

BR 712 181
INIS-BR--2806

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

EFEITO DE TRATAMENTOS MECANOTÉRMICOS NA FLUÊNCIA DE AÇO
INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO ESTABILIZADO COM NIÓBIO

JESUALDO LUIZ ROSSI

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de "Mestre na Área de Concentração em Reactores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear".

Orientador: Dr. Paulo Iris Ferreira

SÃO PAULO
1987

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

EFEITO DE TRATAMENTOS MECANOTÉRMICOS NA FLUÊNCIA DE AÇO
INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO ESTABILIZADO COM NIÓBIO

JESUALDO LUIZ ROSSI

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de "Mestre na Área de Concentração em Reactores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear".

orientador: Dr. Paulo Iris Ferreira

SÃO PAULO
1987



A minha mãe e minha tia.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Paulo Iris Ferreira pela orientação que tornou possível o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Chefe do Departamento de Metalurgia Nuclear, Ivan de Aquino Viana pelo apoio.

À Isolda Costa pelo incentivo e colaboração.

Ao Dr. Waldemar Alfredo Monteiro pela execução das análises por microscopia eletrônica de transmissão.

Ao Dr. Angelo Fernando Paçilha pelo apoio e sugestões.

As colegas Química Rejane Aparecida Nogueira e Física Ana Lúcia Exner Godoy pelas microanálises.

Ao Dr. Manfred Schirra (KFK-Karlsruhe-RFA), pelo fornecimento do material.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa concedida durante parte deste trabalho.

Aos amigos do Departamento de Metalurgia Nuclear e em especial à Aldenice Alves Batista, Marlene de Fátima Pereira Marcelino, Antonio Carlos Martins Correia, Nelson Baptista C. de Lima, Antonio Soares Gouveia, Nildemar Aparecido Messias Ferreira, Celso Vieira de Moraes, Glauson Aparecido F. Machado e Enrique J. Galé Pola, pelo apoio e auxílio durante o desenvolvimento deste trabalho.

**À Superintendência e Diretoria de Materiais Nucleares,
do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela oportu
nidade e facilidades de pesquisa.**

**À todos que direta ou indiretamente contribuíram na
elaboração deste trabalho.**

EFEITO DE TRATAMENTOS MECANOTÉRMICOS NA FLUÊNCIA DE AÇO INOXI
DÁVEL AUSTENÍTICO ESTABILIZADO COM NIÓBIO

Jesualdo Luiz Rossi

RESUMO

Estudou-se a influência de variáveis microestruturais controladas - partir de tratamentos mecanotérmicos, no comportamento em fluência do aço DIN 1.4981, material candidato ao revestimento de elementos combustíveis de reatores nucleares.

Os efeitos dos tratamentos de solubilização, da pré-deformação, da pré-deformação e envelhecimento e de ciclos de pré-deformação e envelhecimento na fluência a 990 K ao ar, sob tensões na faixa de 70 MPa a 310 MPa, nos resultados obtidos, mostraram que: este material tem resistência à fluência superior ao aço AISI 316 solubilizado; a taxa mínima de fluência, $\dot{\epsilon}_{\min}$, obedece a equação do tipo $\dot{\epsilon}_{\min} = A \sigma^n$ onde σ é a tensão aplicada, A é uma constante e n é o expoente da tensão - A e n foram determinados para as várias condições do material analisado; uma transição no comportamento em fluência é observado em determinados níveis de tensão; os tratamentos mecanotérmicos não beneficiaram as propriedades em fluência deste material; os tratamentos mecanotérmicos de pré-deformação e de pré-deformação seguido de envelhecimento induziram uma fragilização em serviço e o tratamento de ciclos de pré-deformação e envelhecimento provocou um aumento na ductilidade.

Com o auxílio das técnicas de microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios X de precipitados extraídos e de microanálise "in situ", caracterizou-se a microestrutura deste material, a qual se mostrou possível de ser alterada pelos tratamentos mecanotérmicos e pela fluência. Foram identificadas as seguintes fases no material nas diversas condições: carbonetos de nióbio, fase de Laves Fe_2Nb , fase sigma- $FeCr$. A subestrutura de

discordâncias observada, dependendo da condição de tratamento mecanotérmico e ensaio, foi caracterizada por um arranjo uniforme de discordâncias, discordâncias alinhadas, células incipientes equiaxiais ou alinhadas e subgrãos ligeiramente alongados.

Os resultados mecânicos e microestruturais obtidos indicaram que a precipitação de fases endurecedoras, quando ocorrendo simultaneamente à deformação, no ensaio é mais eficaz no aumento da resistência à fluência.

THE EFFECT OF MECHANICAL-THERMAL TREATMENTS ON THE CREEP
BEHAVIOR OF A NIOBIUM STABILISED STAINLESS STEEL

Jesualdo Luiz Rossi

ABSTRACT

The influence of microstructural variables controlled by mechanical-thermal treatments on the creep behavior of DIN-Werkstoff Nr. 1.4981 stainless steel a material candidate for use as cladding of fast breeder reactor fuel elements, was studied.

The effect of the solution treatment, predeformation, predeformation plus aging and cycles of predeformation-aging, on the creep results obtained at 990 K, for applied stresses in the range 70 MPa - 310 MPa, are analysed. The results show: this material presents a creep strength superior to that show by AISI 316 stainless steel; the minimum creep rate, $\dot{\epsilon}_{\min}$, can be described by a power law, $\dot{\epsilon} = c \sigma^n$, where c is the applied stress, A is a constant and n is the stress sensitivity coefficient - A and n were determined for the various material conditions analyzed; a transition on the creep behavior is observed at a certain stress; the mechanical -thermal treatments were seen to be ineffective on the improvement of the creep strength; the pre-deformation and pre-deformation plus aging treatments were seen to induce material embrittlement whereas the cyclic treatments induced increased ductility.

Transmission electron microscopy, X ray diffraction of extracted precipitates, and microanalysis were use to characterize the microstructure of this material. The results show that the microstructure is dependent on the mechanical thermal treatment and on the creep test condition utilized. The presence of the following phases, niobium carbide, NbC, Laves phase, Fe₂Nb, and sigma phase Fe-Cr, 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) or slightly elongated subgrains, depending on the conditions used.

The mechanical and microstructural results obtained in this work, indicated that the precipitation of strengthening phases, when occurring simultaneously to the creep deformation is much more effective in improving the creep strength.

ÍNDICE

	pag.
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
CAPÍTULO II - REVISÃO TEÓRICA	4
ASPECTOS FENOMENOLÓGICOS DA FLUÊNCIA	4
EFEITOS DE TRATAMENTOS MECANOTÉRMICOS NA FLUÊNCIA	9
EFEITO DA ADIÇÃO DE NIÓBIO NA MICROESTRUTURA	12
EFEITO DA IRRADIAÇÃO NEUTRÔNICA NOS AÇOS ...	13
CAPÍTULO III - MATERIAL E MÉTODOS	16
MATERIAL	16
MONTAGEM DO APARATO EXPERIMENTAL	18
TRATAMENTOS TÉRMICOS E MANOTÉRMICOS	20
ENSAIOS DE FLUÊNCIA	22
CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	23
CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
ENSAIOS DE FLUÊNCIA A 990 K	33
CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS AMOSTRAS	47
MATERIAL DE PARTIDA	47
MATERIAL ENSAIADO	62
CAPÍTULO V - CONCLUSÕES	84
CAPÍTULO VI - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	86
CAPÍTULO VII - BIBLIOGRAFIA	87

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de aços inoxidáveis (por volta de 1910) deveu-se à observação de que os aços contendo mais que 13% de Cr eram resistentes a corrosão e à oxidação e que a fase austenítica poderia ser estabilizada a temperatura ambiente pela adição de níquel, resultando nos primeiros aços inoxidáveis com cerca de 18% de Cr e 8% de Ni. Estes materiais, todavia, eram susceptíveis à chamada corrosão intergranular causada pelo empobrecimento em cromo das regiões adjacentes aos contornos de grão devido à precipitação de carbonetos de cromo. Para solucionar este problema surgiram os aços com baixo teor de carbono ($< 0,03\%$ de C), e os aços estabilizados com nióbio e titânio, que formam preferencialmente carbonetos desses elementos, evitando ou diminuindo o empobrecimento em cromo das regiões adjacentes aos contornos de grão (1).

Os aços inoxidáveis austeníticos da série AISI 300, têm sido extensivamente usados na indústria química, e suas aplicações estenderam-se aos serviços em altas temperaturas, tais como turbinas de propulsão e usinas de geração de energia (2). Entretanto para tempos prolongados em serviço em altas temperaturas, estes aços apresentam uma extensiva precipitação de fases intermetálicas e carbonetos que comprometem suas propriedades mecânicas (3). De modo a contornar este problema, tem-se procurado desenvolver aços inoxidáveis com composição química balanceada, isto é, com teor de cromo mais baixo que os aços AISI 316, ao lado de um teor mais alto de níquel e um melhor balanceamento de molibdênio, juntamente com a adição de estabilizantes tipo nióbio e titânio (4). Nesta linha encontra-se o aço DIN 1.4981 ou DIN X 8 Cr Ni Mo Nb 1616.

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 de "Three Mile Island" a questão aço inoxidável versus "Zircaloy" foi reaberta e, desde então diferentes estudos têm sido conduzidos enfocando não somente fatores de desempenho, mas também o fator segurança (5).

Com o advento dos protótipos de reatores rápidos refrigerados a sódio líquido, onde o revestimento do elemento combustível opera em temperaturas da ordem de 893 K, podendo em alguns pontos atingir temperaturas da ordem de 983 K (6), tubos de paredes finas de aço inoxidável austenítico vêm sendo utilizados como revestimento de varetas combustível nestes tipos de reatores (7), sendo que o aço DIN 1.4981 é candidato a ser empregado neste tipo de reator.

OBJETIVOS

Na procura de materiais com elevada resistência mecânica e resistência à corrosão e à oxidação em temperaturas elevadas, 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 citado como um caminho promissor (8).

O propósito do presente trabalho foi o de verificar a influência de parâmetros microestruturais, controlados a partir de tratamentos mecanotérmicos específicos, no processo de fluência a 990 K do aço DIN 1.4981.

A escolha deste material se prende ao fato de ser um aço comercial, de utilização no campo nuclear, e de ser o Brasil detentor da maior reserva mundial de nióbio. A temperatura de ensaio de 990 K foi escolhida, de modo que este trabalho possa ter uma importância tecnológica, pois o revestimento de varetas combustíveis de reatores rápidos pode operar a

temperaturas desta ordem (6). Esta temperatura também foi escolhida de modo a que os tempos envolvidos nas experiências fossem compatíveis com uma dissertação de mestrado e também por se dispor de dados publicados na literatura, que permitiriam uma análise mais aprofundada.

CAPÍTULO II - REVISÃO TEÓRICA

Neste capítulo será apresentada uma revisão do processo de fluência em temperaturas elevadas de modo a fornecer informações pertinentes ao entendimento do assunto.

ASPECTOS FENOMENOLÓGICOS DA FLUÊNCIA

a - Fluência de materiais puros

Em um ensaio de fluência, uma amostra é submetida a uma tensão ou carga constante numa dada temperatura. Para um metal puro bem recozido, ensaiado em tração sob tensão constante, a deformação total, ϵ , usualmente aumenta gradualmente com o tempo, t , da maneira mostrada na figura 2.1. Inicialmente há uma deformação instantânea, ϵ_0 , devido à aplicação da carga, que é seguida, por um período de fluência primária (estágio I) no qual a taxa de deformação, $\dot{\epsilon} = d\epsilon / dt$, decresce com o decorrer do tempo; por um período de fluência secundária ou estado estacionário (estágio II) no qual a taxa de deformação permanece essencialmente constante; e finalmente por um período de fluência terciária (estágio III) no qual a taxa de deformação aumenta rapidamente até a ruptura do corpo de prova. O estágio de fluência primária é associada à formação de uma subestrutura interna, e esta subestrutura permanece razoavelmente constante durante o estágio secundário. O advento do estágio terciário de fluência é usualmente devido a uma perda da homogeneidade do material, tal como a formação de vazios intergranulares, trincas ou o desenvolvimento gradual da extricção (9).

Existem duas áreas de investigação importantes e complementares, correlacionando ensaios de fluência aos problemas tecnológicos. A primeira área trata de métodos de previsão e entendimento da taxa de deformação no estágio secundário

rio. A segunda, concerne ao entendimento do estágio terciário de fluência e portanto o desenvolvimento de procedimentos de previsão do tempo de ruptura, sendo que esta área não será objeto de estudo neste trabalho.

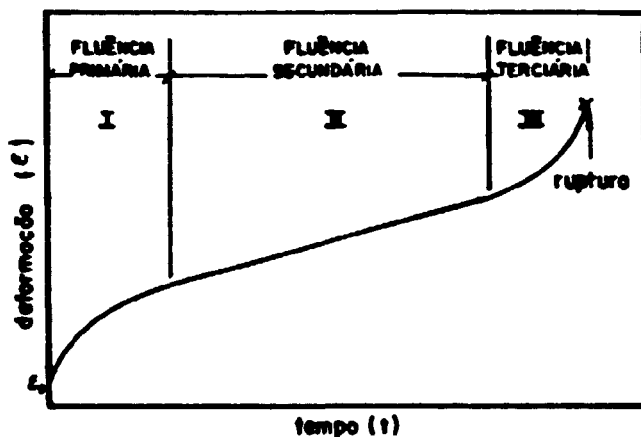


Figura 2.1 - Curva típica de fluência de um metal puro bem recozido, mostrando os estágios primário, secundário e terciário.

A taxa de fluência no estado estacionário, em temperaturas homólogas maiores que 0,5 é fortemente dependente da tensão aplicada e da temperatura. Os aspectos gerais da fenomenologia do processo de fluência, foram revistos e analisados detalhadamente por Sherby e Burke (9), Mukherjee (10), Takeuchi e Argon (11) e mais recentemente (1985) por Oikawa e Langdon (12). Como resultado, foi possível mostrar que a taxa de fluência, $\dot{\epsilon}$, de um metal puro na região secundária depende da temperatura absoluta de ensaio, T , da tensão aplicada, σ , e do tamanho de grão do metal, \bar{d} , existindo uma equação geral que correlaciona estes vários parâmetros, e pode ser expressa por:

$$\dot{\epsilon} = A \frac{D G b}{K T} \left(\frac{b}{\bar{d}}\right)^m \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n \quad (2.1)$$

onde D é o coeficiente de auto difusão ($D = D_0 \exp(-Q/RT)$, sendo D_0 um fator de frequência, Q a energia de ativação para a auto difusão e R a constante dos gases), G é o módulo de cisalhamento, b é o vetor de Burgers, K é a constante de Boltzmann, A é uma constante adimensional e n e m são, respectivamente os expoentes da tensão aplicada e do inverso do tamanho de grão. Devido à dependência potencial da taxa de fluência com a tensão, o processo de fluência nesta faixa de T é denominado de fluência potencial.

Em tensões elevadas ($\sigma/G > 10^{-3}$), ocorre um desvio da lei de potência e a equação 2.1 pode ser substituída por uma dependência exponencial na tensão do tipo:

$$\dot{\epsilon} = B \exp(\epsilon \sigma) \quad (2.2)$$

onde ϵ é uma constante e B é uma variável que inclui a dependência com a temperatura (13).

A equação 2.1 é obedecida numa larga faixa de tensões ($10^{-5} < \sigma/G < 10^{-3}$), usualmente referida como faixa de tensões intermediárias. O expoente da tensão nesta região é próximo a 5 e este comportamento é associado como processos de escalagem e escorregamento viscoso de discordâncias (14), (12). A equação 2.1 é também obedecida em tensões baixas ($\sigma/G < 10^{-5}$) mas o expoente de tensão, n , é igual a 1 e o material se comporta como um fluido Newtoniano viscoso, existindo três mecanismos distintos responsáveis por este comportamento. Dois destes mecanismos são baseados no fluxo de vacâncias sob ação de uma tensão aplicada (fluência difusional de Nabarro-Herring e fluência de Coble (15), (16), (17) e o terceiro é o processo denominado de fluência de Harper-Dorn (18).

b - Fluência de ligas de solução sólida

Como nos metais puros, o comportamento em fluência de ligas de solução sólida, em geral, pode ser dividido em três regiões, quando se plota a taxa de fluência no estado estacionário

nário versus a tensão aplicada. Existe uma região de tensões baixas com n igual a 1, uma região de tensões intermediárias com fluência potencial, e há também o desvio da fluência potencial em tensões maiores. Também as ligas de solução sólida são similares aos metais puros quanto ao mecanismo de fluência que, em tensões intermediárias, ocorre por escorregamento e escalagem de discordâncias (12). Se dois mecanismos de deformação operam independentemente, suas taxas de deformação individuais são aditivas e o mecanismo controlador do processo é o mecanismo que tem a maior taxa de deformação, enquanto que se dois processos operam sequencialmente, como o escorregamento e posterior escalagem de uma discordância simples, o processo mais vagaroso domina o comportamento observado. Como para metais puros o escorregamento é muito rápido, então a escalagem de discordâncias é o processo mais vagaroso, controlando a taxa de fluência. Em contraste, existe a possibilidade de nas soluções sólidas se formar uma atmosfera de átomos de soluto ao redor das discordâncias, restringindo o seu escorregamento, sendo portanto o escorregamento viscoso de discordâncias o mecanismo controlador da taxa de fluência (12).

Segundo Sherby e Burke (9) as ligas de solução sólida podem ser classificadas em duas categorias: soluções sólidas de classe I que seguem o comportamento similar ao dos metais puros; e classe II possuindo comportamento diferente. Evidências experimentais (9), (10), (19), definem cada classe das ligas de soluções sólidas, em função do valor numérico do expoente de tensão n . As características de cada classe resumidamente são:

Classe I: - o expoente da tensão está em torno de 3 ($n \approx 3$); não ocorre ou é muito pequena a deformação instantânea após a aplicação da carga; não apresenta o estágio transitório; a taxa mínima de fluência parece não ser função da energia de falha de empilhamento; subgrãos não são geralmente formados, e quando o são apresentam-se menos pronunciados do que em metais puros.

Classe II: - o expoente da tensão está em torno de 5 ($n \approx 5$); ocorre uma deformação instantânea no ato da aplicação da carga; a curva de fluência exhibe o estágio transiente normal; a

taxa mínima de fluência é função da energia de falha de empilhamento; um arranjo regular de subgrãos é formado durante o ensaio.

Esta nomenclatura sugerida, apesar de significativos progressos feitos na interpretação do comportamento em fluência, tem gerado divergências entre os pesquisadores, persistindo a dificuldade em se prever qual classe seguirá determinada solução sólida.

Mais recentemente Oikawa e Langdon (12), propuseram uma nomenclatura nova, dividindo os metais puros e ligas de soluções sólidas segundo dois comportamentos. Um comportamento denominado classe A (tipo liga) que em tensões intermediárias é descrito em termos de uma subestrutura consistindo de um arranjo uniforme de discordâncias, não existindo evidências da formação de subgrãos, de efeitos transientes onde o estágio primário de fluência é muito curto, e também associada a faixa de tensões onde ocorre o escoamento viscoso de discordâncias e o expoente de tensão $n=3$. O comportamento em tensões intermediárias, quando $n=5$, é denominado de classe M (tipo metal puro) e é descrito em termos de uma subestrutura de discordâncias baseada em subgrãos ou células, em termos de efeito de transiente onde o estágio primário de fluência é extenso, e no mecanismo de deformação onde a escalagem de discordâncias é o mecanismo controlador da taxa de fluência, dependendo também da energia de falha de empilhamento e da concentração de soluto.

c - Fluência em ligas endurecíveis por precipitação.

O procedimento para a descrição da fluência em ligas endurecíveis por precipitação é também baseado na definição de uma taxa mínima de fluência e descreve sua dependência com a tensão e temperatura em termos de um expoente de tensão e uma energia de ativação. Os resultados são geralmente interpretados em termos de modelos usados para os metais puros em uma forma mais simplificada, devido às dificuldades em se avaliar corretamente a influência de variáveis microestruturais no processo de fluência.

A taxa mínima de fluência neste caso, é o resultado de um balanço entre os processos de endurecimento induzidos pela deformação e/ou precipitação e os processos de amolecimento associados à recuperação da subestrutura de discordâncias, à degradação das partículas (i. e. coalescimento) e ao acúmulo de danos, não estando muito bem estabelecido ainda se a subestrutura de discordâncias está em um estado de equilíbrio neste ponto. A fluência acelera a precipitação devido ao aumento da densidade de sítios de nucleação, i.e., discordâncias novas e, neste sentido, o período inicial do ensaio de fluência é por si só um pré-tratamento mecanotérmico do material (21).

É um fato bem estabelecido na literatura (9), (10), (22), que os metais puros e ligas de classe II, ou mais recentemente (12), materiais de comportamento classe M, para temperaturas homólogas superiores a 0,5, apresentam uma transição no comportamento em fluência, em determinados níveis de tensão. Em geral, para tensões abaixo da transição, a taxa mínima de fluência $\dot{\epsilon}_{\min}$, apresenta uma dependência em potência com a tensão σ , enquanto que acima da transição, os resultados são melhor ajustados por uma função exponencial. Os aços inoxidáveis vêm sendo tradicionalmente enquadrados na classe II, com base nos valores de n obtidos por Garofalo (13). Assim:

$$\dot{\epsilon}_{\min} = A \sigma^n \quad (\text{tensões abaixo da transição}) \quad (2.3)$$

$$\dot{\epsilon}_{\min} = B \exp(\beta \sigma) \quad (\text{tensões acima da transição}) \quad (2.4)$$

onde os parâmetros A e B incluem a dependência em temperatura e n e β são constantes.

EFEITOS DE TRATAMENTOS MECANOTÉRMICOS NA FLUÊNCIA

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 envolve o endurecimento por deformação e fenômenos associados. Tal procedimento é utilizado em tratamentos termome-

cânicos, i.e., "ausforming" e "isoforming", em materiais que sofrem uma transformação de fase, sendo que neste caso, a de formação é empregada para modificar o modo de decomposição de uma solução sólida metaestável 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 mecanotérmico, para diferenciar dos tratamentos tipo "ausforming" (8).

A introdução de uma subestrutura anterior ao ensaio de fluência, altera o comportamento em fluência dos materiais metálicos. Este aspecto foi tratado em vários artigos de revisão (8), (23), (24), (25), 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 crítica (8). Entretanto não está ainda claro se a pré-deformação antes do ensaio de fluência é realmente benéfica, havendo situações na qual a pré-deformação é ineficiente ou prejudicial em algumas propriedades de fluência. Lauritzen (26) mostrou que, para tubos de aço inoxidável, o trabalho a frio produziu tempos de ruptura em fluência a 973 K, inferiores ao material solubilizado, com excessão do material submetido a altas tensões circunferenciais ("hoop stress"). Outros autores (27), (28), reportaram que a pré-deformação em aços inoxidáveis causavam, em tensões altas, um decréscimo na ductilidade e na taxa mínima de fluência, e, em tensões baixas, causavam uma acentuada perda de ductilidade e resultavam em taxas de fluência não muito diferentes das do material solubilizado.

Para alguns tipos de aços inoxidáveis (29), (30), 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 Gittus (34), o melhor comporta

mento do material solubilizado comprova uma regra prática de que a precipitação durante o ensaio é mais efetiva que a precipitação antes do ensaio.

A pré-deformação seguida de tratamentos térmicos para alguns materiais, tais como níquel puro, ligas de níquel e alumínio puro, altera a curva de fluência e tende a decrescer a taxa de fluência no estado estacionário e aumentar o tempo de ruptura (31), (32), (25), (8).

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 (6), sendo que suas propriedades mecânicas e resistência a irradiação dependem sensivelmente da microestrutura anterior à irradiação (33).

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 (8). Basicamente estes tratamentos mecanotérmicos múltiplos (TMTM), consistem na aplicação de ciclos de tratamento de deformação a frio, seguido de envelhecimento. Mais recentemente Nategh e outros (35), aplicaram 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 de fluência.

Embora sejam numerosas as investigações realizadas, o entendimento completo do mecanismo responsável pelo aumento na resistência a fluência ainda está longe de ser atingido, dada a complexibilidade das interrelações entre subestrutura de discordâncias, precipitação em serviço e o comportamento macroscópico (8).

EFEITO DA ADIÇÃO DE NIÓBIO NA MICROESTRUTURA

Como mencionado anteriormente, 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 em 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 (36).

Estudos de precipitação e solubilidade de carbonetos de nióbio nos aços austeníticos estabilizados foram realizados por vários autores (36), (37), (38). As investigações relacionadas com a cinética de precipitação não foram, até o presente, suficientemente desenvolvidas. Entretanto 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 973 K (700 C). Deve ser enfatizado que o nitrogênio pode substituir o carbono podendo esta fase ser descrita como Nb(CN) (1).

A solubilidade do carboneto de nióbio na austenita é influenciada por variáveis tais como, temperatura, estequiometria e outras. Durante o envelhecimento em temperaturas próximas a 973 K, o Nb pode, ou ficar em solução sólida ou precipitar na forma de NbC, entretanto a presença de Nb em excesso ao requerido estequiometricamente, pode favorecer a precipitação da fase de Laves Fe₂Nb (1). A solubilidade do NbC na austenita de aços inoxidáveis tem sido expressa na forma de equações típicas de solubilidade do tipo da equação (2.4), para um aço com 18% Cr - 13% Ni-Nb (36).

$$\log[\text{Nb}][\text{C}] = \frac{-9350}{T} + 4,55 \quad (2.4)$$

O desenvolvimento do processo de refino de aço por argônio-oxigênio "AOD", nos últimos dez anos facilitou a obtenção de aços inoxidáveis com baixos teores de intersticiais

(C e N), levando a um declínio no uso de aços inoxidáveis estabilizados resistentes à corrosão. Ao mesmo tempo a constatação da existência de trincas por liquação em soldas de aços inoxidáveis estabilizados com nióbio tem resultado em uma menor utilização destes tipos de aço a despeito de suas excelentes propriedades de fluência. Recentes estudos entretanto sugerem que pequenas adições de nióbio ($\leq 0,3\%$) são essenciais para se evitar completamente a corrosão intergranular, evitar trincas por liquação e manter a resistência a fluência (36).

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 temperatura de irradiação (39).

Os neutrons de maior energia (neutrons rápidos, energia maior que 1MeV) têm um efeito consideravelmente maior do que os neutrons de menor de energia (neutrons térmicos). A figura 2.2 apresenta esquematicamente as modificações na microestrutura e propriedades dos metais e ligas em função da temperatura e dose.

O endurecimento por radiação é atribuído à produção, pela radiação, de diversos defeitos no material. Os defeitos mais comuns causados pela irradiação neutrônica nos metais e ligas são: defeitos puntiformes (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 intersticiais na forma de discos, seguido de um colapso dos planos atômicos adjacentes formando os anéis); linhas de discordâncias (geradas por anéis que se combinam com a subestrutura de discordância 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 e portanto permitindo que fases sejam formadas em tempos mais

curtos e temperaturas mais baixas do que a observada durante o envelhecimento convencional (40).

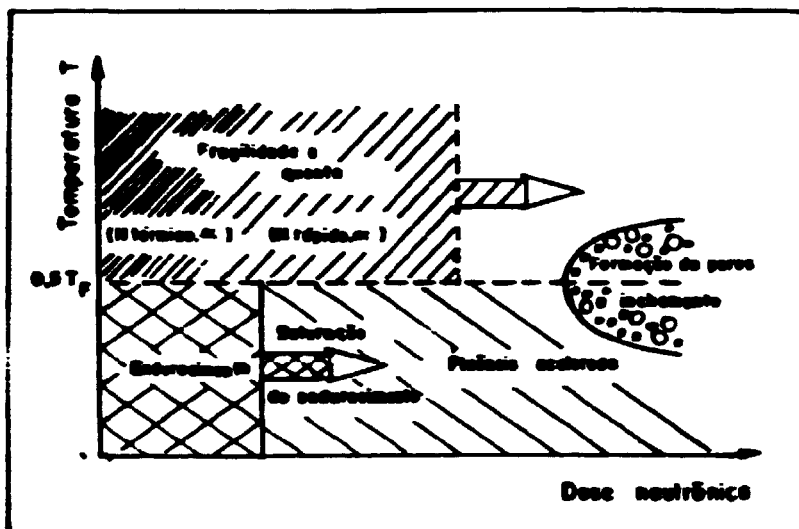


Figura 2.2 - Modificações na microestrutura e nas propriedades de metais e ligas em função da temperatura de irradiação e da dose de neutrons (39).

A fragilização é atribuída à formação de gás hélio a partir de transmutação de componentes (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 (40).

Os metais e ligas podem também sofrer 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 pontiformes 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 introduzida ajuda a impedir a formação destes 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 as propriedades em fluência (40).

Devido a estes efeitos, a fluência sob irradiação pode ou ser acelerada em relação a fluência convencional ou desenvolvida uma nova fluência em condições na qual não ocorreria . O primeiro tipo é denominado de fluência acelerada por irradiação e o segundo por fluência induzida por irradiação. O efeito da irradiação nos aços inoxidáveis geralmente reduz a taxa de fluência no estado estacionário, reduz o alongamento na ruptura e o tempo de ruptura (40).

CAPÍTULO III - MATERIAL E MÉTODOS

MATERIAL

O material utilizado nos ensaios foi um aço inoxidável austenítico estabilizado com nióbio, tipo X 8 Cr Ni Mo Nb 1616, DIN 1.4981, gentilmente cedido por Manfred Schirra, do Instituto de Pesquisa em Materiais do Centro Nuclear de Karlsruhe-Alemanha Ocidental (Institut für Material - und Festkörperforschung des Kernforschungszentrum Karlsruhe). Na tabela 3.1 é apresentada a composição química em peso da corrida utilizada, em comparação à especificação para o uso nuclear desta liga (41).

Tabela 3.1 - Composição química em peso da corrida utilizada neste trabalho em comparação à especificação para uso nuclear.

	Cr	Ni	Mo	C	Si	Mn	P	B	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
Espec.	15,50	15,50	1,60	0,04	0,30	1,50					100%
nuclear	17,50	17,50	2,00	0,10	0,60						max: 2

Fe:balanço Gases: $N_2=0,0135$; $O_2=0,0054$; $H_2=0,0003$

Os corpos de prova foram usinados de barras, originalmente recebidas com 13,5 mm de diâmetro, sendo estes divididos em duas séries:

- uma série, para a simulação dos efeitos dos pré-tratamentos na microestrutura, antes dos ensaios de fluência, figura 3.1.
- a outra série, para os ensaios de fluência, figura 3.2.

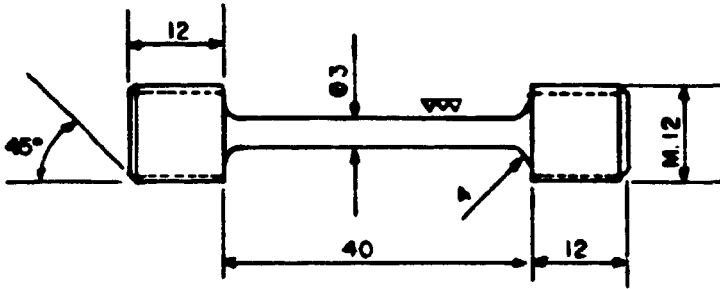


Figura 3.1 - Formato e dimensões nominais dos corpos de prova de simulação.

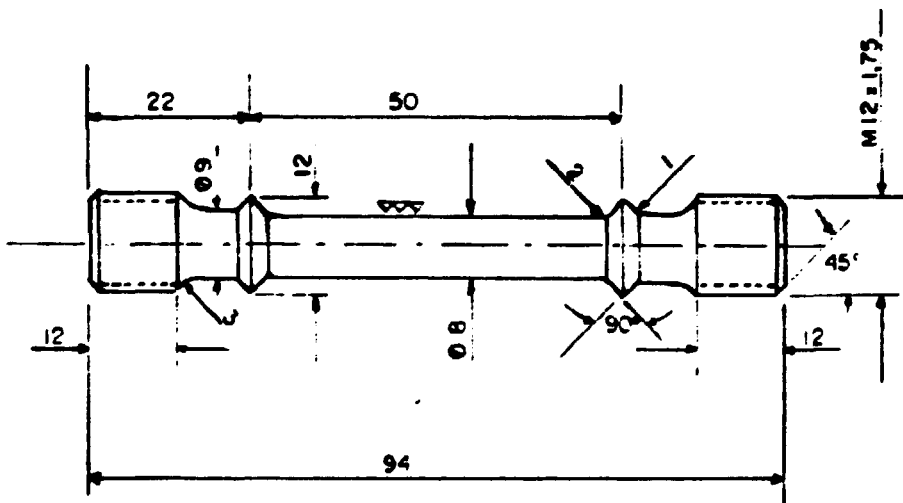


Figura 3.2 - Formato e dimensões nominais dos corpos de prova de fluência.

MONTAGEM DO APARATO EXPERIMENTAL

A montagem do aparato experimental envolveu uma série de trabalhos preliminares que possibilitou a execução dos ensaios, a saber:

a- Especificação e confecção dos corpos de prova, para simulação dos efeitos dos pré-tratamentos e, para os ensaios de fluência.

Os corpos de prova de simulação foram usinados com diâmetro da seção útil de três milímetros, visando facilitar a obtenção de lâminas finas para a observação ao microscópio eletrônico de transmissão.

Um procedimento não usual de fixação do extensômetro ao corpo de prova de fluência foi utilizado. Comumente o extensômetro é fixado ao corpo de prova por parafusos ajustados à sua seção útil. Entretanto com o decorrer do ensaio, devido à redução da área da seção transversal, o extensômetro pode deslizar, causando uma interrupção na medida da deformação instantânea. Isto pode ser evitado executando-se um ressalto próximo à cabeça rosqueada do corpo de prova, conforme mostrado na figura 3.2, onde são adaptadas castanhas bi-partidas, que uma vez presas às hastes do extensômetro, transmitem a deformação até os LVDTs ("Linear Variable Differential Transducer").

b- Construção de uma linha de purificação e limpeza de argônio comercial, para o tratamento de amostras em atmosfera inerte, figura 3.3.

A linha de gases construída consiste basicamente de dois sistemas absorvedores de impurezas. O primeiro contém uma serpentina de cobre parcialmente imersa em nitrogênio líquido, que retém basicamente a umidade. O segundo sistema consiste de um tubo metálico contendo em seu interior cavacos de urânio metálico. Quando este tubo é aquecido em um forno tubular a aproximadamente 673 K (400 C), a afinidade do urânio pelo oxigênio é fortemente acentuada, conseguindo-se então baixar a pressão parcial de oxigênio no argônio.

c- Aferição do extensômetro tipo LVDT.

A aferição do extensômetro utilizado nos ensaios de fluência foi feita acoplado-se a um micrômetro de precisão e obtendo-se a tensão de saída (em mV) em função do deslocamento em milímetros do extensômetro. A curva obtida é apresentada na figura 3.4 evidenciando a linearidade do extensômetro (fator de conversão igual a 18,76 mV/mm).

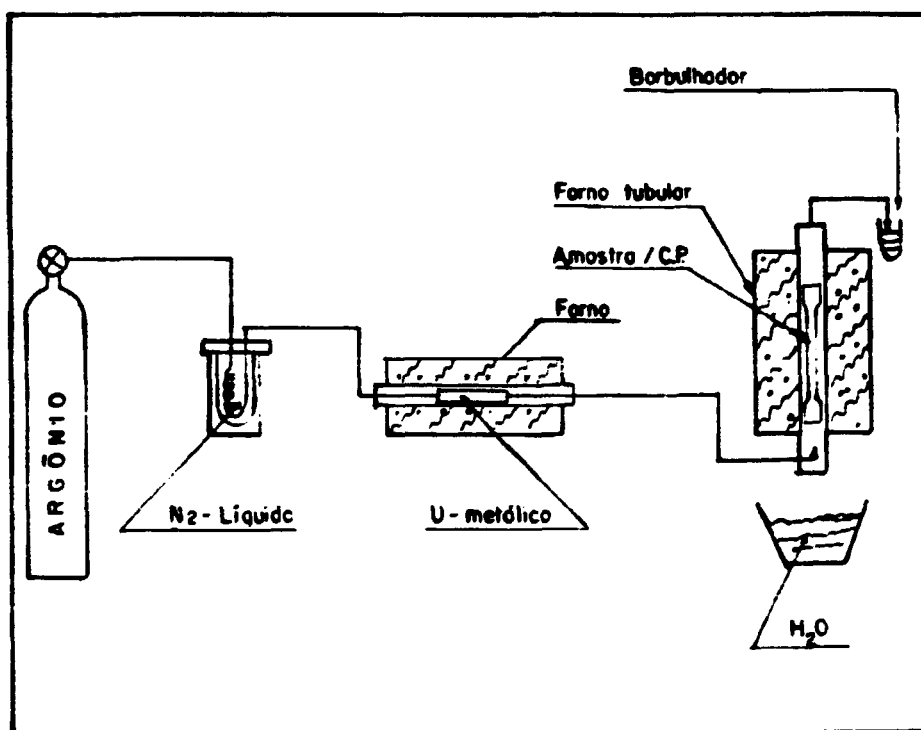


Figura 3.3 - Sistema de tratamento térmico e linha de purificação do argônio.

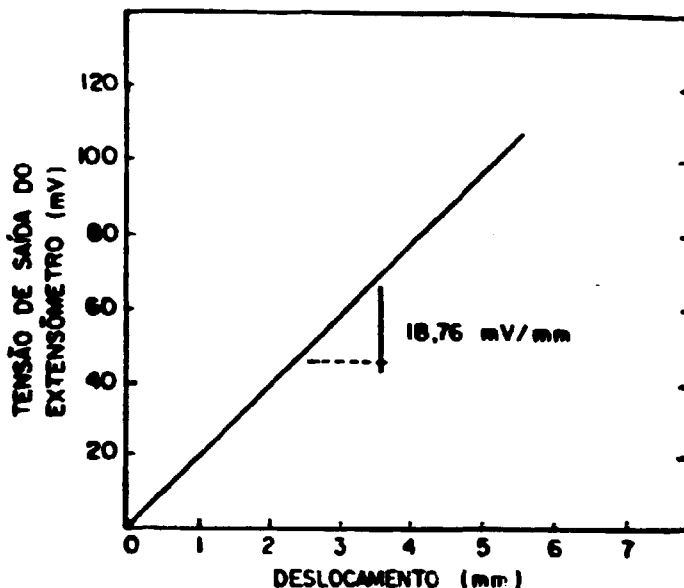


Figura 3.4 - Curva de aferição do extensômetro tipo LVDT.

TRATAMENTOS TÉRMICOS E MECANOTÉRMICOS

Os corpos de prova usinados foram inicialmente solubilizados a 1423 K por $9,0 \cdot 10^2$ s (1150 C por 0,25h) 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: corpos de prova somente solubilizados;
- . 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 1073 K por $8,64 \cdot 10^4$ s (800 C por 24 horas).
- . série C: idem à série S seguido de tratamento mecanotérmico múltiplo c. 5 ciclos de 2% de deformação uniaxial a frio seguido de envelhecimento a 1073 K por $3,6 \cdot 10^3$ s (800 C por uma hora).

A sequência de tratamentos térmicos e mecanotérmicos é mostrada no fluxograma, figura 3.5.

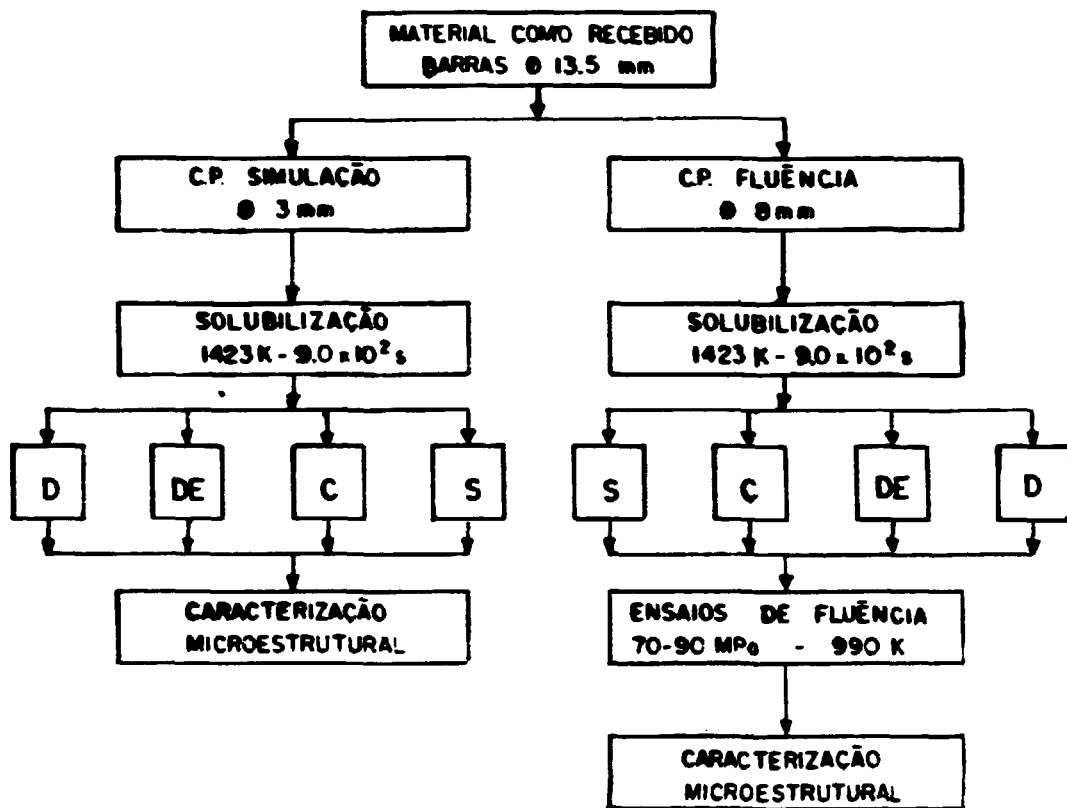


Figura 3.5 - Fluxograma da sequência de tratamentos térmicos, ensaios e caracterização microestrutural.

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 no comprimento útil dos corpos de prova foi da ordem de 3K.

A pré-deformação a frio foi do tipo uniaxial, realizada em um equipamento universal de ensaios tipo máquina dura,

sob velocidade de deformação de $3,3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. A deformação do corpo de prova foi controlada com o auxílio de um extensômetro ASTM classe B₁ (42).

ENSAIO DE FLUÊNCIA

Os ensaios de fluência foram executados sob condições de carga constante e ao ar.

A deformação foi medida por um extensômetro operado eletro-mecanicamente e acoplado a dois LVDTs (posicionados simetricamente), medindo a deformação a cada lado do corpo de prova, produzindo um sinal a ser registrado da deformação média ocorrida, com sensibilidade melhor que 0,02%.

Os ensaios de fluência foram executados a 990 K (717 C). A temperatura foi monitorada por dois termopares tipo K aferidos, posicionados próximo ao ressalto e em contato com o corpo de prova. O gradiente de temperatura ao longo do corpo de prova foi da ordem de 3 K durante toda a duração do ensaio.

Nestes ensaios de fluência, o forno resistivo utilizado para aquecer o sistema de garras, o corpo de prova e o extensômetro, atinge a temperatura de ensaio em aproximadamente uma hora a qual é estabilizada em três horas. Só então a carga com incerteza máxima de 0,5% é aplicada por um sistema mecânico contendo uma célula de carga servo-controlada. O equipamento possui também um sensor mecânico, que permite desligar o sistema logo após a ruptura do corpo de prova, de modo a se obter o tempo de ensaio, a deformação na ruptura a quente e minimizar a oxidação da superfície exposta na fratura. Este sistema de ensaio não permite a aplicação da carga instantaneamente, sendo que o nível de carga é atingido gradativamente em no máximo 180 segundos. Nesse tempo, convencionou-se determinar a deformação inicial.

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 ótica (MO); microscopia eletrônica de transmissão (MET); difração de raios X e análise químicas das fases "in situ".

a- Microscopia ótica (MO).

A microscopia ótica na sua faixa útil de aumentos 1X a 1600X com resolução de ponto de $\sim 1\mu\text{m}$, constitui uma importante técnica para os primeiros passos na caracterização microestrutural dos materiais servindo para se avaliar basicamente: os constituintes do material (fases), suas quantidades, tamanhos e morfologias; as inclusões, suas quantidades, tamanhos e distribuição; e os defeitos tais como trincas e porosidades.

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 a 60% de ácido nítrico e 40% de água (43), 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, conforme procedimentos usuais (44).

A identificação de fases por microscopia ótica às vezes leva a incertezas que podem ser dirimidas por métodos que envolvem a determinação da estrutura cristalina da fase, como por exemplo a difração de raios X, ou a difração de elétrons

em área selecionada, ou por métodos que envolvem a microanálise das fases "in situ".

b- Microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Para se interpretar as informações contidas em uma micrografia eletrônica de transmissão, é essencial o entendimento dos fatores que determinam o contraste de imagem produzido pela difração dos elétrons nos materiais cristalinos (45). A formação da imagem ocorre da seguinte maneira: um feixe paralelo de elétrons incidentes, acelerados por uma tensão elevada (por exemplo 200 KV), é espalhado por um material cristalino em um ou mais feixes difratados, satisfazendo as condições de Bragg para o espalhamento coerente de radiação. Esta condição é dada pela equação

$$n'\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (3.1)$$

onde n' é a ordem da difração, θ é o ângulo entre o feixe incidente e o feixe difratado, d é o espaçamento interplanar dos planos difratantes do cristal e λ é o comprimento de onda do elétron ($\lambda = 0,0251 \text{ \AA}$ para a voltagem de aceleração de 200 KV (46)).

Os feixes de elétrons difratados e transmitidos pelo material são focalizados através de uma lente objetiva eletromagnética num plano de imagem intermediário. A imagem intermediária é então magnificada e projetada numa tela fluorescente ou chapa fotográfica por duas outras lentes eletromagnéticas. Portanto, esta imagem magnificada é um complexo padrão de interferência formado pela recombinação de feixes difratados de várias ordens, com o feixe incidente não difratado.

Devido ao contraste que forma a imagem de transmissão de um cristal, resultar de uma variação na intensidade dos elétrons difratados, qualquer defeito no cristal que perturbe a periodicidade dos planos cristalinos (i.e. maclas, discordâncias, ou precipitados) pode causar uma mudança na intensidade da difração. Esta mudança local na intensidade da difração produz a imagem de contraste do defeito.

De modo similar à obtenção da imagem transmitida, pode-se focalizar o objeto no plano focal posterior, e a imagem resultante é um padrão de difração magnificado dos pontos onde os feixes incidente e difratados interceptam o plano focal posterior.

A informação básica contida em um padrão de difração é mostrada na figura 3.6, tendo-se um cristal cúbico orientado como é mostrado, no centro P de uma esfera de reflexão de raio $1/\lambda$, uma área da superfície dessa grande esfera é representada pelo plano de reflexão JKLM. Um feixe de elétrons incidentes quase paralelo à direção -y é difratado pelos quatro planos cúbicos do cristal paralelos ao eixo y e com espaçamento interplanar d. Estes feixes interceptam o plano de reflexão nos pontos ABCD e O. Os vetores \vec{l} a partir do feixe transmitido até o intercepto dos feixes difratados, são normais aos planos cúbicos do cristal produzindo os feixes difratados e são de comprimento $|\vec{l}| = 2r\epsilon = 2\text{sen } \theta/\lambda$ para $\epsilon < 2^\circ$. Substituindo-se esta expressão na equação de Bragg (3.1) resulta em $|\vec{l}| = 1/d$. Portanto, o padrão de pontos interceptos é uma rede recíproca bidimensional.

A rede recíproca bidimensional é apenas um plano da rede recíproca tridimensional da estrutura de um cristal. A micrografia de um padrão de difração é uma magnificação reduzida da rede recíproca bidimensional, a qual é formada pela chapa posicionada a distância p na figura 3.6. Pode ser visto nesta figura que:

$$S/l = p/r \quad \text{ou} \quad S = (pl) = K/d \quad (3.2)$$

onde K é a constante de câmera interna do microscópio.

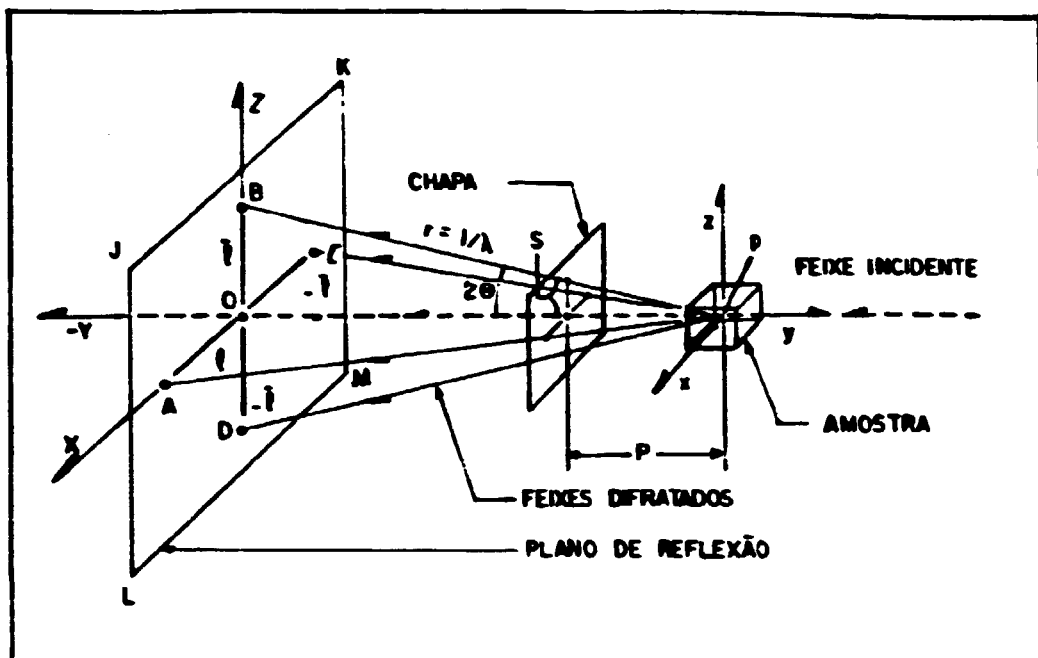


Figura 3.6 - Geometria da formação de um padrão de difração eletrônico (45).

O propósito da indexação de padrões de difração é o de identificar os planos de difração. Pela medida da distância S , tendo-se o valor da constante de câmera, obtém-se a respectiva distância interplanar d que pode ser relacionada com o parâmetro de rede a_0 , por exemplo para o sistema cúbico e para qualquer plano (hkl) , pela equação:

$$d = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.3)$$

Esta discussão simplificada do contraste de imagem de transmissão e difração de elétrons, envolve aproximações e, para uma abordagem mais aprofundada, é necessário reportar-se a textos clássicos (46). (47). (48).

A microscopia eletrônica de transmissão além de permitir a visualização da estrutura interna do material, permite a observação de partículas muito pequenas $< 1 \mu\text{m}$. Por difração de

elétrons destas partículas, além da identificação por estrutura, pode-se determinar relações de orientação entre fase e matriz. Esta técnica envolve dificuldades na identificação de fases, quando coexistem várias fases com estrutura e parâmetros de rede semelhantes, aumentando a dificuldade com o aumento da complexidade das estruturas.

Para o presente material estudado, as amostras para microscopia eletrônica de transmissão foram retiradas da seção transversal dos corpos de prova, na posição do comprimento útil que sofreu apenas alongamento uniforme, sendo afinadas e perfuradas usando-se um eletrólito de 80% de etanol (CH_3COH) e 20% de ácido perclórico (HClO_4), sendo observadas a 200 KV. A determinação do parâmetro de rede foi feita, utilizando-se nos cálculos uma constante de câmera medida com o uso de um padrão de ouro, ou com o uso de parâmetro de rede da austenita no eixo de zona [001].

c- Difração de raios X.

A técnica de difração de raios X foi utilizada nos experimentos executados neste trabalho, segundo dois modos distintos:

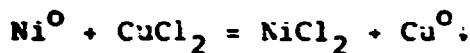
- para a medida do parâmetro de rede da matriz austenítica, sendo de execução simples. Utilizou-se um difratômetro com radiação CuK_α e filtro de Ni. Os difratogramas foram obtidos de uma superfície polida eletroliticamente em uma solução de 20% de ácido perclórico 80% de metanol que evita os efeitos de deformação da superfície, na difração de raios X.

- para a identificação das fases finas (<10 μm) e/ou em baixa fração volumétrica (<5%), foi utilizada a extração de precipitados através da dissolução química da matriz (49).

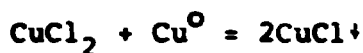
O solvente utilizado na dissolução da matriz, foi baseado no trabalho de Berzelius para a determinação de carbono e no trabalho de Meineke para a determinação de enxofre (50). O reagente de Berzelius foi preparado dissolvendo-se 320g de cloreto cúprico di-hidratado, 280g de cloreto de potássio e 20g de ácido tartárico em 1,85 litros de água deionizada e

150 ml de ácido clorídrico. A solução resultante foi filtrada em um filtro de papel.

O reagente de Berzelius dissolve a matriz de uma liga, usando-se níquel elementar como representante de seus constituintes, segundo a seguinte reação:



O cobre é também dissolvido pelo cloreto cúprico mas produz outro produto insolúvel, o cloreto cuproso.



O cloreto cuproso dissolve-se pela formação de íons complexos solúveis.



Portanto, o cloreto de potássio e o ácido clorídrico, não entram na reação de dissolução da matriz, eles são uma parte integral do reagente, prevenindo a contaminação dos resíduos da liga pelo cloreto cuproso. Similarmente, o ácido tartárico previne a contaminação do resíduo por produtos de hidrólise resultantes da dissolução da matriz. Os carbonetos e fases intermetálicas não são incluídos na reação, por serem passivos e não se dissolverem (50).

Amostras de 2g a 3g sofreram um tratamento de extração preliminar seguido de lavagem com água deionizada e etanol absoluto sob a ação de ultrassom para se eliminar os efeitos de superfície (óxidos e resíduos). Após esta etapa as amostras foram secas numa estufa e pesadas numa balança analítica. Na extração propriamente dita a duração da dissolução foi de 12 horas a 18 horas sob agitação com um agitador magnético.

As soluções foram filtradas em um aparato especial feito de PTFE (politetrafluoretileno), utilizando-se filtros tam

bém de PTFE com tamanho de poro de 0,2 μ m. O PTFE foi escolhido por não reagir quimicamente com os reagentes e não produzir reflexões de raios X na faixa de ângulos utilizados, 15° a 125°. Os filtros de PTFE foram previamente pesados, sendo então undecidos em etanol para torná-los permeáveis à solução, pois o filtro seco é hidrófobo. O filtrado obtido foi então lavado em uma solução 0,25N de ácido clorídrico e em seguida em água deionizada. Os filtros com resíduos foram então secos em um dessecador à vácuo por 24 horas e em seguida pesados. A porcentagem em peso dos resíduos foi então calculada.

Os resíduos extraídos foram analisados por difração de raios X usando-se um difratômetro com radiação característica CuK_α e filtro de níquel.

Para a verificação da ocorrência ou não da contaminação dos resíduos, foi feita uma análise por difração de raios X, do reagente desidratado, tabela 3.3 e da camada de óxido formada no material durante os ensaios a 990 K tabela 3.4. O intuito de se analisar os picos de difração de raios X do reagente desidratado é o de verificar se a lavagem do filtrado com uma solução de ácido clorídrico 0,25 N e com água deionizada foi suficiente para retirar a solução reagente. O intuito de se analisar a camada de óxido formada foi o de verificar se a camada de óxido presente nas microtrincas superficiais foram corretamente removidas na pré-extração. Deve ser mencionado que não houve a preocupação em se identificar o tipo de óxido presente.

Em nenhuma das extrações executadas com cálculo da porcentagem em peso de resíduo, foi observada a contaminação dos resíduos pelo reagente ou pela camada de óxido.

Foi feita também uma análise qualitativa por fluorescência de raios X para a determinação dos elementos constituintes dos resíduos.

d- Análise química das fases "in situ".

O conhecimento da composição química das fases e sua distribuição em um material, ajuda sobremaneira a caracteriza

Tabela 3.3 - Indexação dos picos de difração de raios X do reagente desidratado, composto identificado como sendo $K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$, em comparação ao cartão 23-478 do JCPDS (51).

hkl	d medido (nm)	I/I ₀
101	0,541	55
002	0,397	20
112	0,318	55
211	0,303	15
202	0,271	100
220	0,264	65
004	0,198	30
223,400	0,187	25
224	0,158	25

Tabela 3.4 - Picos de difração de raios X da camada de Cu formada no material a 990 K.

hkl	d medido (nm)	I/I ₀
	0,298	20
	0,271	50
	0,253	100
	0,185	10
	0,170	35
	0,149	60
	0,145	5

ção de sua microestrutura.

A análise por microsonda eletrônica faz uso do fato que átomos interagindo com um fino feixe de elétrons, produzem raios X característicos, permitindo uma análise localizada. A resolução espacial é limitada a $\sim 1 \mu\text{m}$ pelo espalhamento dos elétrons na amostra e o limite inferior de detecção elementar é da ordem de 50 ppm a 100 ppm, não se detectando também elementos leves (número atômico < 5) (52).

O princípio da análise da composição química numa microsonda, é o da identificação dos raios X emitidos por intermédio de seus comprimentos de onda. O espectrômetro de raios X usado utiliza um cristal curvado com espaçamento interplanar d conhecido, que difrata os raios X provenientes da região analisada de comprimento de onda λ num ângulo θ é dado pela lei de Bragg, $n'\lambda = 2d \sin \theta$, onde n' é um número inteiro, d e θ são conhecidos e λ é o comprimento de onda do elemento desconhecido. Comparando-se a intensidade dos raios X emitidos pela amostra com os raios X emitidos por um padrão e realizando-se correções instrumentais e correções devido ao número atômico (Z), devido à absorção (A) e devido à fluorescência (F), comumente conhecida como ZAF (52), chega-se a uma determinação quantitativa da concentração do elemento na região analisada.

As amostras para análise foram preparadas, utilizando-se os procedimentos normais de preparação de amostras metalográficas, sendo analisada a distribuição dos elementos por meio de imagem de raios X característicos, a composição química ao longo de uma linha por varredura mecânica e sendo realizada uma análise ponto a ponto para medidas quantitativas da composição química.

Uma outra alternativa para a identificação dos raios X emitidos por uma amostra é a medida da energia dos mesmos, feita por um sistema de análise por energia dispersiva (AED) acoplado a um microscópio eletrônico de varredura (MEV). A análise da energia é feita por detectores de estado sólido como por exemplo silício com uma camada de lítio difundida. Neste espectrômetro a difração não é envolvida. Os vários comprimentos de onda da radiação emitida pela amostra são separadas com base

nas suas energias utilizando-se o contador Si(Li) e um analisador multicanal. Este tipo de análise apresenta a impossibilidade de se detectar pequenas diferenças de composição, e só é efetiva quando os elementos presentes estão em concentração superior a 5% (porcentagem em peso) e não detecta elementos leves (número atômico < 11). Por outro lado, o tempo de análise é curto e em uma única operação se obtém um espectro de energia com todos os elementos detectáveis presentes (53), (54).

CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

ENSAIOS DE FLUÊNCIA A 990 K (717 C).

Todos os corpos de prova foram ensaiados ao ar a 990 K (717 C) sob carga constante, com tensões aplicadas na faixa de 70 MPa a 290 MPa. Os tempos de aplicação de carga variaram de $2,52 \cdot 10^3$ s (0,7 h) a $2,16 \cdot 10^6$ s (600 h).

Os resultados dos ensaios de fluência de corpos de prova solubilizados e de corpos de prova submetidos aos diversos tratamentos mecanotérmicos são dados nas tabelas 4.1 e 4.2. Estão incluídos nestas tabelas os valores da tensão no início do ensaio (tensão inicial aplicada, o tempo para que uma dada de formação nominal ocorra, a deformação real inicial que ocorre no carregamento, a tensão real na taxa mínima de fluência, a taxa mínima de fluência e o tempo de ruptura para alguns ensaios ou o tempo no qual o ensaio foi interrompido. De modo a caracterizar a ductilidade do material, estão também incluídas nestas tabelas a deformação após a ruptura e a redução em área para alguns ensaios. As taxas mínimas de fluência foram obtidas diretamente dos registros de ensaio.

Curvas típicas de fluência, representadas pela variação da deformação nominal com o tempo, em escala linear, para as diversas séries são mostradas nas figuras 4.1 a 4.4. Destas figuras, nota-se que o material apresentou um período inicial de fluência exibindo uma desaceleração na taxa de fluência. Devido ao tipo de solicitação (carga constante) utilizado, que vai continuamente aumentando a tensão no corpo de prova devido à redução em área, o material apresentou um estágio estacionário curto onde foi determinado a taxa mínima de fluência, seguido de um extenso estágio onde a taxa de fluência aumentou continuamente e foi caracterizado pela formação de microfissuras, deformação plástica localizada (extricção) e ruptura.

Na figura 4.5 são apresentados os resultados obtidos para a taxa mínima de fluência em função da tensão real, em es

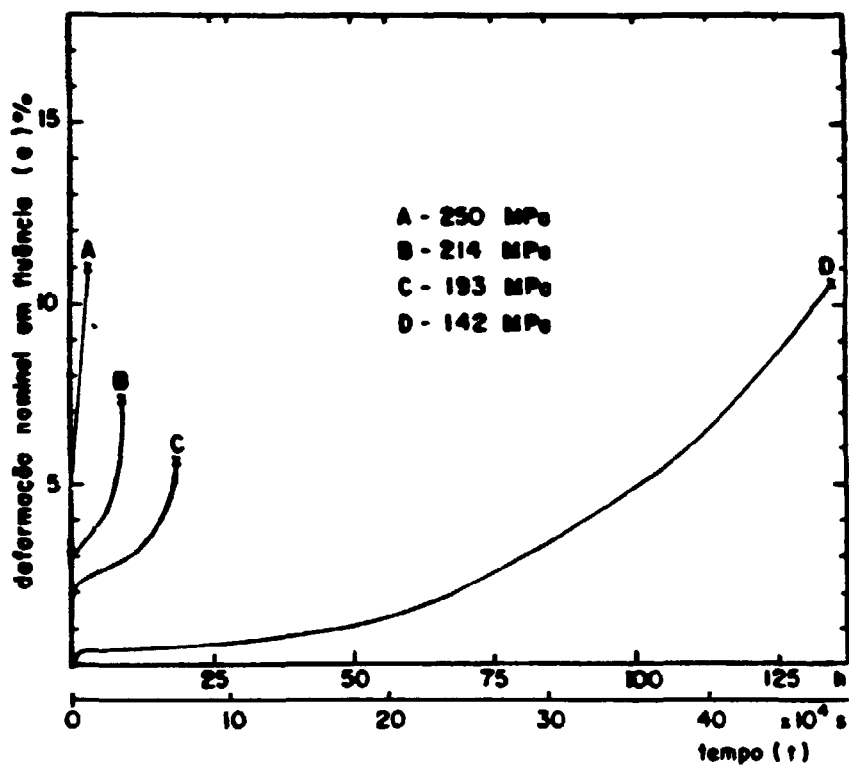


Figura 4.1 - Variação da deformação nominal em fluência com o tempo a 990 K (717 C), para o material solubilizado, sob várias tensões inicialmente aplicadas.

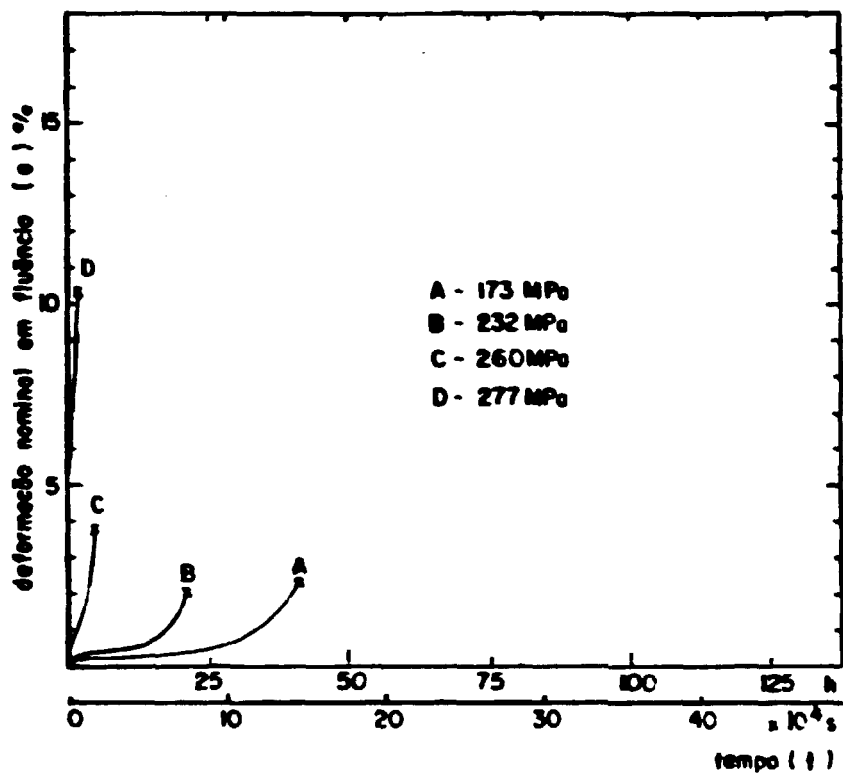


Figura 4.2 - Variação da deformação nominal em fluência com o tempo a 990 K (717 C), para o material deformado 5% a frio, sob várias tensões inicialmente aplicadas.

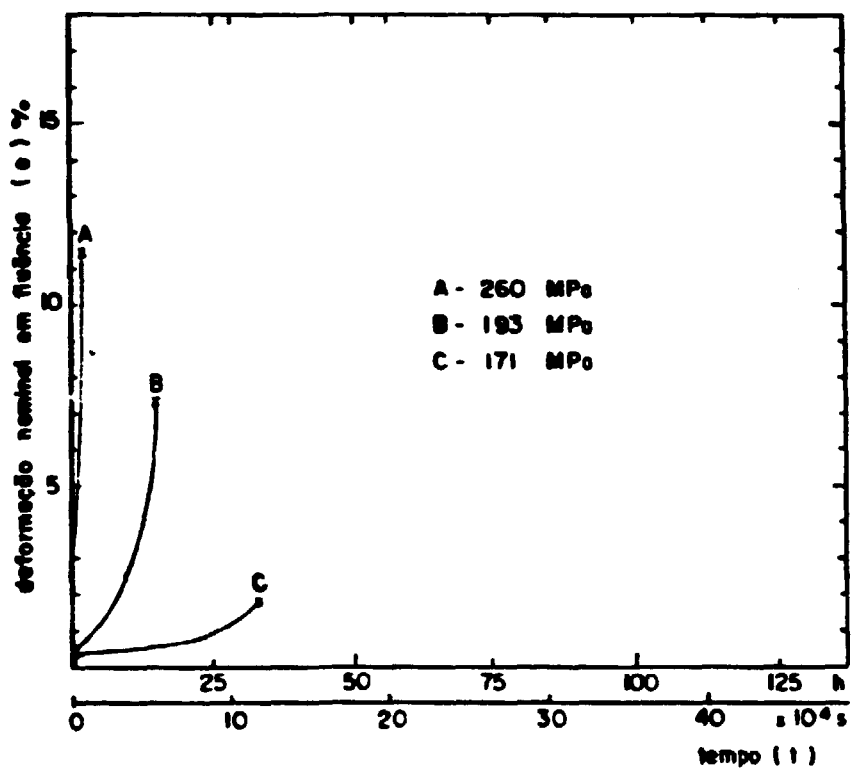


Figura 4.3 - Variação da deformação nominal em fluência com o tempo a 990 K (717 C), para o material deformado 10% a frio, e envelhecido a 1073 K (800 C) por $8,64 \cdot 10^4$ s (24 hs), sob várias tensões inicialmente aplicadas.

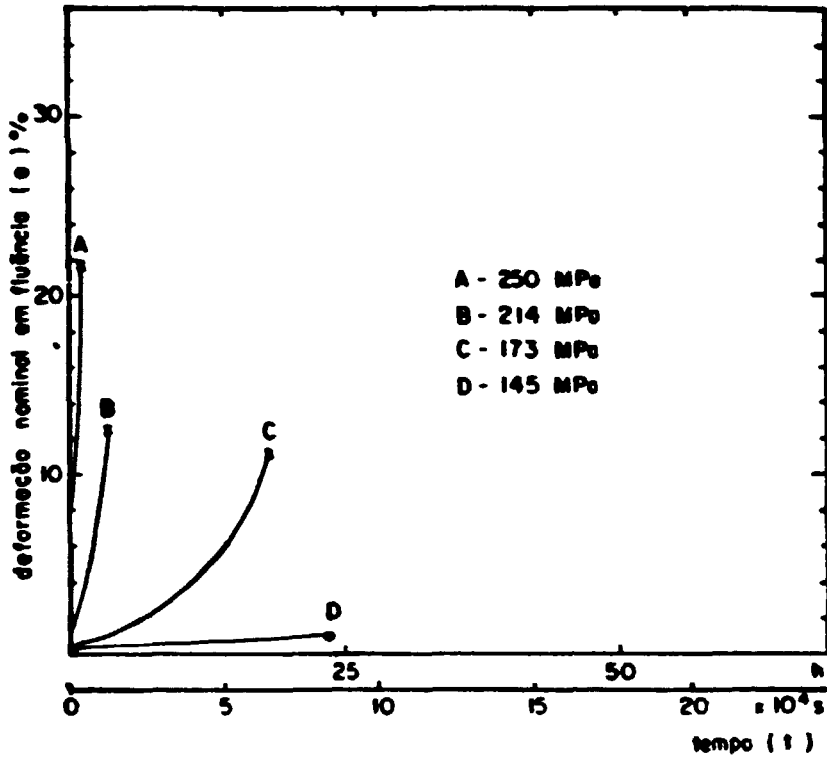


Figura 4.4 - Variação da deformação nominal em fluência com o tempo a 990 K (717 C), para o material ciclado, sob várias tensões inicialmente aplicadas.
 (e) - ensaio interrompido.

Tabela 4.1 - Propriedades de fluência do aço inoxidável austenítico estabilizado com nióbio, DIN 1.4981, ensaiado ao ar a 990 K (717 C), nas condições solubilizado (série S), deformado 5% a frio, (série D).

(*) Ensaio interrompido.

CONDIÇÃO DOS ENSAIOS						RESULTADOS DOS ENSAIOS						
COND. DO MATERIAL	TENSÃO INICIAL APLICADA (MPa)	TEMPO PARA UMA DEFORMAÇÃO NOMINAL DE:					TEMPO DE RUPTURA (s)	DEFORMAÇÃO APÓS A RUPTURA (%)	REDUÇÃO EM ÁREA (%)	DEFORMAÇÃO REAL INICIAL (%)	TENSÃO REAL NA TAXA MÍNIMA DE FLUÊNCIA (MPa)	TAXA MÍNIMA DE FLUÊNCIA (10^{-5})
		0,50	1,00	2,00	5,00	10,00						
S	70	$1,71 \cdot 10^6$	-	-	-	-	$2,10 \cdot 10^6$ (*)	-	-	0,1	70,1	$6,19 \cdot 10^{-10}$
S	142	$7,20 \cdot 10^6$	$1,74 \cdot 10^5$	$2,45 \cdot 10^5$	$3,67 \cdot 10^5$	$4,60 \cdot 10^5$	$4,80 \cdot 10^5$	10,6	21,6	0,2	142,6	$1,09 \cdot 10^{-8}$
S	144	$9,30 \cdot 10^6$	-	-	-	-	$1,30 \cdot 10^7$ (*)	-	-	0,2	144,4	$1,70 \cdot 10^{-9}$
S	193	-	-	$1,00 \cdot 10^3$	$6,40 \cdot 10^6$	-	$6,70 \cdot 10^6$	5,6	12,0	1,4	190,1	$1,19 \cdot 10^{-7}$
S	214	-	-	$7,20 \cdot 10^2$	$7,70 \cdot 10^6$	-	$3,24 \cdot 10^6$	7,5	15,5	2,0	221,9	$2,04 \cdot 10^{-7}$
S	250	-	-	-	$3,60 \cdot 10^2$	$9,36 \cdot 10^3$	$9,72 \cdot 10^3$	11,0	19,7	4,3	266,0	$1,03 \cdot 10^{-6}$
S	280	-	-	-	-	$3,60 \cdot 10^3$	$3,60 \cdot 10^3$	10,9	21,0	5,0	312,2	$5,21 \cdot 10^{-6}$
D	70	-	-	-	-	-	$1,05 \cdot 10^6$ (*)	-	-	-	70,1	$1,06 \cdot 10^{-9}$
D	100	-	-	-	-	-	$1,75 \cdot 10^5$ (*)	-	-	0,00	100,2	$3,06 \cdot 10^{-9}$
D	173	$8,46 \cdot 10^6$	$1,15 \cdot 10^5$	$1,47 \cdot 10^5$	-	-	$1,44 \cdot 10^5$	2,3	6,4	0,1	173,1	$2,03 \cdot 10^{-8}$
D	193	$4,14 \cdot 10^6$	$5,01 \cdot 10^6$	$7,27 \cdot 10^6$	-	-	$7,37 \cdot 10^6$	2,1	6,2	0,2	193,0	$5,69 \cdot 10^{-8}$
D	232	$1,44 \cdot 10^3$	$7,92 \cdot 10^3$	$1,30 \cdot 10^6$	-	-	$1,50 \cdot 10^6$	3,9	7,0	0,3	232,2	$6,53 \cdot 10^{-7}$
D	260	-	-	$3,60 \cdot 10^2$	$1,44 \cdot 10^3$	-	$2,50 \cdot 10^3$	7,0	12,3	1,3	270,1	$2,39 \cdot 10^{-5}$
D	277	-	-	-	$1,00 \cdot 10^3$	$2,52 \cdot 10^3$	$2,59 \cdot 10^3$	10,3	21,0	1,9	290,5	$2,73 \cdot 10^{-5}$

Tabela 4.2 - Propriedades de fluência do aço inoxidável austenítico estabilizado com nióbio, DIN 1.4981, ensaiado no ar à 990 K (717 C), nas condições deformado 10% a frio e envelhecido a 1073 K (800 C) por $8,64 \cdot 10^4$ s (24 h) (série DE) e ciclado, 5 ciclos de 2% de deformação a frio e envelhecido a 1073 K (800 C) por $3,60 \cdot 10^3$ s (1 h) (série C). (*) Ensaio interrompido.

CONDIÇÃO DOS ENSAIOS		RESULTADOS DOS ENSAIOS										
COND. DO MATERIAL	TENSÃO INICIAL APLICADA (MPa)	TEMPO PARA UMA DEFORMAÇÃO NOMINAL DE:					TEMPO DE RUPTURA (s)	DEFORMAÇÃO APÓS A RUPTURA (%)	REDUÇÃO EM ÁREA (%)	DEFORMAÇÃO REAL INICIAL (%)	TENSÃO REAL NA TAXA MÍNIMA DE FLUÊNCIA (MPa)	TAXA MÍNIMA DE FLUÊNCIA (10^{-1})
		0,5%	1,0%	2,0%	5,0%	10,0%						
DE	70	-	-	-	-	-	$1,76 \cdot 10^5$ (*)	-	-	0,04	70,3	$2,97 \cdot 10^{-9}$
DE	171	$4,14 \cdot 10^4$	$9,36 \cdot 10^4$	-	-	-	$1,13 \cdot 10^5$	1,7	4,9	0,2	171,7	$7,81 \cdot 10^{-8}$
DE	193	$5,04 \cdot 10^4$	$1,55 \cdot 10^5$	$3,06 \cdot 10^4$	$4,06 \cdot 10^4$	-	$9,33 \cdot 10^4$	7,2	21,7	0,2	195,1	$2,90 \cdot 10^{-7}$
DE	222	$7,20 \cdot 10^2$	$2,52 \cdot 10^3$	$6,12 \cdot 10^3$	-	-	$7,92 \cdot 10^3$ (*)	-	-	0,4	223,6	$2,02 \cdot 10^{-6}$
DE	260	-	$3,60 \cdot 10^2$	$1,08 \cdot 10^3$	$2,52 \cdot 10^3$	$3,96 \cdot 10^3$	$4,32 \cdot 10^3$	11,5	25,6	0,7	260,5	$1,77 \cdot 10^{-5}$
DE	270	-	$3,60 \cdot 10^2$	$7,20 \cdot 10^2$	$2,16 \cdot 10^3$	$3,24 \cdot 10^3$	$3,42 \cdot 10^3$	11,1	31,9	0,0	277,0	$2,09 \cdot 10^{-5}$
C	70	-	-	-	-	-	$2,41 \cdot 10^5$ (*)	-	-	0,04	70,2	$5,60 \cdot 10^{-9}$
C	145	$3,96 \cdot 10^4$	-	-	-	-	$8,46 \cdot 10^4$ (*)	-	-	0,1	145,7	$9,67 \cdot 10^{-8}$
C	173	$6,12 \cdot 10^3$	$1,40 \cdot 10^4$	$2,70 \cdot 10^4$	$4,44 \cdot 10^4$	$6,41 \cdot 10^4$	$6,95 \cdot 10^4$	11,4	20,0	0,2	173,4	$3,89 \cdot 10^{-7}$
C	214	$3,60 \cdot 10^2$	$1,08 \cdot 10^3$	$2,88 \cdot 10^3$	$7,56 \cdot 10^3$	$1,12 \cdot 10^4$	$1,19 \cdot 10^4$	12,6	23,4	0,4	217,4	$9,31 \cdot 10^{-6}$
C	250	-	-	$3,60 \cdot 10^2$	$1,08 \cdot 10^3$	$1,80 \cdot 10^3$	$3,17 \cdot 10^3$	21,5	32,9	1,5	250,3	$6,53 \cdot 10^{-5}$

cala log-log para o material solubilizado (série S). Estão incluídos nesta figura, resultados publicados por outros autores (13), (20), (55), (56) no aço AISI 316 para possibilitar uma comparação.

As curvas A e B da figura 4.5 representam o comporta-mento do material utilizado neste trabalho e o do aço AISI 316 (13) respectivamente, na condição solubilizado. Analisando-se estas curvas pode-se verificar que:

- no intervalo de tensões investigado, os valores da taxa mínima de fluência do aço DIN 1.4981 são sempre inferiores aos do aço AISI 316. É importante notar que os dados apresentados para o aço AISI 316 foram obtidos à temperatura de 977 K (700 C), enquanto que neste trabalho, os resultados foram obtidos a 990 K (717 C). Isto implica que este aço solubilizado com nióbio, nestas temperaturas, tem uma resistência à fluência superior ao aço AISI 316, sendo esta observação válida também quando comparada aos dados de outros autores.

- a forma geral da curva A é similar à da curva B, isto é, ambas evidenciam uma mudança de comportamento caracterizada por uma mudança na inclinação da reta, que ocorre a partir de um determinado nível de tensão. Este nível de tensão é de aproximadamente 110 MPa para o aço AISI 316 à temperatura de 977 K (700 C) e de 190 MPa para o aço DIN 1.4981 a 990 K (717 C).

Como mencionado na revisão teórica os metais puros, ligas de classe II e materiais de comportamento classe M, para temperaturas homólogas superiores a 0,5, apresentam uma transição no comportamento em fluência em determinados níveis de tensão. Em geral, para tensões abaixo da transição, a taxa mínima de fluência, $\dot{\epsilon}_{min}$, apresenta uma dependência em potência na tensão σ , enquanto que acima da transição os resulta-dos são melhor descritos por uma função exponencial. Assim:

$$\dot{\epsilon}_{min} = A\sigma^n \quad (\text{tensões abaixo da transição}) \quad (4.1)$$

$$\dot{\epsilon}_{min} = B\exp(\beta\sigma) \quad (\text{tensões acima da transição}) \quad (4.2)$$

onde os parâmetros A e B incluem a dependência em temperatura e n e ϵ são constantes. Para os metais puros, ligas de classe II e materiais de comportamento classe M, o valor de n é, em geral, da ordem de 5.

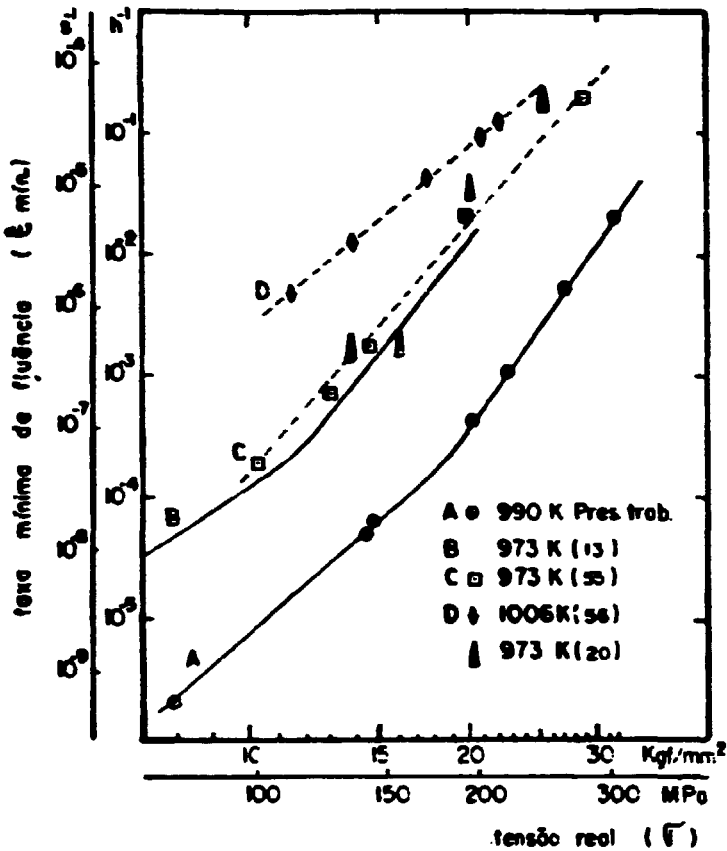


Figura 4.5 - Variação da taxa mínima de fluência ($\dot{\epsilon}_{\min}$) com a tensão real (σ).

No caso do aço inoxidável AISI 316 e do aço do presente trabalho, DIN 1.4981, solubilizados, os resultados podem ser perfeitamente ajustados às equações (4.1) e (4.2) nas respectivas regiões do intervalo de tensões analisado. Deve ser mencionado que o método dos mínimos quadrados foi empregado no ajuste dos dados de ensaios às equações, através de um sistema computacional desenvolvido para resolver problemas estatísti

cos - SAS "Statistical Analysis Systems" (57). Na região de fluência potencial obteve-se neste trabalho expoente n igual a $5,4 \pm 0,2$, enquanto Garofalo (13), obteve n igual a $4,0$ num intervalo maior de tensões.

Na região situada após a transição, em intervalos de tensão aplicada não muito extensos, é possível ajustar-se os resultados tanto à equação (4.2) (a função exponencial), como também à equação (4.1) (lei de potência), esta resultando em valores de n maiores que os encontrados na região abaixo da transição. Quando este procedimento foi aplicado aos dados de Garofalo, permitiu a determinação de um valor n igual a $7,9$, enquanto que para os dados deste trabalho, o valor de n obtido foi de $8,4 \pm 0,1$. Nesta região, o ajuste a função exponencial permitiu obter-se, neste trabalho, o expoente β igual a $(3,33 \pm 0,15) \cdot 10^{-2}$ MPa, enquanto que Garofalo obteve β igual a $4,49 \cdot 10^{-2}$ MPa na faixa de tensão de 100 MPa a 210 MPa.

Na figura 4.6 são comparações os resultados obtidos para a taxa mínima de fluência em função da tensão real, em escala log-log para as diversas séries analisadas.

A figura 4.6 mostra claramente que os tratamentos mecanotérmicos alteram o comportamento em fluência. Na faixa de tensões analisada, os tratamentos mecanotérmicos não beneficiaram as propriedades de fluência deste aço. De fato houve uma aceleração na taxa de deformação quando comparado ao material solubilizado (série S). Ficou também evidenciado que para tensões na faixa de 140 MPa a 210 MPa, o material deformado 5% a frio (série D) apresentou um ligeiro aumento na resistência à fluência quando comparado ao material solubilizado (série S).

Dentre os tratamentos mecanotérmicos utilizados (séries D, DE e C), o que produziu melhor resistência a fluência foi o da série D (5% de deformação a frio). O tratamento mecanotérmico de ciclos de 2% de deformação a frio seguido de envelhecimento a 1073 K (800 C) por $3,6 \cdot 10^3$ s (1 h) (série C), produziu o pior resultado em termos de resistência à fluência. O tratamento que envolveu uma deformação de 10% a frio e en

velhecimento a 1073 K (800 C) por $9,64 \cdot 10^4$ s (24 h) (série DE), produziu uma resistência intermediária entre as séries D e DE.

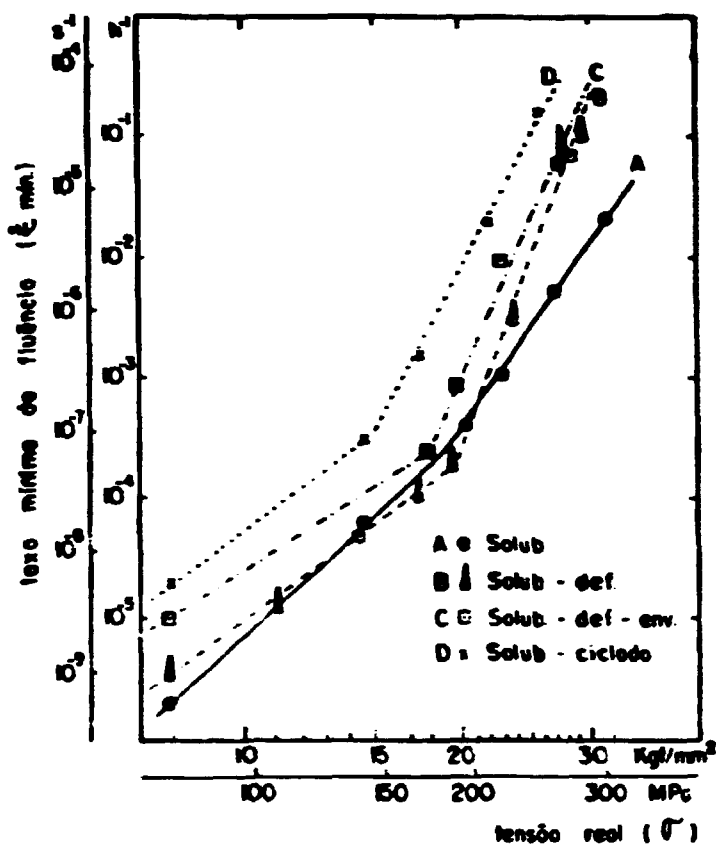


Figura 4.6 - Variação da taxa mínima de fluência ($\dot{\epsilon}_{\min}$) com a tensão real (σ) a temperatura de 990 K.

Os valores de n e A determinados pela equação (4.1) a partir dos resultados dos ensaios em tensões aplicadas abaixo e acima da transição, são mostrados na tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Valores de n e A calculados para os diversos tratamentos mecanotérmicos.

condição do material	curva fig.4.6	Valores de n e $A(s^{-1})$	
		tensões abaixo da transição	tensões acima da transição
S	A	$5,4 \pm 0,2$ $4,1 \cdot 10^{-20}$	$8,4 \pm 0,1$ $5,9 \cdot 10^{-27}$
D	B	$4,4 \pm 0,3$ $4,2 \cdot 10^{-18}$	$16,3 \pm 1,9$ $3,7 \cdot 10^{-45}$
DE	C	$4,2$ $3,9 \cdot 10^{-17}$	$12,4 \pm 1,1$ $1,6 \cdot 10^{-35}$
C	D	$4,4$ $3,2 \cdot 10^{-17}$	$11,8 \pm 0,2$ $1,4 \cdot 10^{-33}$

A variação da deformação inicial e dos parâmetros de ductilidade em função da tensão inicial aplicada é mostrada na figura 4.7. Esta figura indica que os tratamentos mecanotérmicos reduziram bastante as deformações iniciais que o material sofreu por ocasião do carregamento.

A figura 4.7 mostra também que a ductilidade na ruptura do material solubilizado apresenta um mínimo, em tensões na ordem de 190 MPa, aparentemente na faixa de transição. O material das séries D e DE apresentou um sensível decréscimo na ductilidade na faixa de transição. Embora não se tenham dados em tensões abaixo da transição, este decréscimo na ductilidade po

de ser considerado como uma espécie de fragilização em fluência. O material ciclado (série C) apresentou uma excepcional ductilidade, mostrando também como nas outras séries um aumento da ductilidade a partir da faixa de transição, com o aumento da tensão aplicada.

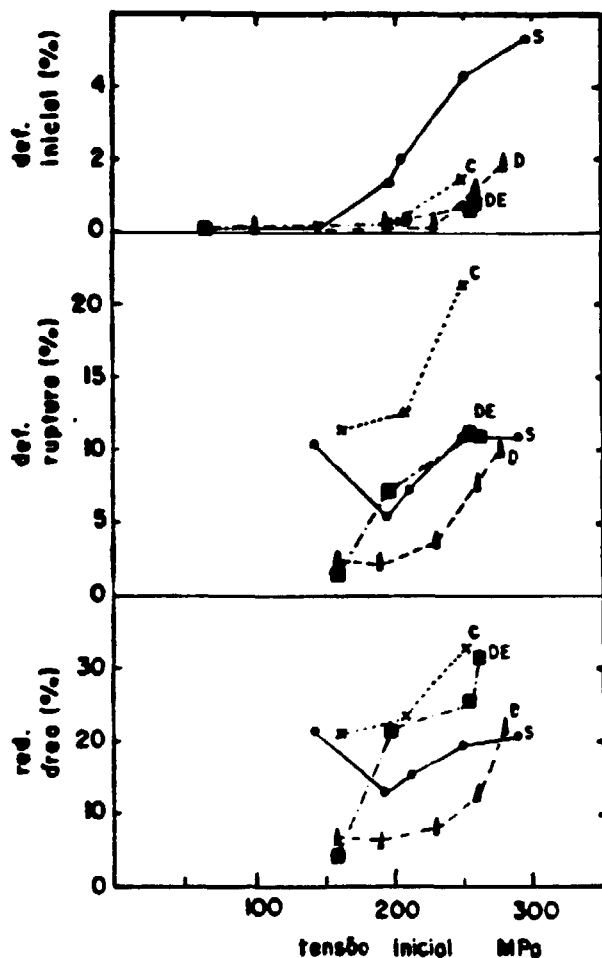


Figura 4.7 - Variação da deformação inicial e dos parâmetros de ductilidade em fluência, com a tensão inicial aplicada, para os diversos tratamentos mecanotérmicos.

Comparando-se a deformação inicial que ocorre durante o carregamento, com a taxa mínima de fluência, nota-se que o material solubilizado deforma-se mais durante o carregamento, mas apresenta uma taxa mínima de fluência em geral menor, ao passo que com o material tratado mecanotêrmicamente, ocorre um comportamento inverso, isto é, ele deforma-se menos durante o carregamento mas apresenta uma taxa mínima de fluência maior. Foi observado por Garofalo (58), que a pré-deformação introduzida no carregamento pode diminuir a taxa de fluência. É bem provável que este fato possa explicar o melhor desempenho do material solubilizado em tensões acima da transição, já que nesta condição, o material sofreu deformações iniciais de até 5,4% por ocasião do carregamento.

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS AMOSTRAS

Com o intuito de correlacionar, as microestruturas desenvolvidas nos pré-tratamentos e ensaios, com as mudanças na resistência à fluência e na ductilidade, caracterizou-se microestruturalmente o material nas seguintes condições:

- material de partida;
- material ensaiado.

MATERIAIS DE PARTIDA

a. Material solubilizado (série S)

O tratamento térmico de solubilização a 1423 K por $9,0 \cdot 10^2$ s (1150 C por 0,25 h), visou, a homogeneização de todos os corpos de prova, eliminar tensões oriundas da usinagem, bem como dissolver uma certa quantidade de precipitados. Após este tratamento térmico de solubilização, seguido de rápido resfriamento em água, 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 (2).

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, V) é a mais alta (59). Esta sua alta difusividade diminui o tempo necessário para a dissolução (e homogeneização da composição) dos carbonetos, evitando também, neste curto 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, isto é, ocorria a presença de grãos excessivamente crescidos em relação aos outros.

A microestrutura observada por microscopia ótica (MO) 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 ± 2) μm no sentido transversal e (29 ± 2) μm no sentido longitudinal. Verificou-se na liga a presença de fases primárias cujas características são apresentadas na tabela 4.4 e figura 4.8.

Tabela 4.4 - Características metalográficas das fases primárias.
(*) Observado em alguns grãos na direção longitudinal.

Tipo	Carboneto	Inclusão
cor em campo claro	rosa	cinza escuro
morfologia	arredondados, irregulares	arredondados, irregulares
distribuição	ao acaso parcialmente alinhados (*)	ao acaso
localização	ao acaso	ao acaso
quantidade	muito frequente	raros
tamanho (μm)	1-8	3-25
crescimento associado	com a inclusão	não observado

Utilizando-se a difração de raios X em uma amostra do material solubilizado (série S), polido eletroliticamente em uma solução de 80% de etanol e 20% de ácido perclórico, determinou-se o parâmetro de rede da matriz austenítica em comparação ao cartão 23.298 do arquivo JCPDS (51). O valor do parâmetro de rede austenítico reportado na literatura é de 0,3585 nm (51). O valor encontrado para este aço foi de 0,359 nm sendo este valor utilizado como um padrão secundário de calibração da constante de câmera do microscópio eletrônico de transmissão.

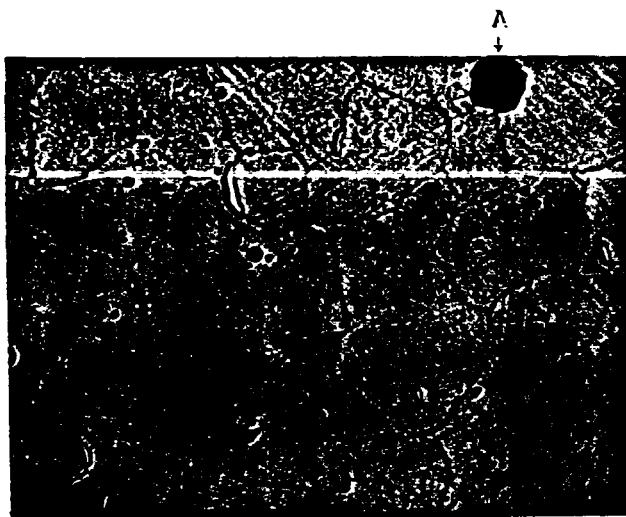


Figura 4.8 - Fotomicrografia (MO) do material solubilizado, na seção transversal, mostrando os contornos de grão, maclas de recozimento, inclusão (A) e carbonetos. Ataque eletrolítico 60% HNO_3 e 40% H_2O . Aumento $750\times$.

Tabela 4.5 - Indexação dos picos de difração de raios-X da matriz austenítica, estrutura tipo CFC, λ ($\text{K}\alpha$) = 0,15418 nm e a_0 = 0,359 nm.

hkl	d calculado (nm)	d medido (nm)	I/I ₀
111	0,207	0,208	100
002	0,180	0,180	30
022	0,126	0,127	15
113	0,108	0,108	10
222	0,104	0,104	5
133	0,082	0,082	10
024	0,080	0,080	5

Lâminas finas do material solubilizado foram examinadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e evidenciaram uma matriz recristalizada, com algumas maclas de recozimento, reduzido número de precipitados intra e intergranulares e uma

baixa densidade de discordâncias, provavelmente gerada por tensões térmicas durante o resfriamento. Uma fotomicrografia eletrônica de transmissão de um precipitado primário identificado como carboneto de nióbio é mostrado na figura 4.9. Estes precipitados de forma arredondada, são circundados por contrastes de deformação e frequentemente por emaranhados de discordâncias. Ambas as observações podem ser atribuídas às diferenças no coeficiente de expansão entre os carbonetos e a matriz (33). Estes precipitados, com tamanho maior que $0,2 \mu\text{m}$, são muito maiores que as partículas usadas para dar o efeito de endurecimento por dispersão (6). Mas em fluência, estas partículas podem ajudar a bloquear o movimento dos contornos de grão, podendo impedir o escorregamento e crescimento dos grãos austeníticos. Estas partículas também mantêm parte do nióbio (e grande parte do carbono) fora da solução sólida.

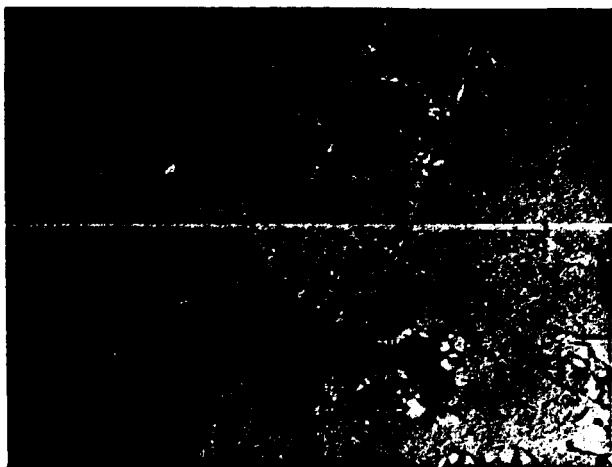


Figura 4.9 - Fotomicrografia (MET) do material solubilizado, seção transversal, mostrando a presença de carbonetos primários com emaranhados de discordâncias. Aumento 20.000 X.

A identificação destes precipitados pôde ser feita a

partir do padrão de difração de elétrons em área selecionada, figura 4.10. 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 identificado por difratometria de raios X somente o carboneto de nióbio em comparação ao cartão 10-181 do Arquivo "JCPDS" (51), o qual pode conter pequenas quantidades de nitrogênio em solução sólida. A tabela 4.6 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.

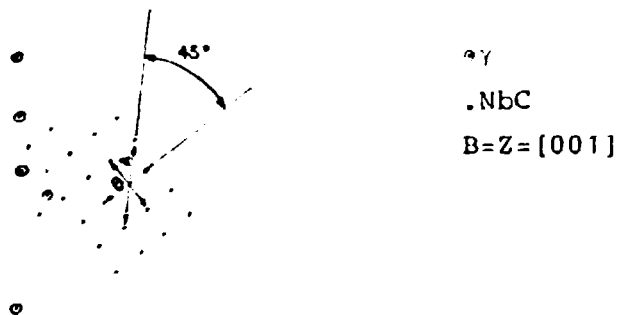


Figura 4.10 - Padrão de difração de elétrons do precipitado e da matriz, e sua solução. Precipitado, (NbC), estrutura CFC e $a_0 = 0,44$ nm. Matriz, (γ), estrutura CFC e $a_0 = 0,36$ nm.

Tabela 4.6 - 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)	I/I 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 (60), 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 a 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 $NbC_{0,75}$, ou, pode-se descrever o carboneto de nióbio como Nb_4C_3 (63) mantendo-se a estequiometria e a razão C/Nb.

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, utilizam-se equações de solubilidade do tipo da equação (4.1), cuja solução é auxiliada pela resolução do sistema de equações (4.2) a (4.4). A equação (4.1) foi desenvolvida para o aço 18Cr-13Ni-Nb (36), sendo a equação disponível, que mais se aproxima do aço em estudo.

$$\log[Nb][C] = 4,55 - \frac{9,350}{T} = d' \quad (4.1)$$

$$e \quad \langle M \rangle + \langle C \rangle = a' \quad (4.2)$$

$$[M] + \langle M \rangle = b' \quad (4.3)$$

$$[C] + \langle C \rangle = c' \quad (4.4)$$

onde:

$\langle M \rangle$ é a % em peso do metal combinado;

$[M]$ é a % em peso do metal dissolvido na matriz;

$\langle C \rangle$ é a % em peso do carbono combinado;

$[C]$ é a % em peso do carbono dissolvido na matriz.

a' - é uma constante relacionada com a estequiometria do carbono neto;

b' - é a % em peso do metal M no aço;

c' - é a % em peso do carbono C no aço.

A solução do sistema de equações leva à seguinte equação de segundo grau, onde só uma raiz tem significado físico.

$$a'[C]^2 - (a'.c' - b')[C] - 10^{d'} = 0 \quad (4.5)$$

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 combinação $\langle C \rangle$ após a solubilização a 1423 K (1150 C), assumindo-se que a estequiometria C/Nb é igual a 0,75.

$$[C] = 0,0125$$

$$\langle C \rangle = 0,0475$$

Portanto para este aço solubilizado, cerca de 79% do carbono estaria na forma de carboneto de nióbio, sobrando cerca de 21% de carbono para precipitação em serviço.

Os resultados da extração permitiram verificar a presença de 0,40% em peso de carboneto de nióbio, ou seja, 76%

em peso do C combinado e portanto próximo ao previsto (79%). Estes cálculos, envolvem várias aproximações e para uma abordagem mais aprofundada é necessário um estudo mais cuidadoso.

A presença das inclusões observadas por microscopia ótica 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 fluorescência de raios X do resíduo, mostrou a presença majoritária de Nb, embora tenham sido detectados outros elementos em pequenas quantidades como o Mn, Cr, Ti, Mo, Fe, Ni e Cu. A presença do cobre pode ter advindo da solução química utilizada na dissolução.

O uso da técnica de energia dispersiva de raios X (EDAX), na análise das partículas que aparecem na fotomicrografia, figura 4.8 permitiu constatar-se que as partículas tipo B são constituídas de Nb e portanto correspondem aos carbonetos identificados pela difração de raios X do resíduo extraído, e a fase cinza escuro, tipo A, é uma fase contendo principalmente o manganês, neste trabalho denominado inclusão.

A figura 4.11 ilustra os resultados de uma análise por varredura mecânica em linha na microsonda, de uma das inclusões encontradas na amostra solubilizada. Uma análise quantitativa por microsonda eletrônica, revelou que estas inclusões consistem de até 18,2% de Mn, não se podendo afirmar nada sobre outros elementos devido provavelmente à influência da matriz. Como não foi notada uma variação de composição do enxofre entre a matriz e as inclusões, ficou descartada a possibilidade de serem estas inclusões, sulfetos de manganês, podendo possivelmente ser um óxido.

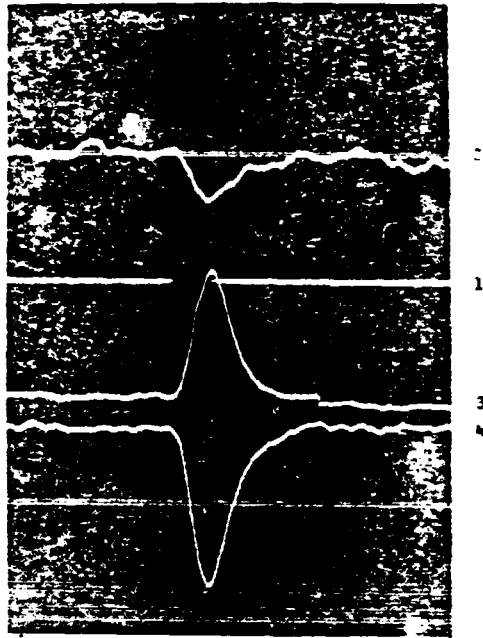


Figura 4.11 - Imagem de elétrons secundários da microsonda e análise por varredura mecânica em linha de uma inclusão. Linha 1, linha de varredura. Linha 2, raios X de Cr. Linha 3, raios X de Mn. Linha 4, raios X de Fe. Aumento 930 X.

b- Material deformado 5% a frio (série D)

A condição de 5% de deformação a frio, visou criar um arranjo homogêneo de discordâncias, de modo a possibilitar a ocorrência de uma precipitação intergranular de carbonetos aumentando assim, a resistência da matriz. O material após deformação a frio de 5%, (série D), apresentou uma subestrutura razoavelmente uniforme, consistindo de emaranhados e células de deformação incipientes, como ilustrado na fotomicrografia eletrônica, figura 4.12.



Figura 4.12 - Fotomicrografia (MET) do material deformado (série D), mostrando uma subestrutura incipiente de células de deformação e emaranhaços.
Aumento 30.000 X.

c- Material deformado e envelhecido (série DE)

O material da série DE foi submetido a uma pré-deformação de 10% a frio seguida de envelhecimento a 1073 K (800 C) por $8,64 \cdot 10^4$ s (24 h) visando pela pré-deformação, 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 à temperatura do ensaio, teve por objetivo diminuir o potencial de precipitação (supersaturação) levando a quantidades menores de precipitados, portanto permitindo uma maior precipitação em serviço (59).

A análise por microscopia ótica, evidenciou uma ligeira variação no tamanho médio de grão austenítico na seção transversal, que passou de (22 ± 2) μ m na condição solubilizado, para (19 ± 2) μ m na condição deformado e envelhecido. A análise por microscopia ótica também evidenciou a presença de precipitados intra e intergranulares conforme mostrado na figura 4.13.

Uma análise por imagem de raios X na microsonda, reve

lou que os precipitados observados na figura 4.13 contêm nióbio, podendo portanto ser, ou carbonetos ou fases intermetálicas contendo nióbio.

A estrutura observada por MET revelou uma subestrutura caracterizada por células incipientes e discordâncias ancoradas a precipitados finos de NbC, como mostrado na figura 4.14. 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 de uma discordância, 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 discor-



Figura 4.13 - Fotomicrografia(MO) do material deformado e envelhecido (série DE), mostrando os contornos de grão, maclas de recozimento, inclusões e precipitados intra e intergranulares. Ataque eletrolítico 60% HNO₃ e 40% H₂O. Aumento 960 X.

dâncias extrínsecas (discordâncias da matriz que se moveram até o contorno de grão) são geralmente alongados na direção da linha de discordância (61).

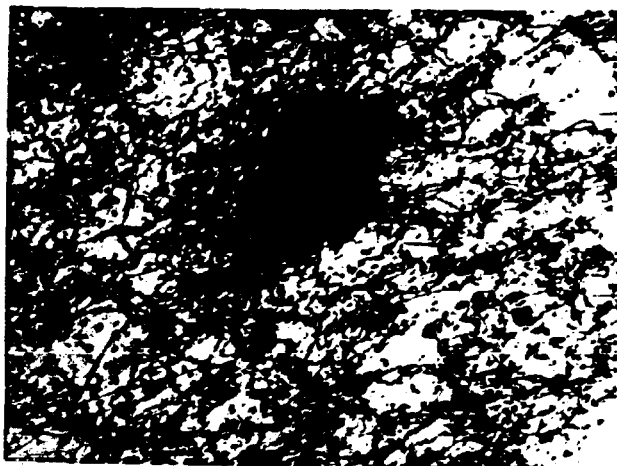


Figura 4.14 - Microestrutura (MET) do material deformado e envelhecido (série DE), mostrando um arranjo de células incipiente, discordâncias ancoradas a precipitados finos secundários, emaranhados de discordâncias ao redor de um carbonete primário e precipitados secundários livres.
Aumento 40.000 X.

Embora a diferença de parâmetros de rede entre a austenita e o carbonete de nióbio seja da ordem de 20%, alguns autores (62) têm encontrado relações de orientação 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 observada coerência entre as duas fases e isto será melhor detalhado adiante. Se por um lado o crescimento leva à perda de coerência (desajuste do parâmetro de rede), por outro lado, o coalescimento desses precipitados, segundo a literatura, é lento (59).

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.

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" (51), a presença além do carboneto de nióbio já identificado, a presença de um composto intermetálico tipo fase de Laves (Fe_2Nb). A tabela 4.7 mostra a indexação dos picos de difração de raios X do composto intermetálico extraído.

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 se precipita na forma de fase de Laves durante o envelhecimento (1), (36).

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 (1), (59), os carbonetos M_{23}C_6 são menos estáveis termodinamicamente, mas a sua precipitação é cineticamente favorecida durante o envelhecimento na faixa de 823 K a 973 K. Entretanto para o aço deste trabalho, nas condições de tratamento mecanotérmico, 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, Mo.

Tabela 4.7 - Indexação dos picos de difração de raios X do Fe_2Nb extraído do material da série DE, estrutura hexagonal; $a_0 = 0,480$ nm, $c_0 = 0,788$ nm. (*) sobreposto ao NbC (200).

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		

d- Material ciclado (série C)

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 (35), (8).

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 ótica 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 4.15. Além disso, 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 a 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).

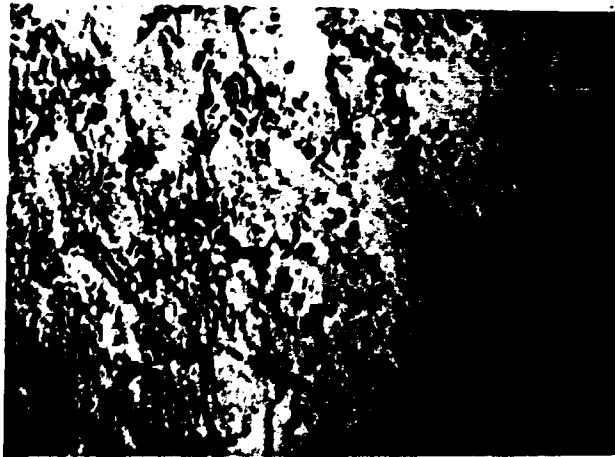


Figura 4.15 - Fotomicrografia (MET) do material ciclado, mostrando discordâncias de caráter reticular, precipitação secundária fina em forma de fileiras e precipitados secundários livres.
Aumento 50.000 X.

MATERIAL ENSAIADO

a- Extração de precipitados

Foram realizadas extrações de amostras retiradas, na seção útil dos corpos de prova (região de alongamento uniforme), do material tratado mecanotêrmicamente e ensaiado em diversas tensões, com o objetivo de verificar o efeito dos tratamentos na precipitação em serviço. Foram também retiradas amostras das cabeças de alguns corpos de prova (material que não sofreu o efeito da deformação em fluência), com o objetivo de se verificar o comportamento do material durante o envelhecimento, na ausência de tensões.

Os resultados da extração de precipitados do material, das diversas séries ensaiadas, das cabeças dos corpos de prova e do material de partida, estão apresentados na tabela 4.8. Nesta tabela encontra-se, a fração total em peso dos precipitados extraídos, as fases identificadas com auxílio da técnica de difratometria de raios X, o tempo de ensaio para as diversas séries analisadas. Para o material da série S (partida) é também dado o desvio da fração em peso para três extrações.

Da tabela 4.8 nota-se que, não se levando em conta o efeito da magnitude da tensão na precipitação, para o material da série S ocorreu um crescente aumento da fração em peso dos precipitados com o tempo à temperatura de ensaio, ou seja, durante os ensaios ocorreu uma sensível precipitação. Esta observação é também válida para o material da série D e DE. No caso da série C, entretanto a variação da fração em peso do material de partida com o material ensaiado foi pequena, i.e., os tratamentos mecanotêrmicos diminuíram muito o potencial para a precipitação em serviço deste aço, na região analisada. Estes dados podem ser melhor visualizados na figura 4.16 onde foi plotada a fração em peso total em escala linear, contra o tempo de ensaio em escala logarítmica.

Ainda da tabela 4.8 observa-se nas amostras onde foram feitas extrações na cabeça e na seção útil do corpo de prova, que os ensaios de fluência aceleram a precipitação tanto da

Tabela 4.8 - Resultados de extração de precipitados.

Condição do Material	Tensão real na taxa mínima de fluência (MPa)	Fases presentes no resíduo	Fração do resíduo em peso (%)	Tempo de ensaio (s)
S (partida)	-	NbC	0,40±0,02	-
S	266,0	NbC	0,65	9,72.10 ³
S (cabeça)	-	NbC Fe ₂ Nb σ	1,03	4,86.10 ⁵
S	142,6	NbC Fe ₂ Nb σ	1,21	4,86.10 ⁵
S	78,1	NbC Fe ₂ Nb σ	1,64	2,16.10 ⁶
D	290,5	NbC Fe ₂ Nb (*)	0,68	2,16.10 ³
D	173,1	NbC Fe ₂ Nb σ	0,98	1,44.10 ⁵
DE (partida)	-	NbC Fe ₂ Nb	0,76	-
DE	269,5	NbC Fe ₂ Nb	0,92	4,32.10 ³
DE	171,7	NbC Fe ₂ Nb	0,97	1,13.10 ⁵
C (partida)	-	NbC Fe ₂ Nb	0,98	-
C	259,3	NbC Fe ₂ Nb	0,98	3,17.10 ³
C (cabeça)	-	NbC	0,65	6,55.10 ⁴
C	173,4	NbC Fe ₂ Nb	1,01	6,55.10 ⁴

(*) muito pouco.

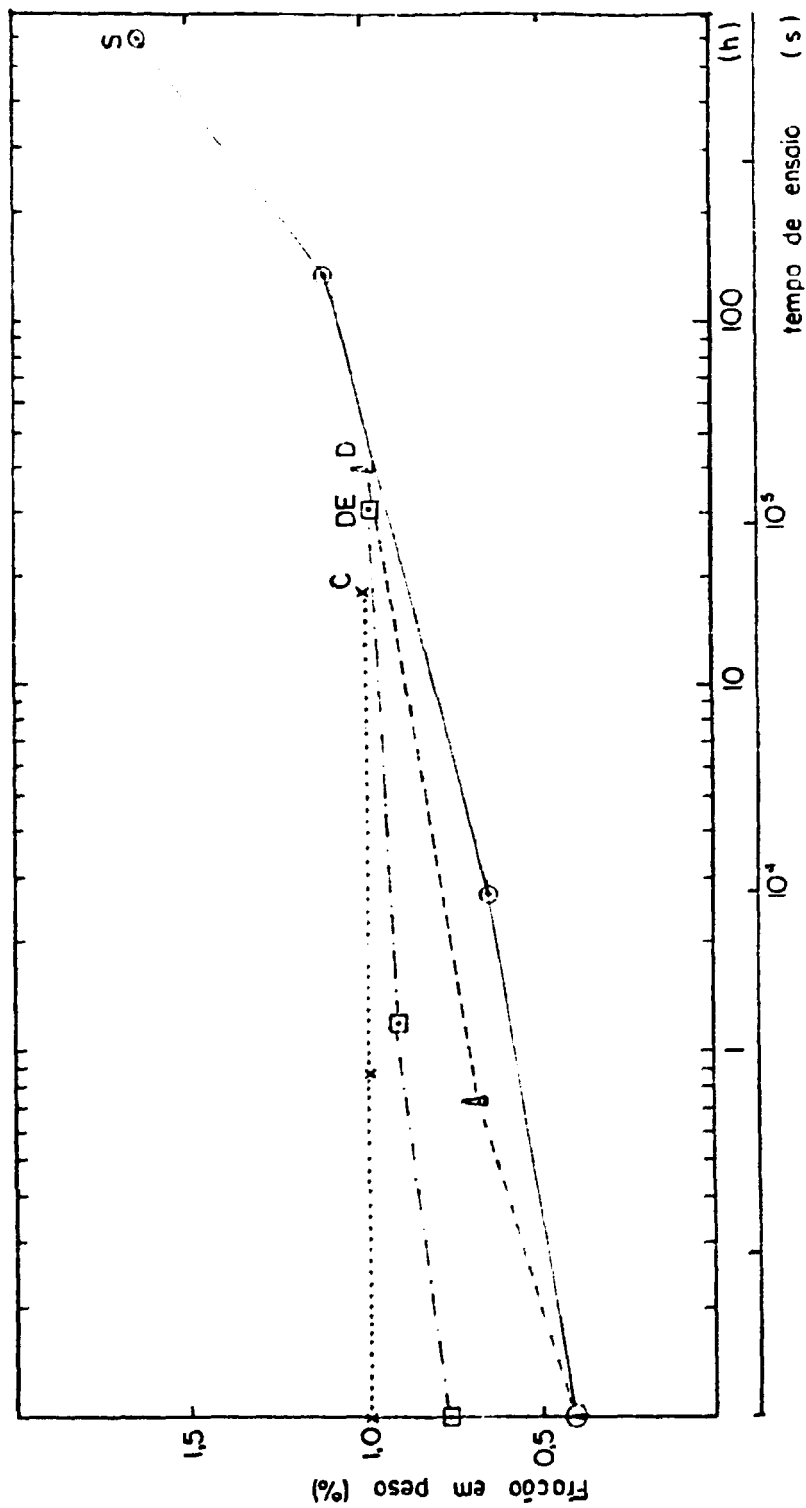


Figura 4.16 - Variação da fração em peso total dos resíduos extraídos em função do tempo de ensaio.

fase de Laves como também da fase sigma, em concordância com resultados da literatura (3) para outros materiais. Isto ficou claro na extração executada na amostra da série C ensaiada a 259,3 MPa, onde, na seção útil do corpo de prova ocorreu a precipitação além do NbC, da fase de Laves Fe_2Nb , sendo que na cabeça do corpo de prova somente houve a precipitação do NbC. A fração em peso de precipitados extraídos da seção útil do corpo de prova da série S, ensaiada a 142,6 MPa, foi cerca de 20% superior à fração extraída de sua cabeça.

Para algumas amostras, além do carboneto de nióbio e fase de Laves já identificados, detectou-se por difratometria de raios X dos precipitados extraídos, a presença da fase sigma, em comparação ao cartão 7-395 do "JCPDS" (52). A tabela 4.9 mostra a indexação dos picos de difração de raios X da fase sigma extraída. Esta fase sigma tem estrutura tetragonal, com parâmetros de rede $a_0=0,885$ nm e $c_0=0,459$ nm.

Tabela 4.9 - Indexação dos picos de difração de raios X da fase sigma extraída. (*) Possivelmente sobreposta a (100) da fase Fe_2Nb .

hkl	d calculado nm	d medido nm	I/I ₀
002	0,230	0,230	30
410	0,215	0,215	95
330	0,209	0,209	30
202	0,204	0,204	(*)
212	0,199	0,199	100
411	0,194	0,195	90
331	0,190	0,190	40
222	0,185	0,185	5

Não foram feitas tentativas de se avaliar quantitativamente a porcentagem em peso de cada fase nos resíduos extraídos. Para se ter uma idéia da quantidade de cada fase presente e para se verificar se não houve erros na medida da fração em peso dos precipitados, pode-se fazer cálculos baseados na estequiometria conhecida de cada fase.

Para o NbC, com estequiometria C/Nb estimada em 0,75 e sabendo-se que o aço contém 0,06% de C, a fração em peso máxima de NbC possível para precipitação é de 0,68%. A presença de nitrogênio pode aumentar esta fração pois o NbC pode dissolver este elemento, bem como pode ocorrer a precipitação de NbN. Observando-se a tabela 4.8 nota-se que para a amostra da série S ensaiada a 250 MPa e para a amostra da série C - cabeça, que a fração em peso é de 0,65% e que somente o NbC foi identificado por difratometria de raios X. Portanto, para estas amostras, mais de 90% do carbono está precipitado na forma de NbC. Assumindo-se que para as outras amostras inicialmente quase todo NbC está precipitado e que somente após a precipitação do NbC ocorre a precipitação da fase de Laves, pode-se inferir que, a precipitação de quase todo NbC possível leva a um consumo de cerca de 0,62% de Nb. Como o aço em questão contém 0,78% de Nb, sobram 0,16% de Nb em solução sólida para a precipitação de 0,35% em peso da fase Fe_2Nb . Então, a fração em peso para o NbC e Fe_2Nb seria de 1,03% (0,68% NbC + 0,35% Fe_2Nb). A presença de molibdênio pode aumentar esta fração pois, segundo a literatura (1), a fase de Laves Fe_2Nb pode dissolver o molibdeno. Nas amostras onde foi detectada a presença da fase sigma, pode-se dizer que aproximadamente, a fração do resíduo superior a 1,03% em peso seria devida basicamente à fase sigma, já que esta fase parece não dissolver o Nb (64).

b- Efeito da fluência na microestrutura

Amostras das seções transversais dos corpos de prova ensaiados foram observadas por microscopia ótica e por microscopia eletrônica de transmissão. A utilização de microscopia ótica, não permitiu observar diferenças sensíveis entre o material ensaiado e o material de partida. Durante a preparação de lâminas finas para a observação por microscopia eletrônica de transmissão, encontrou-se dificuldade em se obter áreas transitáveis suficientemente grandes para fornecer resultados quantitativos com boa confiabilidade estatística, não tendo sido feitas tentativas de se medir a distribuição de tamanho de partículas ou células, nem da densidade de discordâncias.

De um modo geral, cinco tipos de subestrutura de discordâncias foram observadas:

1- arranjo celular incipiente e equiaxial como mostrado na figura 4.17 a;

2- arranjo celular incipiente, com tendência ao alinhamento preferencial segundo os planos de escorregamento primários tipo {111} como mostrado na fotomicrografia 4.18 b, em conjunto ao padrão de difração sobreposto (corrigido a rotação para o aumento), indicando a orientação preferencial das discordâncias e precipitados;

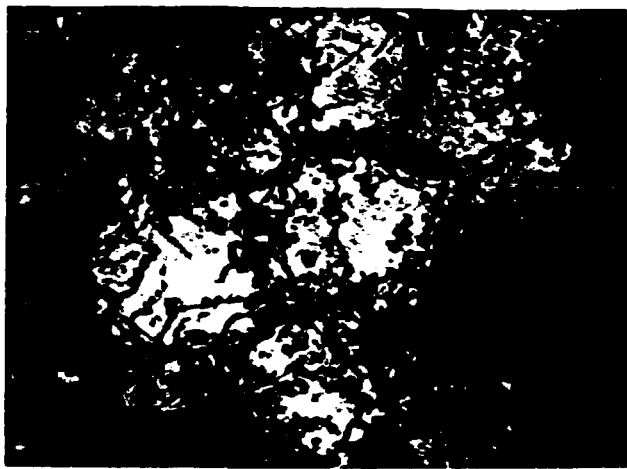
3- arranjo de discordâncias uniforme, conforme mostrado na figura 4.17 c;

4- arranjo de discordâncias de caráter retilíneo alinhadas conforme mostrado na figura 4.17 d.

5- subgrãos alongados conforme mostrado na figura 4.18.

Para uma melhor visualização em conjunto das subestruturas resultantes dos ensaios em vários níveis de tensão, fotomicrografias de algumas das subestruturas, de partida e desenvolvidas nos ensaios de fluência são apresentadas na figura 4.19.

A microestrutura desenvolvida no material solubilizado (série S), em ensaios realizados em tensões acima da transição, se caracteriza pela presença de uma subestrutura de discordâncias de caráter dúplex, consistindo de células incipientes equiaxiais em algumas regiões e células com tendência ao alinhamento em outras, indicando uma possível dependência da subestrutura com a orientação da tensão local. Observou-se, em algumas situações, que grãos tensionados nas direções $\langle 112 \rangle$, em geral, apresentam uma estrutura alinhada. Esta subestrutura dúplex poderia ter-se originado da deformação inicial (em torno de 5%) que ocorreu por ocasião do carregamento na temperatura de ensaio. Para as tensões abaixo da transição onde a deformação inicial foi muito pequena ($< 0,2\%$), a subestrutura resultante é um arranjo uniforme de discordâncias, conforme mostrado na figura 4.19.



a)



b)



c)



d)

Figura 4.17 - Fotomicrografia ilustrando quatro tipos de subestruturas desenvolvidas observadas durante a fluência a 990 K. a) arranjo celular incipiente e equiaxial (amostra série DE, $\sigma=269,5$ MPa) b) arranjo celular com alinhamento preferencial e padrão de difração sobreposto, eixo de zona = [011] (série D, $\sigma=173,1$ MPa). c) arranjo de discordâncias uniforme (série C, partida). d) arranjo de discordâncias com caráter retilíneo alinhadas (série C, $\sigma=259,3$ MPa). Aumento 40.000 X.



Figura 4.18 - Fotomicrografia mostrando tendência à formação de subgrãos alongados (amostra série C - $\sigma = 259,6$ MPa). Aumento 20.000 X

O material deformado 5% a frio (série D), apresenta como subestrutura de partida, emaranhados de discordâncias e células incipientes. O material nestas condições quando ensaiado em tensões acima da transição, apresenta células incipientes equiaxiais e células com tendência ao alinhamento preferencial, caráter este, muito mais acentuado que o observado para o material solubilizado, conforme mostrado na figura 4.19.

O material deformado e envelhecido (série DE), apresenta uma subestrutura de partida contendo células mais bem caracterizadas, i.e., com paredes de células mais bem definidas e áreas centrais quase livres de discordâncias. O material ensaiado nesta condição em tensões acima da transição, apresenta subestrutura de caráter celular ainda mais realçado conforme mostrado na figura 4.19, ocorrendo também um certo alinhamento das células segundo direções preferenciais.

O material ciclado, apresenta como microestrutura de partida, um arranjo de discordâncias uniforme em algumas regiões e em outras um arranjo de discordâncias alinhadas, ancoradas a precipitados em geral maiores que os observados na sé

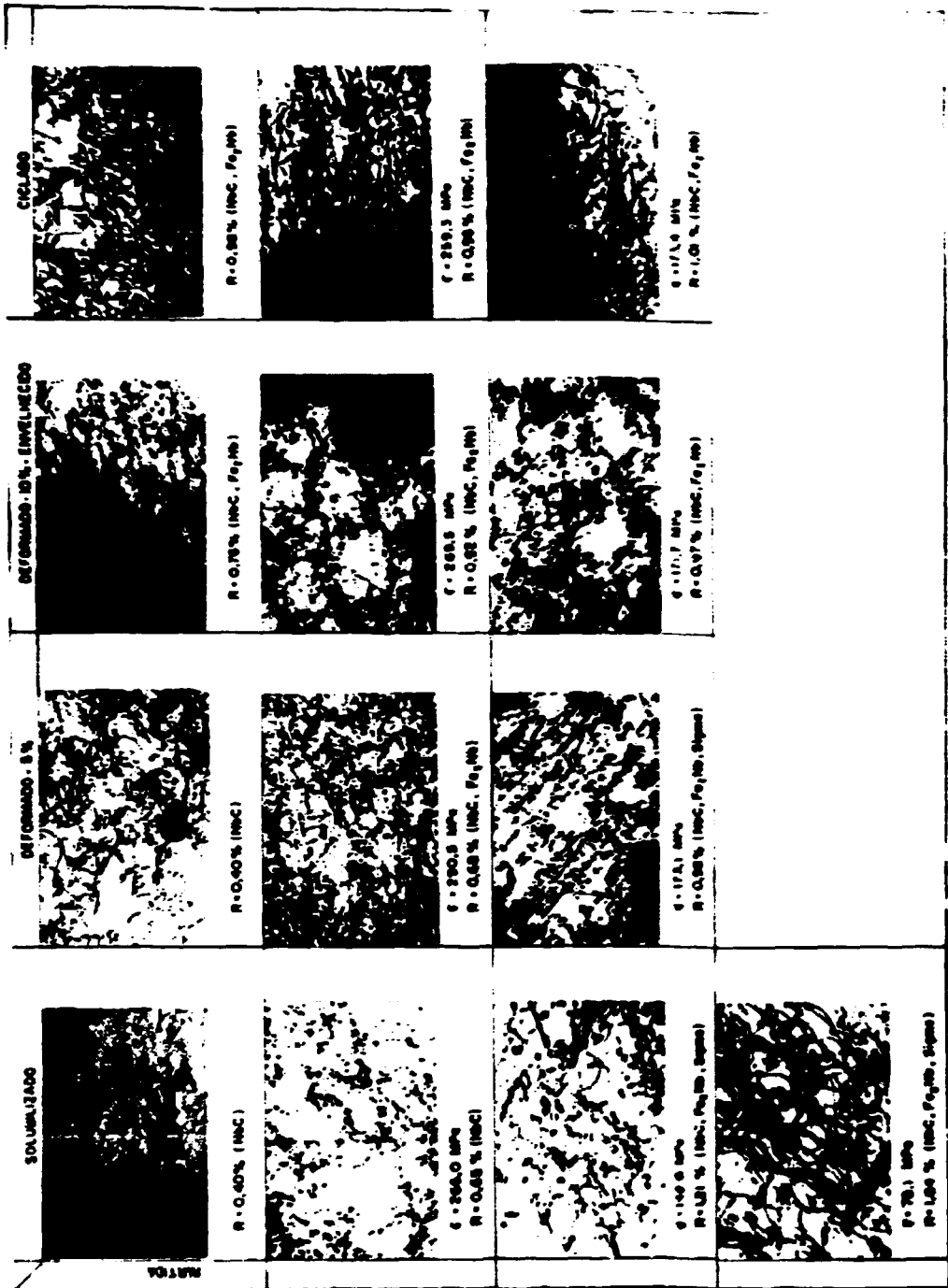


Figura 4.19 - Evolução subestrutural para os diversos tratamentos mecanotérmicos com a tensão real na taxa mínima de fluência (σ) e com a porcentagem de resíduo extraído (R_i), para o aço DIN1.4981 ensaiado em fluência a 990 γ . Aumento 40.000X, com exceção da fotomicrografia do material de partida da série solubilizada que esta com aumento de 20.000X. Redução de 240 μ no quadro.

rie DE. O material ciclado quando ensaiado em tensões acima da transição apresenta uma microestrutura consistindo basicamente de três tipos de subestruturas: em algumas áreas observou-se um arranjo uniforme de discordâncias; em outras, discordâncias de caráter retilíneo alinhadas; e também em algumas regiões observou-se a presença de subgrãos ligeiramente alongados, conforme mostrado nas figuras 4.17 c, 4.17 d e 4.18.

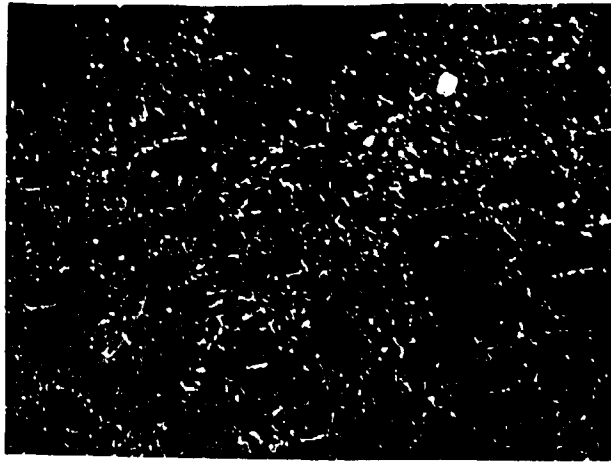
Não foi possível se observar quais tipos de subestruturas são desenvolvidas durante os ensaios em tensões abaixo da transição para as séries D, DE e C, devido a interrupções acidentais (falta de energia elétrica) dos ensaios. A máquina de fluência utilizada, como dito no capítulo III, tem o sistema de aplicação de carga controlado por um servo-mecanismo, que pára e restringe o corpo de prova quando ocorre falta de energia elétrica. Esta restrição do corpo de prova faz com que ele seja submetido a altas deformações oriundas da contração térmica, alterando a microestrutura presente na amostra e invalidando os resultados da observação microestrutural.

O aço do presente trabalho mostrou melhores propriedades em fluência do que o aço AISI 316, em termos de taxa mínima de fluência como mostrado na figura 4.5. Estas diferenças na resistência à fluência estão associadas a vários fatores: diferenças de composição química, implicando entre outras coisas, em diferentes energias de falha de empilhamento e energia elástica de discordâncias, conseqüentemente, diferenças de mobilidade intrínseca; diferenças associadas aos carbonetos mais frequentemente observados em cada uma das ligas ($M_{23}C_6$ no caso do aço AISI 316 (3) e NbC no caso do aço DIN 1.4981) tanto no que concerne à morfologia e distribuição como à cinética de coalescimento; diferenças na interação discordância-discordância, associadas às subestruturas desenvolvidas durante o ensaio em cada uma das ligas; diferenças associadas à interação discordância-soluto. A análise da contribuição de cada um dos possíveis fatores acima citados é extremamente difícil pois alterando-se qualquer um deles os outros são também alterados (65).

É geralmente aceito que aços inoxidáveis austeníticos derivam grande parte de sua resistência à fluência da precipitação de carbonetos em discordâncias (36), (63). Este ponto de vista tem sido defendido por outros autores. Bhargava e outros (66), em estudos realizados em um aço inoxidável AISI 304, observaram que a precipitação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ leva a uma forte interação discordância-carboneto podendo, em determinadas condições prevenir o rearranjo destas células e subgrãos. Lilgestrand e Onsém (67) em estudos realizados em um aço tipo AISI 316 modificado pela adição de boro e vanádio, verificaram um aumento na resistência à fluência que foi associado à precipitação de nitreto de vanádio em discordâncias. Hosoy e outros (68) estudando os efeitos de microadições de C, N e V e de tratamentos mecanotérmicos nas propriedades de fluência de um aço inoxidável tipo AISI 316 modificado, observaram melhorias nestas propriedades que associaram à diminuição da mobilidade de discordâncias devida à fina dispersão de partículas de $M_{23}C_6$.

No aço do presente trabalho foi observada a precipitação de carbonetos de nióbio finos e coerentes como mostrado na fotomicrografia da figura 4.20-a e no respectivo padrão de difração figura 4.20-b. Esta precipitação fina de carbonetos poderia ser a responsável pela imobilização de discordâncias, pela não formação de subgrãos e pelas melhores propriedades em fluência como verificado para este aço. Uma sequência semelhante à reportada por Lilgestrand e Onsém (67) poderia ocorrer neste aço em fluência. Segundo estes autores a precipitação fina interage com as discordâncias impedindo, de maneira dinâmica, o seu movimento. Assim:

- primeiro as discordâncias seriam imobilizadas por meio de reações com outras discordâncias;
- as discordâncias imobilizadas seriam então bloqueadas pela precipitação de carbonetos de nióbio finos e coerentes;
- estas discordâncias poderiam ser remobilizadas por fenômenos termicamente ativados como o escorregamento cruzado

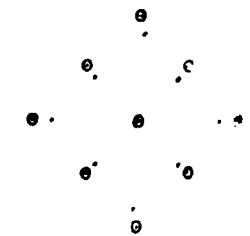


a)



b)

$(001)\gamma // (001)\text{NbC}$
 $[100]\gamma // [100]\text{NbC}$



$\circ \gamma$
 $\bullet \text{NbC}$
 $B=Z=[001]$

Figura 4.20 - Fotomicrografia (MET): a) subestrutura em campo escuro, mostrando precipitação fina e coerente em discordâncias de NbC (amostra série D, $\sigma = 290,5$ MPa). Aumento 40.000X. b) padrão de difração, condição coerente.

e a escalagem sobre partículas:

- a remobilização destas discordâncias deixaria precipitados livres com raio sub-crítico para a precipitação homogênea na austenita, que se redissolveriam;
- as discordâncias livres poderiam então ser novamente imobilizadas pela reprecipitação.

Os resultados dos ensaios de fluência mostraram uma sensível variação da deformação inicial que ocorre no carregamento, em tensões acima da transição, para os diversos tratamentos mecanotérmicos como mostrado na figura 4.6 e tabelas 4.1 e 4.2. Para o material solubilizado, série S, ocorreu uma deformação inicial maior do que nas outras séries. Esta maior deformação inicial é devida à condição de partida da séries que consiste de uma matriz recristalizada com uma baixa densidade de discordâncias, ao passo que para as outras séries submetidas a tratamentos mecanotérmicos, a subestrutura de partida consiste de emaranhados de discordâncias, discordâncias alinhadas a células incipientes, ancoradas a precipitados, como descrito anteriormente, implicando em uma matriz mais resistente à deformação inicial.

Para o material submetido aos tratamentos mecanotérmicos, a variação da deformação inicial foi menor no material deformado e envelhecido (série DE), seguido do material deformado (série D) e depois o material ciclado (série C). Este comportamento da deformação inicial poderia ser devido aos seguintes fatores:

- 1- para o material deformado e envelhecido, a introdução pela deformação a frio de um grande número de discordâncias arranjadas em células incipientes, permitiu, durante o envelhecimento que estas discordâncias agissem como substrato para a precipitação de carbonetos de nióbio e talvez para a precipitação de Fe_2Nb (69), vide figura 4.14 e tabela 4.8;
- 2- para o material deformado, a presença de uma subestrutura introduzida pela deformação a frio prévia. Neste caso, poder-se-ia considerar o tempo de aquecimento e encharque do corpo de prova antes do ensaio de fluência, $1,33 \cdot 10^4$ s (3,7h),

como um pré-tratamento de envelhecimento a 990 K (717 C). Durante este tempo de permanência do corpo de prova à temperatura de ensaio, pode ocorrer a precipitação em discordâncias de uma grande parte dos carbonetos de nióbio disponíveis. Embora a extração de precipitados de amostras na condição deformada 5% a frio, aquecida e encharcada, não tenha sido feita, o resultado da extração para o material ensaiado a 290,5 MPa por um tempo de $2,59 \cdot 10^3$ s (0,72 h), conforme tabela 4.8, sugere que provavelmente todo o carboneto de nióbio tenha se precipitado durante o aquecimento e encharque nesta série;

3- para o material ciclado, a introdução pelos ciclos de deformação e envelhecimento de uma subestrutura consistindo de um arranjo de discordâncias ancoradas a precipitados mais grosseiros (figura 4.14), do tipo NbC e possivelmente Fe_2Nb .

Uma possível explicação para a maior resistência inicial do material da série DE comparada à série D, seria a presença de uma densidade de discordâncias maior, que permitiria uma precipitação mais fina e numerosa do que aquela presente na série D após encharque. Embora não tenham sido feitas medidas da densidade de discordâncias e do tamanho e distribuição dos precipitados, é de se esperar que uma deformação de 10% (série DE) resulte em uma precipitação mais fina, do que aquela associada a uma deformação de 5% (série D), já que a densidade de sítios disponíveis para a precipitação é maior, não se considerando efeitos de tempo e temperatura.

No caso do material ciclado (série C), os resultados de extração de precipitados, tabela 4.8, mostram que praticamente todo o carboneto de nióbio e fase de Laves já haviam se precipitado ao final do tratamento mecanotérmico, existindo, portanto, condições para o coalescimento de fases precipitadas e conseqüentemente uma menor resistência à temperatura ambiente e à deformação inicial no carregamento.

Os resultados apresentados indicam que o tempo de encharque somente influencia os resultados de deformação inicial da série D, i.e., do material somente pré-deformado. Pa

ra as séries DE e C, o envelhecimento associado aos tratamentos mecanotérmicos diminui muito o potencial para a precipitação durante o aquecimento e encharque, como ilustrado pelos dados de extração (tabela 4.8), onde pode-se ver que no material de partida grande parte do carboneto de nióbio e fase de Laves já se precipitaram. Para a série S, onde o potencial para a precipitação é alto, o encharque não teria grande influência, uma vez que a precipitação seria minimizada pela presença de uma baixa densidade de discordâncias.

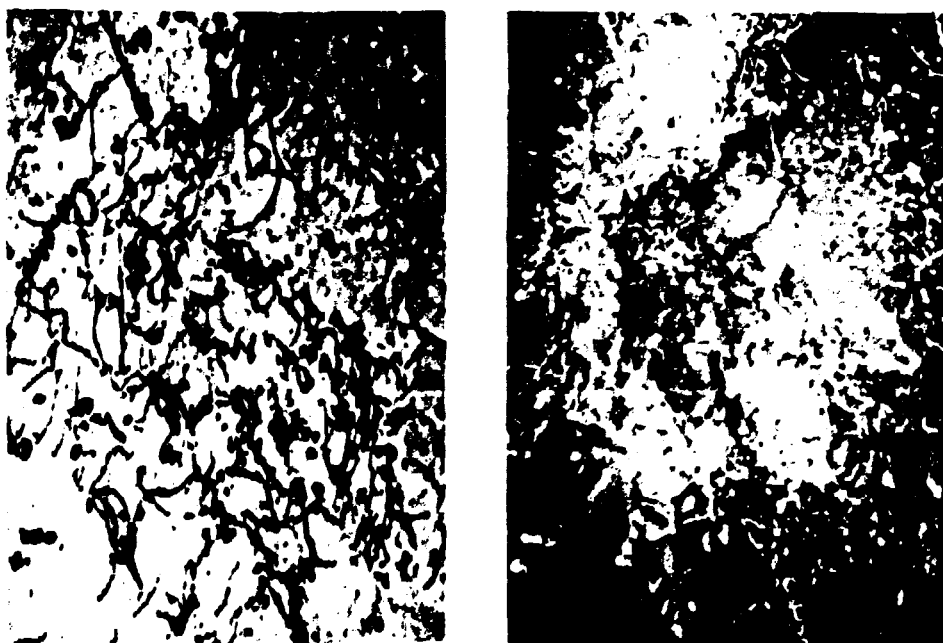
Os resultados dos ensaios de fluência, apresentados nas tabelas 4.1 e 4.2 e na figura 4.6, evidenciam que o material solubilizado (série S), em geral, apresenta uma maior resistência à fluência, medida pela taxa mínima, do que o material das séries D, DE e C, nesta ordem. Por outro lado, os resultados de extração de precipitados das amostras ensaiadas, tabela 4.16, mostram que a sequência de pior resistência à fluência é acompanhada pela sequência, na mesma ordem, de uma maior fração em peso de precipitados presentes na condição de partida. É bem possível, então, que a resistência à fluência do material esteja condicionada à quantidade de C e Nb disponível para a precipitação durante o ensaio. Isto implica em se admitir que a precipitação quando ocorre simultaneamente à deformação é mais eficaz na diminuição da mobilidade de discordâncias.

No material solubilizado, durante o aquecimento pode ocorrer uma precipitação nas poucas discordâncias presentes, em contornos de macla e contornos de grão. Entretanto, considerando-se a baixa densidade de sítios disponíveis para a nucleação de precipitados, é de se esperar que ao final do aquecimento e encharque, o potencial para a precipitação em serviço ainda seja bastante elevado comparado ao potencial disponível no material das outras séries. A aplicação da tensão, i.é., o início do ensaio, resulta numa alta deformação inicial (de até 5,4%) e consequentemente num aumento da densidade de discordâncias, ao término do carregamento. A densidade de sítios para a nucleação de precipitados é agora elevada e a precipitação do NbC passa a ocorrer simultaneamente à deformação plástica. Como resultado espera-se ocorrer uma precipitação fina e extensiva em discordân -

cias, que levam a melhores propriedades em fluência.

Em todas as amostras da série S ensaiadas, verificou-se a presença de precipitados finos em discordâncias, uniformemente orientados no interior dos grãos da matriz, mesmo após tempos apreciáveis de ensaio como pode ser verificado na fotomicrografia da figura 4.21 para um ensaio terminado após $4,86 \cdot 10^5$ s (135 h). Os precipitados presentes, neste caso, têm tamanho médio de aproximadamente 25 nm.

Embora um estudo sistemático da distribuição de tamanho de precipitados nas amostras das diversas séries não tenha sido realizado, os resultados disponíveis indicam um ligeiro aumento de tamanho dos precipitados nas séries D, DE e C, que foi mais seguramente verificado para a série C, o que poderia ser resultante do coalescimento tanto durante os tratamentos prévios como durante os ensaios.



a)

b)

B=Z=[123]

Figura 4.21 - Fotomicrografia (MET). a) em campo claro, b) em campo escuro, mostrando a precipitação fina em discordâncias (amostra solubilizada e ensaiada a 142,6 MPa). Aumento 40.000X.

Além disto, os resultados de extração de precipitados mostram claramente (figura 4.16) o crescimento da fração em peso dos precipitados na sequência S, D, DE e C para tempos equivalentes de ensaio, o que corresponde a se afirmar que a disponibilidade de soluto para a precipitação está diminuindo e dificultando, portanto, a reposição de precipitados finos e favorecendo o coalescimento. Este coalescimento tende a favorecer o aparecimento de estruturas e no caso extremo do material ciclado, o surgimento de subgrãos ligeiramente alongados, estruturas estas menos resistentes a fluência, e mais dúteis no caso do material ciclado (série C).

Em suma, analisados os resultados obtidos para as várias séries, pode-se sugerir que a presença de um maior potencial para a precipitação é muito importante no bloqueio das discordâncias e na determinação de resistência à fluência.

Um outro aspecto importante dos ensaios de fluência diz respeito à ductilidade e à fragilidade em fluência. Sabe-se que a deformação a alta temperatura ($>0,5 T_m$) envolve a deformação intragranular como também a deformação intergranular e que a fratura intergranular resulta primariamente da concentração da deformação na região dos contornos de grão. Se nesta região ocorrer precipitação, o tamanho, tipo, e o espaçamento do precipitado determinará qual vai ser a causa efetiva da ruptura (76).

Para o aço em estudo, ocorreram situações onde a ductilidade em fluência foi muito reduzida por uma fragilização (séries D e DE), ou foi acentuada por uma pré-condição de partícula (série C), como mostrado na figura 4.7.

Pelo exame das superfícies de fratura no microscópio eletrônico de varredura de corpos de prova onde a ductilidade foi baixa, teve-se indicação da ocorrência de fratura frágil, para o material deformado 5% a frio (série D), para o material deformado e envelhecido (série DE) e para o material solubilizado (série S) quando ensaiados em tensões da ordem de 190MPa.

Examinando-se por microscopia ótica a seção transversal próxima à superfície de fratura dos corpos de prova, notou-se

dois comportamentos distintos:

1 - para o material das diversas séries ensaiadas a tensões acima da transição, onde a ductilidade em fluência foi maior, observou-se uma distorção dos contornos de grão e um grande número de trincas em forma de cunha com orientação perpendicular ao eixo da tensão.

2 - para o material de baixa ductilidade, onde a redução em área foi muito pequena, não ocorreu a distorção dos grãos, não sendo observadas trincas em forma de cunha, mas somente algumas trincas alongadas passando por vários grãos, partindo da superfície do corpo de prova para o seu centro com direção perpendicular à tensão.

A ocorrência da fragilização, abreviou muito a vida em fluência do material das séries D e DE (tabela 4.1 e 4.2). Uma possível explicação para o fato seria a presença de fases intermetálicas identificadas por difratometria de raios X dos resíduos extraídos (fase sigma e fase de Laves).

A fase sigma é um composto intermetálico frágil, possuindo uma estrutura cristalina complexa, sendo identificada por uma estrutura tetragonal pertencente ao grupo espacial $D_{4h}^{14} - p^{42}$ /mm e contendo 30 átomos por célula unitária (71). Segundo a literatura (3), a nucleação da fase sigma requer interfaces de alta energia, tais como contornos de grão de alto ângulo, contornos incoerentes de macla, ou interfaces de alta energia de segundas fases. A fase sigma surge primeiramente em contornos triplos de grão e depois nas outras interfaces das pela sequência acima.

Os resultados de microscopia eletrônica de transmissão, evidenciaram presença da fase sigma em contornos de grão, com crescimento associado a um carboneto de nióbio, como ilustrado na fotomicrografia da figura 4.22. A identificação por difração de elétrons desta fase foi possível graças ao formalismo descrito por Erdős (64) para a determinação de fase sigma. Segundo este autor, a fase sigma de estrutura tetragonal, é encontrada em uma larga faixa de parâmetros a_0 e c_0 , mas possui

a razão axial c_0/a_0 geralmente na faixa de 0,515 a 0,520. Portanto uma tabela pode ser construída com a razão c_0/a_0 fixa e com a seguinte relação:

$$a_0 = d (h^2 + k^2 + l^2 M^2)^{1/2} \quad (4.6)$$

onde M é igual a $1/c_0$. Como por difratometria de raios X, já foram determinados a_0 e c_0 para a fase sigma, pôde-se construir uma tabela para as direções hkl permitidas com as respectivas distâncias interplanares d , conforme apresentado na tabela 4.10. De posse desta tabela e conhecendo-se a constante de câmara do microscópio, foi possível a indexação dos padrões de difração de elétrons, como mostrado na figura 4.23 e confirmar-se a identificação da fase sigma.

Tabela 4.10 - Lista das reflexões permitidas para a fase sigma e respectivas distâncias interplanares.

$$M = a_0/c_0 = 1,928$$

hkl	d nm	hkl	d nm
110	0,626	321	0,217
200	0,443	112	0,216
101	0,408	410	0,215
210	0,396	330	0,209
111	0,370	202	0,204
220	0,313	212	0,199
211	0,300	420	0,198
310	0,280	411	0,195
221	0,259	331	0,190
301	0,248	222	0,185
320	0,246	421	0,182
311	0,239	312	0,178
002	0,230	430	0,177
400	0,221		



Figura 4.22 - Fotomicrografia (MET) de fase sigma encontrada em contorno de grão (amostra série S ensaiada a 142 MPa).
Aumento 60.000 X

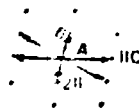
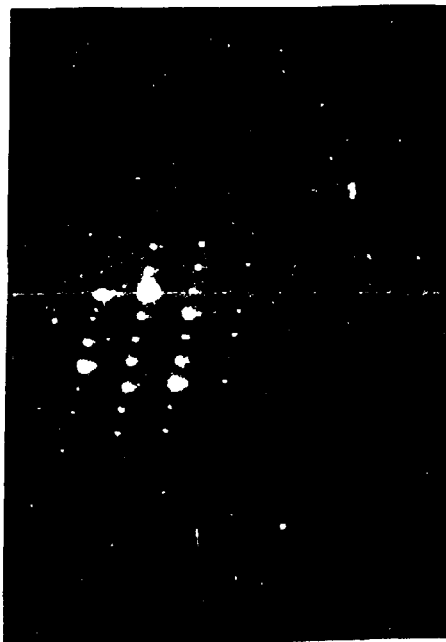


Figura 4.23 - Padrão de difração de elétrons e sua indexação, da fase sigma da figura 4.22.

A partícula mostrada na fotomicrografia, figura 4.22 tem tamanho suficiente ($\sim 1 \mu\text{m}$), para permitir a sua visualização no microscópio eletrônico de varredura, assim como para a realização de uma análise por energia dispersiva de raios X (AED). Com a utilização deste procedimento determinou-se, como principais constituintes químicos desta fase, o ferro e o cromo, o que é uma indicação de que a fase sigma presente neste aço é do tipo sigma - FeCr.

Analisando-se os dados de ductilidade e os resultados da extração de precipitados, percebe-se que a presença de fase sigma não seria o único fator condicionante para a ocorrência da fragilização. Na série DE, a amostra ensaiada a 173 MPa, também teve uma baixa ductilidade e uma fratura frágil, mas não se detectou por difratometria de raios X dos resíduos extraídos a presença de fase sigma, mas somente a presença do intermetálico Fe_2Nb , que poderia também ser responsável pela fragilização. Mas nas amostras da série C, onde houve a presença de fase de Laves Fe_2Nb , a ductilidade foi alta. Não foi possível, apesar das tentativas, analisar o efeito da fase de Laves nas propriedades mecânicas deste aço à temperatura de 990 F. De acordo com a literatura (3), (69), a fase de Laves pode tanto precipitar intragranularmente e contribuir para o aumento da resistência do material como, também, intergranularmente alterando a ductilidade. Neste trabalho, a presença da fase de Laves, Fe_2Nb foi seguramente verificada em contornos de grão de uma amostra da série S ensaiada a 78 MPa, utilizando-se Microscopia Eletrônica de Transmissão de réplicas de extração. Entretanto, devido à complexidade desta particular microestrutura não foi possível assegurar sua presença no interior dos grãos austeníticos. Então a fragilidade observada pode ser devida à ação de um conjunto de fatores dependentes da resistência da estrutura no interior dos grãos e à presença de fases em seus contornos, impedindo o seu escorregamento e concentrando tensões em sítios propícios a formação de trincas e cavidades. Entretanto, os dados disponíveis não são suficientes para uma avaliação mais aprofundada desta questão. A análise mais apurada do problema envolveria uma carac-

terização detalhada das superfícies de fratura e a identificação de fases observadas em contornos de grão, o que levaria a um prolongamento excessivo deste trabalho.

Como mencionado nos resultados dos ensaios de fluência, a variação da taxa mínima de fluência com a tensão aplicada, evidenciou um desvio da lei de potência para tensões altas, semelhantemente a metais puros e aços inoxidáveis (9), (10), (13). A observação para o material solubilizado de subestruturas resultantes dos ensaios de fluência, estruturas duplex em tensões acima da transição e estruturas distribuídas uniformemente a tensões abaixo da transição, leva-se a crer que, semelhantemente as observações reportadas por Kestenbach e outros (72), para um aço AISI 316 ensaiado em fluência na faixa de temperatura de 873 K a 973 K (600 C a 800 C), que a de formação em fluência em tensões abaixo da transição poderia ocorrer pela escalagem controlada pela difusão, enquanto que acima da transição a fluência seria devido a processos de escorregamento termicamente ativados. Em tensões acima da transição, então, haveria mobilidade suficientemente alta para que as discordâncias móveis pudessem se agrupar em células e subgrãos, como verificado experimentalmente e os mecanismos de deformação possíveis de atuar seriam tanto o escorregamento cruzado assim como o mecanismo de Orowan e o mecanismo de Friedel (73), (21).

CAPÍTULO V - CONCLUSÕES

As principais conclusões evidenciadas pelos resultados dos ensaios de fluência e da caracterização microestrutural realizados neste trabalho para o aço DIN 1.4981 são:

- 1 - Este material, nas diversas condições avaliadas, mostrou uma resistência à fluência superior à do aço inoxidável austenítico AISI 316 solubilizado, no que diz respeito à taxa mínima de fluência.
- 2 - De acordo com os critérios e métodos de avaliação utilizados neste trabalho, os tratamentos mecanotérmicos realizados, não beneficiaram a resistência à fluência deste aço em comparação ao material solubilizado.
- 3 - Na faixa de tensões e temperaturas analisada, a dependência da taxa mínima de fluência com a tensão aplicada pode ser descrita por uma função de potência do tipo $t_{\min} = A\sigma^n$, para as diversas séries avaliadas. Em determinados níveis de tensão observou-se uma transição neste comportamento, evidenciada por uma mudança nos valores de A e n.
- 4 - Os tratamentos mecanotérmicos de deformação a frio e de deformação a frio seguida de envelhecimento, séries D e DE respectivamente, induziram uma fragilização que pode causar ruptura catastrófica do material em serviço. Por outro lado, o tratamento de ciclos de deformação e envelhecimento, série C, provocou um sensível aumento de ductilidade.
- 5 - O tempo de encharque e deformação inicial mostram ser fatores importantes, que devem ser considerados na avaliação das propriedades em fluência deste aço.
- 6 - 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.

7 - Os tratamentos mecanotérmicos utilizados, mostraram-se capazes de alterar o modo de precipitação dos carbonetos de nióbio, da fase de Laves (Fe_2Nb) e da fase σ -FeCr, e provocaram mudanças nas subestruturas de discordâncias desenvolvidas durante o ensaio.

8 - O potencial disponível para a precipitação em serviço tem uma grande importância na determinação das propriedades em fluência. Verificou-se que quanto menor é o potencial para a precipitação em serviço e quanto maiores são os precipitados, que os resultados da taxa mínima de fluência aumentam, tendendo a níveis encontrados em aços AISI 316.

CAPÍTULO VI - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Dada a complexidade do assunto investigado no presente trabalho, esta dissertação pode ser qualificada como uma contribuição ao entendimento dos processos de fluência. Inúmeros aspectos fundamentais a melhor compreensão do fenômeno merecem um estudo mais aprofundado dentre os quais sugere-se:

1 - A execução de um maior número de ensaios de fluência, principalmente em tensões abaixo da transição, assim como em temperaturas diferentes e avaliação das mudanças microestruturais associadas. Isto possibilitaria uma melhor correlação entre o comportamento mecânico e a microestrutura, e a determinação de energias de ativação aparente para os diversos processos, levando a um possível entendimento dos micromecanismos atuantes.

2 - A utilização das diversas técnicas de análise microestrutural citadas no presente trabalho, com ênfase na extração de precipitados, tanto pelo método de dissolução da matriz como por réplicas de extração, na obtenção de dados que permitem o levantamento de diagramas tempo-temperatura-transformação para esta liga, ainda não reportados na literatura.

3 - A avaliação microestrutural quantitativa por microscopia eletrônica de transmissão dos parâmetros: tamanho, forma e distribuição de precipitados; densidades de discordâncias; tamanho médio e morfologia de células e subgrãos das amostras ensaiadas. Estes dados permitirão um aprofundamento da análise dos resultados mecânicos frente a modelos propostos na literatura.

4 - Uma investigação mais aprofundada da superfície de fratura dos corpos de prova de modo a melhor compreender o fenômeno de fragilização observado.

CAPÍTULO VII - BIBLIOGRAFIA

1. HARRIES, D. R. Physical metalurgy of Fe-Cr-Ni austenitic stells. In: COMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. Mechanical behavior and nuclear aplications 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).
2. PECKNER, D. & BERNSTEIN, J. M. Handbook of stainless steels. New York, Mc Graw-Hill, 1977. p. 4.1-4.78.
3. WEISS, B. & STICKLER, R. Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel. Metall. Trans., 3: 851-66, Apr. 1972.
4. PADILHA, A. F. Efeitos de tratamentos térmicos e mecano-térmicos sobre o comportamento em fluência a 600 C de aço inoxidável austenítico estabilizado com titânio. Metalurgia (São Paulo), 39(309):413-18, ago. 1983.
5. SILVA, A. T. & PERROTA, J. A. Alguns aspectos da utilização de Zircaloy e aço inoxidável austenítico como material de revestimento de varetas combustíveis de reatores PWR. In: COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. Física de reatores: anais do 5º encontro nacional..., realização no Rio de Janeiro, 10-12 abr., 1985. Rio de Janeiro, 1985.
6. ZAHRA, A. A. & SCHOEDER, R. The influence of themomechanical treatment on the creep behavior of DIN 1.470 austenitic stainless steel at 973 K. Jülich, Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Apr. 1981. p. 1-15. (Jül - SPEZ - 109).

7. PADILHA, A. F.; FERREIRA, P. I.; ANDRADE, A. H. P.; MEYERHOF, S.; MAURICIO, J. Desenvolvimento de tubos de aço inoxidável austenítico para revestimento do elemento combustível de reatores nucleares. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS. ABM: anais do 39º Congresso anual..., realizado em Belo Horizonte, 15-20 Jul. 1984. São Paulo, 1984. v.2, p. 17-28.
8. Mc ELROY, R. J. & SZKOPIAK, Z. C. Dislocation-substructure -strengthening and mechanical-thermal treatments of metals. Int. Metall. Rev., 17:175-202, 1972.
9. SHERBY, O. D. & BURKE, P. M. Mechanical behavior of crystalline solids at elevated temperature. Prog. Mater. Sci., 13:325-89, 1968.
10. MUKHERJEE, A. K. High-temperature creep. In: ARSENAULT, R. J., ed. Treatise on materials science and technology. New York, Academic, 1975. v. 6, p. 163-224.
11. TAKEUCHI, S. & ARGON, A. S. Review steady-state creep of single-phase crystalline matter at high temperature. J. Mater. Sci., 11:1542-66, 1976.
12. CIKAWA, H. & LANGDON, T. G. The creep characteristics of pure metals and metallic solid solution alloys. In: WILSHIRE, B. & EVANS, R. W., eds. Creep behavior of crystalline solids. Swansea, U. K., Pineridge, 1985. v.3, p. 33-82.
13. GAPOFALO, F. An empirical relation defining the stress dependence of minimum creep rate in metals. Trans. Metall. Soc. AIME, 227:353-6, Apr. 1963.
14. WEERTMAN, J. Dislocation climb theory of steady-state creep. Trans. ASM, 61:681-94, 1968.

15. NABARRO, F. R. N. In "Report of a conference on strength of solids", The Physical society, London, 1946, p. 75. apud OIKAWA, H. & London, T. G. The creep characteristics of pure metals and metallic solid solution alloys. In: WHILSHIRE, B. & EVANS, R. W., eds. Creep behavior of crystalline solids. Swansea, U. K., Pineridge, 1985. v.3, p. 37.
16. HERRING, C. Diffusional viscosity of a polycrystalline solid. J. Appl. Phys., 21: 437-45, 1950.
17. COBLE, R. L. A model for Boundary diffusion controlled creep in polycrystalline materials. J. Appl. Phys., 34: 1679-82, 1963.
18. HARPER, J. & DORN, J. E. Viscous creep of aluminum near its melting temperature. Acta Metall., 5: 654-65, 1957.
19. MURTY, K. L.; MOHAMED, F. A.; DORN, J. E. Viscous glide, dislocation climb and Newtonian viscous deformation mechanisms of high temperature creep in Al-3 Mg. Acta Metall., 20: 1009-18, 1972
20. KRAUSE, W. Subestrutura no aço inox austenítico AISI-316 após ensaio de fluência. Rio de Janeiro, 1977. (Dissertação de mestrado, Instituto Militar de Engenharia).
21. BLUM, W. & REPPICH, B. Creep of particle-strengthened alloys. In: WILSHIRE, B. & EVANS, R. W., eds. Creep behaviour of crystalline solids. Swansea, U. K., Pineridge, 1985. v. 3, p. 83-135.
22. BENDERSKY, L.; ROSEN, A.; MUKHERJEE, A. K. Creep and dislocations substructure. Int. Metall. Rev., 30(1):1-15, 1985.

23. 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.
24. SELLARS, C. M. & TEGART, W. J. McG. Hot workability. Int. Metall. Rev., 17:1-24, 1972.
25. McQUEEN, H.J. The production and utility of recovered dislocation substructures. Metall. Trans., A, 8A:807-24, Jun. 1977.
26. LAURITZEN, T. Stress-rupture behavior of austenitic steel tubing. Influence of cold work and effect of surface defects. Sunnyvale, Calif., General Electric, Breeder Reactor Dept., Jan. 1972. (GEAP-13897).
27. POWELL, D. J.; PILKINGTON, R.; MILLER, D. A. The effect of prestrain on the creep and creep fatigue properties of a 20% Cr-25%Ni-Nb stabilized stainless steel. In: WILSHIRE, B., ed. & OWEN, D. R. J., ed. Creep and fracture of engineering materials and structures: proceedings of the 2nd international conference..., held in Swansea, Apr. 1-6, 1984. Swansea, Pineridge, 1984. p. 989-1001.
28. DYSON, B. F. & LOVEDAY, M. S. Low ductility creep fractures in 316 stainless steel. In: INSTITUTE OF MECHANICAL ENGINEERS. Engineering aspects of creep: proceedings of the international conference..., held in Sheffield, 15-19 Sept., 1980. London, 1980. p. 61-6.
29. BARNBY, J. T. Effect of strain aging on creep of an AISI-316 austenitic stainless steel. J. Iron Steel Inst., Jan. 1966. p. 23-7

30. SNOWDEN, K. U.; STATHERS, P. A.; HUGUES, D. S. The effect of pre-aging on the creep behavior of type 321 stainless steel. In: GIFFKINS, R. C. ed. Strength of metals and alloys: proceedings of the 6th international conference ... , held in Melbourne, 16-20 Aug., 1982. Oxford, Pergamon, 1983. v.2, p. 655-63.
31. HAZLETT, T. H. & HANSEN, R. D. Influence of substructure on the shape of the creep curve. Trans. ASM, 47:509-19, 1955.
32. SHERBY, O. D.; GOLDBERG, A.; DORN, J. E. Effect of prestrain histories on the creep and tensile properties of aluminum. Trans. ASM, 46: 681-700, 1954.
33. KESTERNICH, W. & MEERTENS, D. Microstructural evolution of a titanium-stabilized 15Cr-15Ni steel. Acta Metall., 34 (6):1071-82, 1986.
34. GITTUS, J. H. Creep viscoelasticity and creep fracture in solids. s.l., Science Publishers, 1975. p. 448. apud PADILHA, A. F. Efeitos de tratamentos térmicos e mecanotérmicos sobre o comportamento em fluência a 600 C de aço inoxidável austenítico estabilizado com titânio. Metallurgia (São Paulo), 39 (309): 413-18, Ago. 1983.
35. NAGETH, S.; GOODHEW, P. J.; SZKOPIAK, 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.
36. KEOWN, 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. s.l., Metallurgical Society of AIME, s.d. p. 1113-41.

37. DEIGHTON, M. Solubility of NbC in 20%Cr-25%Ni stainless steel. J. Iron Steel Inst., May 1967, p. 535-8.
38. LAKSHMAN, V. K. & KIRKALDY, J. S. Solubility product for niobium carbide in austenitic. Metall. Trans., A, 15A: 541-53, Mar. 1984.
39. NEVES, M. D. M. Soldagem de varetas combustíveis de aço inoxidável para reatores nucleares. Campinas, S.P., 1986. p. 32-5 (Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas).
40. 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).
41. SHIMITZ, H. Stahl-Eisen liste, herausgegeben von Verein der Deutschen Eisenhüttenleute. Dusseldorf, s. ed, 1972. p. 80.
42. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard method of verification and classification of extensometers. Sep. 8, 1967. (ASTM E 83-67 (Reapproved 1980)). In: 1983 ANNUAL book of ASTM standards, section 3: Metals test methods and analytical procedures, vol. 03.01: Metals-mechanical testing; elevated and low-temperature tests. p. 235-8.
43. BELL, F.C. & SONON, D.E. Improved metallographic etching techniques for stainless steel and for stainless steel to carbon steel weldments. Metallography, 9:91-107, 1976.
44. 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.

45. MITCHELL, J.B. Imperfections and microstructure. Metallography, 8:5-70, 1975.
46. ANDREWS, K.W.; DYSON, D.J.; KEOWN, S.R. Interpretation of electron diffraction patterns. 2. ed. London, Adam Hilger, 1971.
47. HIRSH, P.B.; HOWIE, A.; NICHOLSON, R.B.; PASHLEY, D.W.; WHELAN, M.J. Electron microscopy of thin crystals. London, Butterworths, 1969.
48. EDINGTON, J.W. Typical electron microscope investigations. s.l., Philips, s.d. (Philips technical library. Monographs in practical electron microscopy in materials science).
49. PADILHA, A.F. Utilização da extração de precipitados na identificação de constituintes microestruturais. In: AS SOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS. ABM: anais do 38º Congresso anual..., realizado em São Paulo, jul. 1983. São Paulo, 1983. p. 299-318.
50. BURKE, K.E. Chemical extraction of refractory inclusions from iron and nickel-base alloys. Metallography, 8:473-88, 1975.
51. JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS. JCPDS International centre for diffraction data, 1978.
52. REED, S.J.B. Electron microprobe analysis. Cambridge, Cambridge University, 1975.
53. PADILHA, A.F. & AMBRÓZIO Fº, F. Técnicas de análise microestrutural. São Paulo, Hemus, 1985, p. 143-56.
54. WEISS, B.; HUGHES, C.W.; STICKLER, R. SEM-techniques for the microcharacterization of metals and alloys I. Pract. Metallogr. 8:477-91, 1971.

55. MORRIS, D.G. & HARRIES, D.R. Creep and rupture in type 316 stainless steel at temperatures between 525 and 900 C, part I: Creep rate. Met. Sci., nov. 1976, p. 525-31.
56. ALEGRIA, R.V. Estudo dos efeitos de reduções de tensão no comportamento em fluência do aço AISI-316. São Paulo, 1984. (Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
57. SAS user's guide statistics, Version 5. Cary, N.C. (US), SAS Institute, 1985.
58. GAROFALO, F.; VON GEMMINGEN, F.; DOMIS, W.F. The creep behaviour of an austenitic stainless steel as effected by carbides precipitated on dislocations. Trans. ASM, 54:430-44, 1961.
59. PADILHA, A.F.; PETOILHO, 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.
60. STORMS, E.K. The refractory carbides. New York, Academic, 1967.
61. JONES, A.R. & RALPH, E. Recrystallisation of a supersaturated austenitic stainless steel. Acta Metall., 25:939-43, 1977.
62. HADRILL, D.M.; YOUNGER, R.N.; BAKER, R.G. Precipitation of niobium carbide on dislocation in austenite. Acta Metall., 9:982-4, 1961.
63. WADSWORTH, J.; KEOWN, S.R.; WOODHEAD, J.H. The effect of niobium carbide precipitation on the density changes and creep properties of type 347 austenitic stainless steels. Met. Sci., 10:105-12, 1976.

64. ERDŐS, E. X-ray diffraction. In: VAN DER BIERT, O., ed. Analysis of high temperature materials. London and New York, Applied Science, 1983. p. 189-220.
65. SHEPHERD, C.M. & JAMES, W. Strengthening and embrittlement mechanism in stainless steels. In: WILSHIRE, B. & EVANS, R.W., eds. Creep and fracture of engineering materials and structures: proceedings of the third international conference..., held in Swansea, April 5-7, 1987. London, The Institute of Metals, 1987. p.413-23.
66. BHARGAVA, R.K.; MOTEFF, J.; SWINDEMAN, R.W. The dislocation substructure, carbides and the deformation mechanism map for AISI 304 stainless steel. Metall. Trans. A, 7A: 879-87, Jun. 1976.
67. LILGESTRAND, L.G. & OMSÉM, A. The mechanism of improved creep strength in a new austenitic stainless steel. Metall. Trans., A, 6A:279-86, Feb. 1975.
68. HOSOY, Y.; NAXANC, O.; WADE, N.; MYAHARA, K. Effect of microalloying with carbon, nitrogen and vanadium, and thermo-mechanical treatment on creep properties of a modified type 316 stainless steel. In: WILSHIRE, B & EVANS, R.W., eds. Creep and fracture of engineering materials and structures: proceedings of the third international conference..., held in Swansea, April 5-7, 1987. London, The Institute of Metals, 1987. p.387-98.
69. KESTENBACH, H.J. & BUENO, L.O. Effect of Fe₂Nb precipitation on the creep properties of niobium-bearing austenitic stainless steels. Mat. Sci. Enc., 66:L19-23, 1984.
70. NACHTRAB, W.T. & CHOU, Y.T. High temperature ductility loss in carbon manganese and niobium-treated steels. Metall. Trans., A, 17A:1995-2006, Nov. 1986.
71. MARCINKOWSKI, M.J. & MILLER, D.S. A study of defect sub-structures in Fe-Cr sigma phase by means of transmission electron microscopy. The Phyl. Mag., 7: 1025-59, Jun.1962.

72. KESTENBACH, H.J.; KRAUSE, W.; SILVEIRA, T.L. Creep of 316 stainless steel under high stresses. Acta Metall., 26: 661-70, 1978.
73. BROWN, L.M. & HAM, R.K. Dislocation-particle interactions. In: KELLY, A. & NICHOLSON, R.B. eds. Strengthening methods in crystals. London, Applied Science, 1971. p. 22-3.