, mas a sua precipitação é cineticamente favorecida durante o envelhecimento na faixa de 600 °C a 700 °C. Entretanto para o aço deste trabalho, nas condições de tratamentos mecanotérmicos, a presença de $M_{23}C_6$, não foi observada por nenhuma das técnicas de análise microestrutural utilizadas.

Com o intuito de se verificar a eficácia do tratamento mecanotérmico, mediu-se a dureza do material da série DE a temperatura ambiente, tendo-se observado um endurecimento de cerca de 50 % em comparação ao material solubilizado (avaliação feita por medidas de microdureza Vickers). Este endurecimento é devido provavelmente à ação de processos de endurecimento por precipitação, e de processos de amolecimento como a recuperação de discordâncias e à retirada da matriz, associada à precipitação, de elementos de liga que normalmente tem efeito endurecedor por solução sólida tipo C, Nb e Mo.

Série C, material solubilizado e ciclado

Os ciclos de pré-deformação e envelhecimento (série C), na literatura denominado de tratamento mecanotérmico múltiplo (TMtM), consistindo de repetidas aplicações de pequenas deformações seguido de envelhecimento tem interessado aos pesquisadores por promover um aumento na densidade de discordâncias, sem a geração de estruturas celulares ou emaranhados, bloqueadas por precipitados secundários finos^[12].

No presente trabalho durante o tratamento cíclico de pré-deformação e envelhecimento, ocorreram os mesmos tipos de modificações microestruturais que na série DE, mas em intensidades diferentes. Por metalografia óptica não se observou variações microestruturais em relação ao material da série DE, sendo que somente a microestrutura observada por MET apresentou variações sensíveis. Associado a pequena deformação de 2 %, a microestrutura se caracterizou pela presença de, um arranjo uniforme de discordâncias em algumas regiões, e em outras um arranjo de discordâncias alinhadas, que durante o envelhecimento foram ancoradas a precipitados, em geral, maiores que os observados na série DE, como mostrado na Figura 7. Além disto, observou-se a presença de muitos precipitados livres na matriz, provavelmente associados à recuperação durante o tratamento térmico de envelhecimento.

A fração em peso dos precipitados extraídos do material da série C foi de 0,98 % sendo identificado por difratometria de raios-X o carboneto de nióbio e fase de Laves Fe_2Nb . Este tratamento mecanotérmico de ciclos de deformação e envelhecimento, revelou-se um potente método de aumento da precipitação, retirando uma maior quantidade de soluto da matriz em comparação aos outros tratamentos utilizados. O material ciclado, série C, apresentou um endurecimento de 35 % em comparação ao material solubilizado (variação na microdureza e limite de escoamento à temperatura ambiente).

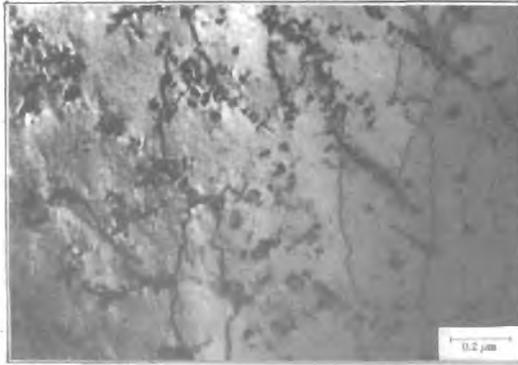


Fig. 7. Micrografia MET do material solubilizado e ciclado, série C, mostrando discordâncias de carácter retilíneo, precipitação secundária fina em forma de fileiras e precipitados secundários livres.

CONCLUSÕES

As técnicas de análise microestrutural utilizadas permitiram a identificação precisa das fases presentes, entretanto a localização de todas as fases na microestrutura não foi possível.

Foi mostrado que os tratamentos mecanotérmicos utilizados, mostraram-se capazes de alterar o modo de precipitação dos carbonetos de nióbio e da fase de Laves Fe_2Nb .

A subestrutura de discordâncias observadas, dependendo da condição de tratamento mecanotérmico, foi caracterizada por um arranjo de uniforme de discordâncias, discordâncias alinhadas e células incipientes equiaxiais ou alinhadas.

BIBLIOGRAFIA

- [1] ZAHRA, A. A. & SCHOEDER, R. The influence of thermomechanical treatments on the creep behavior of DIN 1.470 austenitic stainless steel at 973 K. Jülich, Kernforschungsanlage Jülich GmbH, April 1981. p. 1-15. (Jül - SPEZ - 109).
- [2] LINARD, M. Comunicação particular aos autores. 1993.
- [3] PECKNER, D. & BERNSTEIN, J. M. Handbook of stainless steels, New York, Mc Graw-Hill, 1977. p. 4.1-78.
- [4] WEISS, B. & STICKLER, R. Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel. Metall. Trans., **3**: 851-66, Apr. 1972.
- [5] PADILHA, A. F. Efeitos de tratamentos térmicos e mecanotérmicos sobre o comportamento em fluência a 660 °C de aço inoxidável austenítico estabilizado com titânio. Metalurgia (São Paulo), **39**(309):413-18, ago. 1983.
- [6] KLUEH, R. L. Effect of neutron irradiation on properties of steels, In: ASM International Metals Handbook, tenth Ed., vol. 1: Properties and selection: iron, steels, and high-performance alloys, Materials Park, OH, 1990. p. 653-61.
- [7] McELROY, R. J. & SZKOPIAK, Z. C. Dislocation-substructure-strengthening and mechanical-thermal treatments of metals. Int. Metall. Rev., **17**:175-202, 1972.
- [8] ASHBY, M. F. Strengthening methods in metals and alloys. In: INSTITUTE OF METALS. The microstructure and design of alloys: proceedings of the 3rd international conference on the strength of metals and alloys, held in Cambridge, Engl. 20-25 Aug. 1973. London, 1973. v. 2, p. 8-42.
- [9] SELLARS, C. M. & TEGART, W. J. McG. Hot workability. Int. Metall. Rev., **17**:1-24, 1972.
- [10] McQUEEN, H. J. The production and utility of recovered dislocation substructures. Metall. Trans., **A**, **8A**:807-24, J. 1974.

- [11] GITTUS, J. H. *Creep viscoelasticity and creep fracture in solids*, Science Publishers, 1975. p. 448.
- [12] NATEGH, S.; GOODHEW, P. J.; SZOPIAK, Z. C. Creep in multiple mechanical thermal treated austenitic steel. In: HAASEN, P.; GEROLD, V.; KOSTORZ, G. eds. *Strength of metals and alloys: proceedings of the 5th international conference... held in Aachen, 27-31 Aug., 1979*, Toronto, Pergamon, 1979. p. 477-83.
- [13] KESTERNICH, W. & MEERTENS, D. Microstructural evolution of titanium stabilized 15Cr-15Ni steel. *Acta Metall.*, 34(6):1071-82, 1986.
- [14] OLANDER, D. R. *Fundamental aspects of nuclear reactor fuel elements*. Washington, D.C., Energy Research and Development Administration, 1976. p. 418-517. (TID-26711-P1).
- [15] KEOW, S. R. & PICKERING, F. B. Niobium in stainless steels. In: STUART, H. ed. *Niobium: proceedings of the international symposium... held in San Francisco, Ca.*, Nov. 8-11, 1981. Metallurgical Society of AIME, p. 1113-41.
- [16] DEIGHTON, M. Solubility of NbC in 20 % Cr - 25 % Ni stainless steel. *J. Iron Steel Inst.*, May 1967, p. 535-8.
- [17] LAKSHMAN, V. K. & KIRKALDY, J. S. Solubility product for niobium carbide in austenite. *Metall. Trans., A*, 15A:541-53, Mar. 1984.
- [18] SHIMITZ, H. *Stahl-Eisen liste, herausgegeben von Verein der Deutschen Eisenhüttenleute*, Dusseldorf, s. ed., 1972. p. 80.
- [19] BELL, F. C. & SONON, D. E. Improved metallographic etching techniques for stainless steel and for steel to carbon steel weldments. *Metallography*, 2:91-107, 1976.
- [20] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard methods for determining average grain size*. Jan. 29, 1982. (ASTM e 112-82). In: 1983 Annual book of ASTM Standards, section 3: Metals test methods and analytical procedures, vol. 03.03: Metallography; non-destructive testing, p. 121-55.
- [21] PADILHA, A. F. Utilização da extração de precipitados na identificação de constituintes microestruturais. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS. *ABM: anais do 38º congresso anual... realizado em São Paulo, jul. 1983*. São Paulo, 1983. p. 299-318.
- [22] BURKE, K. E. Chemical extraction of refractory inclusions from iron and nickel base alloys. *Metallography*, 8:473-88, 1975.
- [23] PADILHA, A. F.; PETOLILHO, J. C.; FALLEIROS, I. G. S. Uma discussão sobre os efeitos de adição de Zr, Ti, Nb e V na microestrutura de aços inoxidáveis austeníticos. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS. *CONFIT: anais do simpósio... realizado em Belo Horizonte, set. 1983*. São Paulo, 1983. p. 93-117.
- [24] JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS JCPDS. International center for diffraction data, 1978.
- [25] STORMS, E. K. *The refractory carbides*. New York, Academic, 1967.
- [26] HADRILL, D. M.; YOUNGER, R. N.; BAKER, R. G. Precipitation of niobium carbide on dislocation in austenite. *Acta Metall.*, 2:982-4, 1961.
- [27] HARRIES, D. R. Physical metallurgy of the Fe-Cr-Ni austenitic steels. In: COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. Mechanical behavior and nuclear applications of stainless steel at elevated temperatures: proceedings of the International conf. on... held in Varese, Italy, 20-22 May, 1981. London, Metals Society, 1982. p. 1-14. (EUR-8055).

ABSTRACT

The influence of microstructural variables controlled by mechanical-thermal treatments of niobium stabilized stainless steel, was studied. The effect of the solution treatment, predeformation, predeformation plus aging and cycles of predeformation-aging were analyzed. Transmission electron microscopy, X ray diffraction of extracted precipitates, and microanalysis were used to characterize the microstructure of this material. The results show that the microstructure is dependent on the mechanical thermal treatment used. The presence of the following phases, niobium carbide and Laves phase was detected. The dislocation substructure observed can be characterized by the presence of either a uniform array of dislocation, aligned dislocations, incipient cell structures (equiaxial and/or aligned) depending on the conditions used.