

## 2

### Revisão Bibliográfica

#### 2.1.

#### O Fenômeno da Precipitação Descontínua

A precipitação descontínua (PD), de ocorrência em inúmeros sistemas metálicos [7], é uma transformação de fase no estado sólido, controlada por difusão via contorno de grão. Esta interface atua como uma frente de reação, avançando sobre a matriz supersaturada do grão adjacente e deixando para trás uma estrutura lamelar. As lamelas crescem de forma cooperativa, decorrente da partição dos átomos de soluto. São constituídas por precipitados em forma de bastões intercalados por uma matriz empobrecida de soluto. A migração do contorno de grão marca assim, duas regiões distintas: a matriz não transformada à sua frente e uma estrutura lamelar que o segue (*Figura 2.01*).

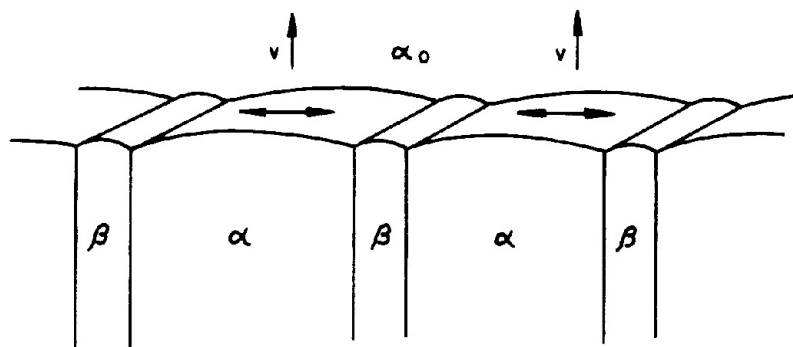


Figura 2.01 – Diagrama esquemático da precipitação descontínua. A interface  $\alpha_0 / \alpha$  é o contorno de grão que age como frente de reação, enquanto  $\beta$  é a fase que precipita em forma lamelar. As setas sob  $\alpha$  indicam a difusão dos átomos de soluto para a fase  $\beta$  empobrecendo a matriz  $\alpha$ . O vetor  $v$  indica a direção e o sentido da velocidade de crescimento.

Também chamada de precipitação celular [8], a reação ocorre pela decomposição de uma matriz supersaturada  $\alpha_0$  em uma estrutura bifásica contendo uma fase  $\alpha$  com a mesma estrutura cristalina da original, porém empobrecida em soluto e uma fase  $\beta$  precipitada, conforme ilustrado esquematicamente na *Figura 2.02*. Simbolicamente, a transformação é representada pela reação:

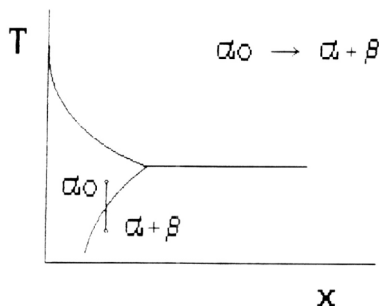
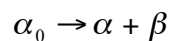


Figura 2.02 – Parte de um diagrama de fases genérico, exibindo a transição sofrida durante a precipitação descontínua, indo-se do campo monofásico  $\alpha_0$  para o bifásico  $\alpha + \beta$ .

Morfologicamente, a precipitação é parecida com a reação eutetóide, em que uma fase  $\gamma$  se desmembra em precipitados com lamelas de fase  $\alpha$  e fase  $\beta$ . No entanto, esta reação é controlada por difusão volumétrica e, portanto, ocasiona um perfil de concentração contínuo na matriz não transformada, à frente da interface de separação com o produto transformado. (*Figura 2.03*).

Já na PD, a reação é controlada por difusão interfacial e gera uma descontinuidade abrupta na concentração do soluto através do contorno de grão. Por esta razão e por provocar uma descontinuidade no arranjo atômico, esta transformação de fase recebe a denominação de precipitação descontínua.

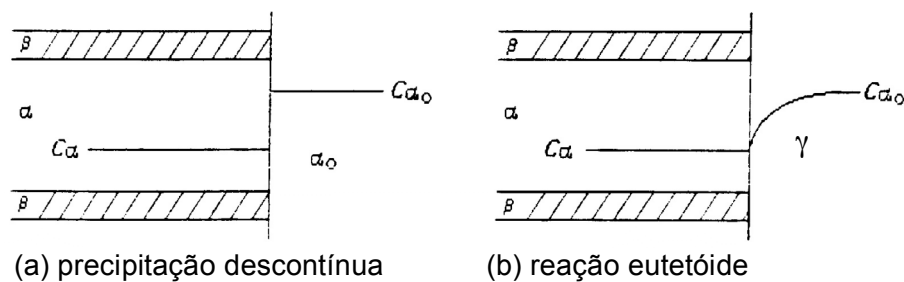


Figura 2.03 – Perfil de concentração de um soluto à frente da interface entre a região transformada (à esquerda da linha vertical) e a não transformada (à direita da linha). (a) Reação controlada por difusão via contorno de grão. (b) Reação controlada por difusão volumétrica.

## 2.2.

### Mecanismos de Iniciação e Crescimento

#### 2.2.1.

##### Mecanismos de Iniciação

Os mecanismos propostos para a iniciação da precipitação descontínua podem ser divididos em dois grupos [7]:

- A) Migração do contorno de grão induzida por precipitação;
- B) Precipitação em contorno de grão que se move estimulado por uma determinada força motriz interna.

Pertencendo ao grupo A) está o primeiro mecanismo observado. Estudando uma liga Pb-Sn, Tu e Turnbull [9] observaram a nucleação de precipitados descontínuos em forma de disco ou placa, em um lado do contorno de grão, com uma interface (coerente ou semi-coerente) de mínima energia superficial ao longo deste contorno. Do outro lado do contorno, o precipitado desenvolve uma interface de alta energia (incoerente). Para eliminar este desequilíbrio energético, o contorno de grão migra para substituir a interface de maior energia pela de menor (coerente). Durante a movimentação do contorno, novos precipitados podem ser formados, localizando-se paralelamente ao primeiro e mantendo a orientação cristalográfica de baixa energia (*Figura 2.04*).

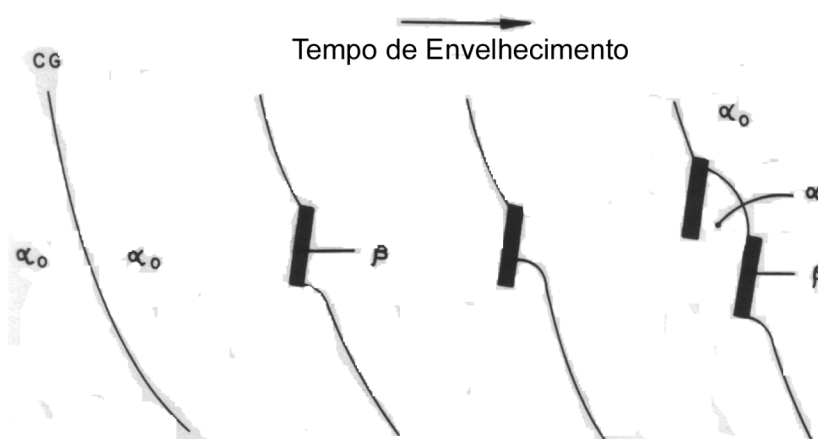


Figura 2.04 – Mecanismo de Tu e Turnbull [9] para a iniciação da precipitação descontínua a partir de um contorno de grão inicialmente ocupado.

Um segundo mecanismo, pertencente ao grupo B), foi proposto por Fournelle e Clark [10], estudando uma liga Cu-In. Sugere-se que no início do envelhecimento, o contorno de grão não ocupado (sem precipitados) move-se sob influência da força de capilaridade, como ocorre com o crescimento de grão numa liga monofásica. Após percorrer uma distância  $\Delta$ , o contorno é ocupado por alotriomorfos que se formam devido ao acúmulo de soluto na interface entre os grãos. A continuidade do movimento do contorno é garantida pelo gradiente de concentração do soluto ao longo desta interface. A contínua segregação de soluto para os alotriomorfos propicia o desenvolvimento destes como lamelas de fase  $\beta$ , i.e., precipitados descontínuos (*Figura 2.05*).

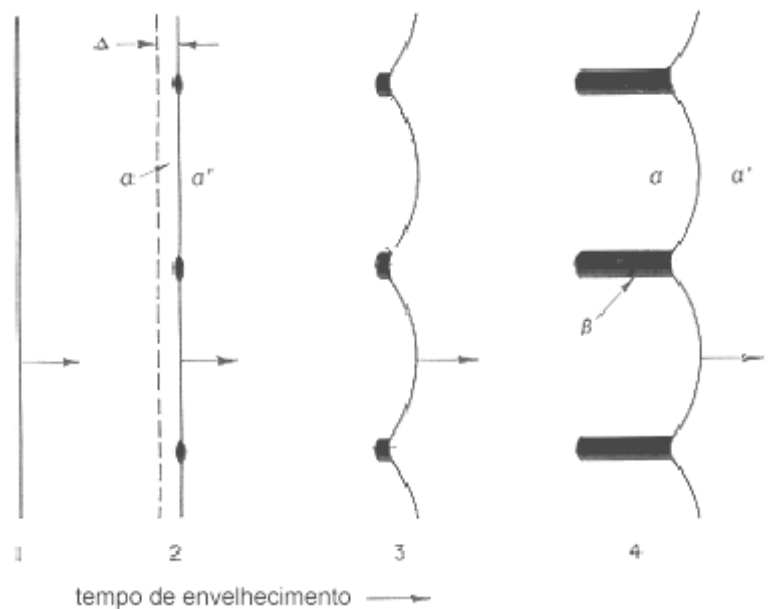


Figura 2.05 – Mecanismo de Fournelle e Clark [10] para a iniciação da precipitação descontínua a partir de um contorno de grão inicialmente não ocupado.

Solórzano e Lopes [11], estudando uma liga Al-Zn, propuseram um outro mecanismo que se enquadra também no grupo B). Aqui o contorno de grão não ocupado move-se induzido por difusão (DIGM) e não pela força de capilaridade, como sugerido anteriormente [10]. A partir de resultados microanalíticos foi demonstrado que desde os primeiros estágios de movimentação do contorno de grão, a região percorrida por este fica empobrecida de soluto, atingindo composições próximas às de equilíbrio, servindo os precipitados formados no processo como sorvedouros de soluto, que são arrastados, durante o seu crescimento, pelo contorno (*Figura 2.06*).

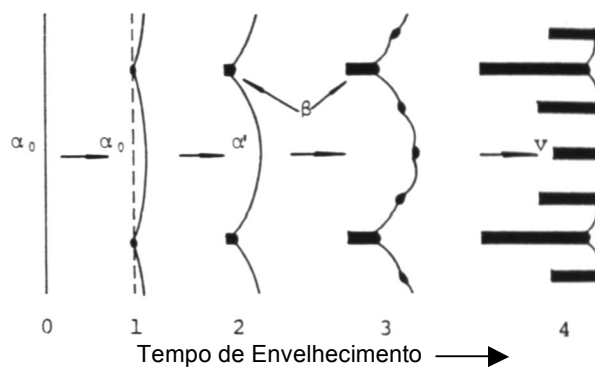


Figura 2.06 – Mecanismo de Solórzano e Lopes [11] para a iniciação da precipitação descontínua a partir de um contorno de grão inicialmente não ocupado.

### 2.2.2.

#### Mecanismos de Crescimento

O mecanismo de crescimento é diretamente dependente do modo como ocorreu a nucleação durante o início da precipitação descontínua. O crescimento das lamelas em uma direção deriva do mecanismo de iniciação descrito por Fournelle e Clark. O desenvolvimento de lamelas para os dois lados do contorno de grão é resultado de uma precipitação ocorrendo em ambas as direções, segundo Tu e Turnbull. Esta segunda forma de crescimento foi descrita por Fournelle [12] no que foi chamado de “mecanismo em S” (*Figura 2.07*). De acordo com Frebel e Schenk [13], conforme o tempo de envelhecimento avança, as colônias de PD de um lado englobam as que crescem do outro, formando uma dupla camada como produto final (*Figura 2.08*).

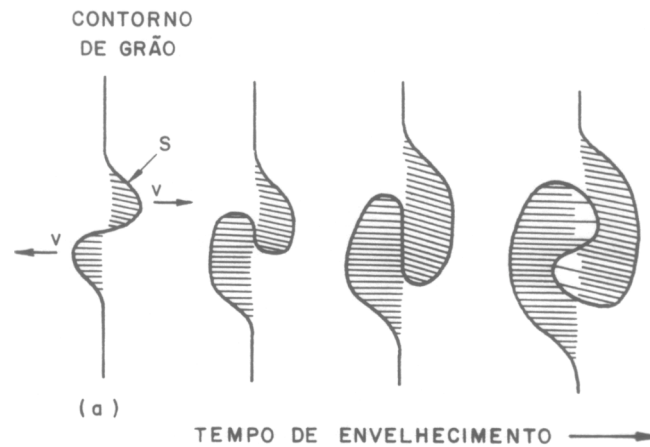


Figura 2.07 – Mecanismo de crescimento em S segundo Fournelle [12].

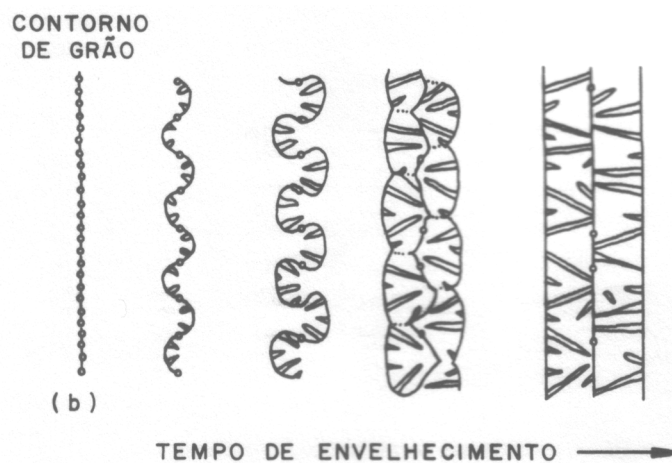


Figura 2.08 – Mecanismo de crescimento em S resultando na dupla camada, segundo Frebel e Schenk [13].

### 2.2.3.

#### Mecanismos de Multiplicação de Lamelas

Durante o estágio inicial do crescimento lamelar, há uma rápida expansão do volume das colônias. Para que um espaçamento interlamelar razoavelmente constante seja mantido, condição prevista pela teoria cinética (*ver item 2.3*), é necessário que as lamelas se multipliquem por ramificação ou re-nucleação [7]. O mecanismo de ramificação (*branching*) é o processo com maior número de

evidências na literatura [7] e está ilustrado na *Figura 2.09 (a)*. O mesmo não ocorre com o mecanismo de re-nucleação, *Figuras 2.09 (b) e (c)*, que é difícil de ser diferenciado de uma lamela seccionada cujo crescimento se deu em direção perpendicular ao plano de observação do microscópio.

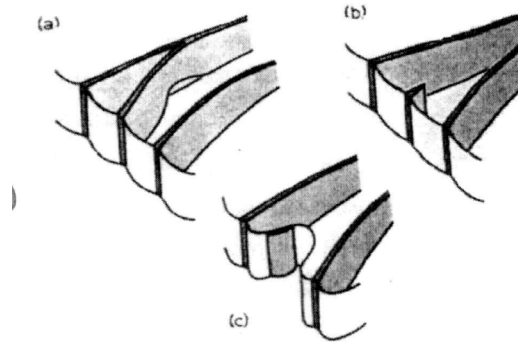


Figura 2.09 – Mecanismo de multiplicação de lamelas. (a) Ramificação (*branching*), (b) e (c) Re-nucleação [7].

## 2.3.

### Cinética de Crescimento

#### 2.3.1.

##### Formas de Precipitação Descontínua: Típica vs. Geral

A cinética de precipitação descontínua típica é descrita por um modelo onde a diferença de potencial químico entre a matriz não-transformada e aquela empobrecida de soluto dentro da colônia de lamelas, funciona como força motriz para o crescimento celular. O avanço da frente de reação ocorre à velocidade constante (regime estacionário) e as lamelas se desenvolvem com praticamente o mesmo espaçamento do início. Dado as condições para que o envelhecimento prossiga, a reação só cessa quando toda matriz estiver transformada. Este modelo cinético é usado para descrever o fenômeno de precipitação descontínua em ligas binárias e ternárias [8].

Em sistemas metálicos multicomponentes, no entanto, o regime de crescimento é não-estacionário. Esta cinética é descrita num outro modelo, elaborado por Kikuchi e colaboradores [14 e 15] a partir da observação do fenômeno em aços inoxidáveis (sistema Fe-Cr-Ni) contendo alto teor de N. A chamada “precipitação descontínua geral” ocorre quando solutos intersticiais (N, no caso) e substitucionais (Cr no aço inox estudado por Kikuchi) estão envolvidos. A extensão da fração volumétrica depende não só da temperatura e tempo, mas também da concentração de N na liga. Quanto maior o teor deste elemento no aço, mais rápida será sua difusão. O N se difunde por uma longa distância através do grão, diminuindo a supersaturação na matriz original. Com esta redução na força motriz para a precipitação descontínua, a velocidade de migração da frente de reação diminui. Simultaneamente, o Cr se difunde pelo volume com maior rapidez devido a menor quantidade de N na matriz original. Há então, um aumento na zona de difusão do Cr à frente do contorno de grão móvel, o que diminui ainda mais a força motriz. Como consequência, há redução da velocidade de crescimento das lamelas e aumento do espaçamento interlamelar. Após algumas horas de envelhecimento, tipicamente 100 horas para aços austeníticos Cr-Ni, independente do teor de N [15], a migração do contorno cessa, embora a matriz não transformada possua ainda uma supersaturação em N. Esta dinâmica de precipitação descontínua foi observada em sistemas com e sem precipitação contínua ocorrendo simultaneamente.

Abaixo, um quadro comparativo entre os dois modelos de precipitação descontínua:

Tabela 2.01 – Características da cinética de crescimento: PD Típica e PD Geral

Cinética de crescimento	PD Típica	PD Geral
Fr.vol. final de colônias	100%	< 100%
Velocidade de crescimento	Constante	Diminui
Espaçamento lamelar	Constante	Aumenta
Difusão volumétrica	Não ocorre	Elemento que difunde mais rápido



### 2.3.2.

#### Modelos Cinéticos de Crescimento

Existem algumas teorias propostas para descrever a cinética de precipitação descontínua [16]. A primeira proposição ocorreu em 1955, com Turnbull [17] baseando-se na teoria de Zener [18] para o crescimento de nódulos de perlita via difusão volumétrica, devido a semelhança morfológica entre uma colônia perlítica e uma gerada por precipitação descontínua. Sendo a difusão na frente de reação considerada como o fator limitante para o crescimento lamelar, a primeira teoria pode ser sintetizada na seguinte equação:

$$\delta D_b = \frac{X_0}{X_0 - X_\alpha} * v S^2 \quad (2-1)$$

onde,

- $\delta$  espessura da frente de reação
- $D_b$  coeficiente de difusão via contorno de grão
- $X_0$  concentração de soluto na liga
- $X_\alpha$  concentração média de soluto na lamela  $\alpha$  entre 2 precipitados  $\beta$
- $v$  velocidade da frente de reação
- $S$  espaçamento interlamelar

Cahn [19], em 1959, considerou não apenas o controle difusional, mas também o movimento da frente de reação com uma velocidade proporcional a diminuição da energia livre, levando em conta a segregação incompleta e a criação das superfícies das lamelas. A equação difusional é:

$$D_b \delta \frac{d^2 x_b}{dt^2} + v(x_o - x_p) = 0 \quad (2-2)$$

Sua solução é:

$$\frac{x_0 - x}{x_0 - x_3} = \frac{\cosh\left(\frac{\sqrt{a}z}{S}\right)}{\cosh\left(\frac{\sqrt{a}}{2}\right)} \quad (2-3)$$

onde  $a = \frac{vS^2}{k_c D_b \delta}$  e  $k_c = \frac{x_p}{x_b}$  (2-4)

a variável que indica a formato do perfil de concentração de acordo com o nível de supersaturação remanescente

$k_c$  fator de segregação

$x_p$  concentração de soluto no precipitado  $\beta$

$x_b$  concentração de soluto na matriz empobrecida  $\alpha$

$x_3$  concentração de soluto na junção tripla  $\alpha_0 / \alpha / \beta$

$x$  concentração pontual de soluto na lamela  $\alpha$  entre 2 precipitados  $\beta$

$z$  distância ao longo da frente de reação, normal a lamela

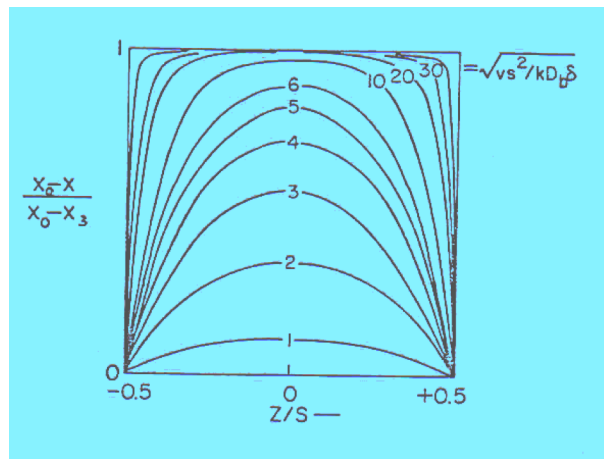


Figura 2.10 - A solução de Cahn para o problema difusional do contorno de grão móvel. O número nas curvas é o valor do parâmetro  $a$ , i.e., indica o perfil de concentração para vários níveis de supersaturação remanescente.

Gust [20] realizou algumas simplificações e considerou  $a$  como sendo representado por:

$$\frac{x_0 - x_\alpha}{x_0 - x_e} = 2 \frac{\tanh(\sqrt{a}/2)}{\sqrt{a}} \quad (2-5)$$

$x_e$  concentração de soluto no equilíbrio

Em 1968, Aaronson e Liu [21] basearam-se na teoria de Zener para reescrever a expressão da cinética de PD:

$$\delta D_b = 0.25 \frac{X_\beta - X_o}{X_\beta - X_\alpha} v L^2 \quad (2-6)$$

$X_\beta$  concentração de soluto no precipitado  $\beta$

No mesmo ano, Petermann e Hornbogen [22], baseados na teoria de Lucke de migração de c.g., apresentaram uma equação que continha explicitamente a força motriz para a precipitação descontínua,  $\Delta G$ :

$$\delta D_b = \frac{-R^* T}{8^* \Delta G} v L^2 \quad (2-7)$$

Onde,

R constante universal dos gases

T temperatura absoluta

Ainda em 1968, Shapiro e Kirkaldy [23] sugeriram que a reação descontínua poderia ser modelada como uma decomposição monoeutetóide metaestável controlada por difusão no contorno de grão.

A expressão resultante é:

$$\delta D_b = \frac{q^* (0.5 - p)}{48^* \gamma^* V_m^* (K - 1)} v^* L^2 \quad (2-8)$$

Onde p, q, e K são parâmetros termodinâmicos:

p – pode ser considerado como sendo a concentração de soluto em  $\alpha$

$$q = \frac{R^* T}{2^* X_a^* (1 - X_a)} \quad (2-9)$$

$$K = \frac{L^* \Delta G}{2^* \gamma_{\alpha/\beta}^* V_m} \quad (2-10)$$

$\gamma_{\alpha/\beta}$  energia livre interfacial entre as fases  $\alpha$  e  $\beta$

$V_m$  volume molar

Os dados experimentais mostram que a dependência de temperatura do produto  $k_c \delta D_b$  é, de um modo geral, descrita por uma relação de Arrhenius [16]:

$$k_c \delta D_b = (k_c \delta D_b)_0 \cdot \exp(-\Delta H_b^{ef} / RT) \quad (2-11)$$

$\Delta H_b^{ef}$  energia (entalpia) de ativação efetiva para a difusão no c.g.

$(k_c \delta D_b)_0$  fator de frequência (independente da temperatura)

Em se tratando de transformações de fase por difusão interfacial, não se deve basear a modelagem cinética da precipitação descontínua no parâmetro  $D_b$  isoladamente. Deve-se calcular o valor do produto  $k_c \delta D_b$  pois, em amostras policristalinas, os valores de  $\delta$  e  $D_b$  irão variar de acordo com as características cristalográficas de cada contorno de grão. Portanto, apenas um valor médio pode ser estimado [16].

## 2.4

### Espaçamento Interlamelar

O espaçamento interlamelar para um dado sistema é função da temperatura de envelhecimento. O estudo deste parâmetro cinético leva em consideração as condições num regime estacionário de crescimento lamelar. A termodinâmica estabelece um valor mínimo, no qual toda a energia livre disponível é utilizada na formação das interfaces  $\alpha_0 / \beta$ . A equação que descreve esta situação foi elaborada por Zener [18] a partir do crescimento lamelar da perlita:

$$S_{\min} = (2 \cdot \gamma_{\alpha/\beta} \cdot V_m) / \Delta G_{\text{quim}} \quad (2-12)$$

Uma análise feita por Sundquist [24] determinou a existência de um espaçamento interlamelar máximo. Este limite superior para o valor de  $S$  ocorre quando a interface  $\alpha_0 / \alpha$  forma uma concavidade tão pronunciada que favorece a nucleação de novas lamelas (*Figura 2.11*).

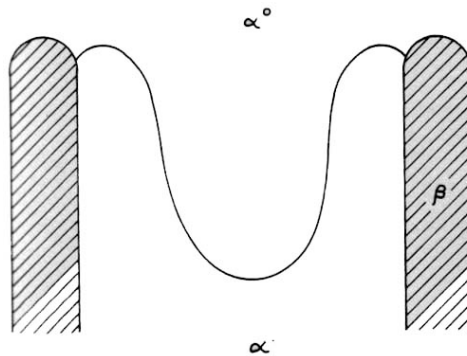


Figura 2.11 – Interface  $\alpha_0 / \alpha$  exemplificando o limite superior para o espaçamento interlamelar segundo Sundquist [24].

Um estudo realizado por Hillert [36] explicita as forças que atuam na interface  $\alpha_0 / \alpha$  alterando sua concavidade. A *Figura 2.12* apresenta um esquema das possíveis curvaturas do contorno de grão entre precipitado  $\beta$ , baseado nas observações de uma liga Cu-Co por Perovic e Purdy [25], onde a fase  $\beta$  aparece em forma de bastonetes e não como lamelas, tal qual ocorre no presente trabalho. Devido a diferença de orientação da rede cristalina entre  $\alpha_0$  e  $\alpha$  a interface  $\alpha / \beta$  possui menos energia que a  $\alpha_0 / \beta$ . Para minimizar a energia interfacial do sistema, os precipitados  $\beta$  tracionam o contorno de grão (frente de reação) no intuito de aumentar a interface  $\alpha / \beta$ , ao mesmo tempo que diminui a fronteira entre  $\alpha_0$  e  $\beta$ . A existência de tal tração sugere que a interface  $\alpha_0 / \alpha$  seja encurvada como na *Figura 2.12d*, para que a força de capilaridade ajude na migração do contorno de grão. No entanto, a maioria das evidências de materiais envelhecidos e temperados mostra a frente de reação como nas *Figura 2.12a e b*. Hillert [36] propôs a existência de uma força química acompanhando a descontinuidade composicional na interface  $\alpha_0 / \alpha$  a diferença de energia livre através do contorno de grão dividida pelo volume molar. A *Figura 2.12c* mostra uma curvatura ‘zero’, onde as forças de capilaridade e química se equiparam.

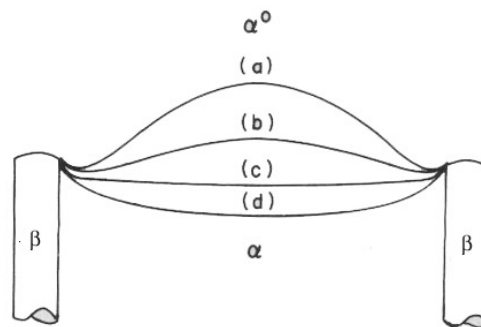


Figura 2.12 – Possíveis curvaturas do c.g. entre precipitado lamelares  $\beta$ , baseado nas observações de uma liga Cu-Co por Perovic e Purdy [25]. Em (a), toda a motriz força química atua num contorno de alta mobilidade; (b) a força motriz é parcialmente detida por um termo de fricção; (c) não há força resultante (curvatura zero) e (d) a tração dos precipitados ajuda a migração do contorno.

O espaçamento interlamelar observado experimentalmente está entre os limites mínimo e máximo descritos anteriormente. O modelo que melhor o representa considera o espaçamento ótimo como sendo aquele para o qual o sistema tem dissipação máxima de energia livre [26 e 27]. É importante salientar que, na prática, existe uma faixa de valores para  $S$ . Gust e colaboradores [20] mostram claramente essa variação, existente mesmo depois da aplicação de métodos para corrigir efeitos de seccionamento nas amostras. Foi concluído que o espaçamento interlamelar possui uma distribuição representada por uma curva gaussiana, com desvio padrão igual a  $1 \mu\text{m}$ .

## 2.5.

### A Precipitação Homogênea como Reação Concorrente à Precipitação Descontínua

#### 2.5.1.

##### Breve Descrição da Precipitação Contínua

A reação contínua ou precipitação intragranular é controlada pela difusão volumétrica e gera uma segunda fase na matriz, inicialmente coerente com sua rede. Conforme o tempo de envelhecimento cresce, o precipitado passa de uma fase termodinamicamente metaestável para uma mais estável, resultando em perda de coerência de sua interface com a matriz. Como mostra a *Figura 2.13*, a

barreira energética para crescer um precipitado estável em etapas demanda menos do sistema do que uma transformação ocorrendo de uma só vez [8]. O primeiro precipitado, uma Zona de Guinier-Preston, apresenta uma interface totalmente coerente com a matriz. Conforme prossegue o envelhecimento, os precipitados tornam-se mais estáveis e suas interfaces perdem coerência. Em geral, uma mudança morfológica dos precipitados acompanha a evolução energética.

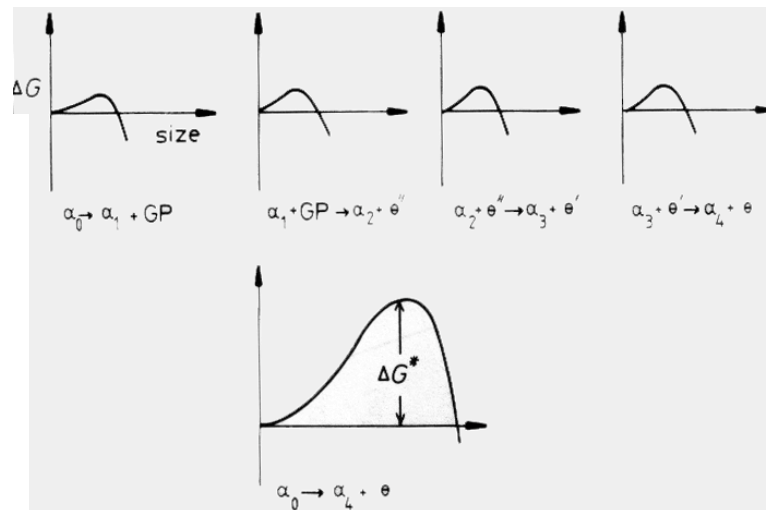


Figura 2.13 – Evolução morfológica de um precipitado intragranular durante envelhecimento. Os gráficos na primeira linha mostram a preferência do sistema por um processo passo-a-passo de geração do precipitado, com pequenas barreiras energéticas em cada etapa de transformação. Na curva da segunda linha, um precipitado estável gerado diretamente significa grande barreira energética a ser vencida pelo sistema [8].

## 2.5.2.

### Efeito da Precipitação Contínua

#### na Cinética de Crescimento de Precipitados Descontínuos

Em ligas que sofrem precipitação descontínua, este tipo de reação predomina a baixas temperaturas, enquanto a precipitação contínua é favorecida em altas, quando há suficiente difusão volumétrica para formar precipitados no interior da matriz. No entanto, há uma faixa de temperatura onde a reação descontínua ocorre simultaneamente com a precipitação homogênea, resultando numa competição pelo soluto entre as duas transformações de fase. Aaronson & Clark [28] modificaram a equação do modelo cinético de Zener, substituindo a variável  $X_0$ , concentração de soluto na liga, por  $X'_0$ , concentração de soluto na

liga contendo precipitados na matriz. A alteração nos cálculos mostrou uma redução de 50 vezes na taxa de crescimento das lamelas.

## 2.6.

### Material de Estudo: Liga 33

Designada pelo nome de Nicrofer 3033, a Liga 33 foi criada em 1993 pela Krupp VDM, Alemanha, em parceria com a Bayer AG [1]. Estas duas empresas associaram-se para criar um sistema metálico de alta resistência à corrosão em meio fortemente oxidante, no caso, um ambiente contendo alta concentração de ácido sulfúrico.

A liga de composição nominal (percentual em peso), 33Fe-32Cr-31Ni-1,6Mo-0,6Cu-0,4N, possui, devido à presença do Cr, Mo, Cu e N, excelente resistência à corrosão generalizada e localizada, em meios ácidos minerais, soluções alcalinas e clorídricas em altas temperaturas [2-4]. O sistema metálico Nicrofer 3033 dispõe de boa soldabilidade e ótimas propriedades mecânicas e de corrosão em juntas soldadas [2-6].

O Ni e o N entram na liga como estabilizadores da austenita [5], única fase que constitui os grãos do material como recebido.

Após a utilização da Liga 33 na planta de recuperação de ácido sulfúrico da Bayer, estudos desenvolvidos apontaram outras aplicações industriais para este sistema metálico: por exemplo, em estruturas de plataformas *offshore*, em plantas de re-processamento de combustível nuclear e em vasos de alta pressão [2-6].

No *Anexo 1* deste trabalho será encontrada a ficha técnica fornecida pelo fabricante da Liga 33, a Krupp VDM, Alemanha. Nela estão contidas informações sobre o material, tais como composição e algumas propriedades.