

4

Resultados e Discussão

As micrografias apresentadas a seguir são representativas dos aspectos morfológicos e microestruturais observados nas amostras tratadas termicamente. Neste capítulo são discutidas as micrografias, com base na teoria revisada sobre precipitação descontínua e na breve descrição da precipitação contínua, ambas contidas no *Capítulo 2*.

4.1

Aspectos morfológicos

4.1.1

Precipitação Descontínua

O surgimento de precipitados descontínuos é questão intrínseca do material. De acordo com a revisão feita por Williams e Butler [9], a ocorrência da reação descontínua num determinado contorno de grão depende de uma série de fatores:

- orientação do contorno, que influenciará diretamente na quantidade de energia nele contida;
- difusividade do soluto no contorno;
- mobilidade do soluto no contorno;
- nível de segregação dos átomos de impurezas;
- densidade de 'degraus' (defeitos) no contorno;
- inclinação do contorno;
- orientação do plano do contorno de grão com relação ao plano de hábito do precipitado;

- grau de desorientação do contorno.

Observações microscópicas levaram à conclusão de que a PD não ocorre em maclas, pois a nucleação heterogênea é retardada em contornos com posições de rede coincidentes. Maclas possuem uma perfeita relação de sítios coincidentes e portanto, uma baixa energia interfacial.

A *Figura 4.01* evidencia o aspecto de uma amostra tratada a 1050°C por 90 minutos, condição inicial para o tratamento de envelhecimento que provocou os processos de precipitação. Morfologicamente, as amostras em estado como recebido são semelhantes às recozidas, contendo maclas de recozimento, posto que este tratamento também foi aplicado à liga produzida.

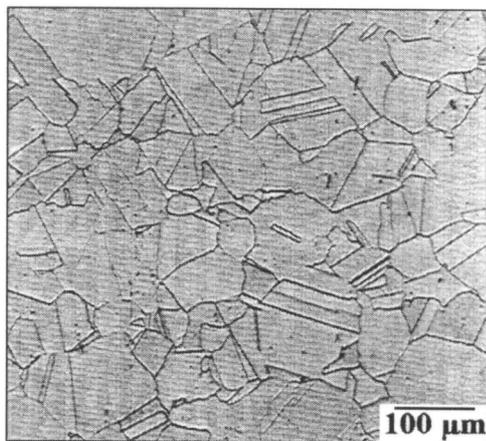


Figura 4.01 – Micrografia ótica de uma amostra tratada a 1050°C por 90 minutos, com microestrutura de grãos contendo maclas de recozimento.

Algumas das constatações feitas acima, sobre o aparecimento de precipitados descontínuos podem ser comprovadas na *Figura 4.02c*, imagem de MEV de uma amostra envelhecida a 700°C por 1h. Nota-se que nem todos os contornos de grão sofrem a precipitação descontínua e que não há reação nas maclas de recozimento. Se, durante o envelhecimento, for dado tempo suficiente, todos os contornos de grão apresentarão PD.

Também na *Figura 4.02*, é possível notar a influência da tentativa de homogeneização no retardamento do processo de precipitação descontínua. Antes dos tratamentos térmicos para este trabalho, o material foi recozido a 1200°C como parte do processo de fabricação da liga. A *Figura 4.02a*, micrografia eletrônica de varredura de uma amostra tratada a 1050°C e envelhecida a 700°C por 1h, contrasta com a imagem de uma amostra somente envelhecida, com as mesmas condições da anterior (*Figura 4.02c*), em relação à quantidade de fração volumétrica de precipitados nos contornos de grão. Quando apenas envelhecida, a liga metálica sofrerá mais PD. O esquema da curva de transformações de fase da liga (*Figura 4.02b*), é uma possível

explicação para este fenômeno. Considerando que 1050°C esteja abaixo da linha *solvus*, ao tratar o material nesta temperatura, haveria uma perda parcial de força motriz para a ocorrência de reação descontínua. Quando então a liga é envelhecida, o gradiente de concentração que impulsiona a PD é menor na liga recozida a 1050°C do que naquela em condição como recebida.

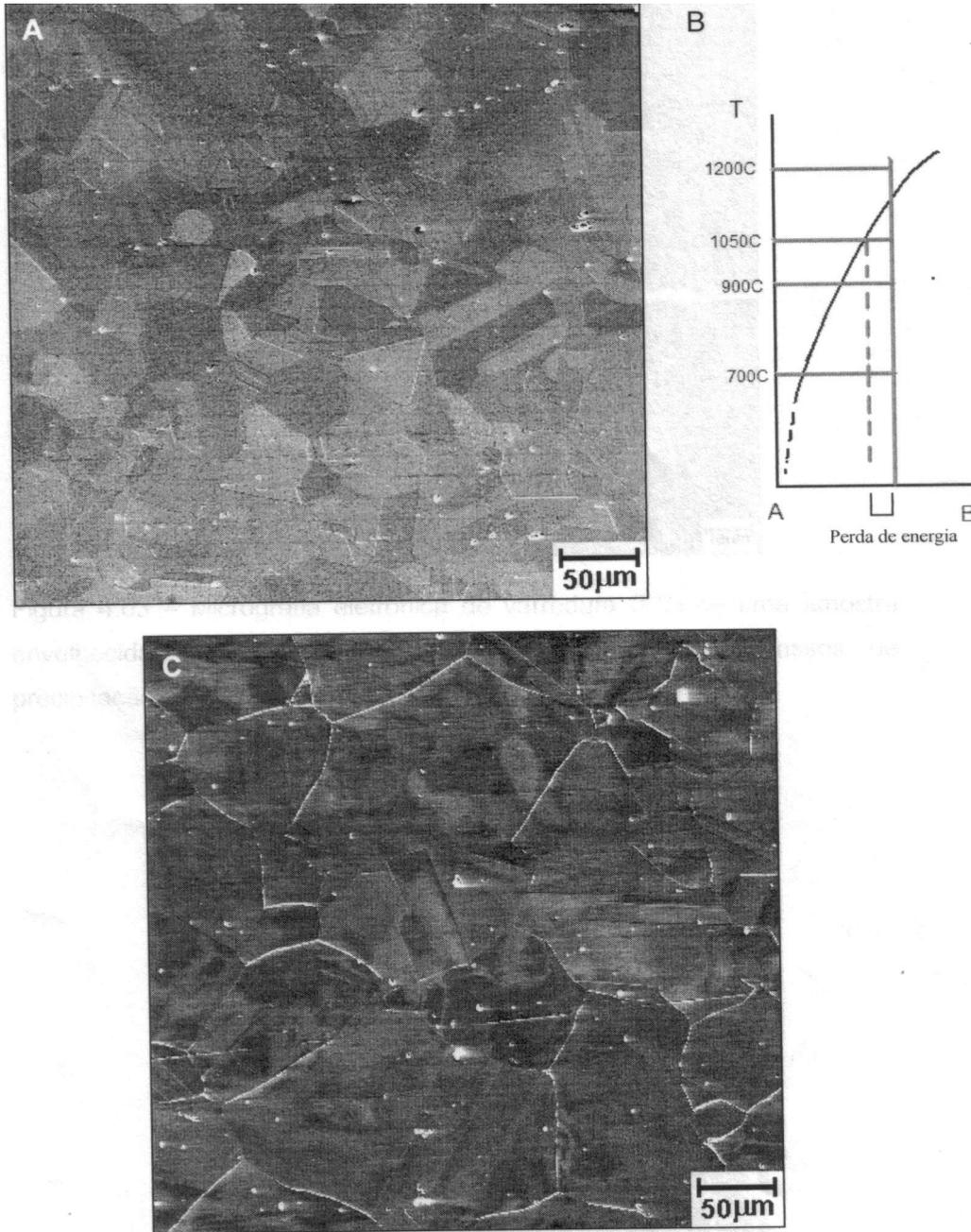


Figura 4.02 – Micrografia eletrônica de varredura (ES) de amostra recozida a 1050°C e envelhecida a 700°C por 1h (a), somente envelhecida, com as mesmas condições da anterior (c). Em (b), esquema da curva de transformações de fase da liga.

A *Figura 4.03*, uma micrografia eletrônica de varredura (elétrons secundários) de uma amostra envelhecida a 700°C por 48h, mostra o aspecto geral dos processos de precipitação que ocorrem na Liga 33. Em destaque na *Figura 4.04*, um detalhe da micrografia anterior, vê-se uma colônia de precipitados descontínuos com lamelas crescidas desordenadamente. Embora neste trabalho, haja evidência de lamelas desenvolvendo-se em determinados planos cristalográficos, a maioria das colônias observadas apresenta as características vistas na *Figura 4.04*. Isto leva a crer que não há relação de orientação definida entre os precipitados β e as lamelas α de austenita.

Figura 4.03 – Micrografia eletrônica de varredura (ES) de uma amostra envelhecida a 700°C por 48h. Aspecto geral dos processos de precipitação.

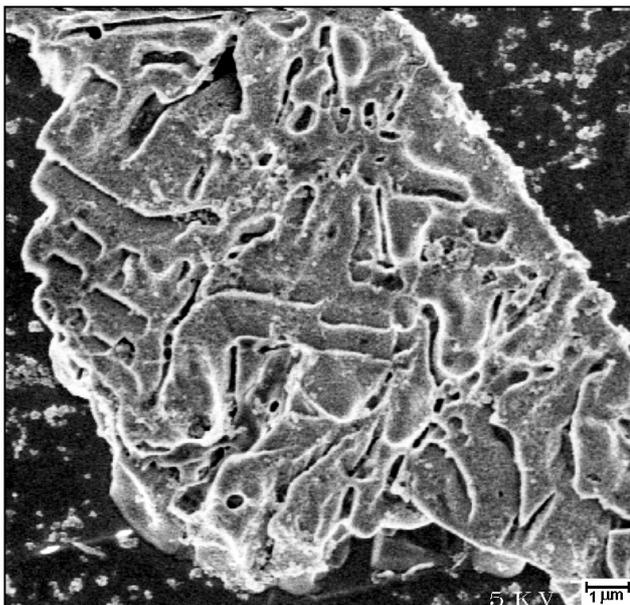
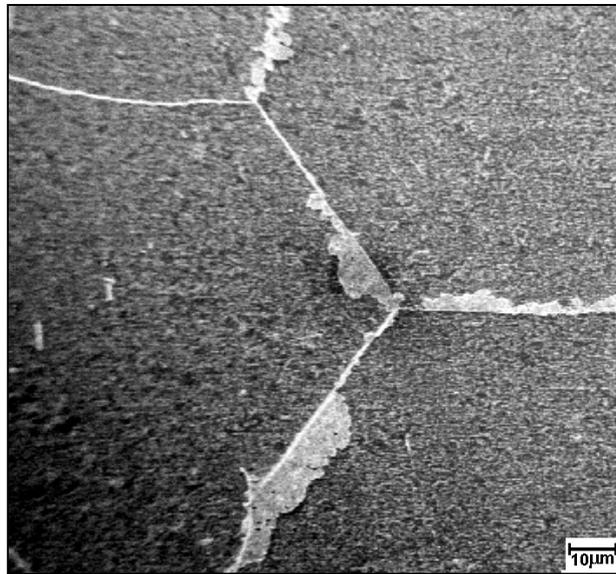


Figura 4.04 – Detalhe da micrografia anterior. Colônia de precipitados descontínuos com crescimento desordenado das lamelas.

No *item 2.2* foram apresentados três mecanismos de iniciação da precipitação descontínua. A *Figura 4.05*, micrografia eletrônica de varredura (elétrons secundários) de uma amostra envelhecida a 900°C por 1h, evidencia o avanço da frente de reação antes da PD ocorrer. A zona de matriz empobrecida de soluto e sem precipitados, atrás do contorno de grão, revela uma extensa migração da frente de reação (quase 2 μm), não acompanhada pelo surgimento das lamelas. Esta morfologia sugere um mecanismo de iniciação tipo DIGM [11]. Se ocorresse uma iniciação de PD tipo Fournelle e Clark [10], os alotriomorfos seriam gerados logo que o contorno de grão começasse a avançar sobre o grão adjacente. Este mecanismo necessita da força de capilaridade para mover o contorno de grão, que deve, portanto, ter uma curvatura inicial. Na iniciação tipo DIGM a curvatura do grão não é necessária, devendo apenas haver temperatura suficiente para que ocorra difusão e conseqüente formação dos alotriomorfos, que crescerão acompanhando o avanço do contorno pelo grão adjacente.

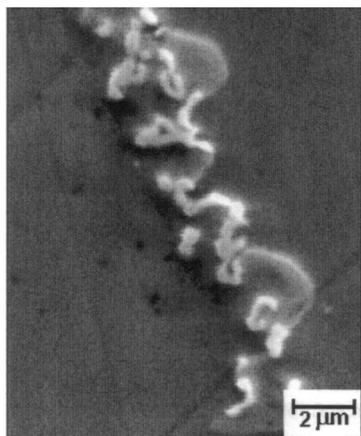


Figura 4.05 – Micrografia eletrônica de varredura (ES) de uma amostra envelhecida a 900°C por 1h, evidenciando avanço da frente de reação antes da PD ocorrer, o que sugere mecanismo de iniciação tipo DIGM.

Simultaneamente, micrografias de amostras tratadas nas várias condições de envelhecimento deste trabalho demonstram o crescimento lamelar em **S**, esquematizado na *Figura 2.07* e exibido na *Figura 4.06*. Para crescerem em ambas as direções, o contorno de grão deverá estar inicialmente encurvadas nos dois sentidos, i.e., com um formato em **S**. Isto só é possível se o mecanismo de iniciação não for aquele descrito por Fournelle e Clark. Segundo estes autores, o contorno de grão avança movido pela força de capilaridade e, portanto, em uma única direção.



Figura 4.06 – Micrografia eletrônica de varredura (ES) de uma amostra recozida a 1050^oC por 90 min e envelhecida a 900^oC por 1h. Evidência de mecanismo de crescimento em 'S' das colônias de precipitação descontínua.

A ramificação ou *branching*, segundo mecanismo de crescimento descrito na sessão 2.2, é um fenômeno notado com significativa frequência na Liga 33 e está representado através da imagem de MEV da Figura 4.07.

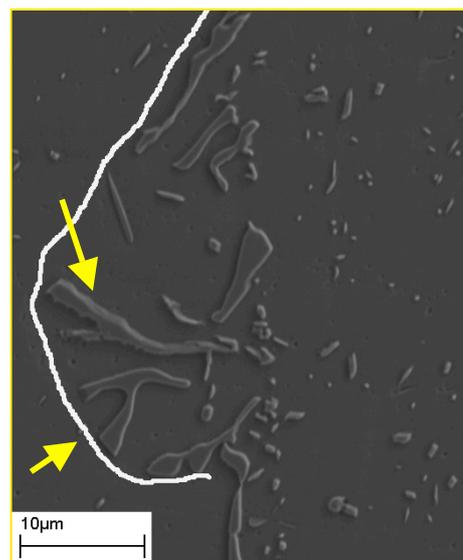


Figura 4.07 – Micrografia eletrônica de varredura (ERE). Lamelas em processo de ramificação (*branching*), indicado por setas.

Como já foi dito na sessão 2.2.2., o crescimento das colônias de PD em **S** descrito por Fournelle [12], resulta de um mecanismo de iniciação tipo Tu e Turnbull [9]. De acordo com a revisão de Williams e Butler sobre a reação descontínua [7], os mecanismos de iniciação ocorrem dentro de uma faixa de temperatura. A nucleação e crescimento em uma direção são preponderantes em temperaturas acima da metade do ponto de fusão da liga. O crescimento em duas direções é, portanto dominante abaixo deste limiar. A Liga 33 tem uma faixa de fusão entre 1330^oC e 1370^oC [MDS 4042], portanto o limiar está entre 665^oC e 685^oC, i.e., abaixo das temperaturas de envelhecimento usadas neste

trabalho. Portanto o esperado seria o crescimento em uma só direção. No entanto, as previsões de Williams e Butler são adequadas para os sistemas onde ocorre PD típica (ver sessão 2.3.1.). a Liga 33, sendo multicomponente incorre PD do tipo geral, onde há difusão intersticial do N, seguida pelo Cr (substitucional). Esta movimentação atômica favorece o surgimento de precipitados descontínuos mesmo em temperaturas acima do limiar do modelo de Williams e Butler, onde teoricamente não haveria força motriz química suficiente para promover a precipitação nos contornos de grão. Ao mesmo tempo há crescimento unidirecional, pois existe energia suficiente para mover o contorno de grão e provocar a PD em seguida.

O mecanismo de crescimento em **S** na *Figura 4.06* mostra um interessante aspecto do desenvolvimento das colônias de precipitação descontínua. As distintas orientações das lamelas dentro das colônias denotam a diferença nas orientações dos grãos que as originaram. Sugerimos estudos por difração de elétrons retroespalhados – EBSD para comprovar a relação entre orientação do grão e direção de crescimento das lamelas na colônia oriunda do mesmo.

A micrografia seguinte, *Figura 4.08*, exibe as lamelas de uma amostra envelhecida a 700°C por 433h. O prolongado tempo de tratamento térmico provocou o coalescimento dos precipitados lamelares que terminaram desmembrando-se, como pode ser visto no lado esquerdo desta micrografia de MET. Observa-se também ‘degraus’ (*kinks*) e diferença de largura ao longo das lamelas.

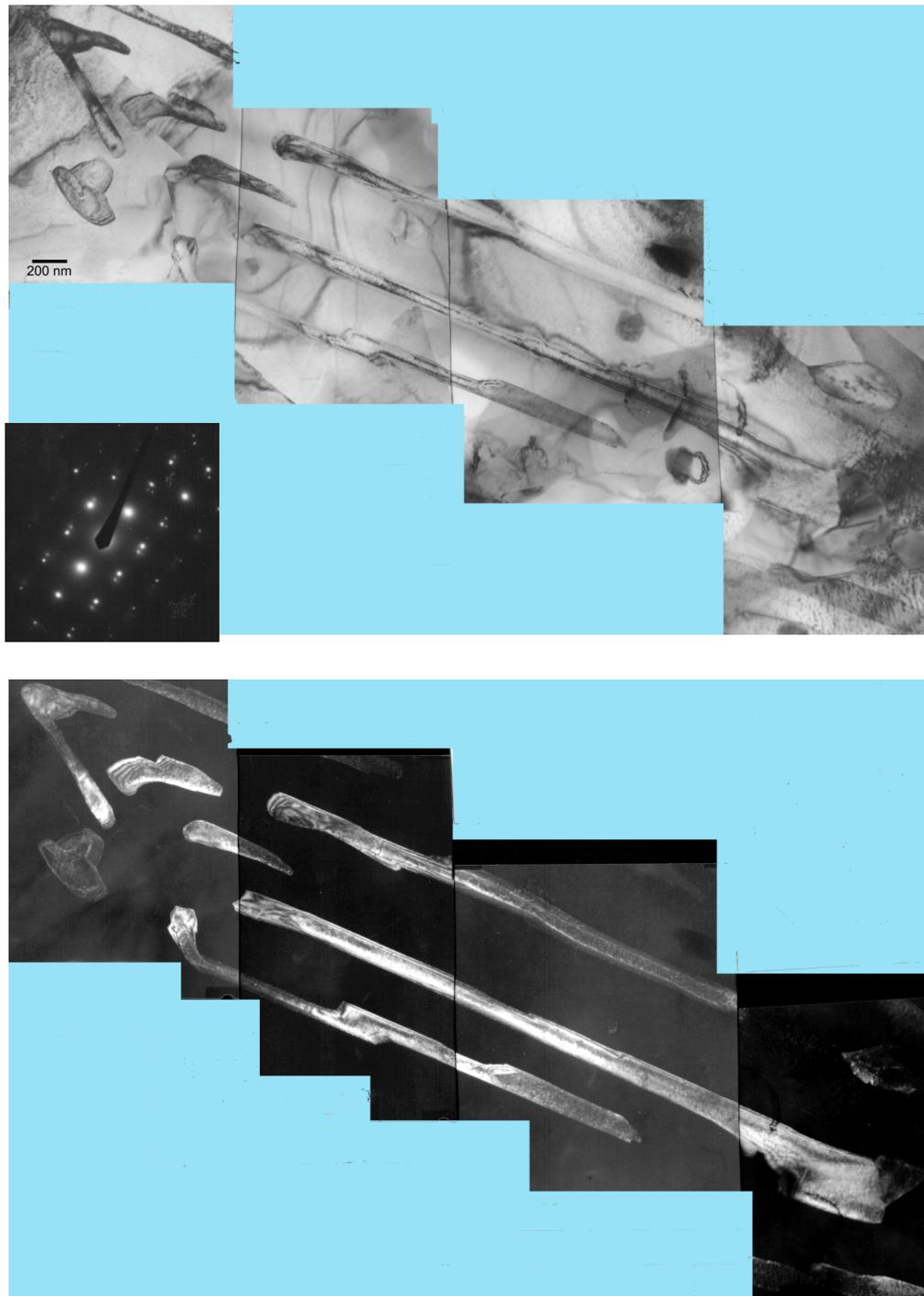


Figura 4.08 – Par CC/GEC exibindo lamelas numa amostra envelhecida a 700°C por 433h. Nota-se que os precipitados lamelares desmembraram-se com o coalescimento. Observa-se 'degraus' (*kinks*) e diferença de largura ao longo das lamelas.

4.1.2

Precipitação Contínua

Nas amostras como recebidas e envelhecidas a 900°C, os precipitados homogêneos começam a aparecer, em quantidade significativa, naquelas tratadas por 10h. Nota-se uma diferença morfológica entre os precipitados homogêneos das amostras tratadas por 10h e 100h, representadas pelas *Figuras 4.09 e 4.10*, respectivamente. Na primeira, a nova fase encontra-se sob a forma de plaquetas alinhadas, crescendo em um determinado plano de hábito. Na segunda, os precipitados já atingiram uma forma facetada, mais próxima do equilíbrio. Aqui eles se apresentam principalmente como losangos.

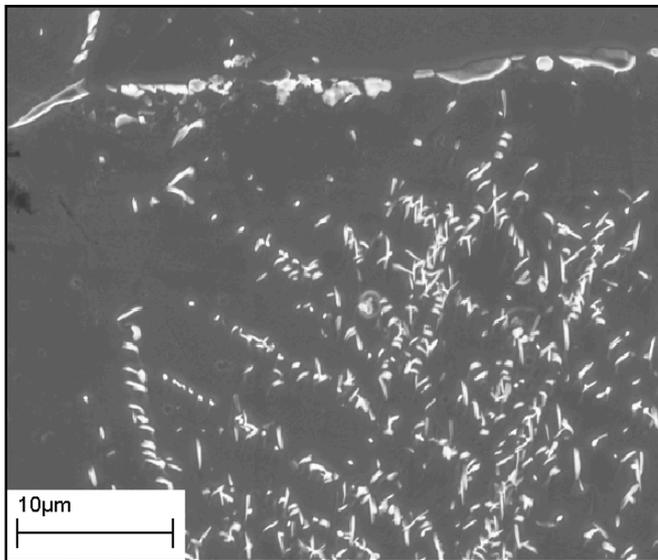


Figura 4.09 – Micrografia eletrônica de varredura (ES) de uma amostra envelhecida a 900°C por 10h.

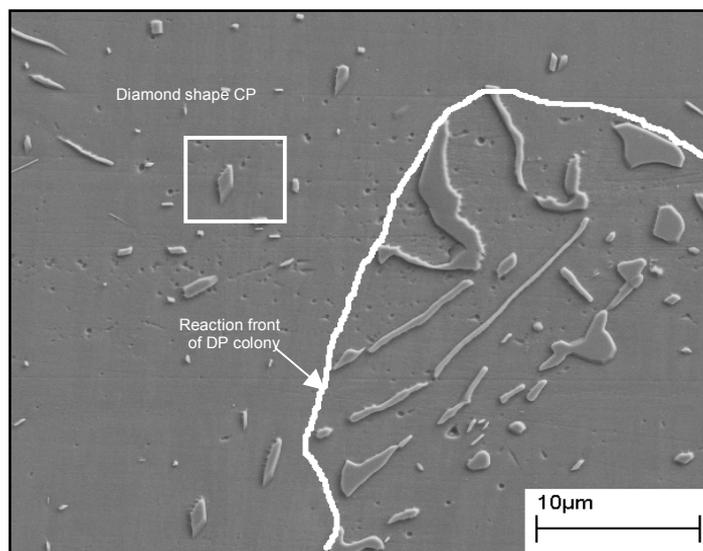


Figura 4.10 – Micrografia eletrônica de varredura (ES) de uma amostra envelhecida a 900°C por 100h. Em destaque, no quadrado branco, a morfologia de equilíbrio mais encontrada entre precipitados homogêneos: o losango.

Ao longo da investigação por microscopia eletrônica de transmissão, foram encontradas várias formas diferentes de precipitados contínuos. As Figuras 4.11, 4.12 e 4.13 exibem micrografias de uma amostra envelhecida a 700°C por 508h contendo três morfologias distintas de PCs com interfaces variando em grau de coerência. A primeira é a imagem de um precipitado losangular, a forma mais comum encontrada na liga envelhecida, com interfaces coerentes, identificadas pela ausência de campos de deformação ao seu redor.

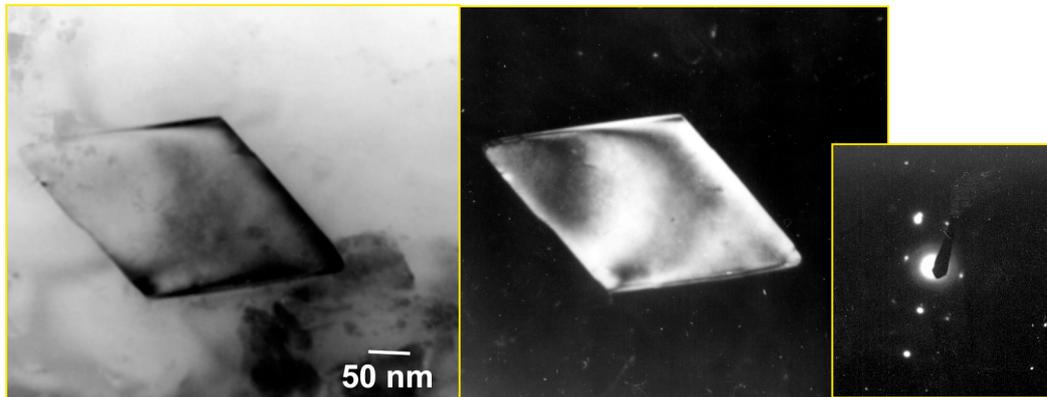


Figura 4.11 – Par CC/CEC e correspondente PDAS de um precipitado semi-coerente. Destaque para as discordâncias em sua interface com a matriz. Amostra envelhecida a 700°C por 508h.

A Figura 4.12 mostra um precipitado semi-coerente, caracterizado por discordâncias de desencaixe (*misfit dislocations*) perpendiculares às franjas de espessura. A última figura é a imagem de uma segunda fase com interfaces incoerentes. A observação destas diferentes morfologias sugere que a barreira energética para geração de precipitados estáveis na matriz é vencida mais facilmente pelo sistema se houver perda gradativa de coerência nas interfaces dos PCs, como foi visto na sessão 2.5.1.



Figura 4.12 – Par CC/CEC, com correspondente PDAS, de um precipitado losangular com interfaces coerentes. Amostra envelhecida a 700°C por 508h.

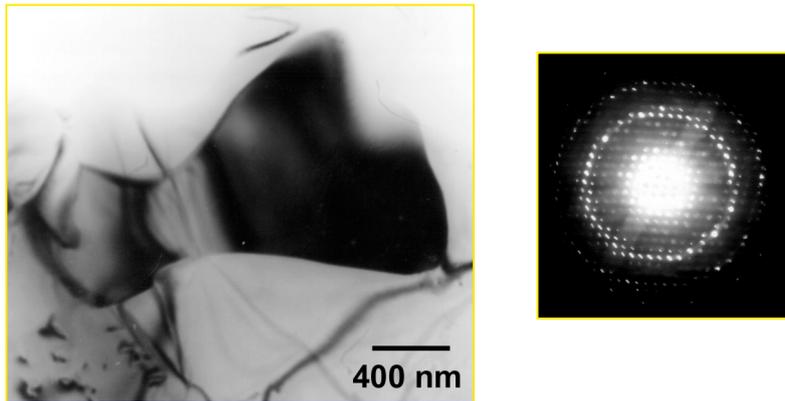


Figura 4.13 – Micrografia (CC) de um grande precipitado incoerente orientado em eixo de zona. Ao lado, correspondente padrão de difração exibindo as zonas de Laue, das ordens zero, primeira e segunda. Amostra envelhecida a 700°C por 508h.

4.1.3

Interação Entre os Processos de Precipitação

No *item 2.3.1*, foi descrita a dinâmica de precipitação descontínua geral, característica de sistemas multicomponentes como a Liga 33. A *Figura 4.14*, imagem de MEV de uma amostra envelhecida a 700°C por 508h, exemplifica essa reação, evidenciando a total paralisação da PD em longos tempos de envelhecimento. Ao mesmo tempo, pode ser visto que a fração volumétrica de PC aumentou. Basta comparar a *Figura 4.14* com as micrografias anteriores de amostras com menor tempo de envelhecimento.

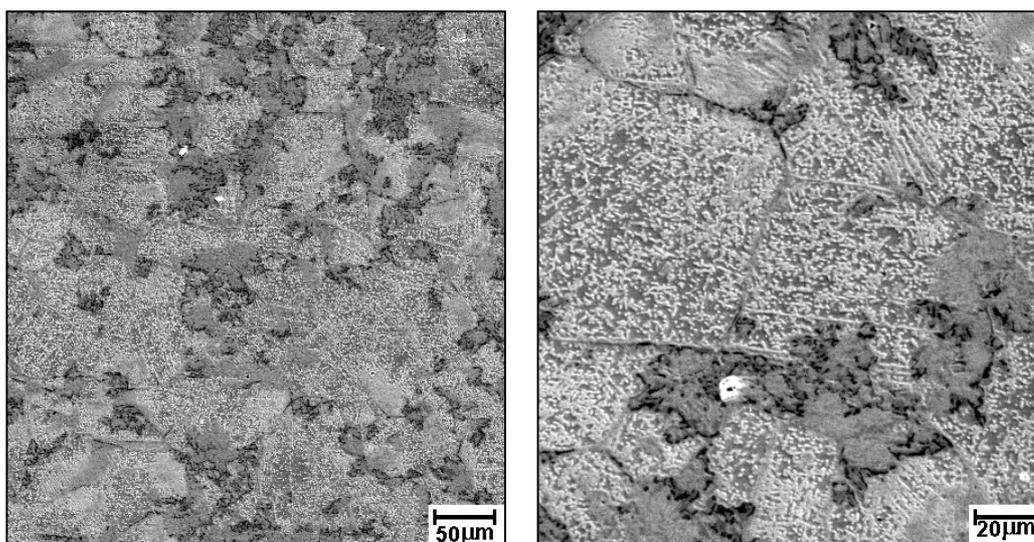


Figura 4.14 – Micrografia eletrônica de varredura (ES) de uma amostra envelhecida a 700°C por 508h. À esquerda, aspecto geral da precipitação na liga. À direita, detalhe da imagem anterior.

Um longo período de precipitação provoca o decaimento significativo da supersaturação da matriz. A força motriz restante (energia livre química) é suficiente para os átomos se rearranjarem formando uma segunda fase no interior da matriz, mas não para que haja difusão do soluto (Cr e N) a longas distâncias até atingir os contornos de grão para então, gerar PDs. Por outro lado, enquanto a PD estiver ocorrendo, pode haver situações como a das *Figuras 4.15 c e d*, extraídas de uma amostra envelhecida a 700°C por 433h. Aqui, um par de micrografias CC/CEC de MET mostra duas lamelas envolvendo um precipitado homogêneo, evidência de que o PC não impediu o crescimento dos PDs lamelares à sua volta que, por sua vez, o contornaram.

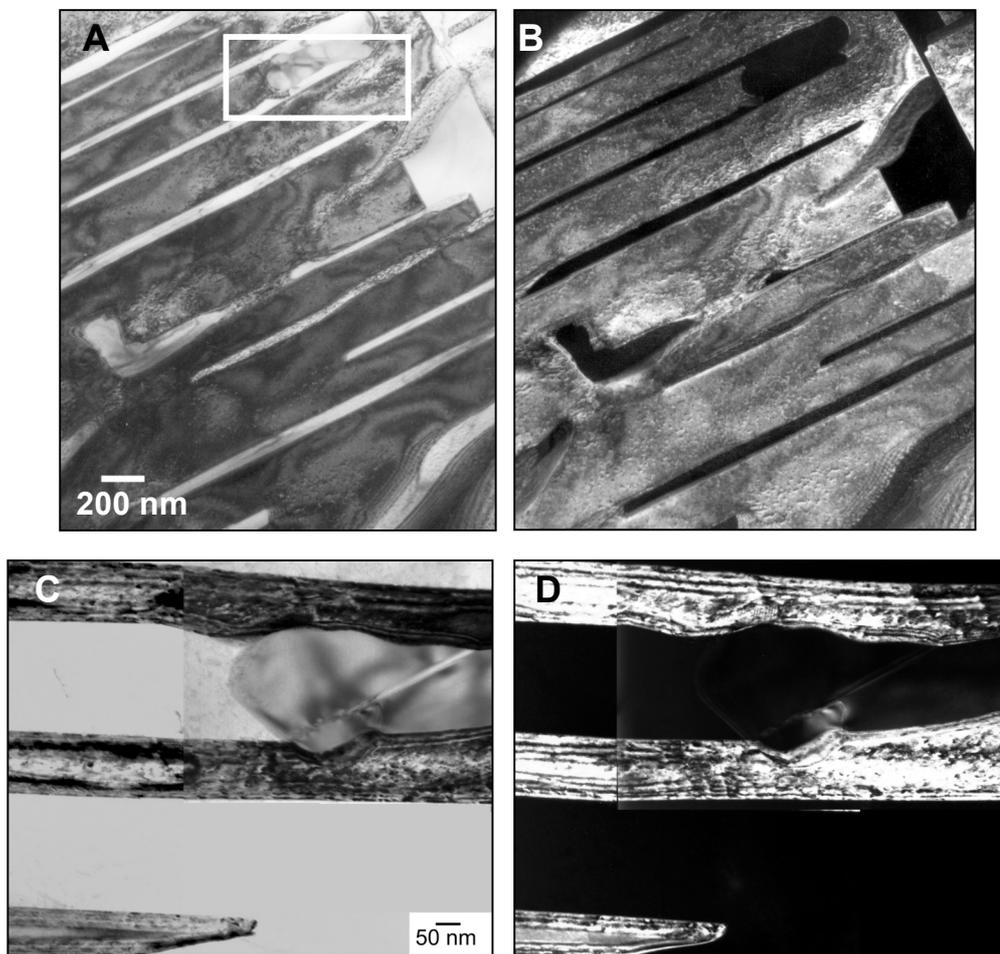


Figura 4.15 – Característica reação simultânea de PD e PC. Par CC/CEC (a/b), de lamelas com espaçamento e tamanho não-uniformes. Abaixo, outro par CC/CEC (c/d) mostra uma visão detalhada da imagem anterior, onde duas lamelas envolvem um precipitado homogêneo. Amostra envelhecida a 700°C por 433h.

4.2

Cinética da Precipitação Descontínua

A *Figura 4.02a*, é uma micrografia de MEV obtida de uma amostra tratada a 1050°C, na tentativa de obter homogeneização, e envelhecida a 700°C por 1h. A *Figura 4.02c*, é uma imagem de amostra envelhecida nas condições mencionadas acima, sem a prévia solubilização. Na primeira microestrutura verificam-se contornos de grão totalmente livres de precipitação descontínua, enquanto na segunda, alguns deles aparecem na cor branca, evidenciando o início da ocupação com precipitados deste tipo. Pode-se concluir que o tempo de incubação, período necessário para o início da reação, da precipitação descontínua é maior na condição previamente solubilizada, do que naquela onde o material foi somente envelhecido. Como foi visto no *item 2.3.1*, a diferença de potencial químico entre a matriz austenítica não-transformada e aquela empobrecida de soluto dentro da colônia de lamelas, funciona como força motriz para o crescimento celular. Supõe-se que a solubilização a 1050°C foi realizada abaixo da linha *solvus* da liga, i.e., a uma temperatura onde a precipitação já estaria propensa a ocorrer. Esta situação está esquematizada na *Figura 4.02b*, que mostra que a homogeneização diminui a supersaturação da matriz e, conseqüentemente, a diferença de potencial químico entre a matriz austenítica não-transformada e a austenita das lamelas α que irão se formar.

A faixa de temperatura dos tratamentos térmicos da Liga 33 provoca as precipitações contínua e descontínua, simultaneamente. Conforme o envelhecimento avança no tempo, a competição por soluto leva a uma parada total no aumento da fração volumétrica de PD, enquanto os PCs continuam a multiplicar-se dentro da matriz austenítica, segundo o que foi descrito no *item 2.5.2* deste trabalho. A *Figura 4.14*, micrografia eletrônica de varredura de uma amostra envelhecida a 700°C por 508h, mostra como, num tempo de tratamento bem avançado, a fração volumétrica de PD está congelada. Se compararmos a imagem citada com outras disponíveis nesta dissertação, veremos que, como descrito acima, o número de precipitados homogêneos se multiplicou.

Observando a *Tabela 4.01*, verifica-se que a velocidade da frente de reação aumenta com a temperatura de envelhecimento, para as amostras como recebidas e as previamente homogeneizadas.

Tabela 4.01 – Velocidade da frente de reação para as diferentes temperaturas e tempos de envelhecimento, em amostras previamente envelhecidas.

Como Recebida			
Velocidade (m/s)			
Temp.	Tempo		
	1	10	100
700		2,66E-10	1,71E-11
900		2,82E-10	5,92E-11

O modelo cinético da precipitação descontínua típica, como descrito no *item 2.3.1*, está baseado num crescimento lamelar em regime estacionário. No entanto, a *Tabela 4.01* mostra uma diminuição na velocidade do contorno de grão móvel com o tempo de envelhecimento. Isso indica que o envelhecimento na Liga 33 ocorre em regime não-estacionário, com as características de uma precipitação descontínua geral. Seguindo este modelo cinético, é esperado que o espaçamento interlamelar aumente com o tempo de envelhecimento, o que na prática não ocorre. As medidas estimadas de **S**, *Tabela 4.02*, apontam uma diminuição significativa no valor deste parâmetro. Este comportamento se deve ao processo de multiplicação das lamelas por ramificação. Ainda examinando a referida tabela, observa-se que o espaçamento diminui com a temperatura de envelhecimento.

Tabela 4.02 – Espaçamento interlamelar para as diferentes temperaturas e tempos de envelhecimento, obtido das amostras como recebidas.

Como Recebida			
Espaçamento interlamelar (:m)			
Temp.	Tempo		
	1	10	100
700		1,40	0,34
900		1,26	0,85

As Tabelas 4.01 e 4.02 contém apenas dados das amostras como recebidas. Da condição homogeneizada não se pode obter os valores de **S** e **v**, pois as lamelas precipitadas nessas amostras apresentam morfologia de crescimento desordenada, impossibilitando a medição de **S** e consequentemente de **v**.

4.3

Microanálise

A microanálise quantitativa foi realizada em um METV dedicado, operando a 250 kV, com uma sonda eletrônica de diâmetro entre 2 nm e 2,5 nm. Os pontos da região analisada estão numerados, conforme mostrado na *Figura 4.16*. Os espectros obtidos com a microanálise, evidenciaram uma partição de átomos durante as transformações de fase decorrentes do envelhecimento na liga. Os resultados mostram que, durante a reação descontínua, átomos de Cr e Mo difundiram da matriz original para os contornos de grão, gerando lamelas β , enquanto Fe e Ni eram segregados, principalmente, para a matriz empobrecida localizada no espaço interlamelar. Concomitantemente, precipitados homogêneos eram formados no interior da matriz, pela difusão de átomos de Cr e Ni.

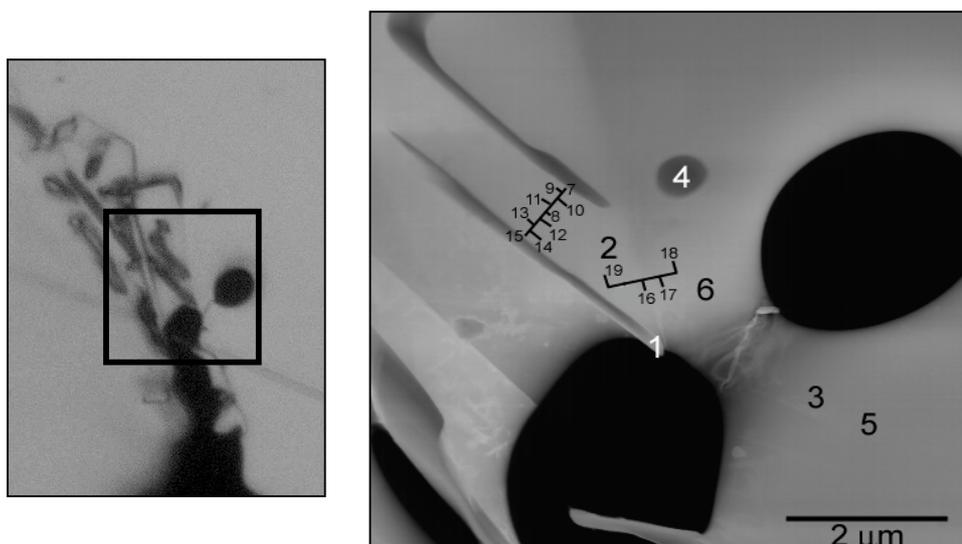


Figura 4.16 – À esquerda, micrografia ótica de colônia de PD numa região fina de uma amostra para MET. À direita, imagem obtida num METV na área onde foram realizadas as análises por EDS.