

Viviane Delvaux Carneiro

**Processos de Precipitação
Intergranular e Volumétrica
na Liga 33 (Fe-Ni-Cr-Mo-N)**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA DOS MATERIAIS E METALURGIA

Programa de Pós-Graduação em
Ciência dos Materiais e Metalurgia

Rio de Janeiro, Julho de 2004

Viviane Delvaux Carneiro

**Processos de Precipitação
Intergranular e Volumétrica
na Liga 33 (Fe-Ni-Cr-Mo-N)**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Guillermo Solórzano

Rio de Janeiro

Julho de 2004



Viviane Delvaux Carneiro

**PROCESSOS DE PRECIPITAÇÃO INTERGRANULAR E
VOLUMÉTRICA NA LIGA 33 (Fe-Ni-Cr-Mo-N)**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Guillermo Solorzano

Orientador

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia – PUC-Rio

Prof. Sidnei Paciornik

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia – PUC-Rio

Prof. Angelo Fernando Padilha

Departamento Metalúrgica e Materiais – USP

Prof. José Eugênio Leal

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do Centro Técnico Científico da PUC-Rio

Rio de Janeiro, 29 de julho de 2004.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização do autor, do orientador e da universidade.

Viviane Delvaux Carneiro

Graduou-se em Engenharia Metalúrgica pela PUC-Rio em 2001. Participou de diversos congressos na área de caracterização de materiais e microscopia. Atualmente trabalha como analista de afretamento de navios na Gerencia de Afretamentos do Departamento Comercial de Ferrosos da Companhia Vale do Rio Doce.

Ficha Catalográfica

Carneiro, Viviane Delvaux

Processos de precipitação intergranular e volumétrica na liga 33 (Fé-Ni-Cr-Mo-N) / Viviane Delvaux Carneiro ; orientador: Guillermo Solórzano. – Rio de Janeiro : PUC, Ciência dos Materiais e Metalurgia, 2004.

58 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia.

Inclui referências bibliográficas.

1. Ciência dos materiais e metalurgia – Teses. 2. Precipitação descontínua. 3. Reações concomitantes. 4. Partição de solutos. I. Naranjo, Ivan Guillermo Solórzano. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Ciências dos Materiais e

***Aos meus pais,
Vera Lúcia (saudades) e Marcus***

***À minha tia,
Nilce***

Agradecimentos

Ao meu orientador, prof. Guillermo Solórzano, pelo apoio, confiança, incentivo e dedicado acompanhamento durante todo o trabalho.

A todo o DCMM, pelo ambiente enriquecedor e estimulante. Aos meus professores, por terem me passado o conhecimento necessário para desenvolver-me como pesquisadora. Aos funcionários do DCMM - Amarildo, Celina e Lusinete - pelo auxílio e atenção.

Ao Dr. Pedro Dolabella Portela, Laboratório BAM, Berlim, Alemanha, pelo material cedido para esta pesquisa.

Ao Prof. Clyde Briant, Brown University, EUA, por orientar este trabalho durante meu intercâmbio nesta universidade.

A Tony Garrett e Mike Frongillo, do Massachusetts Institute of Technology – MIT, EUA, pelos trabalhos de microscopia que fizemos juntos e pelas frutíferas discussões.

Ao Capes pelo suporte financeiro a esta pesquisa.

RESUMO

Carneiro, Viviane Delvaux; Solórzano, Guillermo. **Processos de Precipitação Intergranular e Volumétrica na Liga 33 (Fe-Ni-Cr-Mo-N) Rio de Janeiro, 2004. 58p.** Dissertação de Mestrado – Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Este trabalho é uma investigação da microestrutura e cinética dos fenômenos de precipitação que ocorrem na Liga 33 (Fe-Ni-Cr-Mo-Cu-N), sistema metálico desenvolvido pela Krupp VDM com o intuito de suportar altas temperaturas e ambiente corrosivo. A Liga 33 incorre precipitação contínua e descontínua simultaneamente, como resultado do tratamento de envelhecimento realizado numa faixa de temperatura correspondente àquela que o material atinge quando submetido a um processo de soldagem. A caracterização microestrutural foi realizada por microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, e microscopia eletrônica de transmissão, incluindo microanálise, devido à ordem de grandeza nanométrica das fases precipitadas. A precipitação descontínua ocasiona uma estrutura lamelar no contorno dos grãos, resultado do crescimento cooperativo entre as lamelas, envolvendo átomos substitucionais (Cr, por exemplo) e intersticiais (N). A precipitação contínua ocorre no interior dos grãos gerando precipitados com diferentes morfologias. A microanálise revela que os produtos gerados em ambas as reações crescem competindo pelo Cr. Uma análise cinética-morfológica aponta para a natureza não estacionária da reação descontínua, que sofre gradativa diminuição de sua taxa de transformação, até ser totalmente paralisada.

Palavras-chave

Precipitação descontínua; reações concomitantes; partição de solutos

ABSTRACT

Carneiro, Viviane Delvaux; Solórzano, Guillermo. **Estudo dos Processos de Precipitação Intergranular e Volumétrica na Liga 33 (Fe-Ni-Cr-Mo-N) Rio de Janeiro, 2004. 58p.** Dissertação de Mestrado – Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

This work is an investigation of the microstructure and kinetics of the phenomena occurring inside Alloy 33 (Fe-Ni-Cr-Mo-Cu-N), a metallic system developed by Krupp VDM to endure high temperatures and corrosive environment. Alloy 33 incurs continuous and discontinuous precipitation simultaneously, as a result of the aging treatment induced in a temperature range correspondent to the one of a welding process in the referred material. The microstructural characterization was performed by optical microscopy, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy, including microanalysis, due to the nanometric nature of the precipitated phases. Discontinuous precipitation produces a lamellar structure along grain boundaries as a result of a cooperative growth between the lamellae, involving substitutional and interstitial atoms, Cr and N respectively. Continuous precipitation occurs inside grains, generating precipitates with different morphologies. Microanalysis reveals that products of both precipitation reactions grow competing for Cr. A kinetic-morphological analysis points to the non-stationary characteristic of the discontinuous precipitation, where the transformation rate diminishes until it stops completely, as aging occurs.

Keywords

Discontinuous precipitation, simultaneous reactions, solute partitioning

SUMÁRIO

Lista de Figuras e Tabelas	10
Lista de Símbolos e Abreviaturas	14
1 – Introdução	16
2 – Revisão Bibliográfica	18
2.1 – O Fenômeno da Precipitação Descontínua	18
2.2 – Mecanismos de Iniciação e Crescimento	20
2.2.1 – Mecanismos de Iniciação	20
2.2.2 – Mecanismos de Crescimento	22
2.2.3 – Mecanismos de Multiplicação de Lamelas	23
2.3 – Cinética de Crescimento	24
2.3.1 – Formas de Precipitação Descontínua:	24
Típica vs. Geral	
2.3.2 – Modelos Cinéticos de Crescimento	26
2.4 – Espaçamento Interlamelar	29
2.5 – A Precipitação Homogênea como Reação Concorrente à Precipitação Descontínua	31
2.5.1 – Breve Descrição da Precipitação Contínua	31
2.5.2 – Efeito da Precipitação Contínua na Cinética de Crescimento de Precipitados Descontínuos	32
2.6 – Material de Estudo: Liga 33	33
3 – Procedimento Experimental	34
3.1 – Preparação da Liga 33	34
3.2 – Tratamentos Térmicos	34
3.3 – Preparação das Amostras para Tratamentos Térmicos e Microscopia	35
3.4 – Observações Microestruturais	37
3.5 – Microscopia Quantitativa	38
4 – Resultados e Discussão	39
4.1 – Aspectos Morfológicos	39
4.1.1 – Precipitação Descontínua	39
4.1.2 – Precipitação Contínua	47
4.1.3 – Interação entre os Processos de Precipitação	49
4.2 – Cinética de Precipitação	51
4.3 – Microanálise	53

5– Conclusões	54
6 – Sugestões de Trabalho	55
7 – Referências Bibliográficas	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.01 – Diagrama esquemático da precipitação descontínua. A interface α_0 / α é o contorno de grão que age como frente de reação, enquanto β é a fase que precipita em forma lamelar. As setas sob α indicam a difusão dos átomos de soluto para a fase β empobrecendo a matriz α . O vetor \mathbf{v} indica a direção e o sentido da velocidade de crescimento.	18
Figura 2.02 – Parte de um diagrama de fases genérico, exibindo a transição sofrida durante a precipitação descontínua, indo-se do campo monofásico α_0 para o bifásico $\alpha + \beta$.	19
Figura 2.03 – Perfil de concentração de um soluto à frente da interface entre a região transformada (à esquerda da linha vertical) e a não transformada (à direita da linha). (a) Reação controlada por difusão via contorno de grão. (b) Reação controlada por difusão volumétrica.	19
Figura 2.04 – Mecanismo de Tu e Turnbull [9] para a iniciação da precipitação descontínua a partir de um contorno de grão inicialmente ocupado.	20
Figura 2.05 – Mecanismo de Fournelle e Clark [10] para a iniciação da precipitação descontínua a partir de um contorno de grão inicialmente não ocupado.	21
Figura 2.06 – Mecanismo de Solórzano e Lopes [11] para a iniciação da precipitação descontínua a partir de um contorno de grão inicialmente não ocupado.	22
Figura 2.07 – Mecanismo de crescimento em S segundo Fournelle [12].	23
Figura 2.08 – Mecanismo de crescimento em S resultando na dupla camada, segundo Frebel e Schenk [13].	23
Figura 2.09 – Mecanismo de multiplicação de lamelas. (a) Ramificação (<i>branching</i>), (b) e (c) Re-nucleação [7].	24
Figura 2.10 – A solução de Cahn para o problema difusional do contorno de grão móvel. O número nas curvas é o valor do parâmetro a , i.e., indicam o perfil de concentração para vários níveis de supersaturação remanescente.	27
Figura 2.11 – Interface α_0 / α exemplificando o limite superior para o	30

- espaçamento interlamelar segundo Sundquist [24].
- Figura 2.12 – Possíveis curvaturas do c.g. entre precipitados lamelares β , baseado nas observações de uma liga Cu-Co por Perovic e Purdy [25]. Em (a), toda a motriz força química atua num contorno de alta mobilidade; (b) a força motriz é parcialmente detida por um termo de fricção; (c) não há força resultante (curvatura zero) e (d) a tração dos precipitados ajuda a migração do contorno. 31
- Figura 2.13 – Evolução morfológica de um precipitado intragranular durante envelhecimento. Os gráficos na primeira linha mostram a preferência do sistema por um processo passo-a-passo de geração do precipitado, com pequenas barreiras energéticas em cada etapa de transformação. Na curva da segunda linha, uma precipitado estável gerado diretamente significa grande barreira energética a ser vencida pelo sistema [8]. 32
- Figura 3.01 – Micrografia eletrônica de varredura exemplificando o método de Fournelle [12] para estimar os valores do espaçamento interlamelar S e da velocidade da frente de reação v . Amostra envelhecida a 900°C por 10h. 38
- Figura 4.01 – Micrografia ótica de uma amostra tratada a 1050°C por 90 minutos, com microestrutura de grãos contendo maclas de recozimento. 40
- Figura 4.02 – Micrografia eletrônica de varredura (ES) de amostra recozida a 1050°C e envelhecida a 700°C por 1h (a), somente envelhecida, com as mesmas condições da anterior (c). Em (b), esquema da curva de transformações de fase da liga. 41
- Figura 4.03 – Micrografia eletrônica de varredura (ES) de uma amostra envelhecida a 700°C por 48h. Aspecto geral dos processos de precipitação. 42
- Figura 4.04 – Detalhe da micrografia anterior. Colônia de precipitados descontínuos com crescimento desordenado das lamelas. 42
- Figura 4.05 – Micrografia eletrônica de varredura (ES) de uma amostra envelhecida a 900°C por 1h, evidenciando avanço da frente de reação antes da PD ocorrer, o que sugere mecanismo de iniciação tipo DIGM. 43

- Figura 4.06 – Micrografia eletrônica de varredura (ES) de uma amostra recozida a 1050°C por 90 minutos e envelhecida a 900°C por 1h. Evidência de mecanismo de crescimento em S nas colônias de precipitação descontínua. 44
- Figura 4.07 – Micrografia eletrônica de varredura (ERE). Lamelas em processo de ramificação (*branching*), indicado por setas. 44
- Figura 4.08 – Par CC/CEC exibindo lamelas numa amostra envelhecida a 700°C por 433h. Nota-se que os precipitados lamelares desmembraram-se com o coalescimento. Observa-se ‘degraus’ (*kinks*) e diferença de largura ao longo das lamelas. 46
- Figura 4.09 – Micrografia eletrônica de varredura (ES) de uma amostra envelhecida a 900°C por 10h. 47
- Figura 4.10 – Micrografia eletrônica de varredura (ES) de uma amostra envelhecida a 900°C por 100h. Em destaque, no quadrado branco, a morfologia de equilíbrio mais encontrada entre precipitados homogêneos: o losango. 47
- Figura 4.11 – Par CC/CEC de um precipitado semi-coerente. Destaque para as discordâncias em sua interface com a matriz. Amostra envelhecida a 700°C por 508h. 48
- Figura 4.12 – Par CC/CEC, com correspondentes PDAS, de um precipitado semi-coerente. Destaque para as discordâncias em sua interface com a matriz. Amostra envelhecida a 700°C por 508h. 48
- Figura 4.13 – Micrografia (CC) de um grande precipitado incoerente orientado em eixo de zona. Ao lado, correspondente padrão de difração exibindo as zonas de Laue, das ordens zero, primeira e Segunda. Amostra envelhecida a 700°C por 508h. 49
- Figura 4.14 – Micrografia eletrônica de varredura (ES) de uma amostra envelhecida a 700°C por 508h. À esquerda, aspecto geral da precipitação na liga. À direita, detalhe da imagem anterior. 49
- Figura 4.15 – Característica reação simultânea de PD e PC. Par CC/CEC (a/b), de lamelas com espaçamento e tamanho não-uniformes. Abaixo, outro par CC/CEC (c/d) mostra uma visão detalhada da imagem anterior, onde duas lamelas envolvem um precipitado homogêneo. Amostra envelhecida a 700°C por 433h. 50

Figura 4.16 – À esquerda, micrografia ótica de colônia de PD numa região fina de amostra para MET. À direita, imagem obtida num METV na área onde foram realizadas as análises por EDS. 53

Lista de Tabelas

Tabela 2.01 – Características da cinética de crescimento PD Típica e PD Geral	25
Tabela 3.01 – Composição nominal do Nicrofer 3033	34
Tabela 4.01 – Velocidade da frente de reação para as diferentes temperaturas e tempos de envelhecimento, em amostras previamente envelhecidas.	52
Tabela 4.02 – Espaçamento interlamelar para as diferentes temperaturas e tempos de envelhecimento, obtido das amostras como recebidas.	52

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

α	fase correspondente a matriz empobrecida de soluto, contida nas colônias precipitadas descontinuamente
α_0	fase correspondente a matriz supersaturada
a	variável que indica o formato do perfil de concentração de acordo com o nível de supersaturação remanescente
β	fase rica em soluto precipitadas descontinuamente nas colônias
CC	campo claro
CEC	campo escuro centralizado
δ	espessura da frente de reação
D_b	coeficiente de difusão via contorno de grão
ΔG	força motriz para a migração de um contorno de grão
ΔH_b^{ef}	energia (entalpia) de ativação efetiva para a difusão no c.g.
EDS	espectroscopia por dispersão de elétrons
ES	elétrons secundários
$\gamma_{\alpha\beta}$	energia livre interfacial entre as fases α e β
$G_{quím}$	energia livre química
K	parâmetro termodinâmico
k_c	fator de segregação
$(k_c\delta D_b)_0$	fator de frequência (independente da temperatura)
MEV	microscopia/microscópio eletrônico de varredura
ME	microscopia/microscópio eletrônico de transmissão
METV	microscopia/microscópio eletrônico de transmissão e varredura
p	parâmetro termodinâmico
PDAS	padrão de difração de área selecionada
q	parâmetro termodinâmico
R	constante universal dos gases
S	espaçamento interlamelar
T	temperatura absoluta
v	velocidade de crescimento
V_m	volume molar
X	concentração <u>pontual</u> de soluto na fase α entre dois precipitados β
X_a	concentração <u>média</u> de soluto na lamela α entre dois precipitados β
X_b	concentração de soluto na matriz empobrecida α

X_{β}	concentração de soluto no precipitado β
X_e	concentração de soluto no equilíbrio
X_0	concentração de soluto na liga
X'_0	concentração de soluto na liga contendo precipitados na matriz
X_p	concentração de soluto no precipitado β
X_3	concentração de soluto na junção tripla $\alpha_0 / \alpha / \beta$
z	distância ao longo da frente de reação, normal à lamela