

4 CARACTERIZAÇÃO MICRO E NANOESTRUTURAL

Este capítulo apresentará os resultados da caracterização microestrutural e nanoestrutural da liga 59, em todas as condições adotadas no presente estudo (item 2.2), através das técnicas de microscopia ótica, eletrônica de varredura e transmissão, bem como EBSD, EDS e raios-x. Uma discussão mais detalhada sobre os efeitos das variações microestruturais observadas terá lugar no capítulo seguinte, ao serem apresentados os comportamentos das propriedades mecânicas da liga no decorrer nos tratamentos térmicos.

4.1 ESTADO DE COMO RECEBIDO

A condição de como recebida do material apresentou uma microestrutura bastante homogênea conforme se pode observar na Fig 4.1a, sendo digna de nota a ocorrência de linhas de deformação nas regiões centrais da placa (Fig. 4.1b). Os grãos são c.f.c. α , e apresentam uma equiaxialidade praticamente tridimensional (Fig. 4.2) com dimensões aproximadas de 50 μ m.

A característica microestrutural mais marcante desta condição, conforme pode ser observado nas metalografias apresentadas na Fig. 4.3, é a grande quantidade de maclas presentes, tendo sua densidade atingido valores de até 60% - quando obtida em relação ao comprimento linear de todos os contornos (de acordo com resultados de EBSD). A Figura 4.4 evidencia detalhe, em escala nanométrica, de região maclada, enquanto a Fig. 4.5 apresenta resultados obtidos através da técnica de EBSD na referida condição: mapeamento da distribuição de orientações cristalográficas e, identificação de contornos de macla, em relação a contornos de grão convencionais.

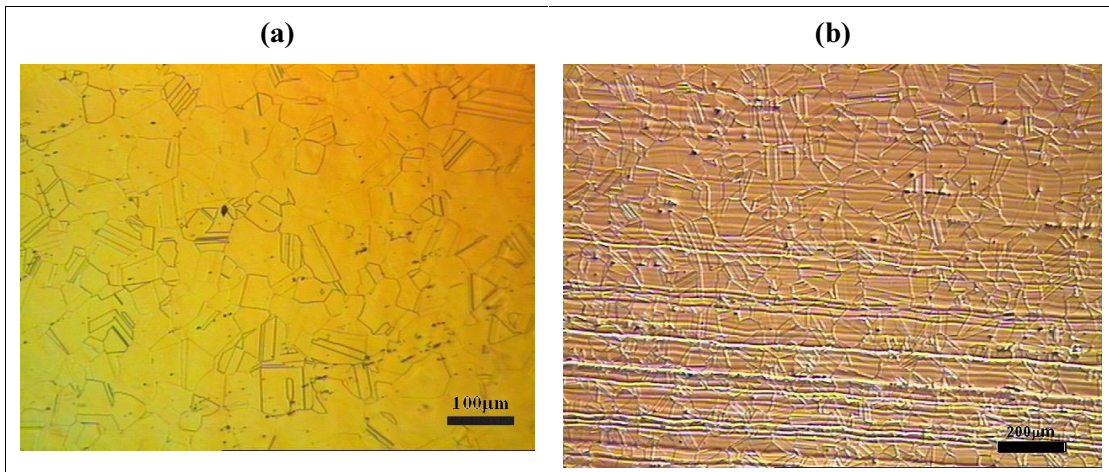


Figura 4.1: Microscopia ótica em amostras atacadas com ácido oxálico, no estado de como recebida (a) seção longitudinal, (b) seção transversal.

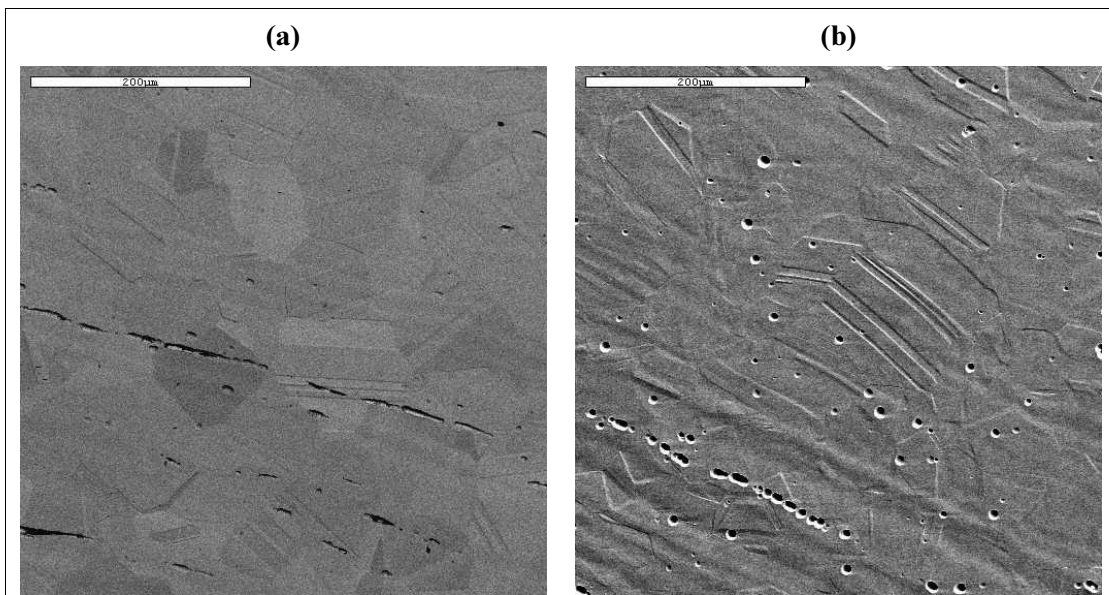


Figura 4.2: Microscopia eletrônica de varredura, com elétrons secundários, em amostras atacadas em ácido oxálico, no estado de como recebida: (a) seção longitudinal e (b) seção transversal.

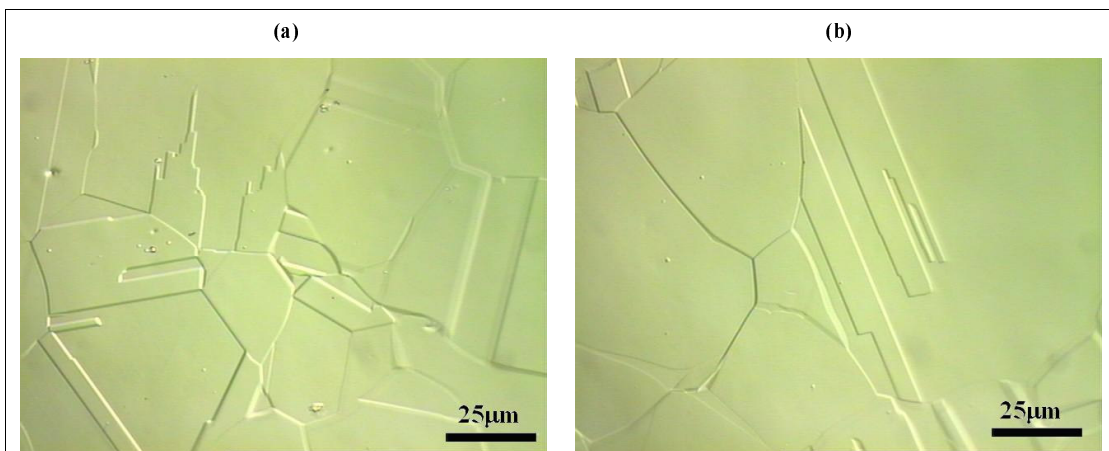


Figura 4.3: Amostras no estado de como recebida detalhes da estrutura de maclas em duas regiões (a) e (b).



Figura 4.4: Microscopia eletrônica de transmissão, campo claro, de região maclada em amostra no estado de como recebida.

Verificou-se, através de uma análise das características estruturais em escala nanométrica que a liga 59, em sua condição de como recebida, não apresenta uma estrutura monofásica. De fato, foi constatada a presença de uma vasta população de nanoprecipitados (Figuras 4.6 e 4.7), de morfologia aparentemente lenticular, cujas dimensões variam de 3 a 5 nm e espaçamento da ordem de 10 nm. Considerando a composição química da liga, tem-se uma proporção de 2 átomos de Ni para cada 1,2 átomos de molibdênio ou cromo. Tal relação seria favorável à formação de $\text{Ni}_2(\text{MoCr})$ através da saturação da matriz circunvizinha com os elementos cromo e molibdênio.

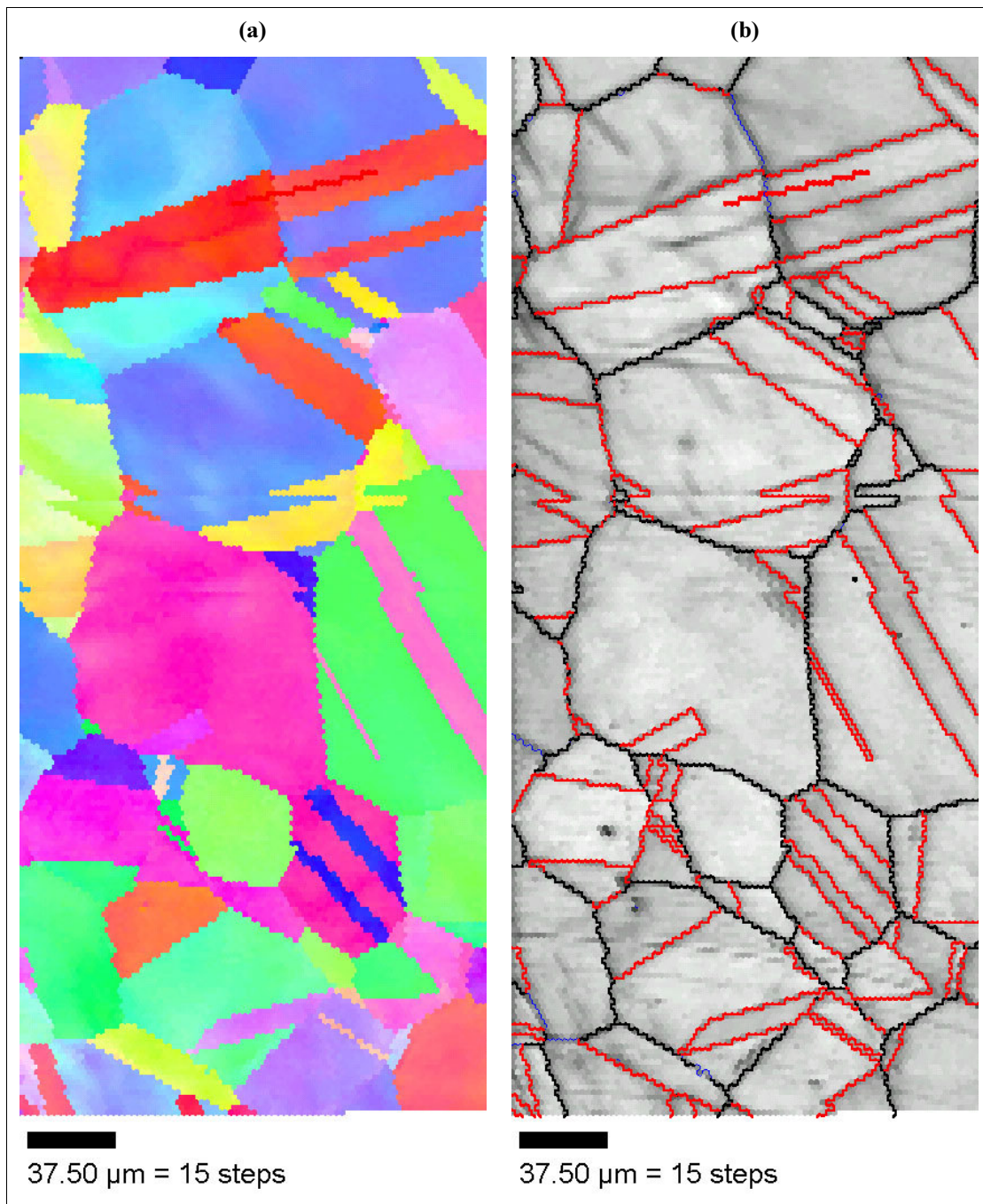


Figura 4.5: Região de amostra no estado de como recebida: (a) mapeamento de diferenças de orientações cristalográficas e (b) identificação dos contornos de grão e de macla.

Na verdade, a ocorrência da fase $\text{Ni}_2(\text{MoCr})$, em escala nanométrica (dimensões sempre inferiores a 100 nm), tem sido extensivamente documentada pela literatura [40, 66, 68, 74-78] como usual em ligas pertencentes aos sistemas Ni-Cr-Mo e Ni-Cr-Mo-Fe. Foi observado por diversos autores [74-77], que a adição Cr atua no sentido de estabilizar a ocorrência da fase metaestável Ni_2Mo , a qual se forma através

da ordenação de uma superestrutura ortorrômbica por empilhamento sucessivo de planos $\{4,2,0\}$ na proporção de 2 planos de níquel para cada plano de molibdênio, com característica morfologia de elipsóides, conforme descrito por Schriyvers, van Tendeloo Amelinck [56].

A formação preferencial de Ni_2Mo , em detrimento de estequiometrias mais estáveis, como Ni_3Mo e Ni_4Mo , é induzida por alterações nas relações de elétrons livres/ átomos e nas interações atrativas com átomos 3^{os} vizinhos, ocasionadas pela presença do cromo. De fato, a fase Ni_2Cr é termodinamicamente estável, como se pode verificar no diagrama do sistema Ni-Cr, apresentado na Fig. 4.8. Esta fase é isomorfa com Ni_2Mo , de modo que a substituição de átomos de cromo por átomos de molibdênio é possível. De acordo com Kumar e Vasudevan [75, 76] e ainda Dimek, Dollar e Farooqi [74], este é o processo segundo o qual a formação da fase $\text{Ni}_2(\text{Mo,Cr})$ é favorecida.

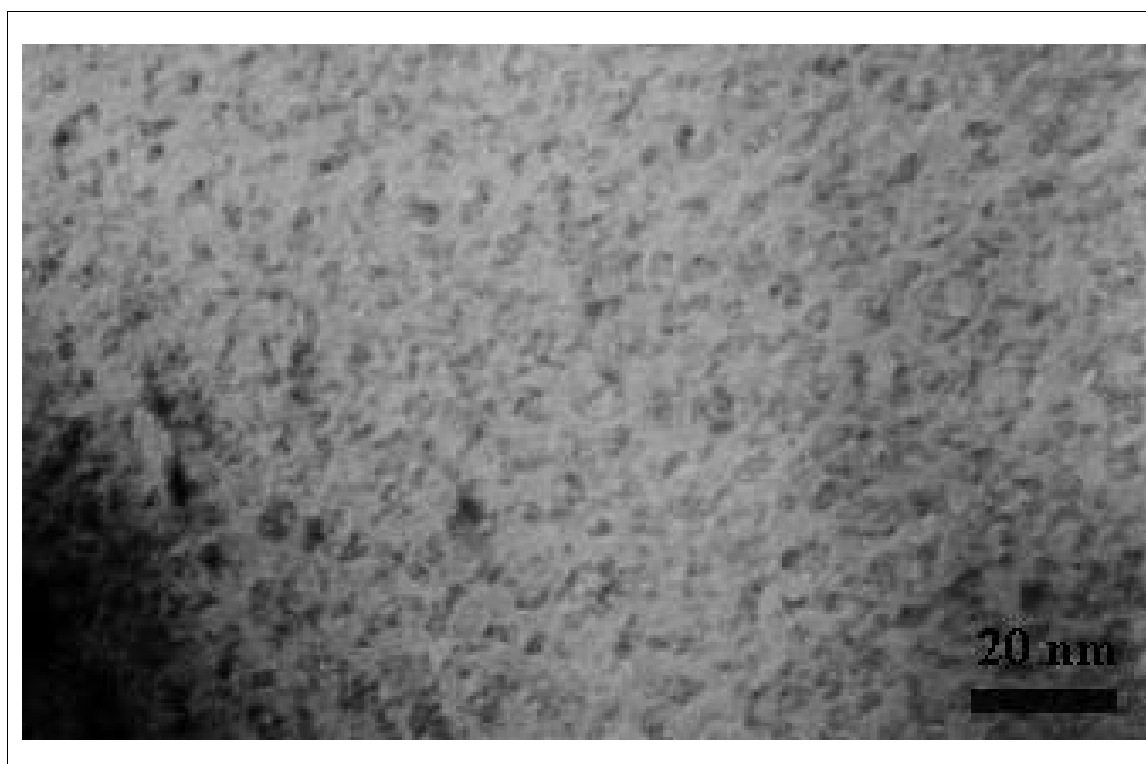


Figura 4.6: Microscopia eletrônica de transmissão, campo claro, em amostra de material no estado de como recebido, evidenciando a existência de nanoprecipitados.

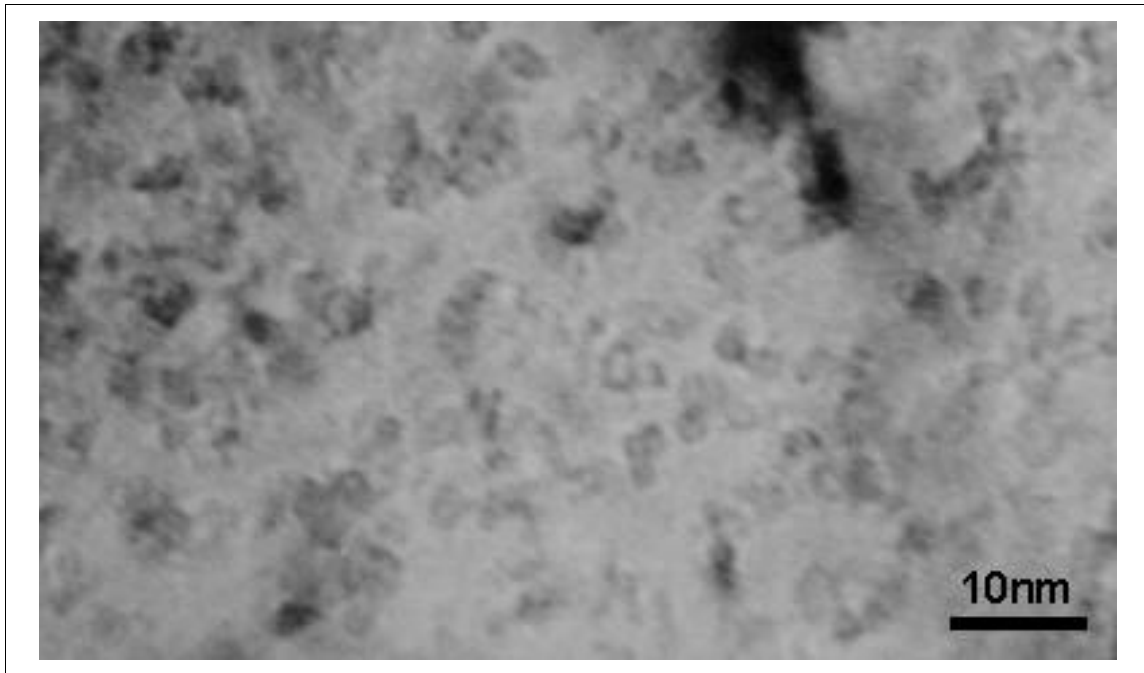


Figura 4.7: Microscopia eletrônica de transmissão, campo claro, apresentando nanoprecipitados detectados em amostra de material no estado de como recebido.

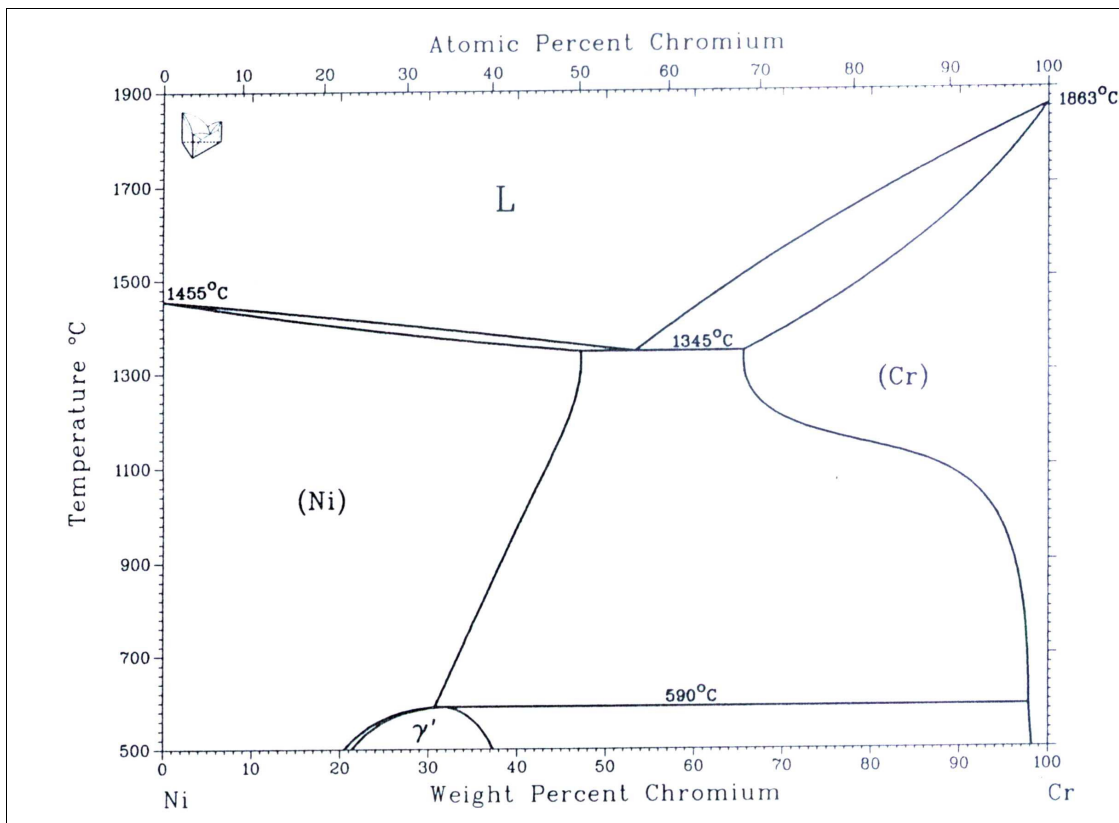


Figura 4.8: Diagrama do sistema binário Ni-Cr, segundo Massaski *et al* [53].

4.1.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS DA LIGA NAS CONDIÇÕES ADOTADAS

Em virtude das características inerentes ao próprio material, o processo de remoção dos discos finos, através do uso de punção, induziu um severo estado de deformação plástica em todas as amostras de MET produzidas. De fato, no decorrer das análises realizadas por microscopia eletrônica de transmissão, houve a oportunidade de documentar a presença de inúmeros contornos de deformação (*bend contours*) e uma grande quantidade de discordâncias.

As Figuras 4.9 e 4.10 exemplificam a ocorrência de *bend contours* em condições diversas. Este efeito costuma ocorrer quando um conjunto de planos difratantes não estão paralelos, devido a existência de deformações localizadas de tal modo que os planos apresentam ângulos ligeiramente diferentes da condição de Bragg. Desta forma, o contraste por eles originado é um contraste de amplitude, não sendo sua presença uma indicação de variações composicionais.

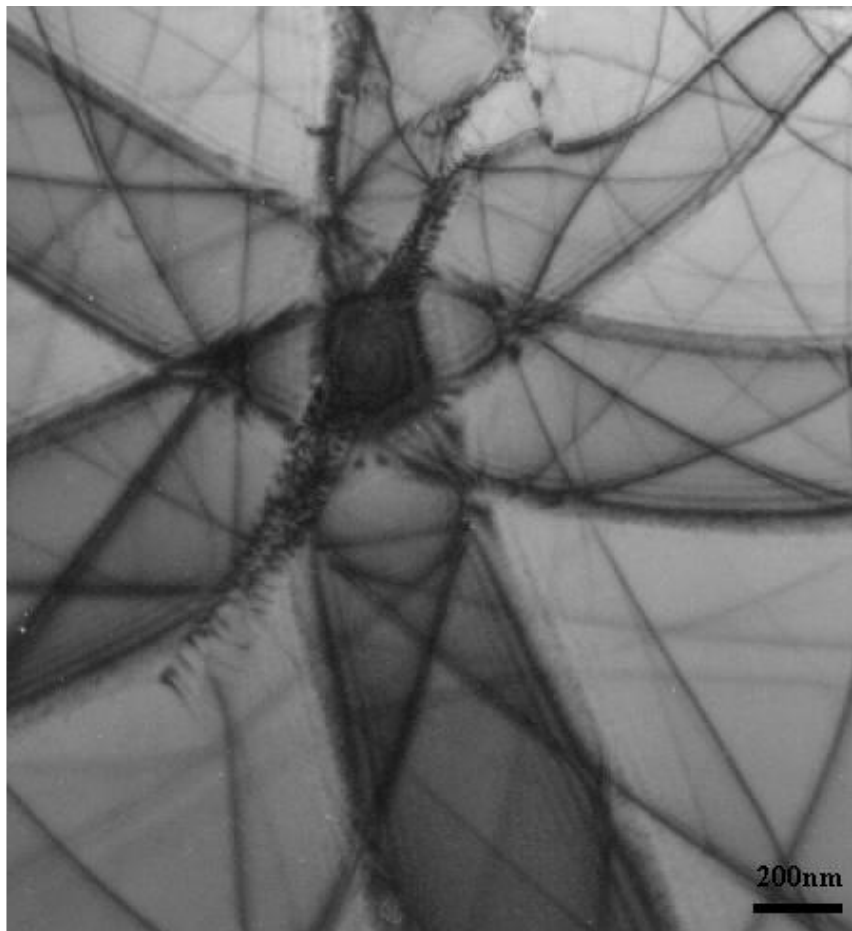


Figura 4.9: Microscopia eletrônica de transmissão, campo claro, apresentando convergência de *bend contours* na condição de envelhecido a 700°C por 1 hora.

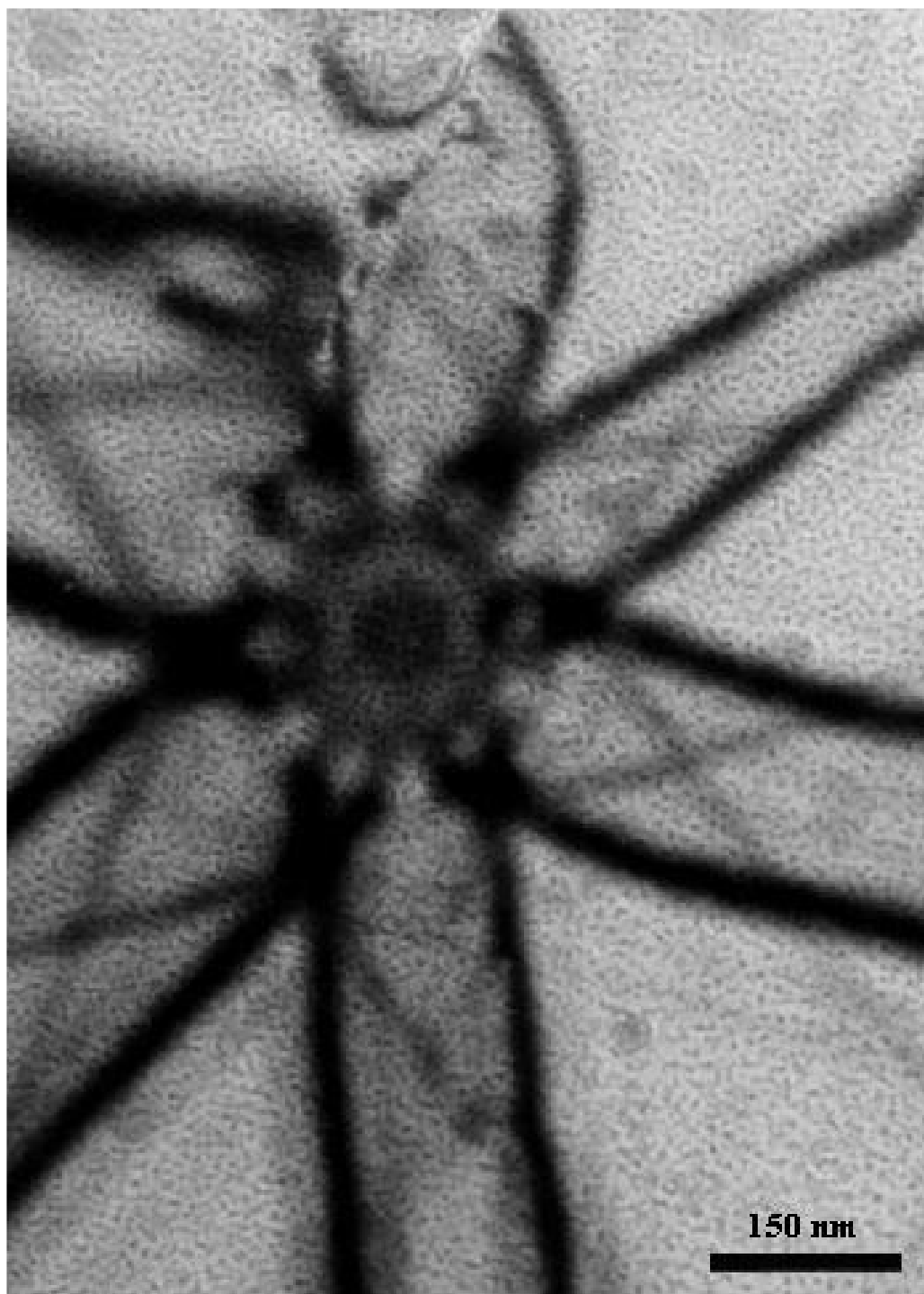


Figura 4.10: Microscopia eletrônica de transmissão, campo claro, convergência de *bend contour* na condição de envelhecido a 700°C por 10 horas.

Na realidade a presença deste tipo de artefacto pode ser bastante útil para a finalidade de documentar padrões de difração em eixos de zona, a partir de regiões de convergência. De fato, i através deste artifício foi possível documentar com certa

facilidade as reflexões de SRO $\{1, \frac{1}{2}, 0\}$, nas condições estudadas. Um exemplo da aplicação deste artifício é apresentado na Fig. 4.11.

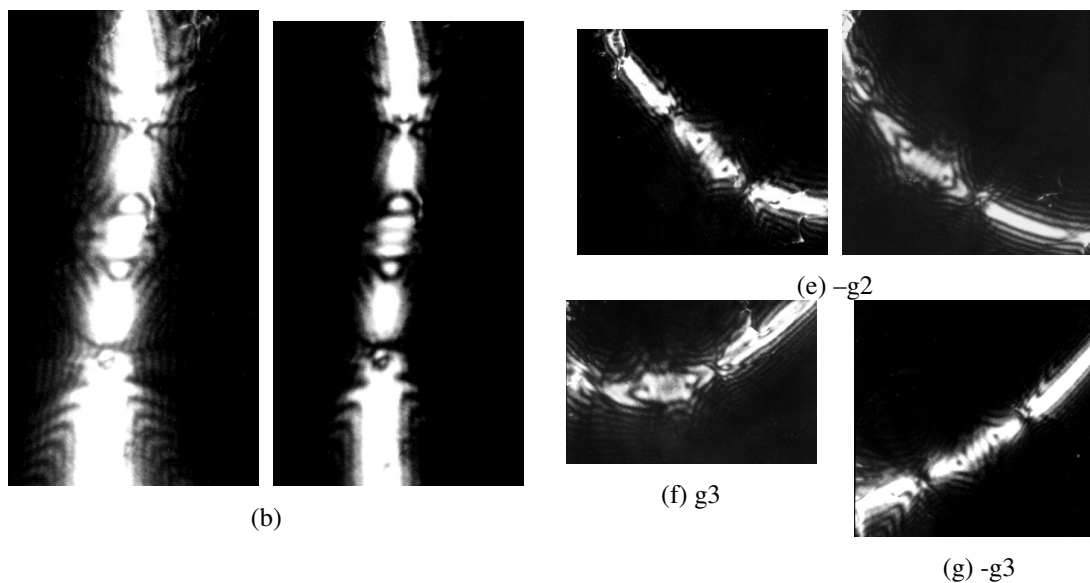
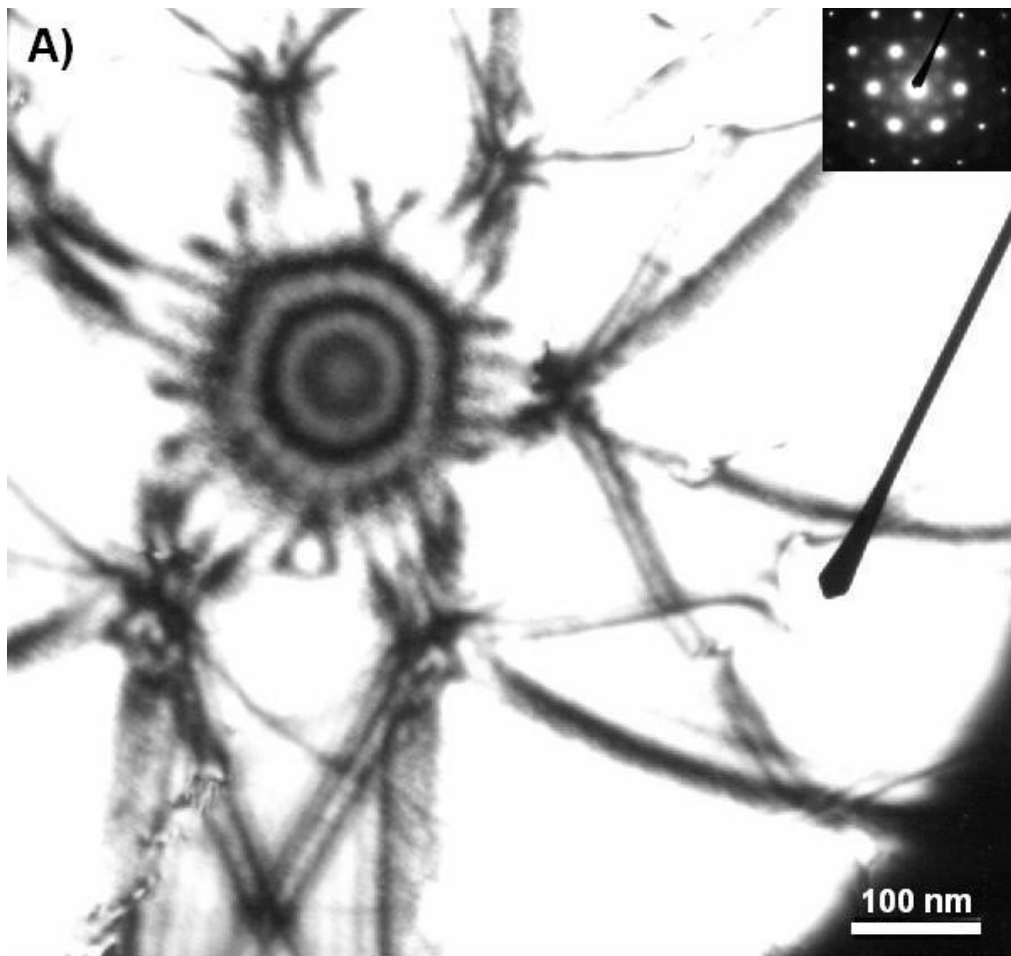


Figura 4.51: Exemplo de obtenção de padrão difração em eixo de zona a partir de uma convergência de bend contours, em amostra no estado de como recebida: (a) campo claro e padrão de difração correspondente. (b), (c) e (d) apresentam dos bend contours individuais à partir dos principais spots.

A população de discordâncias presentes é evidenciada na Fig. 4.12, a necessidade de uma orientação adequada para a visualização das discordâncias é ilustrada nesta figura, que apresenta dois grãos num dos quais é possível identificar vários exemplos de discordâncias e noutro não.

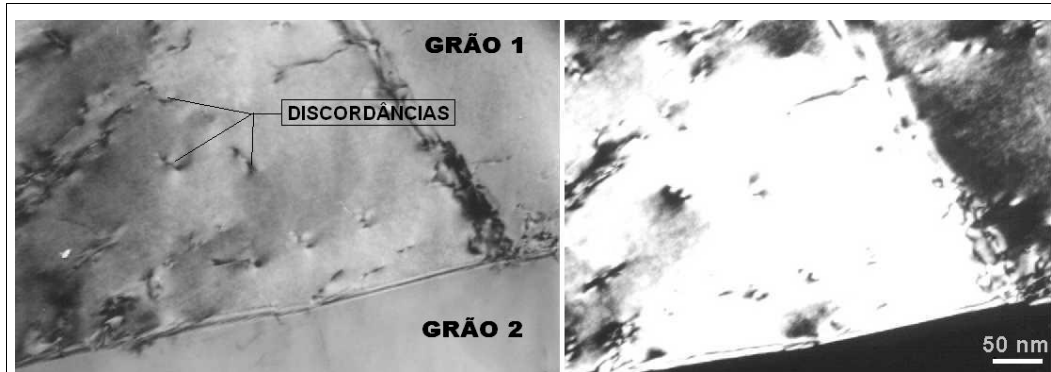


Figura 4.12: Microscopia eletrônica de transmissão, campo claro/ campo escuro, evidenciando população de discordâncias em um dos cristais.

A Figura 4.13 apresenta ainda um empilhamento de discordâncias ao longo de um ponto tríplice, e as Figuras. 4.14 a 16, exemplos de empilhamentos através da matriz.

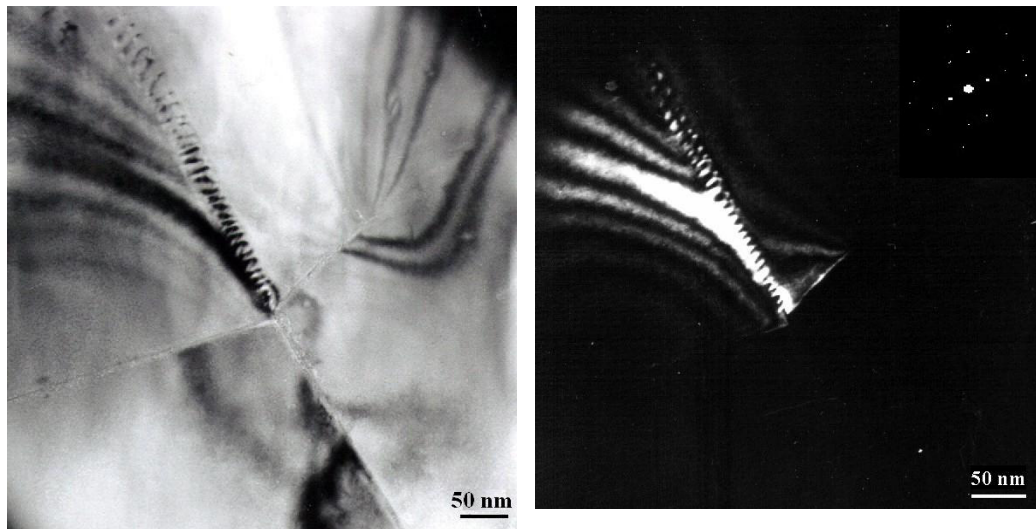


Figura 4.13: Microscopia eletrônica de transmissão, campo claro/ campo escuro, mostrando um empilhamento de discordâncias em ponto tríplice.



Figura 4.14: Microscopia eletrônica de transmissão em campo claro, mostrando empilhamento de discordâncias.

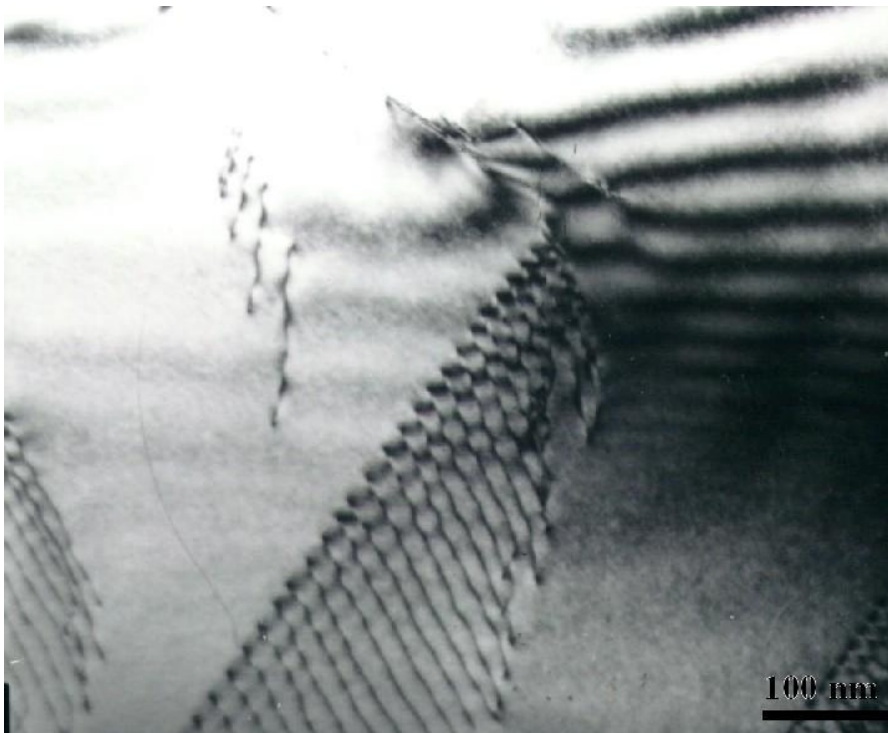


Figura 4.15: Microscopia eletrônica de transmissão em campo claro, mostrando empilhamento de discordâncias.

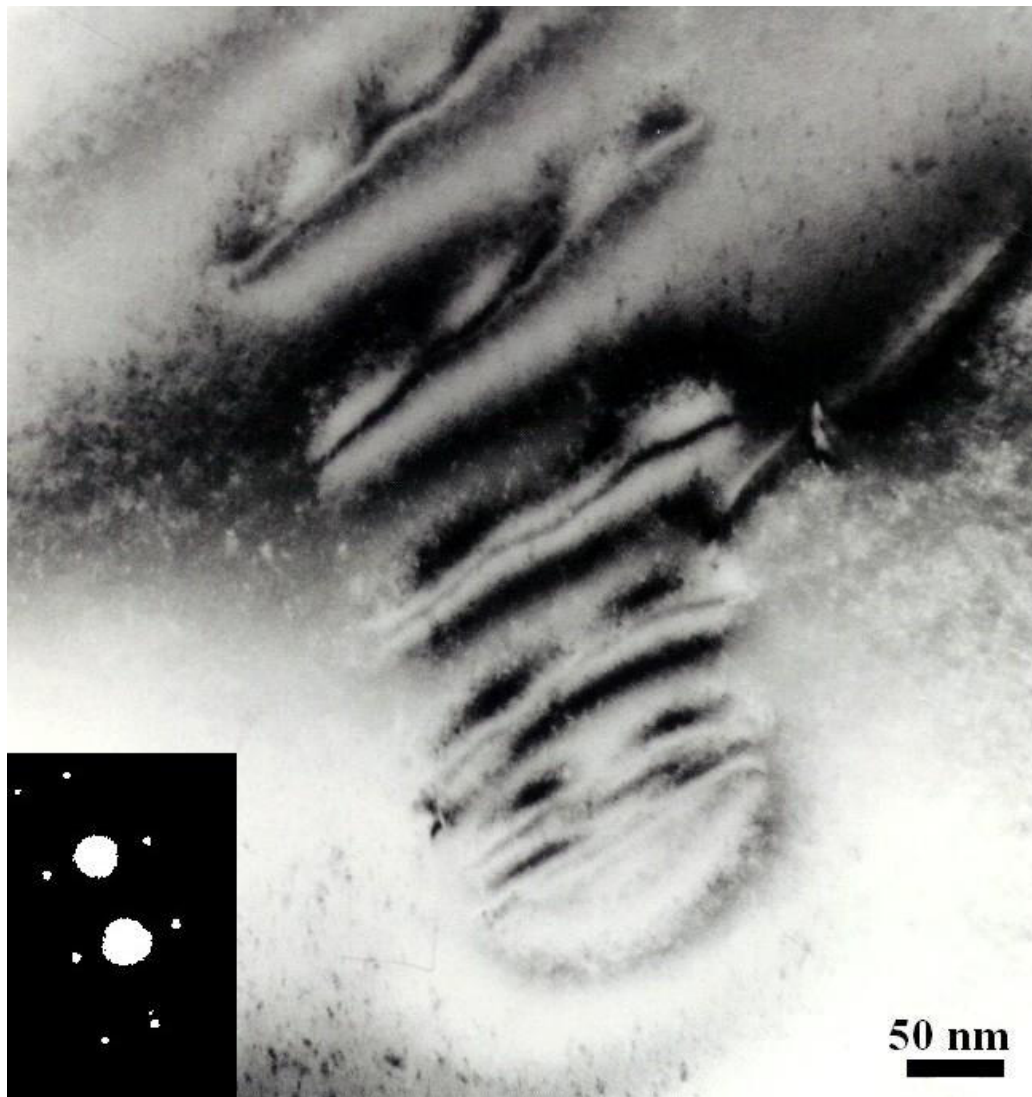


Figura 4.16: Microscopia eletrônica de transmissão em campo claro, empilhamento de 5 discordâncias, campo claro.

A Fig. 4.16 apresenta um intrigante efeito de empilhamento de 5 discordâncias a partir de um defeito não identificado. Eventos similares foram atribuídos por Nesbit e Laughlin [46] a acomodação de deformações resultantes de transformações de fases específicas embora Brooks, Spruiell e Stanbury discordem.

4.2 ENVELHECIMENTO A 700°C

A cinética de precipitação e crescimento de grão à temperatura de 700°C é bastante lenta, de modo que poucas alterações microestruturais foram observadas; sendo as mais importantes: a ocorrência de um processo de precipitação preferencial nos contornos de grão e aparente desaparecimento das maclas para a condição de envelhecimento por 100 horas, conforme se poderá observar a diante.

Amostras envelhecidas por apenas 1 hora, a esta temperatura, apresentam microestrutura bastante similar à condição de como recebida, como ilustram as Figuras 4.17 e 18. Entretanto, a partir de 10 horas de envelhecimento já podem ser observadas evidências da presença de uma fase em regiões de contorno de grão, como demonstram imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura através de elétrons retroespalhados (Fig. 4.19).

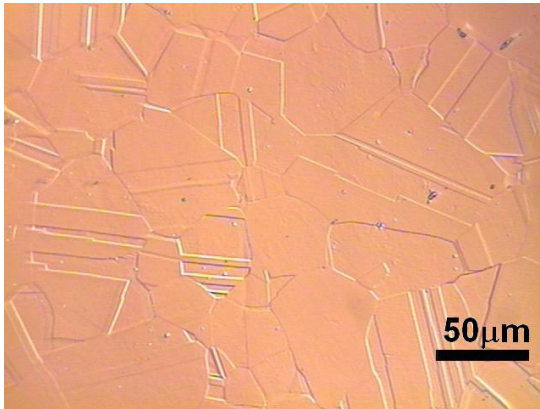


Figura 4.17: Microscopia ótica (DIC) de amostra envelhecida a 700°C por 1 hora, com ataque em NITAL 25%.

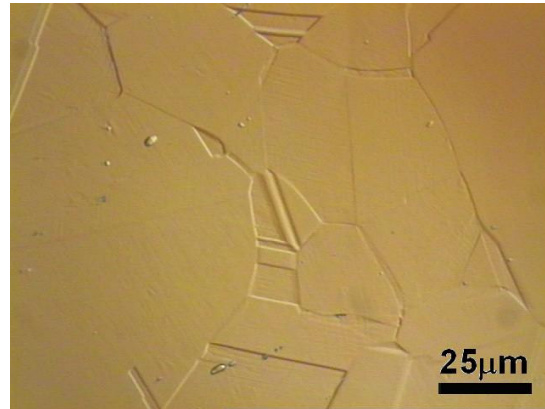


Figura 4.18: Microscopia ótica (DIC) de amostra envelhecida a 700°C por 1 hora, com ataque em NITAL 25%.

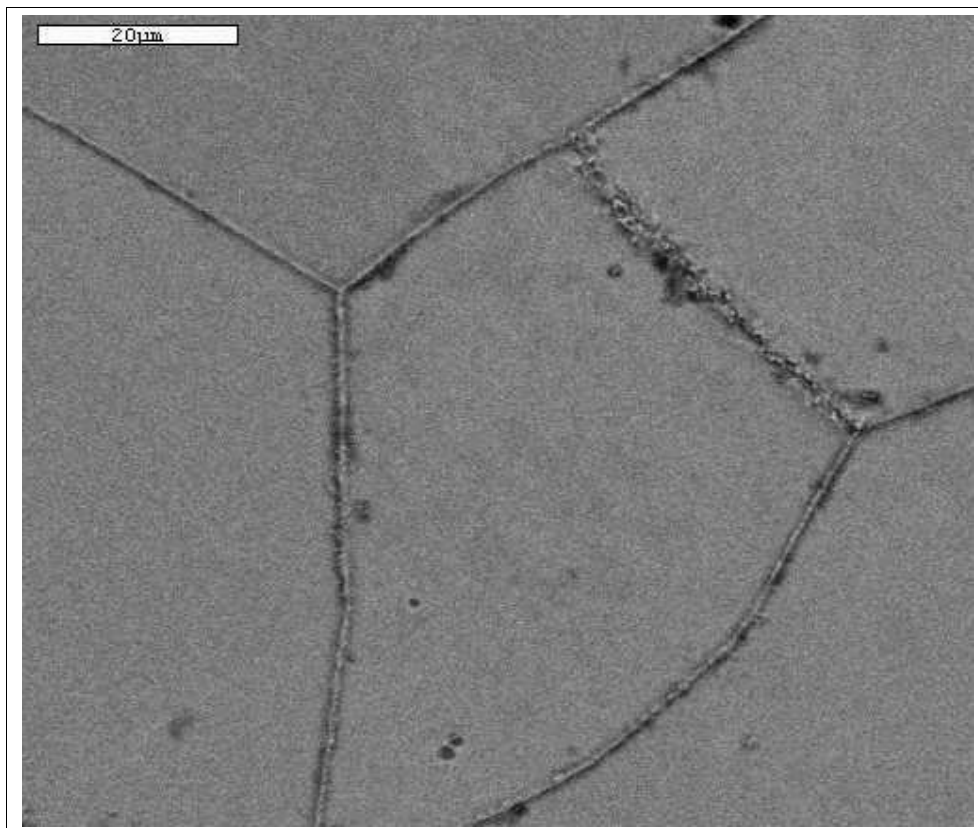


Figura 4.19: Amostra envelhecida a 700°C por 10 horas, imagem obtida através de elétrons retroespalhados, evidenciando a precipitação intergranular.

As Figuras 4.20 e 21 apresentam exemplos de precipitação em contorno de grão em amostras envelhecidas à temperatura de 700°C.

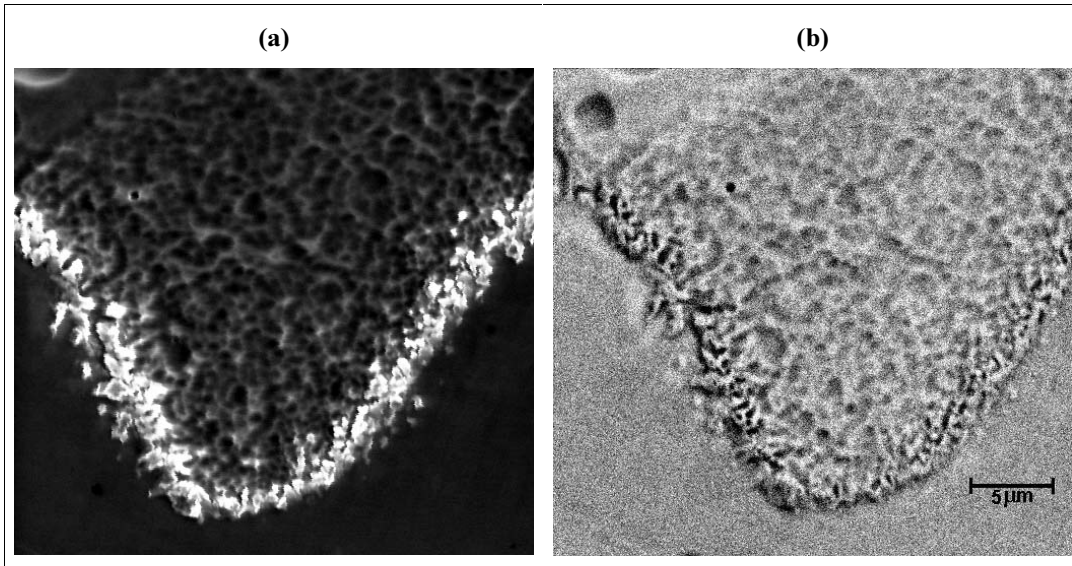


Figura 4.20: Microscopia eletrônica de varredura Amostra envelhecida a 700°C por 10 horas (a) elétrons secundários e (b) elétrons retroespalhados.

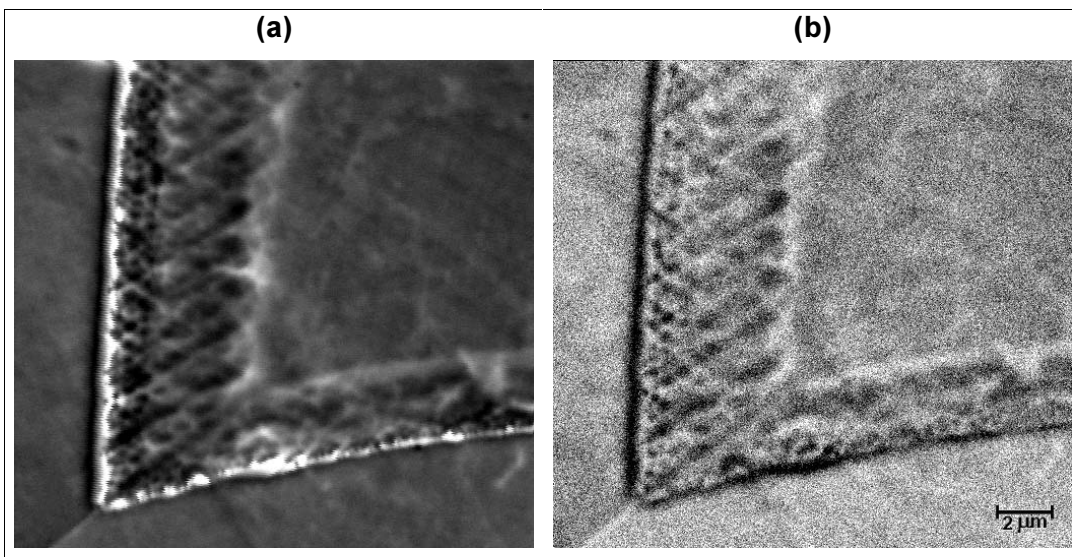


Figura 4.21: Amostra envelhecida a 700°C por 10 horas: (a) elétrons secundários, (b) elétrons retroespalhados.

As Figuras 4.22 e 4.23 evidenciam o gradual aumento de contraste na revelação dos contornos de grão (devido à ocorrência de precipitação nesta região), em detrimento do contraste nos contornos de macla, com o decorrer do envelhecimento. Tal fato se deve à redução do tempo de exposição ao ataque eletrolítico, devido à maior vulnerabilidade da fase precipitada ao ataque. Cabe mais uma vez mencionar a grande

dificuldade encontrada para revelar a microestrutura da liga na sua condição de como recebida, bem como de amostras envelhecidas a 700°C por 1 hora. Naturalmente, este fato se deve à ausência de microprecipitados nessas condições.

Também foi observada a ocorrência concomitante, mas pouco intensa (quando observada ao MEV), de precipitados no interior dos grãos, conforme ilustra a na Fig. 4.24, para a condição de 100 horas de envelhecimento. A Fig. 4.25 apresenta detalhe em contorno de grão em amostra envelhecida à 700°C por 100 horas.

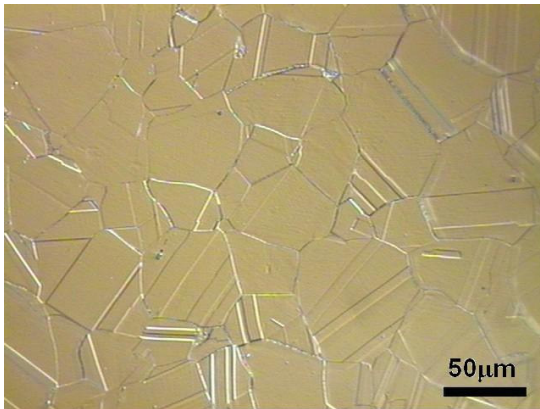


Figura 4.22: Microscopia ótica, DIC, de amostra envelhecida a 700°C por 1 hora, ataque em solução aquosa de ácido sulfúrico.

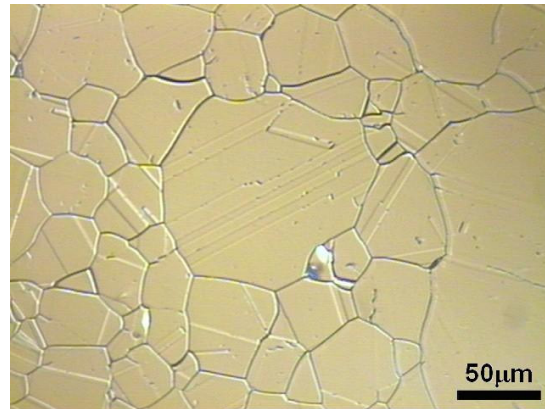


Figura 4.23: Microscopia ótica, DIC, de amostra envelhecida a 700°C por 10 horas, ataque em solução aquosa de ácido sulfúrico.

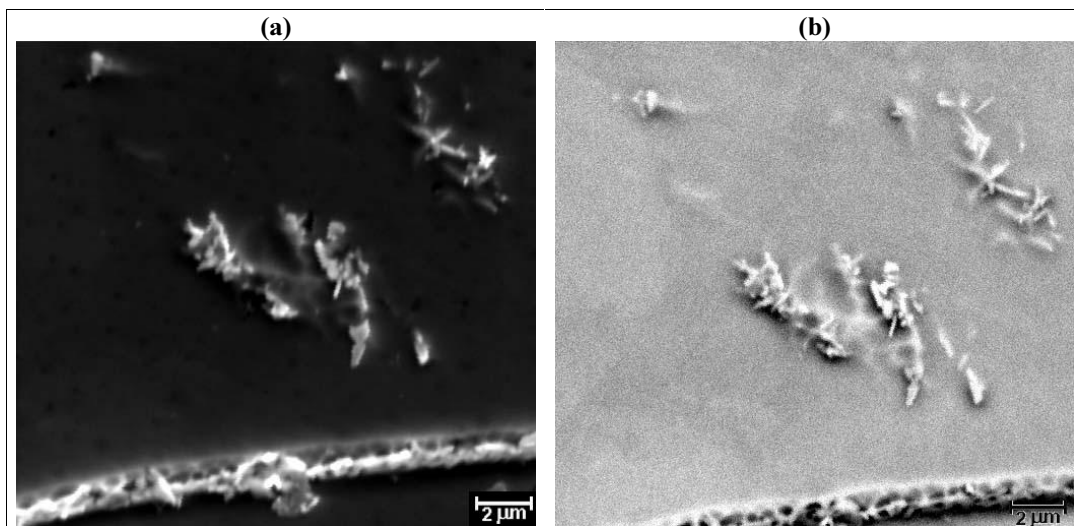


Figura 4.24: Microscopia eletrônica de varredura em amostra envelhecida a 700°C por 100 horas: (a) elétrons secundários, (b) elétrons retroespalhados.

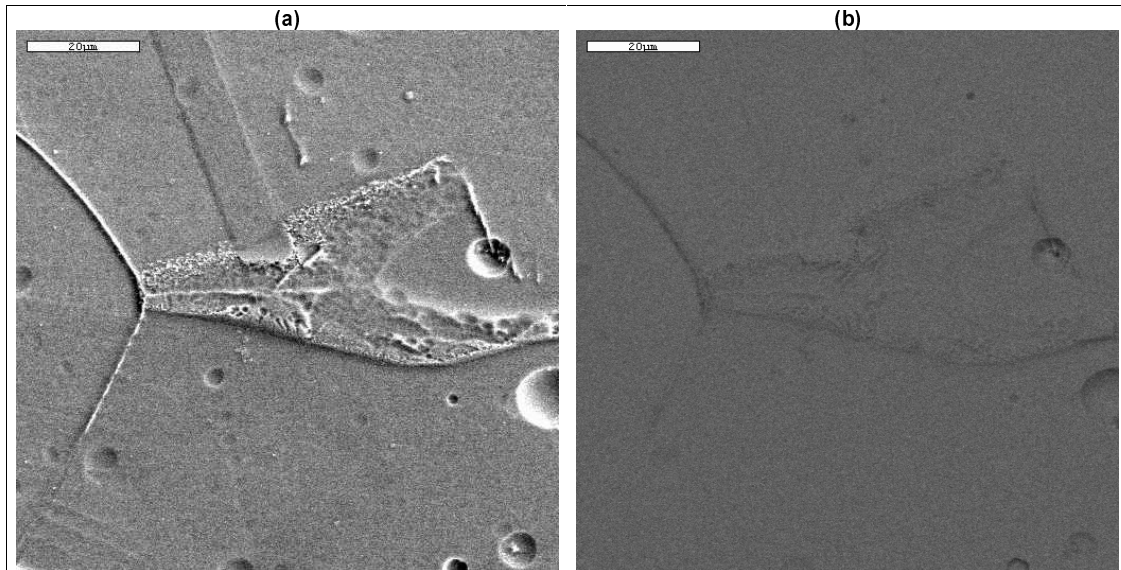


Figura 4.25: Microscopia eletrônica de varredura em amostra envelhecida a 700°C por 100 horas, elétrons secundários.

Em relação à fase precipitada em escala micrométrica à temperatura de 700°C, pode-se dizer que a mesma se apresenta mais rica em molibdênio do que a matriz, como pode ser observado nos espectros de EDS da Fig. 4.33. De fato, uma estimativa da distância de difusão de um átomo de molibdênio numa matriz de níquel para 100 horas de exposição à temperatura em questão, é de apenas 2,1 μm . Considerações adicionais sobre este assunto serão apresentadas no item seguinte.

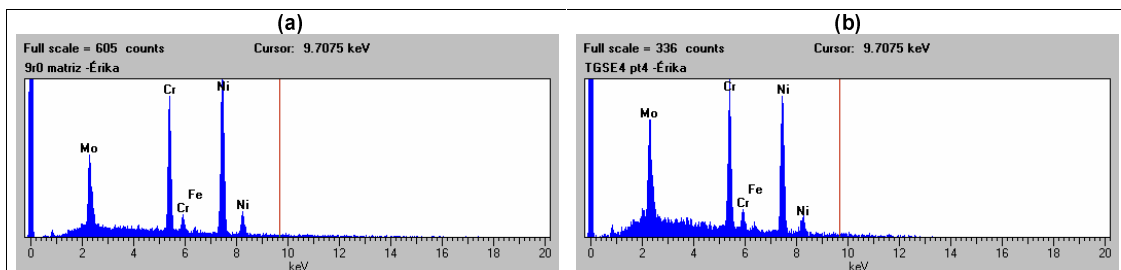


Figura 4.26: Espectros de EDS obtidos à partir de região: (a) no interior do grão e (b) em contorno de grão rico em segunda fase.

Resultados interessantes foram ainda obtidos através do uso da técnica de EBSD, os quais permitiram concluir que (ao contrário do que foi aparentemente observado nos resultados obtidos por microscopia ótica ou mesmo eletrônica convencional) as maclas ainda se encontram presentes com praticamente mesmo grau de intensidade encontrado na condição original do material, mesmo após envelhecimento por 100 horas na temperatura aqui considerada (Fig. 4.27). Todavia o contraste resultante de ataque eletrolítico na presença de maclas é drasticamente reduzido com o aumento do tempo de envelhecimento sendo que, a razão para este

comportamento é a redução do tempo de exposição ao ataque eletrolítico, devido à ocorrência de ataque preferencial na fase micrométrica precipitada nos contornos de grão.

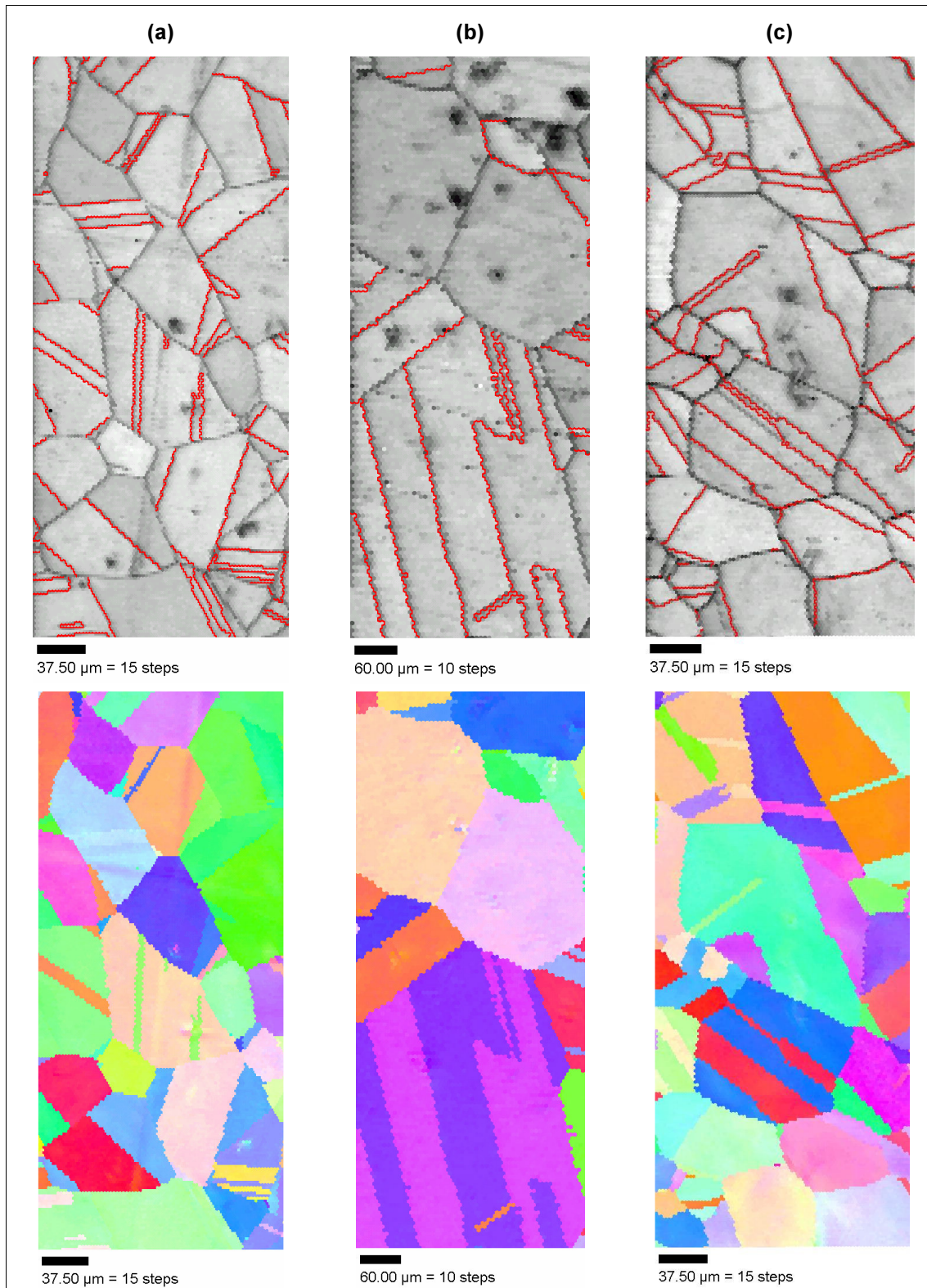


Figura 4.27: Análise de contornos de macla (vermelho) e grão (cinza escuro) em amostras da liga 59 nos estados de: envelhecido à 700°C por (a) 1h, (b) 10h e (c) 100h.

Através de microscopia eletrônica de transmissão foi verificado que a estrutura de nanoprecipitados, encontrada na condição de como recebida da liga, é conservada no decorrer da execução dos tratamentos à temperatura de 700°C (ver Fig. 4.28). O detalhe mais significativo se refere à documentação ocasional de contraste por deformação, ao redor de nanoprecipitados coerentes com a matriz, como ilustra a Fig. 4.29.

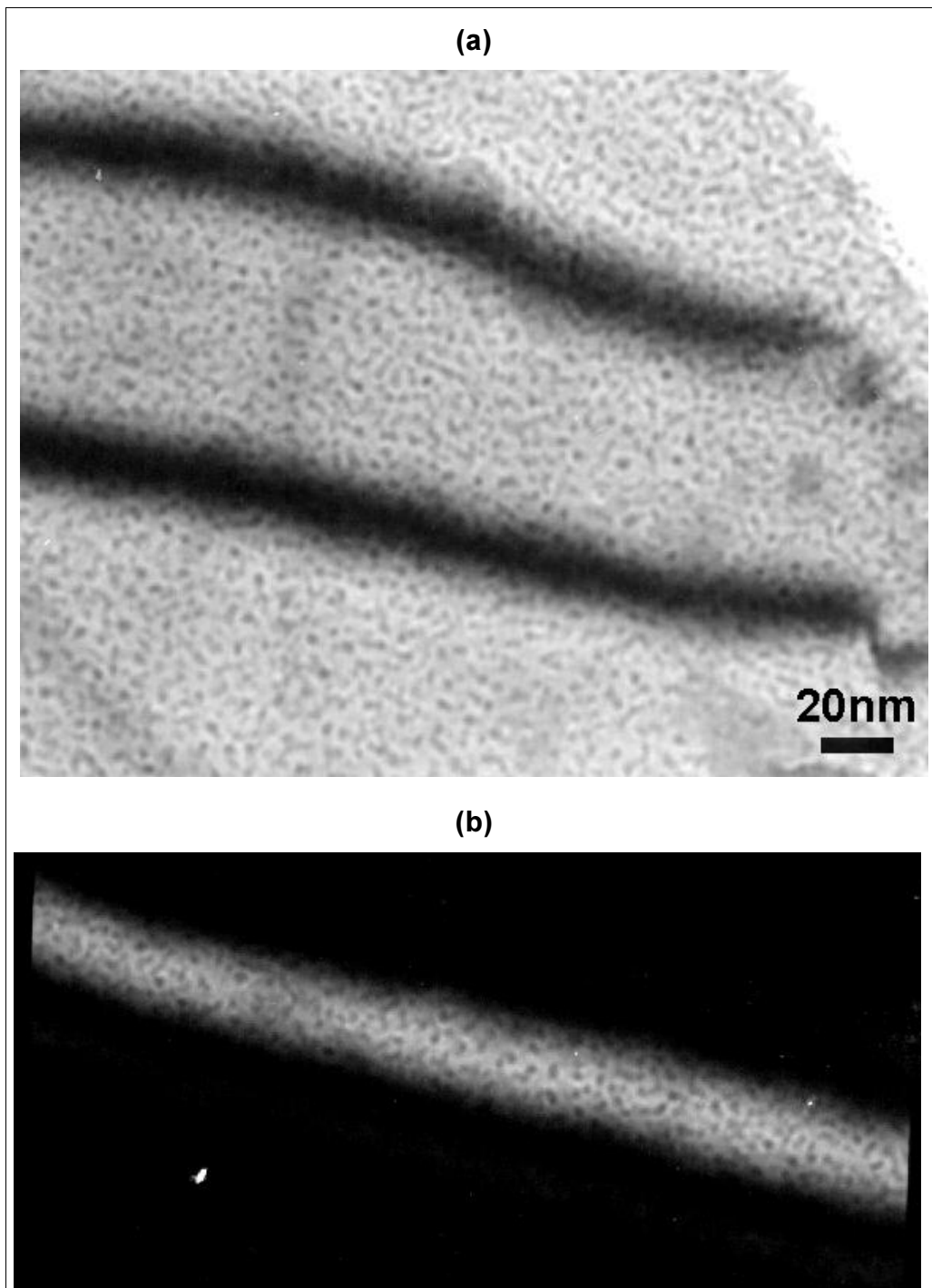


Figura 4.28: Microscopia eletrônica de transmissão em amostra envelhecida a 700°C por 1 hora em região de *bend contour*: (a) campo claro e (b) campo escuro.

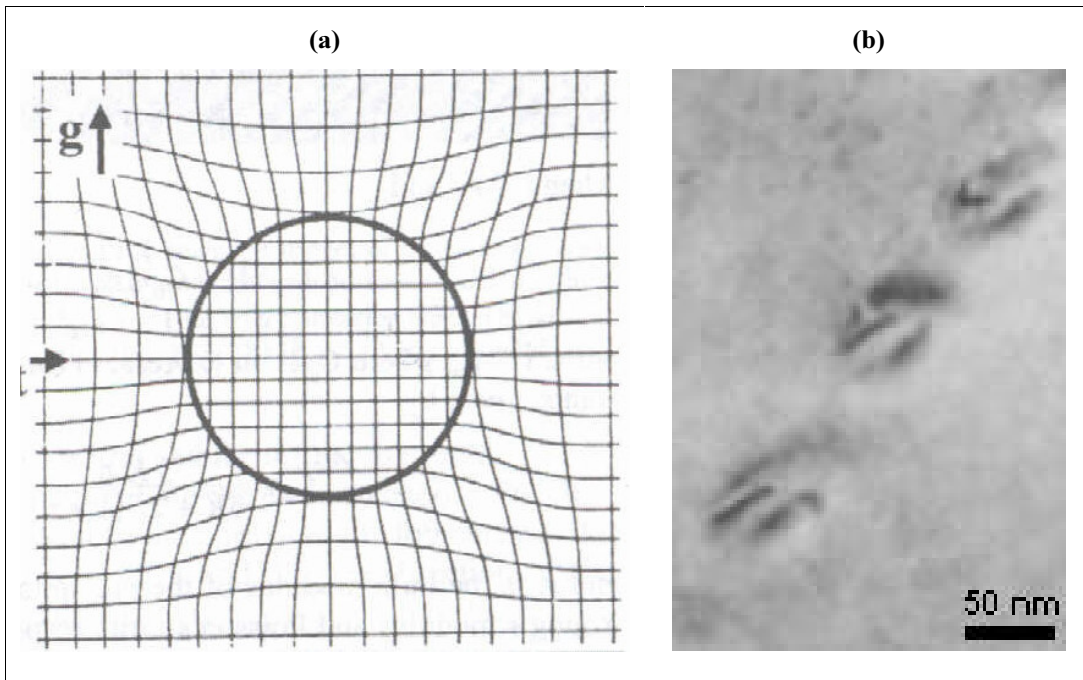


Figura 4.29: (a) ilustração esquemática de campos de deformação ao redor de precipitados coerentes (b) ilustração experimentalmente obtida, a partir de microscopia eletrônica de transmissão, do efeito de campos de deformação em amostra envelhecida a 700°C por 10 horas.

4.3 ENVELHECIMENTO A 900°C

Um panorama geral de regiões representativas das condições microestruturais encontradas em amostras envelhecidas à temperatura de 900°C, obtido através da técnica de microscopia ótica, é exibido nas Figuras. 4.30 a 4.32.

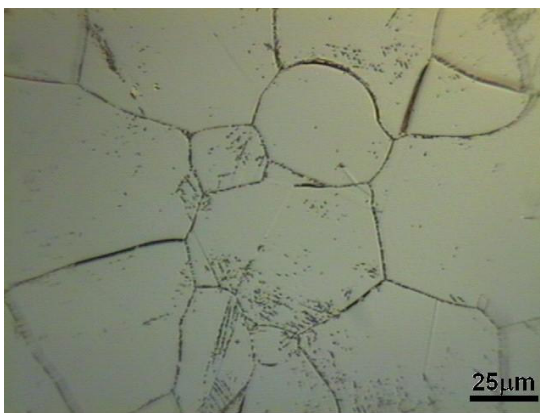


Figura 4.30: Microscopia ótica, campo claro, em amostra envelhecida a 900°C por 1 hora e atacada em solução de ácido oxálico.

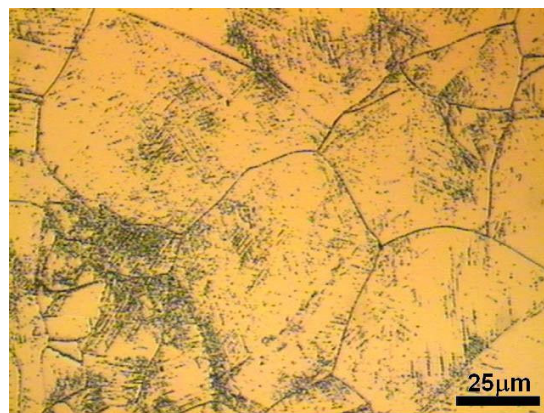


Figura 4.31: Microscopia ótica, campo claro, em amostra envelhecida a 900°C por 10 horas e atacada em solução de ácido oxálico.

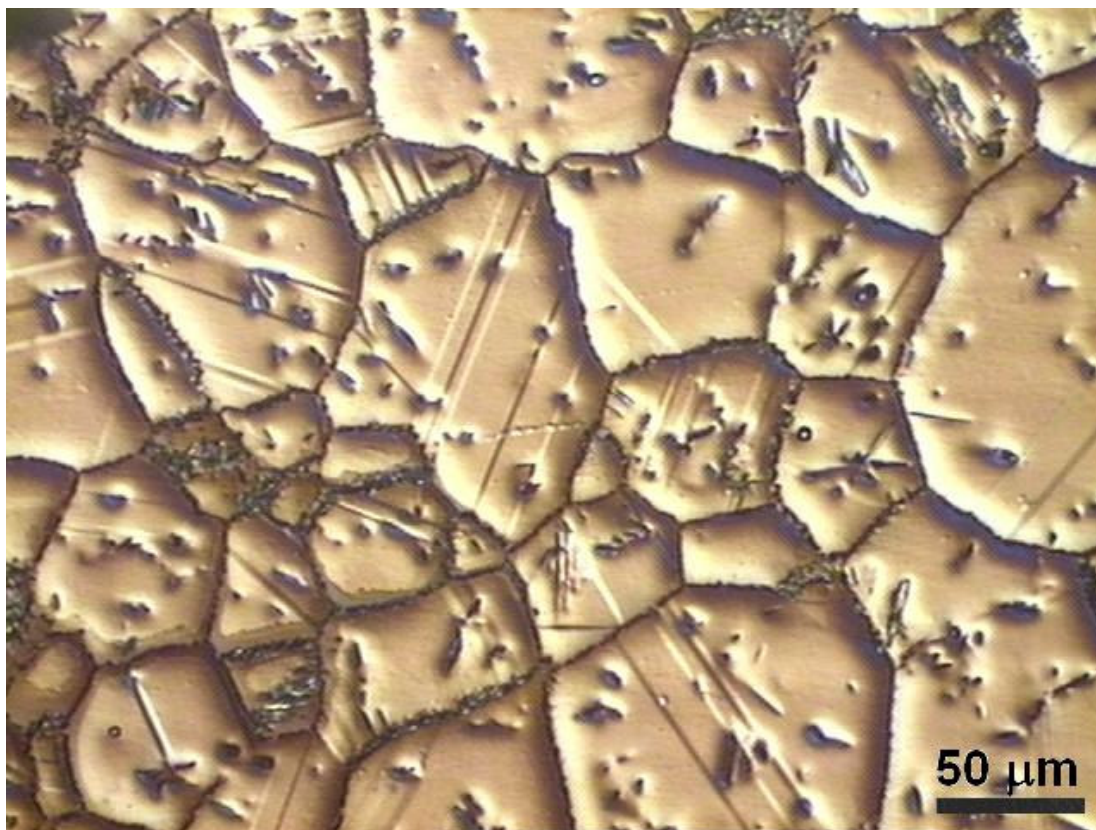


Figura 4.32: Microscopia ótica, DIC, em amostra envelhecida a 900°C por 100 horas e atacada em solução aquosa de ácido oxálico.

Observando as figuras precedentes pode-se concluir que a 900°C a ativação térmica já é suficiente para dar origem a uma profusa precipitação, em escala micrométrica. Tal fato pode ser justificado através de uma rápida análise da questão de mobilidade do átomo de molibdênio numa matriz de níquel; uma estimativa das prováveis distâncias de difusão neste caso, para os intervalos de tempo considerados é apresentada na Tabela 4.1 abaixo, para as temperaturas de 700 e 900°C. Esses valores foram calculados a partir de uma extrapolação dos dados obtidos por Campbell, Boettinger e Kattner [86] do coeficiente de difusividade, de átomos de molibdênio numa matriz de níquel. Daí, pode-se realizar uma estimativa do coeficiente de difusão e, por conseguinte, calcular as distâncias de difusão aproximadas (através da Segunda Lei de Fick).

Tabela 4.1: Distâncias de Difusão do Mo no Ni.

| | DISTÂNCIAS DE DIFUSÃO DO Mo EM Ni | |
|-----------|-----------------------------------|--------|
| | 700°C | 900°C |
| 1 hora | 0,2 μm | 1,2 μm |
| 10 horas | 0,7 μm | 3,8 μm |
| 100 horas | 2,1 μm | 12 μm |

A partir da análise precedente pode-se concluir que, à temperatura de 900°C, a mobilidade do Mo é suficiente para cobrir razoáveis distâncias intragranulares nos intervalos de tempo considerados o que viabiliza um processo de precipitação em larga escala de uma fase rica em Mo. Na realidade, pode-se inclusive afirmar que para os tratamentos realizados, pelo intervalo de tempo de 100 horas, a esta temperatura o processo de precipitação já atingiu um estágio de coalescimento (comparar 4.30 a 4.32). Por esta razão e afim de compreender as etapas precedentes deste processo,, optou-se por realizar tratamentos de envelhecimento por intervalos de 5 e 25 horas. As figuras seguintes apresentam regiões de microestrutura característica de amostras envelhecidas a 900°C nos cinco intervalos de tempo agora considerados: 1, 5, 10, 25 e 100 horas.

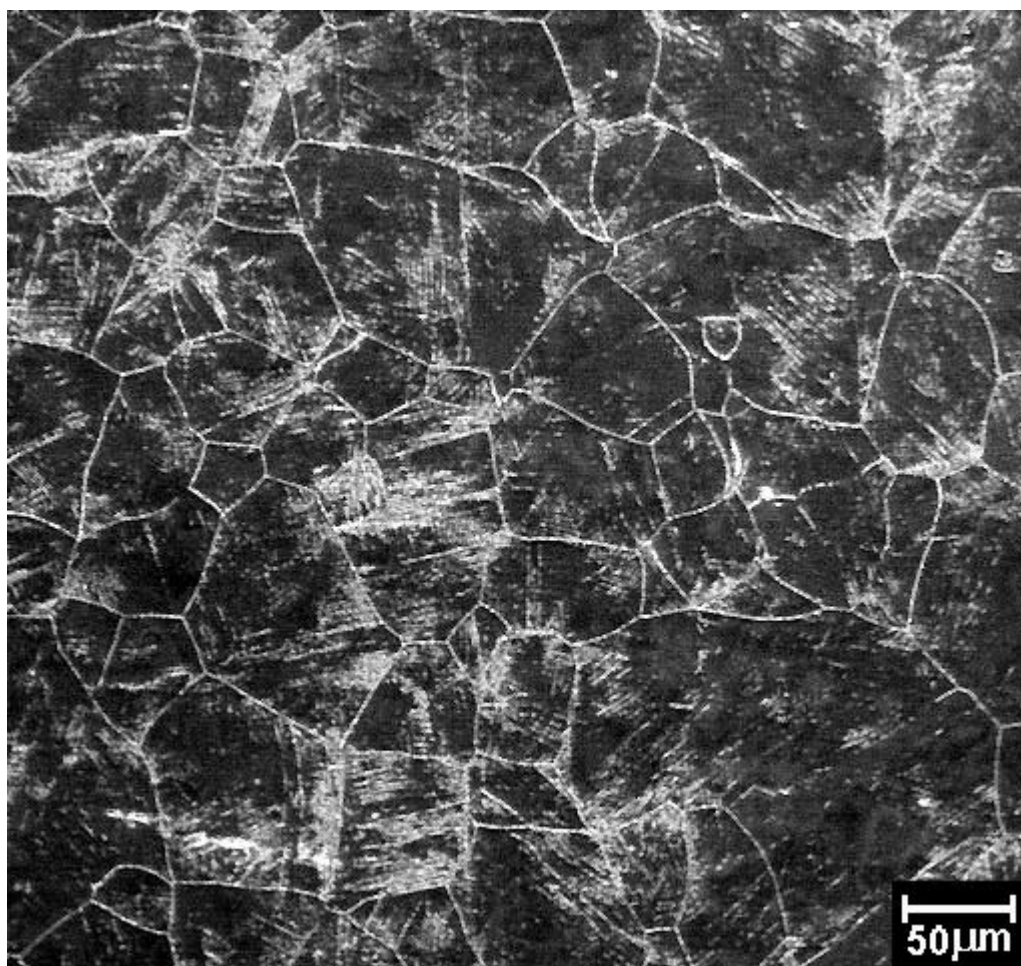


Figura 4.33: Microscopia eletrônica de varredura, elétrons secundários, em amostra envelhecida à temperatura de 900°C por 1 hora.

Após 1 hora de envelhecimento a essa temperatura, o processo de precipitação já se encontra bastante adiantado, ocorrendo, marcadamente, nos contornos de grão e

também, no interior dos mesmos (Fig. 4.33). Entretanto, o processo de precipitação intragranular parece estar ocorrendo, nesta condição, segundo direções cristalográficas definidas; presumivelmente as da família $\langle 1,1,0 \rangle$, mais densas no sistema CFC. Todavia, caberia confirmar futuramente esta informação, através de estudos por EBSD ou MET.

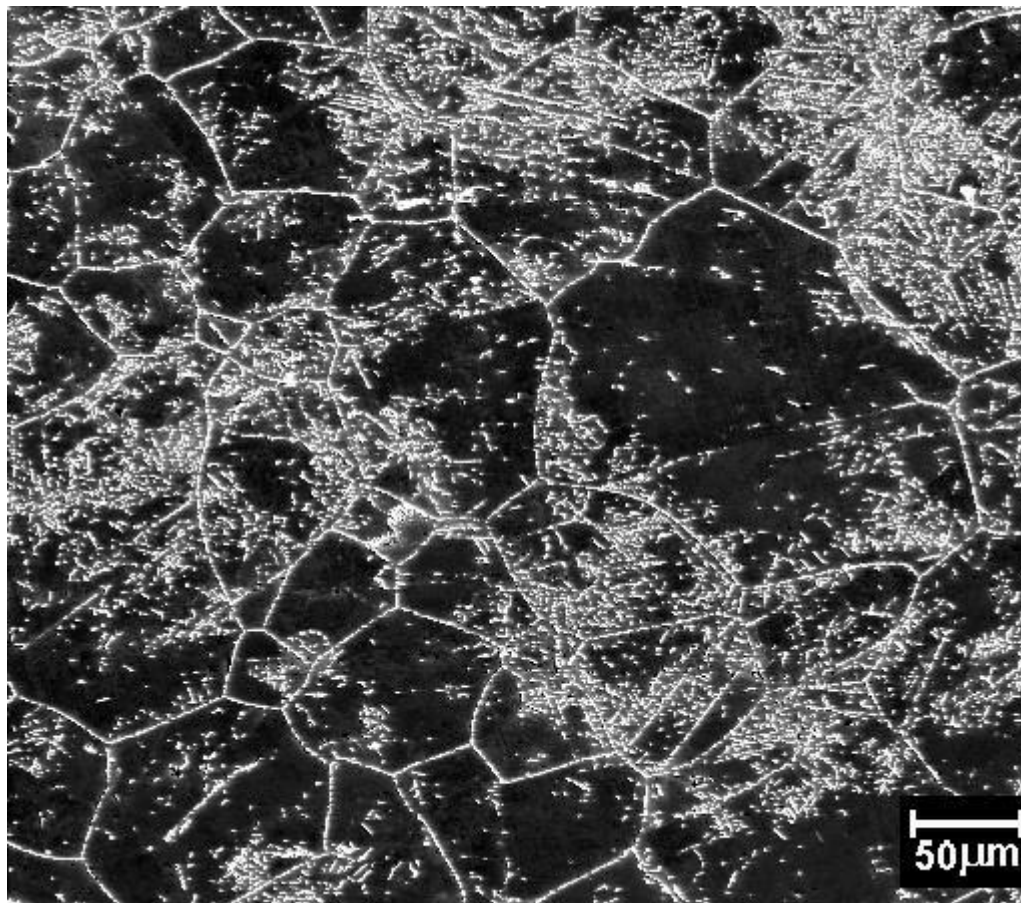


Figura 4.34: Microscopia eletrônica de varredura, elétrons secundários, em amostra envelhecida à temperatura de 900°C por 5 horas.

Em amostras envelhecidas por 5 horas, a precipitação intragranular começa a ocorrer de forma generalizada, e não mais apenas em direções preferenciais, conforme pode ser observado na Fig. 4.34. Este processo é continuado para tratamentos conduzidos por 10 horas (Fig. 4.35), atingindo um ápice para 25 horas de exposição à citada temperatura. A Fig. 4.36, apresentada em mesma escala das precedentes, exemplifica de forma bastante consistente a homogeneização do processo de precipitação.

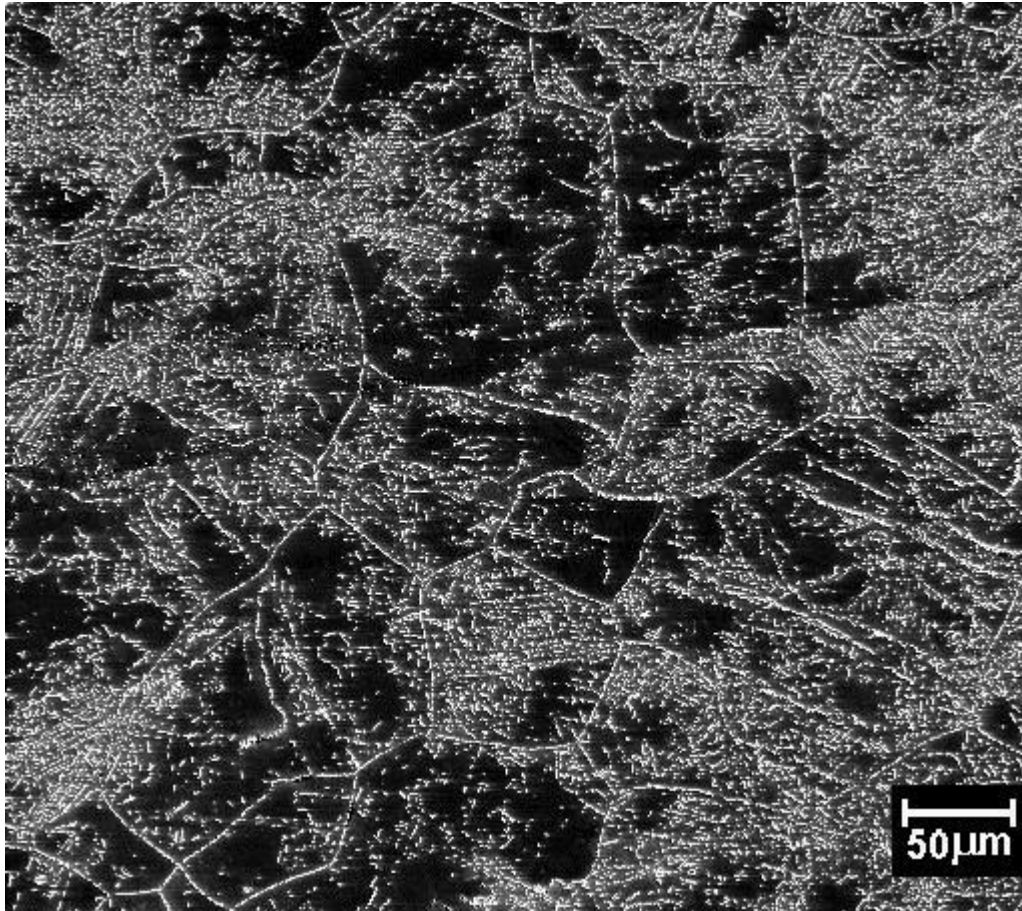


Figura 4.35: Microscopia eletrônica de varredura, elétrons secundários, em amostra envelhecida à temperatura de 900°C por 10 horas.

Uma drástica redução do número total de precipitados bem como marcante coalescimento dos mesmos é observado na condição de 100 horas de envelhecimento. As Figuras 4.37/38 e 4.39/4.40 permitem realizar uma comparação visual das microestruturas resultantes das condições de 25 e 100 horas, onde fica evidente que o processo subsequente ao tempo de 25 horas consiste no coalescimento das partículas precipitadas.

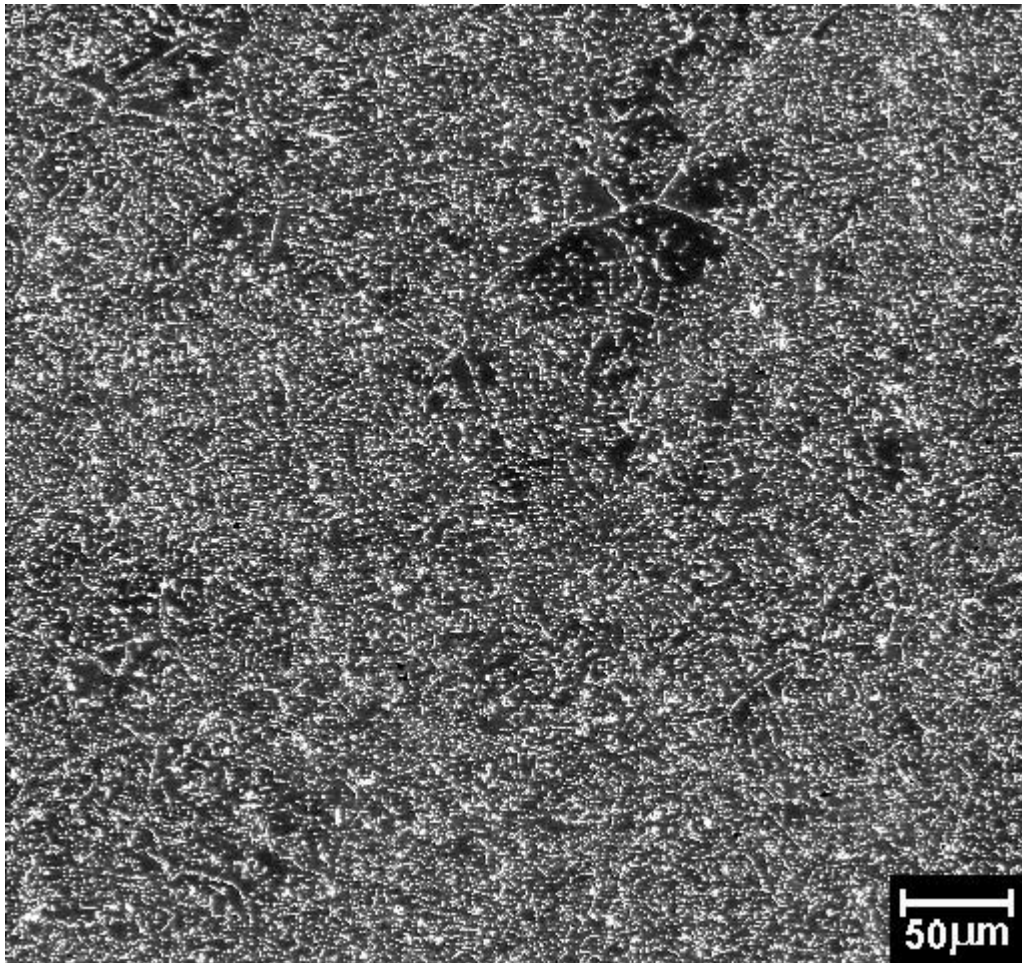


Figura 4.36: Microscopia eletrônica de varredura, elétrons secundários, em amostra envelhecida à temperatura de 900°C por 25 horas.

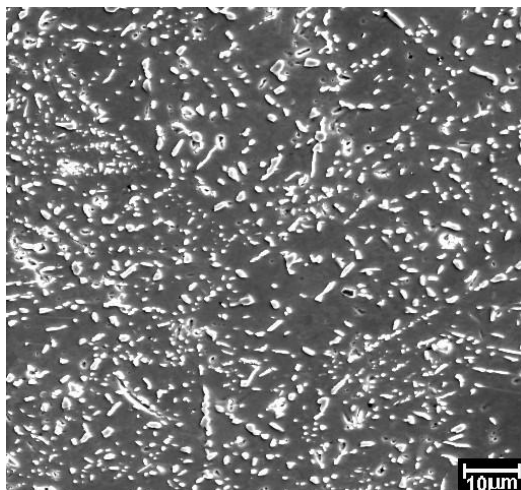


Figura 4.37: Microscopia eletrônica de varredura, elétrons secundários, em amostra envelhecida à temperatura de 900°C por 25 horas.

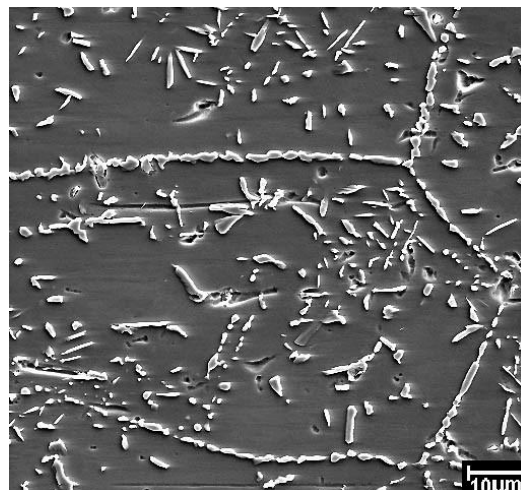


Figura 4.38: Microscopia eletrônica de varredura, elétrons secundários, em amostra envelhecida à temperatura de 900°C por 100 horas.

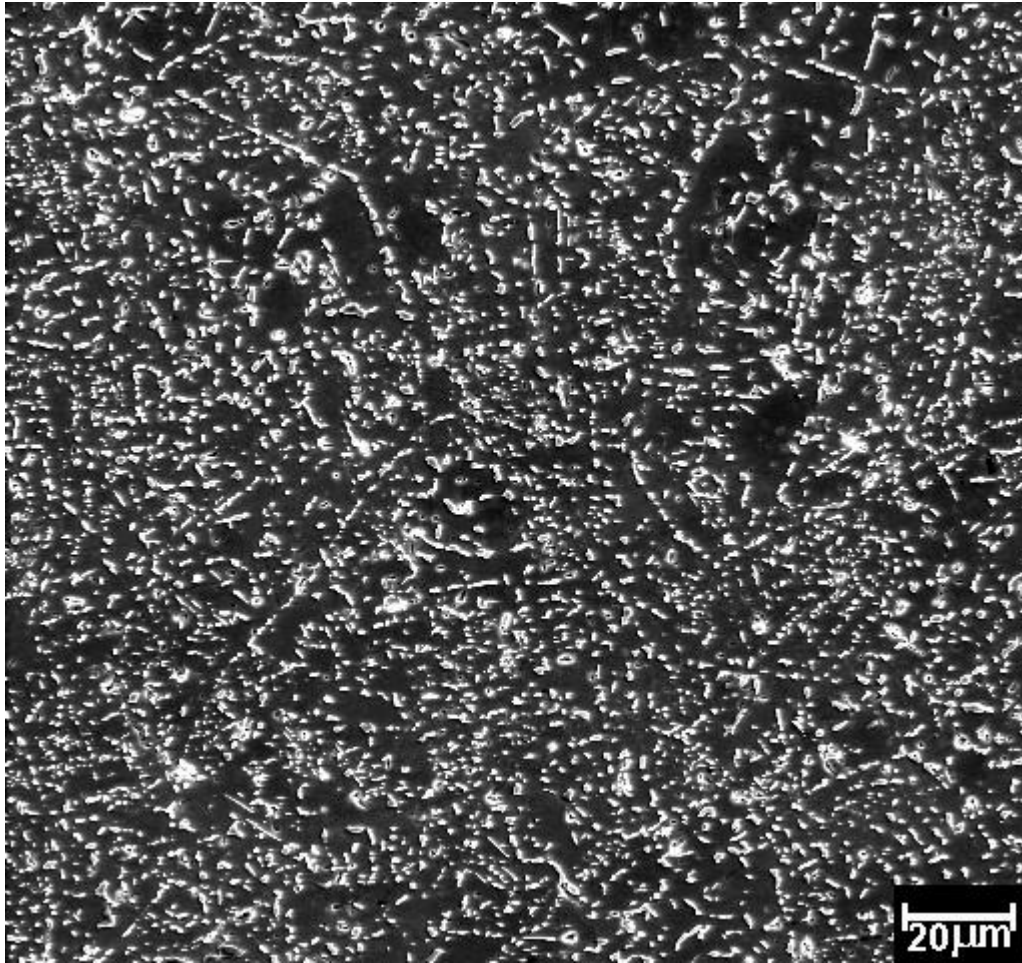


Figura 4.39: Microscopia eletrônica de varredura, elétrons secundários, em amostra envelhecida a 900°C por 25 horas.

Cálculos termodinâmicos [91, 92] indicaram a existência, a 900°C, de duas fases estáveis de diferentes concentrações de molibdênio; sendo que a fase mais pobre neste elemento apresenta estequiometria similar à observada na matriz, $Ni_2(Mo,Cr)$. A outra fase, naturalmente mais rica em molibdênio, certamente corresponde à fase cuja microprecipitação tem sido fartamente exibida. De fato, a estequiometria termodinamicamente calculada para esta fase é similar á encontrada através de análises semi-quantitativas, realizadas a partir de espectros de EDS obtidos ao MET, $Ni_2(Mo,Cr)$. Tais resultados coadunam ainda com a evidencia de que a distribuição dos nanoprecipitados permanece, praticamente, inalterada para os tratamentos executados à temperatura de 700°C, conforme se observou no item anterior, bem como para os tratamentos executados à temperatura de 900°C, conforme será demonstrado adiante.

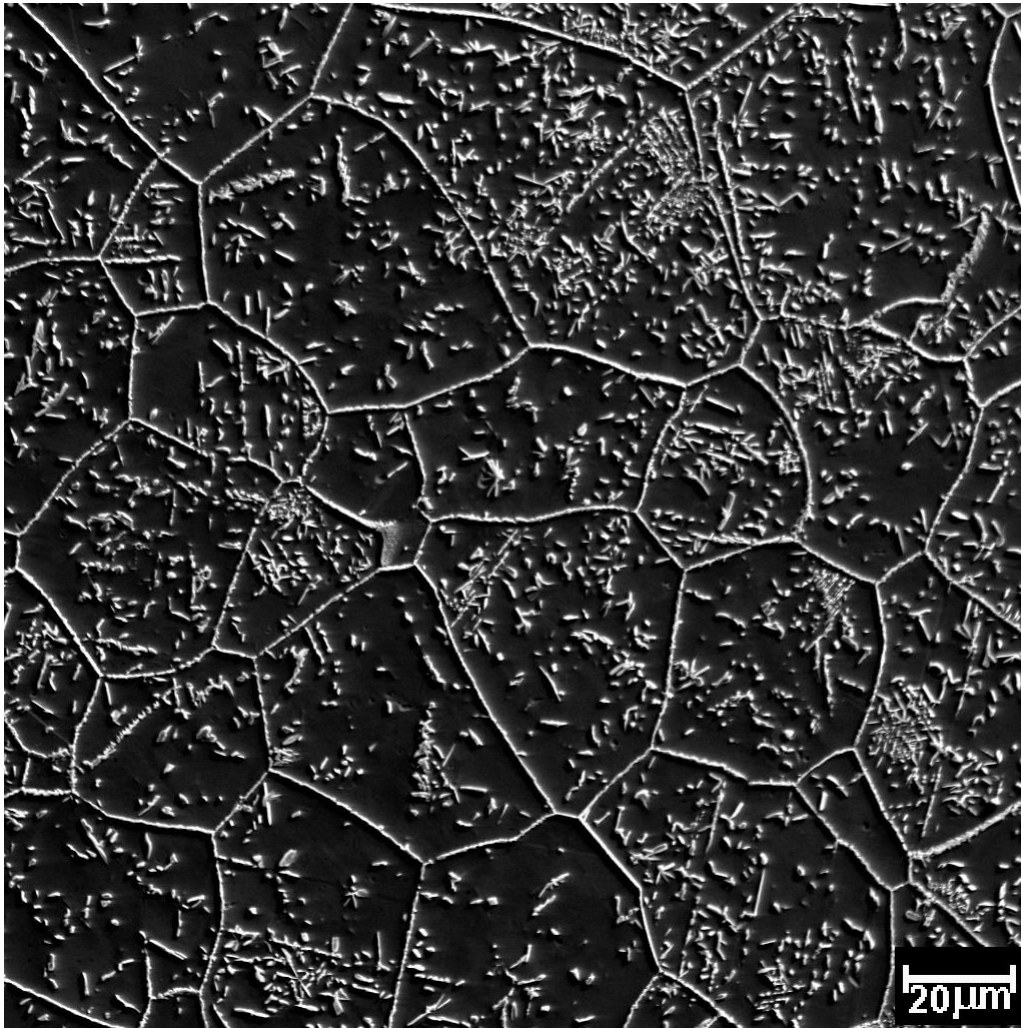


Figura 4.40: Microscopia eletrônica de varredura, elétrons secundários, em amostra envelhecida à temperatura de 900°C por 100 horas.

As Figuras 4.41 e 4.42 apresentam ampliações em aglomerados de precipitados localizados em regiões de contornos de grão, bem como um provável efeito de migração de contorno de grão. A Fig. 4.43 exibe ainda a presença de um precipitado na área de contorno de grão, cujo crescimento parece ter ocorrido a partir de migração do contorno, o que pode ser deduzido a partir da relação de contraste exibido.

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL _____

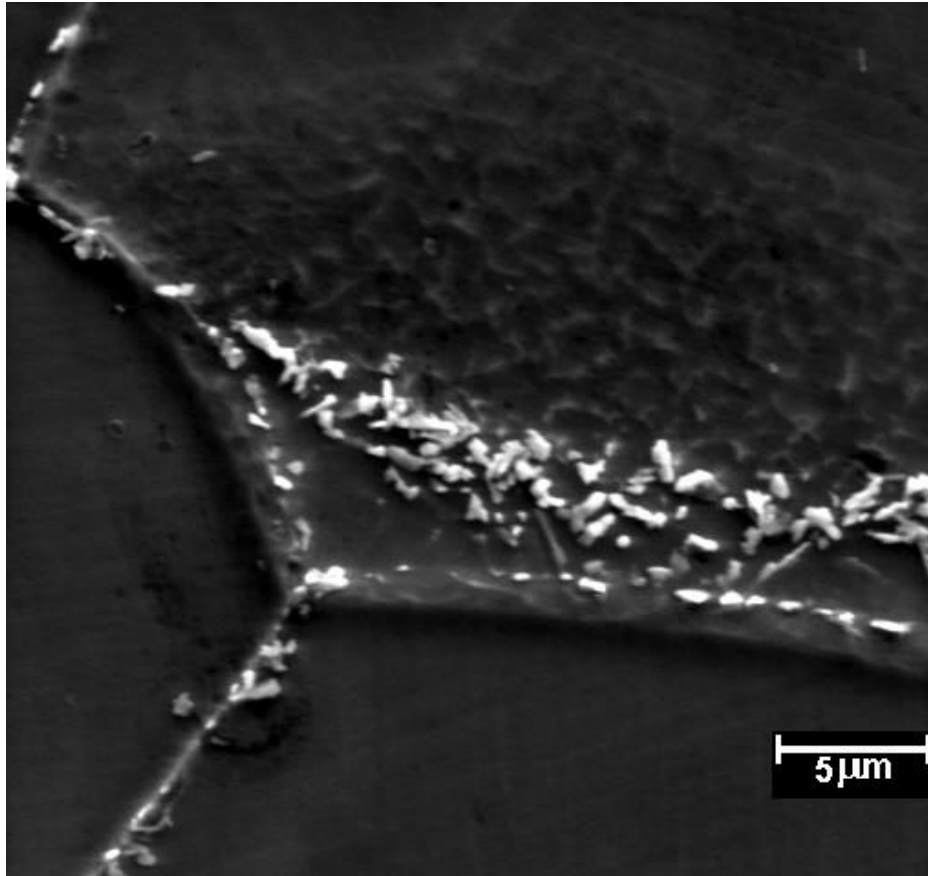


Figura 4.41: Microscopia eletrônica de varredura, elétrons secundários, em amostra envelhecida à temperatura de 900°C por 1 hora.

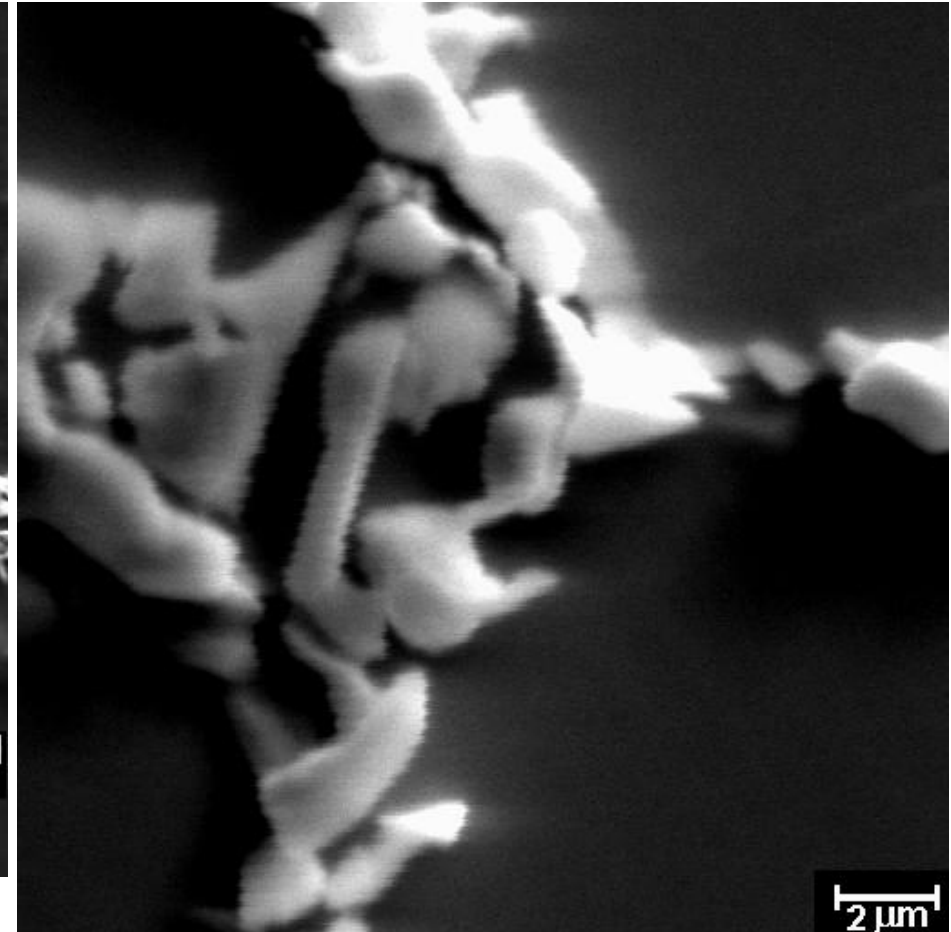


Figura 4.42: Microscopia eletrônica de varredura, elétrons secundários, em amostra envelhecida à temperatura de 900°C por 100 horas.

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL _____

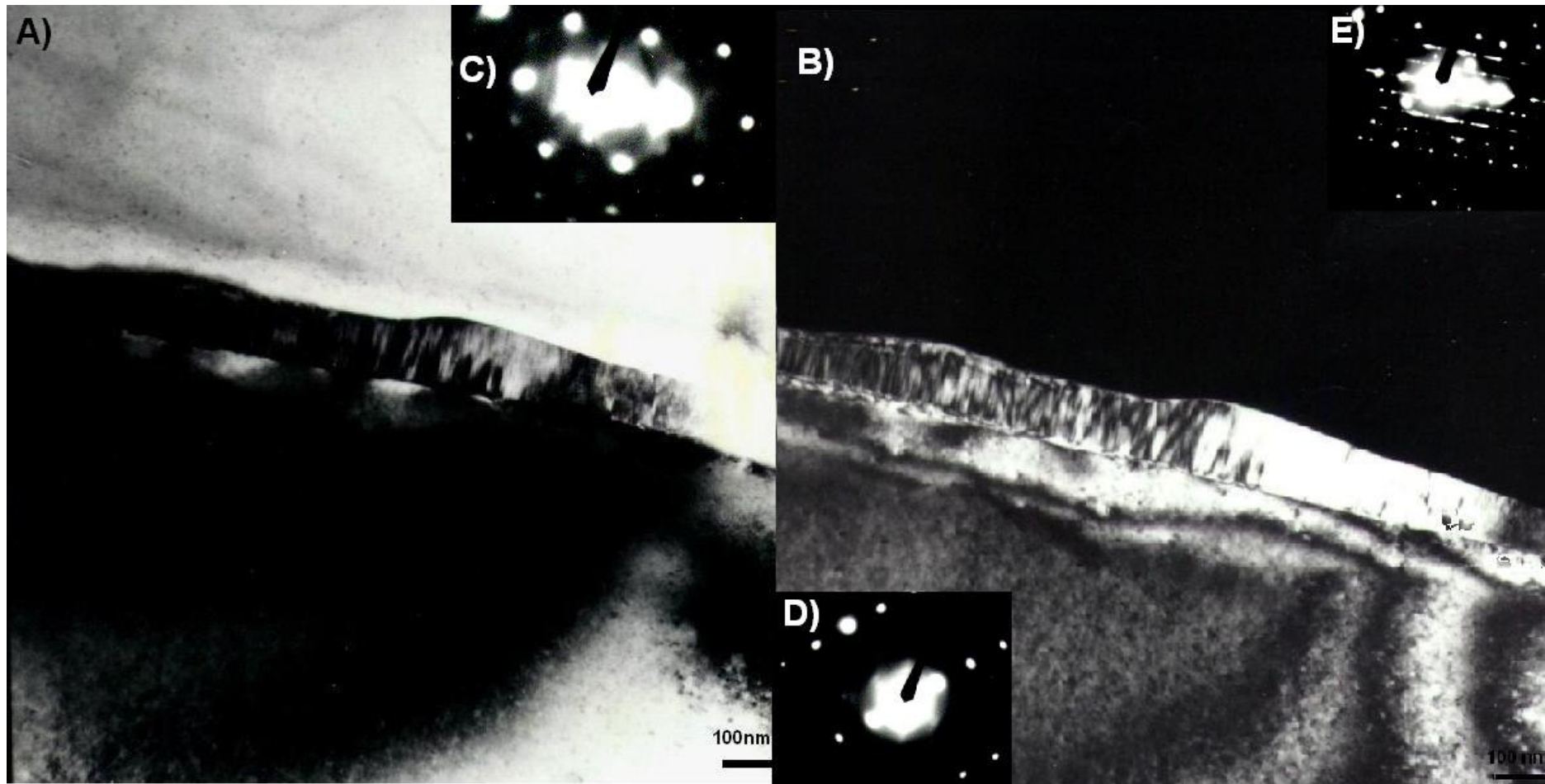


Figura 4.43: Microscopia eletrônica de transmissão, em região de contorno de grão de uma amostra envelhecida à temperatura de 900°C por 100 horas: (a) campo claro, (b) campo escuro, (c) figura de difração do grão superior, (d) figura de difração do grão inferior e (e) figura de difração da área.

A Fig. 4.44 apresenta mais uma região de amostra envelhecida por 100 horas por 900°C, detalhando uma região de ponto tríplice bem marcado por precipitação intergranular. Espectros de EDS obtidos a partir da matriz e dessa região específica demonstram, mais uma vez, que o processo de precipitação em andamento é inteiramente dependente da capacidade de difusão do molibdênio, através dos elevados teores observados na fase precipitada, desse elemento.

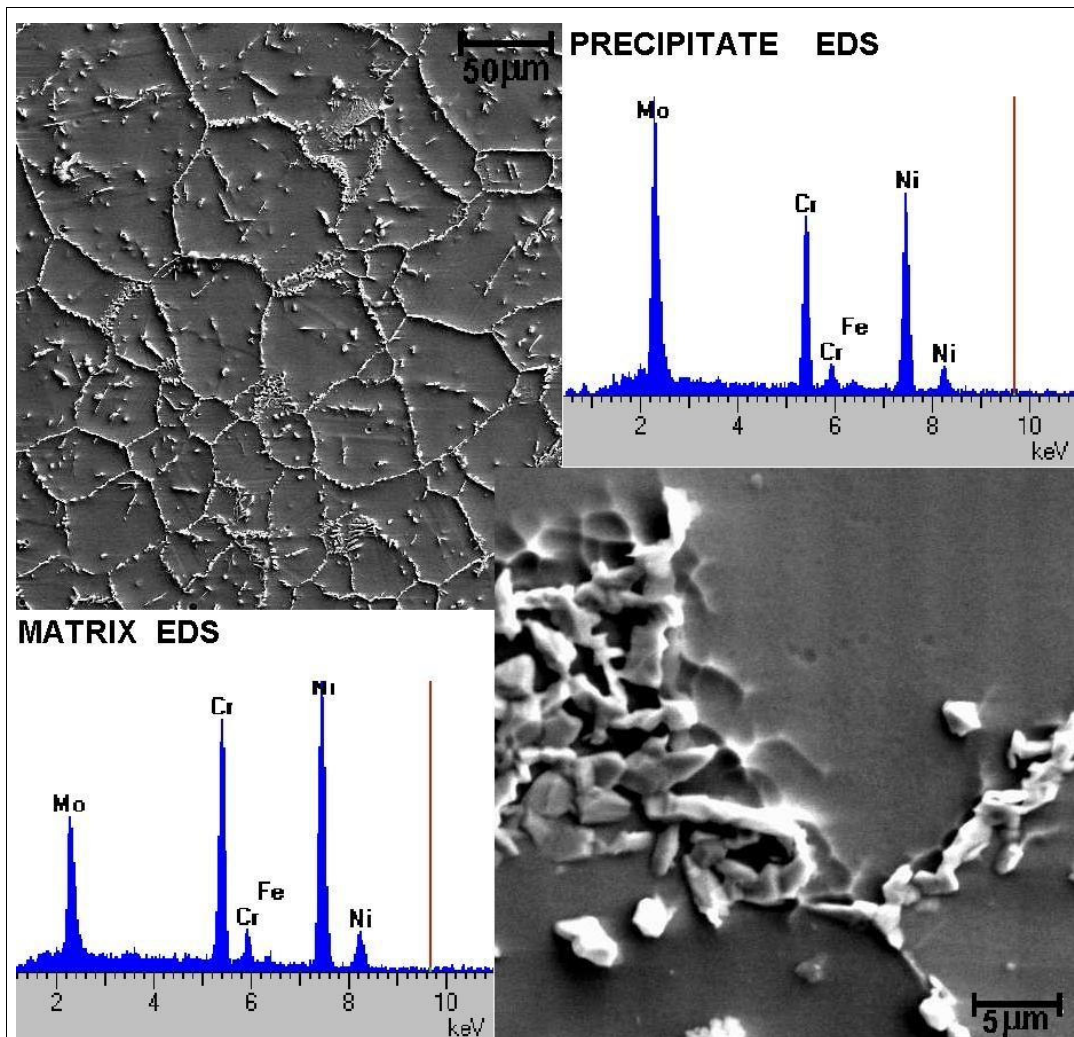


Figura 4.44: Microscopia eletrônica de varredura, elétrons secundários, em amostra envelhecida à temperatura de 900°C por 100 horas + EDS.

Portanto, cabe ressaltar que a principal característica do processo de evolução microestrutural ocorrida em consequência de aporte térmico de 900°C nos intervalos de 1, 10 e 100 horas é a copiosa precipitação intergranular, seguida de coalescimento máximo para o tempo de 100 horas. Previsivelmente este comportamento será extremamente relevante no que tange ao desempenho do material, em termos de propriedades mecânicas, conforme será verificado no próximo capítulo. Também digno

de nota é a ocorrência de máxima precipitação intragranular, após exposição à temperatura em questão por intervalo de 25 horas. Este fato será comentado no próximo capítulo, especificamente no item referente à microdureza.

Como se pode verificar, através das figuras apresentadas até o presente momento, as condições resultantes de tratamentos executados à temperatura de 900°C, não exibiam, por microscopia eletrônica de varredura, a estrutura de maclas que caracterizava a liga em seu estado de como recebida. Entretanto, mais uma vez os resultados obtidos através da técnica de EBSD demonstram que a microestrutura do material ainda permanece intensamente maclada, conforme pode ser verificado na Fig.4.45, muito embora tenha sido observado uma certa redução da densidade de maclas original (da ordem de 10%).

Cabe, neste momento, relatar a problemática relativa à determinação dos tamanhos de grão no presente estudo, cuja contabilização inicial induzia à uma dedução contrária ao efeito esperado com a evolução dos tratamentos térmicos - a redução do tamanho de grão com o decorrer dos tempos de envelhecimento. O uso da técnica de EBSD permitiu que se chegasse à correta interpretação dos fatos observados: a degradação da característica linear das maclas e a precipitação preferencial que ali ocorria fazia com que fossem facilmente confundidas com contornos de grão convencionais.

Desta forma, a correta distinção entre contornos de grão e de macla só é possível através da identificação das relações de orientação cristalográficas nas matrizes adjacentes. Assim sendo, a ferramenta adequada para determinação de tamanhos de grão confiáveis nas condições de intensa precipitação intergranular seria o EBSD. Entretanto, as varreduras realizadas não cobriam área suficiente para a obtenção de dados realmente representativos, devido à baixa disponibilidade do equipamento em questão.

Como tentativa de obter dados confiáveis foram realizadas contagens manuais através dos procedimentos descritos na norma [89], todavia, as variações encontradas entre as condições consideradas foram pequenas quando comparadas à margem de erro inerente ao processo de tentar distinguir visualmente contornos de grão de contornos de maclas, em determinadas condições. De um modo geral, os tamanhos de grão encontrados ficaram próximos aos 50 μm observados na condição original da liga excetuando-se a condição de pretensa solubilização de 1200°C por 2 horas, conforme anteriormente comentado.

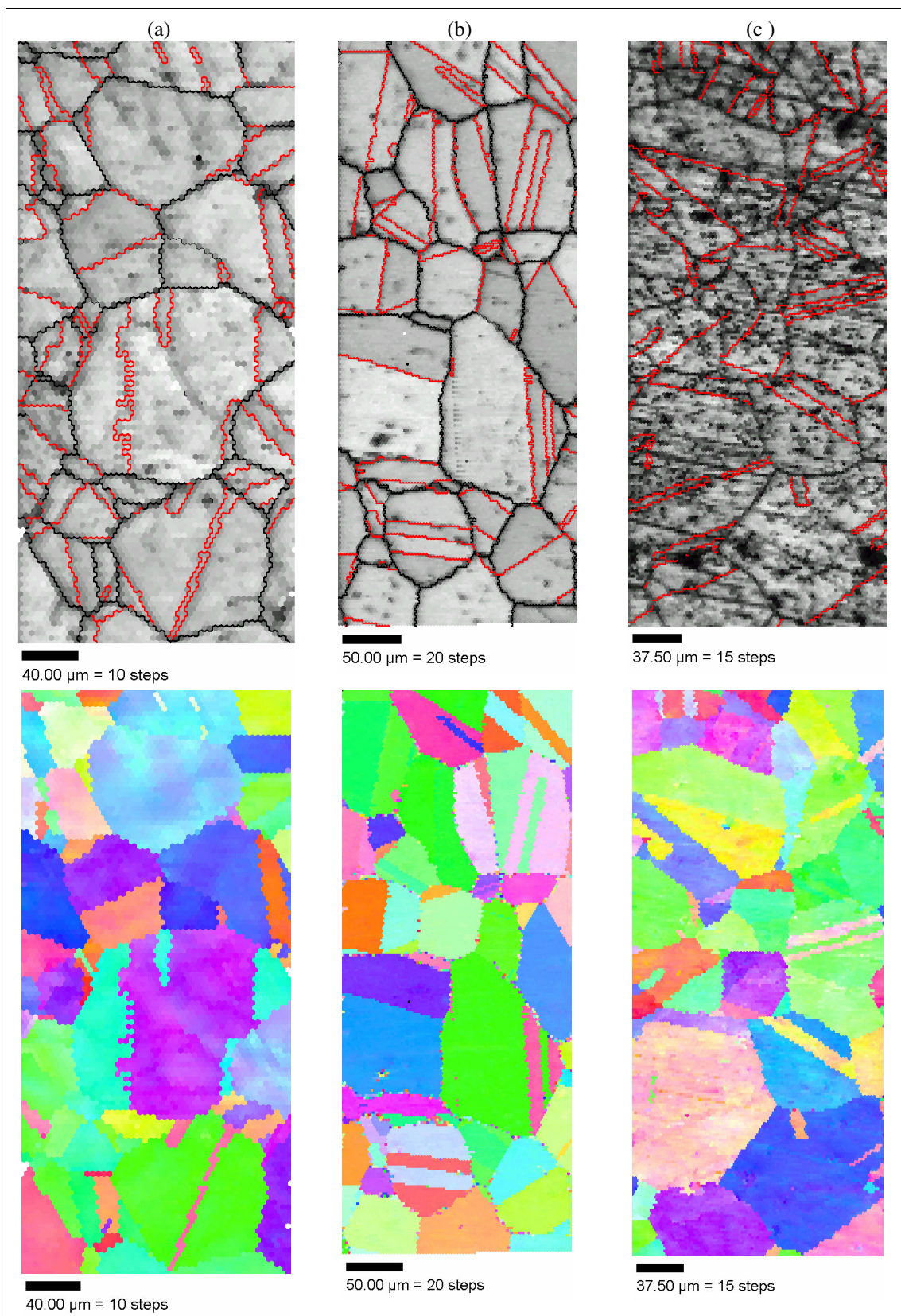


Figura 4.45: Análise de contornos de macla (vermelho) e grão (cinza escuro) em amostras da liga 59 envelhecidas à 900°C por: (a) 1h, (b) 10h e (c) 100h.

O estudo das características nanométricas da liga, após os tratamentos de envelhecimento executados à temperatura de 900°C, revelou que a matriz ainda conserva, da mesma forma que a 700°C, a estrutura de nanoprecipitados. Tal fato induziu à conclusão de que a formação da fase micrométrica não ocorre às expensas da fase nanométrica; realmente o que se observa é a ocorrência concomitante de ambas, praticamente sem alterações na distribuição e nos tamanhos relatados para a condição original do material. Também não foram observadas zonas livres de nanoprecipitados em regiões próximas à precipitação da fase micrométrica, como evidencia a Fig. 4.46 abaixo, na qual também está documentada o aparecimento ocasional da morfologia de plaquetas.

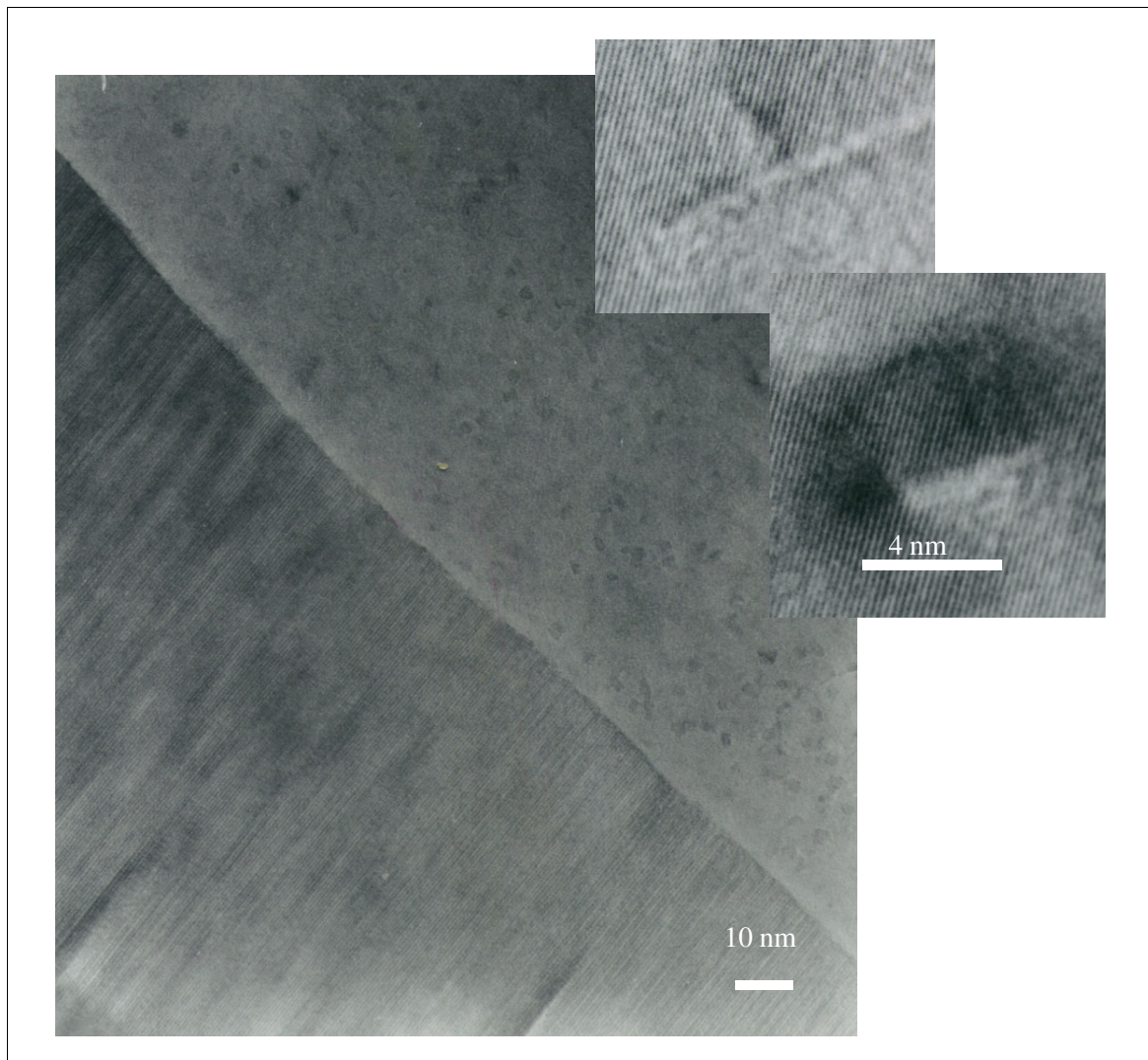


Figura 4.46: Microscopia eletrônica de transmissão, campo claro, matriz de amostra envelhecida a 900°C por 100 horas, em região próxima a um microprecipitado em contorno de grão.

Como já foi mencionado, análises semi-quantitativas da fase, que se precipita nos contornos de grão em escala micrométrica, apontam uma relação estequiométrica de $\text{Ni}(\text{MoCr})_2$. Tal fato estaria perfeitamente de acordo, com a conservação, durante os processos de envelhecimento, da estrutura nanoprecipitada de estequiometria $\text{Ni}_2(\text{MoCr})$ pois estaria consumindo a matriz saturada de molibdênio e cromo e não os nanoprecipitados. Entretanto não foi encontrada nenhuma fase mencionada pela literatura ou catalogada nos bancos de dados consultados, durante as análises de raios-x e EBSD, que apresentasse estequiometria semelhante a $\text{Ni}(\text{MoCr})_2$.

A Fig. 4.47 e 4.48 mostram precipitados encontrados em regiões de contorno de grão. Cabe mencionar que, justamente devido ao fato de que estes precipitados atingem dimensões razoáveis, e que sua fase constituinte é bastante susceptível à ação preferencial de eletrólitos, o processo de afinamento para tornar transparente a região central de amostras, destinadas à análises por microscopia eletrônica de transmissão, resultou, na maioria das vezes, na queda desses precipitados, tornando raro encontrá-los durante os estudos conduzidos. Desta forma, não houve oportunidade para realizar uma investigação adequada das características cristalográficas dos mesmos. Sugere-se que, em estudos subsequentes, seja utilizada apenas a técnica de ion milling para o afinamento e perfuração das amostras de MET.

Entretanto, imagens de alta resolução, obtidas a partir de um dos precipitados mencionados (Fig. 4.49) forneceram indícios de elevados valores de espaçamento interplanar desta fase, o que sugere que a mesma seja constituída de uma super-estrutura. Tal fato coaduna com a evidencia de raias típicas da presença de super-rede, obtidas por difração de raios-x (vide Fig. 4.50), na condição de 100 horas de envelhecimento a 900°C (caracterizada por frações volumétricas de até de 13% da fase precipitada).

Deste modo, apesar do desconhecimento das características cristalográficas da fase micrométrica, e de sua estequiometria aparentemente não catalogada, pode-se concluir que a mesma é constituída de uma super-rede, provavelmente resultante dos processos de reações de ordem através do mecanismo de empilhamento de planos $\{4, 2, 0\}$, documentado no interior da matriz.

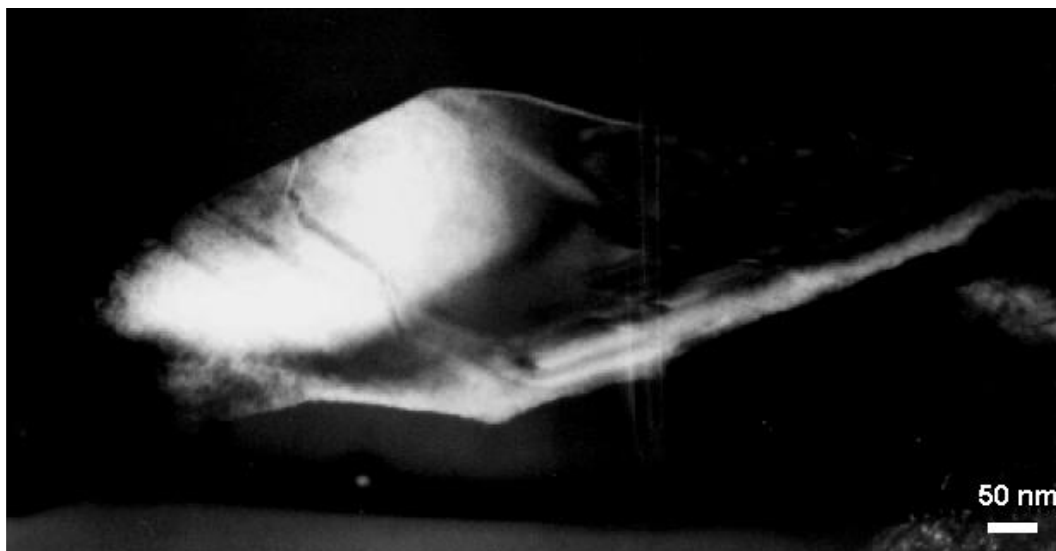


Figura 4.47: Microscopia eletrônica de transmissão em campo claro de precipitado intergranular, em amostra envelhecida a 900°C por 100 horas.



Figura 4.48: Microscopia eletrônica de transmissão em campo claro de precipitado intergranular em amostra envelhecida a 900°C por 100 horas.



Figura 4.49: Microscopia eletrônica de transmissão, imagem de alta resolução obtida a partir de precipitado intergranular em de amostra envelhecida a 900°C por 100 horas.

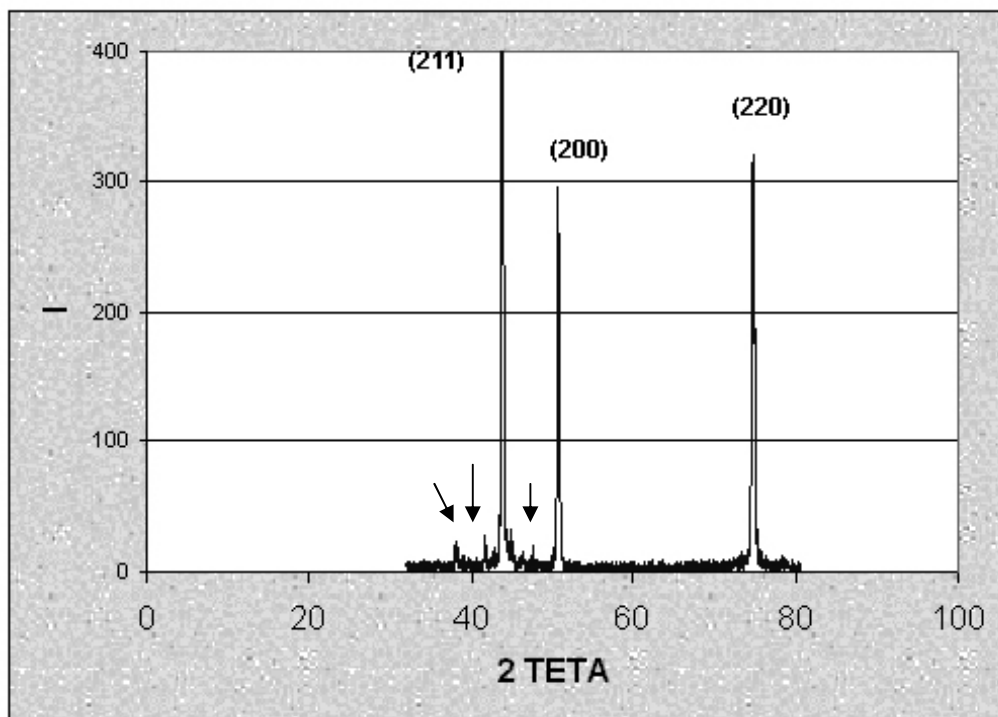


Figura 4.50: Difractograma de raios-x obtido a partir de amostra da liga 59 envelhecida a 900°C por 100 horas (Difratômetro Siemms D 5000, anodo de cobre (1,5406 Å), 0,02° 2θ/s).

4.5 COMPROVAÇÃO DO ESTADO SRO E LRO

Em relação ao estado LRO pode-se afirmar que o mesmo foi encontrado em todas as condições analisadas, na forma de precipitados nano ou micrométricos. Os microprecipitados observados através de MO e MEV nas condições já especificadas foram formados por processos de ordenação. A Fig. 4.57 apresenta o resultado de uma análise de raios-x onde é possível observar o surgimento de raias de superrede visíveis unicamente nas amostras de maior fração volumétrica de segunda fase micrométrica – aquelas submetidas a envelhecimento a 900°C por 100 horas – o que é um forte indicador de que essas raias estão associadas apenas à fase constituinte dos microprecipitados.

Quanto ao estado SRO, a constatação das características reflexões $\langle 1,1/2,0 \rangle$ em quase todas as amostras envelhecidas são, por si só, uma prova contundente de sua presença na liga, de acordo, Okamoto e Thomas [42], Tendeloo [44] com Ruedl, Delavignete e Amelinckes [48], Stobbs e Stobbs, Brooks, Spruiel e Stanbury [57], além de vários outros autores [43,45, 46, 50,54, 56, 58-66, 75-78],

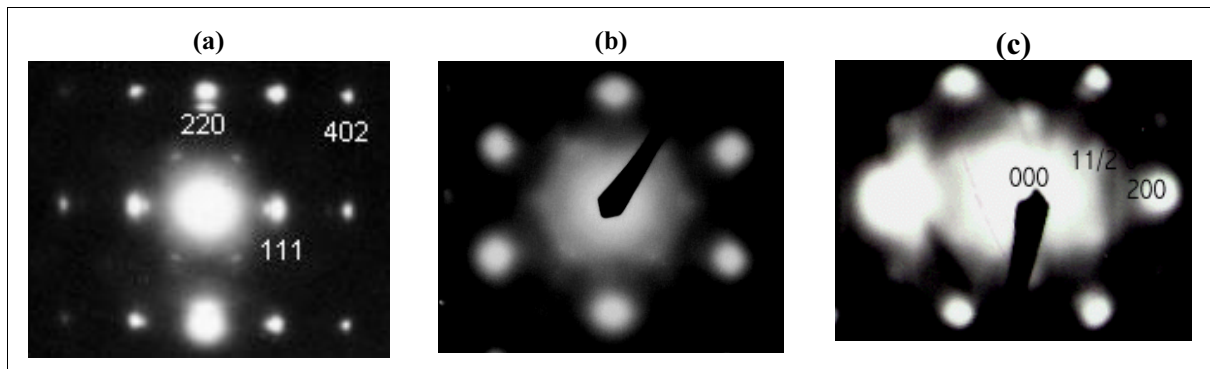


Figura 4.51: Figuras de difração: (a) amostra no estado de como recebida [112], (b) envelhecida a 700°C (c) envelhecida a 900°C [011].