

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

EFEITO DO TEMPO ENTRE PASSES NA INTERAÇÃO  
RECRISTALIZAÇÃO-PRECIPITAÇÃO DE UM AÇO INOXIDÁVEL  
AUSTENÍTICO COM ALTO TEOR DE NIÓBIO E NITROGÊNIO

Mariana Beatriz dos Reis Silva

São Carlos – SP

2014



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**EFEITO DO TEMPO ENTRE PASSES NA INTERAÇÃO  
RECRISTALIZAÇÃO-PRECIPITAÇÃO DE UM AÇO INOXIDÁVEL  
AUSTENÍTICO COM ALTO TEOR DE NIÓBIO E NITROGÊNIO**

Mariana Beatriz dos Reis Silva

Tese apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia  
de Materiais como requisito parcial à  
obtenção do título de DOUTOR EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Alberto Moreira Jorge Júnior – DEMa/UFSCar

Co-orientador: Juno Gallego – DEM/FEIS/UNESP

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos – SP

2014

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

S586et Silva, Mariana Beatriz dos Reis.  
Efeito do tempo entre passes na interação recristalização-precipitação de um aço inoxidável austenítico com alto teor de nióbio e nitrogênio / Mariana Beatriz dos Reis Silva. -- São Carlos : UFSCar, 2014.  
165 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Metalurgia física. 2. Recristalização e precipitação. 3. Refino de grão. 4. Nióbio. 5. Processamento termomecânico. 6. Aço inoxidável. I. Título.

CDD: 669.9 (20<sup>a</sup>)

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho a minha família, em especial, aos meus pais Milton Gonçalves da Silva e Maria Josina da Silva.

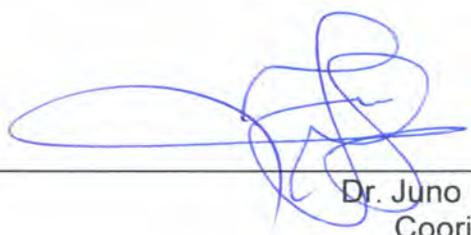
## **VITAE DO CANDIDATO**

Mestre em Química (2010) e Bacharel em Química (2008) pelo Instituto de Química de São Carlos (IQSC) da Universidade de São Paulo.

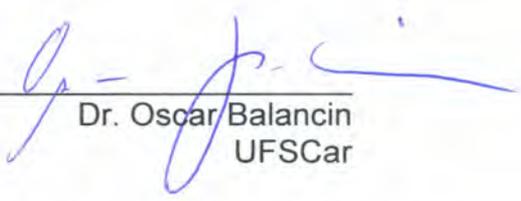


MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE  
MARIANA BEATRIZ DOS REIS SILVA  
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 27 DE JUNHO DE 2014.

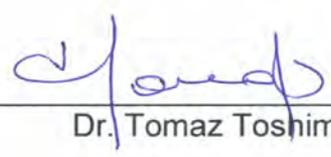
BANCA EXAMINADORA:



Dr. Juno Gallego  
Coorientador  
UNESP



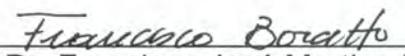
Dr. Oscar Balancin  
UFSCar



Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa  
UFSCar



Dr. Ronaldo Antonio Neves Marques Barbosa  
UFMG



Dr. Francisco José Martins Boratto  
Consultor independente



## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus e Nossa Senhora, por tudo.

Ao Prof. Dr. Alberto Moreira Jorge Júnior pela orientação, confiança, incentivo, amizade e dedicação durante a condução deste trabalho. Minha eterna gratidão pela oportunidade de realizar um sonho.

Aos professores Dr. Juno Gallego e Dr. Oscar Balancin pelos ensinamentos, sugestões, contribuições, paciência e amizade.

Ao Prof. Dr. José María Cabrera e sua equipe da Universidade Politécnica de Catalunya (UPC) e do Centro Tecnológico de Manresa (CTM), Espanha, onde realizei estágio Doutorado - Sanduíche.

À minha irmã Ana Maria, aos meus sobrinhos Matheus, Pedro e Thiago, e ao meu cunhado Sérgio, pelo apoio, incentivo e carinho.

Aos amigos, colegas, professores e técnicos que fizeram parte do meu cotidiano durante o desenvolvimento deste trabalho, pela convivência, amizades, ajudas e trocas de experiência e conhecimento.

Ao PPG-CEM e ao DEMa pela oportunidade, infraestrutura e suporte.

À CAPES, pela bolsa concedida e à FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro na realização dos projetos envolvidos com a presente pesquisa.

A todos que, diretamente ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.



## RESUMO

No presente trabalho foi avaliada a influência do tempo entre passes na interação recristalização-precipitação durante o processamento termomecânico de um aço inoxidável austenítico com altos teores de nióbio (0,28%) e nitrogênio (0,35%), o ISO 5832-9. A simulação do processamento industrial foi realizada por meio de ensaios de torção a quente com múltiplas deformações em resfriamento contínuo e com tempo entre passes variando entre 5 e 50 s. As curvas de escoamento plástico obtidas mostraram que menores tempos entre passes conduzem ao aumento dos níveis de tensão durante a deformação e que a temperatura de não recristalização deste aço está próxima de 1100°C. Investigou-se a evolução microestrutural interrompendo os testes em determinadas deformações antes e depois da  $T_{nr}$  e para tal foram utilizadas técnicas de microscopia ótica, eletrônica de transmissão e eletrônica de varredura associada com difração de elétrons retroespalhados. Tempos entre passes menores produziram maiores porcentagens de precipitados pequenos (< 50 nm) e tamanhos de grãos menores. Foi observado que a recristalização dinâmica também acontece e que estes precipitados menores foram eficientes no ancoramento dos contornos de grãos e discordâncias. Análises químicas via microanálise por energia dispersiva confirmaram os padrões de difração de elétrons e ambos revelaram que precipitados de TiNbN estão presentes após o encharque e que a fase  $Z$  (NbCrN) e nitretos de nióbio (NbN) precipitam durante o processamento. Os valores obtidos de tamanhos e frações volumétricas dos precipitados foram utilizados no cálculo teórico dos raios críticos de tamanho de grão aplicando diversas equações e modelos que, de uma maneira geral, foram diferentes dos experimentais. As razões para tais diferenças também foram discutidas. Os resultados obtidos, apesar da complexidade dos fenômenos de endurecimento e amaciamento e interações com precipitação durante o processamento industrial, podem estabelecer melhores condições para o refinamento de grãos austeníticos no aço analisado e em aços similares a este.



## EFFECT OF INTERPASS TIME ON RECRYSTALLIZATION-PRECIPIATION INTERACTION OF HIGH NIOBIUM AND NITROGEN AUSTENITIC STAINLESS STEEL

### ABSTRACT

In this work was studied the influence of interpass time on the recrystallization-precipitation interaction occurring during the thermomechanical processing of ISO 5832-9 austenitic stainless steel, which has high contents of niobium (0.28%) and nitrogen (0.35%). The simulation of the industrial processing was carried out through hot torsion testing with multiple deformations in continuous cooling, in which the interpass time ranged between 5 and 50 s. The obtained plastic flow curves showed that shortest interpass times lead to increased levels of stress during straining and that the non-recrystallization temperature for this steel is close to 1100°C. The microstructural evolution was investigated by interrupting the tests on certain deformations before and after  $T_{nr}$ , and for this it was used the microscopy techniques of optical, transmission electron and scanning electron associated with electron backscattered diffraction. Small interpass times resulted in a larger volume fraction of small precipitates (< 50 nm) and smaller grain sizes. It was observed that dynamic recrystallization also occurs, and that these smaller precipitates were effective in pinning grain boundaries and dislocations. Energy dispersive microanalysis confirmed the electron diffraction patterns and both revealed that precipitates of TiNbN are present after soaking and that the  $Z$  phase (NbCrN) and niobium nitride (NbN) precipitated during processing. The obtained values of size and volume fraction of precipitates were used in the theoretical calculation of the critical radii of grain sizes by applying several equations and models which, in general, were different from the experimental observations. The reasons for such differences were also discussed. The obtained results, despite the complexity of the phenomena of hardening and softening and their interaction with precipitation during industrial processing, may provide better conditions to improve the refinement of austenitic grains in the analyzed steel and similar ones.



## PUBLICAÇÕES

- SILVA, M. B. R.; GALLEGGO, J.; CABRERA, J. M.; BALANCIN, O.; JORGE JR, A. M. Efeito do tempo entre passes na interação recristalização-precipitação de um aço inoxidável austenítico com alto teor de nióbio e nitrogênio. 69º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Mineração – Internacional, *Artigo aceito para publicação*

SILVA, M. B. R.; GALLEGGO, J. ; CABRERA, J. M.; BALANCIN, O. ; JORGE, A. M. Analysis of Recrystallization and Strain-Induced Precipitation on High Nb- and N-Bearing Austenitic Stainless Steel. *Advanced Materials Research*, v. 922, p. 700-705, 2014.

- SILVA, M. B. R.; GALLEGGO, J.; CABRERA, J. M.; BALANCIN, O.; JORGE JR, A. M. Analysis of recrystallization and strain-induced precipitation on high Nb- and N bearing austenitic stainless steel in: *Proceedings of 8<sup>th</sup> International Conference on Processing and Manufacturing of Advanced Materials (THERMEC 2013)*, Las Vegas, Estados Unidos, 2013.

- SILVA, M. B. R.; MENDES, V.A.S.; BALANCIN, O.; GALLEGGO, J.; e JORGE JR, A. M. EDS and TEM analysis of recrystallization and strain-induced precipitation on a high-Nb and high-N bearing austenitic stainless steel. *Anais do XXIV Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise (CSBMM)*, Caxambú – MG, Brasil, 2013

- SILVA, M. B. R.; GALLEGGO, J.; CABRERA, J. M.; BALANCIN, O.; JORGE JR, A. M. Análise da precipitação induzida por deformação via microscopia eletrônica de transmissão no aço inoxidável austenítico ISO 5832-9, utilizado como biomaterial. *Anais do XI Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável (INOX 2012)*, São Paulo – SP, Brasil, 2012

- SILVA, M. B. R.; GALLEGU, J.; CABRERA, J. M.; JORGE JR, A. M. Evidence of strain-induced precipitation on ISO 5832-9 stainless steel biomaterial. Proceedings The 5th Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials (NANOMAT), São Carlos – SP, Brasil, 2012

- SILVA, M. B. R.; GALLEGU, J.; CABRERA, J. M.; JORGE JR, A. M. Strain-induced precipitation on ISO 5832-9 stainless steel biomaterial. Anais XXIII Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise (CSBMM), Búzios – RJ, Brasil, 2011.

## SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA .....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES .....	ix
SUMÁRIO .....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xv
SIMBOLOS E ABREVIACÕES .....	xxiii
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
3 MATERIAL E MÉTODOS .....	35
3.1 Material .....	35
3.2 Ensaios de Torção a quente .....	35
3.3 Microscopia ótica .....	39
3.4 Microscopia eletrônica de varredura (EBSD) .....	40
3.5 Microscopia eletrônica de transmissão .....	41
3.5.1 Preparação por extração de réplicas de carbono .....	42
3.5.1.1 Contagem dos precipitados, cálculos das densidades de partículas e frações volumétricas e indexação dos difratogramas .....	43
3.5.2 Preparação por lâminas finas .....	45
4 RESULTADOS .....	47
4.1 Ensaios de múltiplos passes em resfriamento contínuo .....	47
4.2 Condições de partida: Amostras como recebida, após o encharque e sem deformação .....	50
4.3 Efeito do Tempo entre passes na precipitação e na recristalização .	56

4.3.1 Tempo entre passes de 50 s: amostras obtidas em ensaios interrompidos após o 2º, 6º e 12º passes de deformação .....	57
4.3.2 Tempo entre passes de 20 s: amostras obtidas em ensaios interrompidos após o 2º, 6º, 10º e 13º passes de deformação ...	66
4.3.3 Tempo entre passes de 5 s: amostras obtidas em ensaios interrompidos após o 2º, 6º e 13º passes de deformação .....	77
4.4 Microscopia em lâminas finas .....	87
4.5 Ensaios interrompidos imediatamente após a deformação para a observação da recristalização dinâmica .....	97
4.6 Caracterização química via microanálises e análise estrutural via Difração de Elétrons .....	104
4.7 Cálculos das frações volumétricas dos precipitados .....	124
5 DISCUSSÃO .....	129
5.1 Ensaios de múltiplos passes e temperatura de não-recristalização .	129
5.2 Tamanhos de grãos e precipitados .....	132
5.3 Microanálises e difratogramas .....	144
6 CONCLUSÕES .....	149
7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	151
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	153

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Comparação do número de publicações e da produção de aços em geral e aços inoxidáveis durante o período de 2006 a 2012, conforme levantamento de dados na rede “SCOPUS” e informações disponíveis [6,7] ....	7
Tabela 3.1 Composição química do aço ISO 5832-9, fornecida pelo fabricante (% em massa) .....	35
Tabela 4.1 Dados de tamanho médio dos grãos, tamanho médio dos precipitados e densidade de partículas para as amostras após o encharque e a 1000 °C sem deformação .....	55
Tabela 4.2 Dados de tamanho médio dos grãos, fração recristalizada, tamanho médio dos precipitados e densidade de partículas para as amostras com tempo entre passes de 50 s.....	66
Tabela 4.3 Dados de tamanho médio dos grãos, fração recristalizada, tamanho médio dos precipitados, fração volumétrica dos precipitados e densidade de partículas para as amostras com tempo entre passes de 20 s .....	77
Tabela 4.4 Dados de tamanho médio dos grãos, fração recristalizada, tamanho médio dos precipitados, fração volumétrica dos precipitados e densidade de partículas ( $\rho$ ) para as amostras com tempo entre passes de 5 s .....	86
Tabela 4.5 Principais fases utilizadas nas indexações dos precipitados formados no processamento do aço ISO 5832-9 .....	106
Tabela 4.6 Porcentagem atômica dos elementos metálicos correspondente aos precipitados identificados na Figura 4.61 .....	109
Tabela 4.7 Porcentagem atômica dos elementos metálicos correspondente aos precipitados identificados na Figura 4.64 .....	111
Tabela 4.8 Porcentagem atômica dos elementos metálicos correspondente aos precipitados identificados na Figura 4.67 .....	113
Tabela 4.9 Porcentagem atômica dos elementos metálicos correspondente aos precipitados identificados na Figura 4.71 .....	116
Tabela 4.10 Porcentagem atômica dos elementos metálicos correspondente aos precipitados identificados na Figura 4.75 .....	120
Tabela 4.11 Porcentagem atômica dos elementos metálicos correspondente aos precipitados identificados na Figura 4.76 .....	120
Tabela 4.12 Porcentagem atômica dos elementos metálicos correspondente aos precipitados identificados na Figura 4.77 .....	122
Tabela 4.13 Porcentagem atômica dos elementos metálicos correspondente aos precipitados identificados na Figura 4.78 .....	123
Tabela 4.14 Cálculos das frações volumétricas de acordo com as fórmulas propostas por Maniar [109] e Hansen [74] .....	126

Tabela 4.15 Cálculos das frações volumétricas esperadas teoricamente se: os microligantes principais (Nb + Ti + V) presentes no aço formassem precipitados e se uma quantidade de Cr (Nb+ Cr + Ti + V) correspondente à quantidade necessária de Nb (1:1), também formassem precipitados de fase Z.	128
Tabela 4.16 Porcentagens das frações volumétricas encontradas (Tabela 4.14) quando comparadas com a fração volumétrica esperada (Tabela 4.15) se todos os elementos microligantes precipitassem.....	128
Tabela 5.1 Dados de tamanho médio dos grãos, tamanho médio dos precipitados, fração recristalizada, densidade de partículas ( $\rho$ ) e fração volumétrica (segundo o método de Maniar) para as amostras como recebida, após a solubilização, sem deformação a 1000 °C e com tempo entre passes de 50, 20 e 5 s .....	133
Tabela 5.2 Tamanho médio dos grãos e dos precipitados após o reaquecimento (1250 °C por 5 min) de alguns aços em comparação ao aço ISO 5832-9 [39,113] .....	135
Tabela 5.3 Porcentagem dos precipitados que se encontram em determinadas faixas de tamanhos .....	137
Tabela 5.4 Dados obtidos utilizando as fórmulas de Zener, Gladman, Hillert e Rios [84] para o cálculo do tamanho do raio crítico ( $R_c$ ) em $\mu\text{m}$ , para segurar contorno de grão, conforme os cálculos das frações volumétricas de Maniar e Hansen .....	143

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Número de publicações por década, relacionados a aços ( <i>steel</i> ) e aços inoxidáveis ( <i>stainless</i> ), conforme levantamento de dados na rede “SCOPUS” em 17/04/2014 .....	6
Figura 2.2 Esquema ilustrativo das interações entre deformação, recuperação, recristalização e precipitação, adaptado [50]. Setas vermelhas representam efeitos retardadores dos processos e setas verdes efeitos que os aceleram. Onde $\rho$ = densidade de discordâncias, $N_{RX}$ = números de sítios de nucleação para a recristalização e $N_{prec}$ = números de sítios de nucleação para a precipitação .....	13
Figura 2.3 Diagrama recristalização-precipitação-tempo-temperatura, adaptado [74] .....	28
Figura 2.4 Representação esquemática do reticulado cristalino da fase $Z$ [92]..	30
Figura 3.1 Representação esquemática do ciclo termomecânico imposto em ensaios realizados com múltiplas deformações em resfriamento contínuo [34]..	38
Figura 3.2 Curvas típicas obtidas em ensaios realizados com múltiplas deformações em resfriamento contínuo: (A) tensão versus deformação e (B) tensão média equivalente (TME) com o inverso da temperatura [34].....	39
Figura 3.3 Ilustração do processo de remoção dos precipitados pela técnica réplica de carbono [108].....	43
Figura 3.4 Esquema do procedimento utilizado na preparação de lâminas finas, para a obtenção de áreas finas .....	46
Figura 4.1 Curvas de escoamento plástico obtidas em resfriamento contínuo com deformações múltiplas de 0,3 (A). Evolução da tensão média equivalente (TME) com o inverso da temperatura absoluta ( $1/T$ ) (B) .....	48
Figura 4.2 Sobreposição das curvas de escoamento plástico obtidas em resfriamento contínuo com deformações múltiplas de 0,3 e tempo entre passes de 50, 20 e 5 s .....	49
Figura 4.3 Micrografias óticas e gráficos das distribuições estatísticas dos tamanhos de grãos das amostras como recebido, após encharque e a 1000 °C sem deformação .....	51
Figura 4.4 Curvas Voigt ajustadas para as distribuições de tamanho de grãos das amostras nas condições de como recebido, após o encharque e a 1000 °C, sem deformação .....	52
Figura 4.5 Micrografias dos precipitados extraídos por réplica de carbono do material após 5 minutos na temperatura de 1250 °C, obtidas no modo STEM, campo claro, a 7000X (A); distribuição do tamanho de precipitados, com o respectivo ajuste de uma curva Voigt (B); precipitados de outras regiões da amostra (C, D); imagem em HAADF da região analisada em D (E) .....	53

Figura 4.6 Micrografias dos precipitados extraídos por réplica de carbono do material a 1000 °C e sem deformação, obtidas no modo STEM a 7000X (A); distribuição do tamanho de precipitados, com o respectivo ajuste de uma curva Voigt (B); precipitados de outras regiões da amostra (C, D); imagem em HAADF da região analisada em D (E) .....	55
Figura 4.7 Micrografias óticas e os gráficos das distribuições estatísticas dos tamanhos de grãos das amostras com tempo entre passes de 50 s .....	57
Figura 4.8 Sobreposição das curvas Voigt ajustadas para as distribuições de tamanho de grãos das amostras com tempo entre passes de 50 s .....	58
Figura 4.9 Mapas e dados de EBSD/OIM para a amostra após 2 passes de deformação e tempo entre passes de 50 s. Mapa do inverso da figura de polo (A); distribuição de tamanho de grão (B); mapa de qualidade de imagem (IQ) (C); contornos de grãos de alto ângulo, $\theta > 15^\circ$ e contornos de subgrãos, $2 < \theta < 15^\circ$ (D) .....	60
Figura 4.10 Mapas e dados de EBSD/OIM para a amostra após 6 passes de deformação e tempo entre passes de 50 s. Mapa do inverso da figura de polo (A); distribuição de tamanho de grão (B); mapa de qualidade de imagem (IQ) (C); contornos de grãos de alto ângulo, $\theta > 15^\circ$ e contornos de subgrãos, $2 < \theta < 15^\circ$ (D) .....	61
Figura 4.11 Mapas e dados de EBSD/OIM para a amostra após 12 passes de deformação e tempo entre passes de 50 s. Mapa do inverso da figura de polo (A); distribuição de tamanho de grão (B); mapa de qualidade de imagem (IQ) (C); contornos de grãos de alto ângulo, $\theta > 15^\circ$ e contornos de subgrãos, $2 < \theta < 15^\circ$ (D) .....	62
Figura 4.12 MET dos precipitados extraídos por réplica de carbono da amostra após 2 passes de deformação e tempo entre passes de 50 s, 7000X (A); distribuição do tamanho de precipitados, com o respectivo ajuste de uma curva Voigt (B); precipitados de outras regiões da amostra (C,D,E) .....	63
Figura 4.13 MET dos precipitados extraídos por réplica de carbono da amostra após 2 passes de deformação e tempo entre passes de 50 s, 7000X (A); distribuição do tamanho de precipitados, com o respectivo ajuste de uma curva Voigt (B); precipitados de outras regiões da amostra (C,D,E) .....	64
Figura 4.14 MET dos precipitados extraídos por réplica de carbono do material após 12 passes de deformação e tempo entre passes de 50 s, 7000X (A); distribuição do tamanho de precipitados, com o respectivo ajuste de uma curva Voigt (B); precipitados de outras regiões da amostra (C,D,E) .....	65
Figura 4.15 Sobreposição de curvas Voigt ajustadas para as distribuições de tamanho de precipitados das amostras com tempo entre passes de 50 s .....	65
Figura 4.16 Micrografias óticas e gráficos das distribuições estatísticas dos tamanhos de grãos das amostras com tempo entre passes de 20 s .....	67
Figura 4.17 Sobreposição de curvas Voigt ajustadas para as distribuições de tamanho de grãos das amostras com tempo entre passes de 20 s .....	68

Figura 4.18 Mapas e dados de EBSD/OIM para a amostra após 2 passes de deformação e tempo entre passes de 20 s. Mapa do inverso da figura de polo (A); distribuição de tamanho de grão (B); mapa de qualidade de imagem (IQ) (C); contornos de grãos de alto ângulo, $\theta > 15^\circ$ e contornos de subgrãos, $2 < \theta < 15^\circ$ (D) .....	69
Figura 4.19 Mapas e dados de EBSD/OIM para a amostra após 6 passes de deformação e tempo entre passes de 20 s. Mapa do inverso da figura de polo (A); distribuição de tamanho de grão (B); mapa de qualidade de imagem (IQ) (C); contornos de grãos de alto ângulo, $\theta > 15^\circ$ e contornos de subgrãos, $2 < \theta < 15^\circ$ (D) .....	70
Figura 4.20 Mapas e dados de EBSD/OIM para a amostra após 10 passes de deformação e tempo entre passes de 20 s. Mapa do inverso da figura de polo (A); distribuição de tamanho de grão (B); mapa de qualidade de imagem (IQ) (C); contornos de grãos de alto ângulo, $\theta > 15^\circ$ e contornos de subgrãos, $2 < \theta < 15^\circ$ (D) .....	71
Figura 4.21 Mapas e dados de EBSD/OIM para a amostra após 13 passes de deformação e tempo entre passes de 20 s. Mapa do inverso da figura de polo (A); distribuição de tamanho de grão (B); mapa de qualidade de imagem (IQ) (C); contornos de grãos de alto ângulo, $\theta > 15^\circ$ e contornos de subgrãos, $2 < \theta < 15^\circ$ (D) .....	72
Figura 4.22 MET dos precipitados extraídos por réplica de carbono da amostra após 2 passes de deformação e tempo entre passes de 20 s, 7000X (A); distribuição do tamanho de precipitados, com o respectivo ajuste de uma curva Voigt (B); precipitados de outras regiões da amostra (C,D,E).....	73
Figura 4.23 MET dos precipitados extraídos por réplica de carbono da amostra após 6 passes de deformação e tempo entre passes de 20 s, 7000X (A); distribuição do tamanho de precipitados, com o respectivo ajuste de uma curva Lorentz (B); precipitados de outras regiões da amostra (C,D,E) .....	74
Figura 4.24 MET dos precipitados extraídos por réplica de carbono da amostra após 10 passes de deformação e tempo entre passes de 20 s, 7000X (A); distribuição do tamanho de precipitados, com o respectivo ajuste de uma curva Voigt (B); precipitados de outras regiões da amostra (C,D,E) .....	75
Figura 4.25 MET dos precipitados extraídos por réplica de carbono da amostra após 13 passes de deformação e tempo entre passes de 20 s, 7000X (A); distribuição do tamanho de precipitados, com o respectivo ajuste de uma curva Voigt (B); precipitados de outras regiões da amostra (C,D,E) .....	76
Figura 4.26 Sobreposição das curvas ajustadas para as distribuições de tamanho de precipitados das amostras com tempo entre passes de 20 s .....	76
Figura 4.27 Micrografias óticas e gráficos das distribuições estatísticas dos tamanhos de grãos das amostras com tempo entre passes de 5 s .....	78
Figura 4.28 Sobreposição de curvas Voigt ajustadas para as distribuições de tamanho de grãos das amostras com tempo entre passes de 5 s .....	79

Figura 4.29 Mapas e dados de EBSD/OIM para a amostra após 2 passes de deformação e tempo entre passes de 5 s. Mapa do inverso da figura de polo (A); distribuição de tamanho de grão (B); mapa de qualidade de imagem (IQ) (C); contornos de grãos de alto ângulo, $\theta > 15^\circ$ e contornos de subgrãos, $2 < \theta < 15^\circ$ (D) .....	80
Figura 4.30 Mapas e dados de EBSD/OIM para a amostra após 6 passes de deformação e tempo entre passes de 5 s. Mapa do inverso da figura de polo (A); distribuição de tamanho de grão (B); mapa de qualidade de imagem (IQ) (C); contornos de grãos de alto ângulo, $\theta > 15^\circ$ e contornos de subgrãos, $2 < \theta < 15^\circ$ (D) .....	81
Figura 4.31 Mapas e dados de EBSD/OIM para a amostra após 13 passes de deformação e tempo entre passes de 5 s. Mapa do inverso da figura de polo (A); distribuição de tamanho de grão (B); mapa de qualidade de imagem (IQ) (C); contornos de grãos de alto ângulo, $\theta > 15^\circ$ e contornos de subgrãos, $2 < \theta < 15^\circ$ (D) .....	82
Figura 4.32 MET dos precipitados extraídos por réplica de carbono da amostra após 2 passes de deformação e tempo entre passes de 5 s, 7000X (A); distribuição do tamanho de precipitados, com o respectivo ajuste de uma curva Voigt (B); precipitados de outras regiões da amostra (C,D e E) .....	83
Figura 4.33 MET dos precipitados extraídos por réplica de carbono da amostra após 6 passes de deformação e tempo entre passes de 5 s, 7000X (A); distribuição do tamanho de precipitados, com o respectivo ajuste de uma curva Lorentz (B); precipitados de outras regiões da amostra (C,D,E) .....	84
Figura 4.34 MET dos precipitados extraídos por réplica de carbono da amostra após 13 passes de deformação e tempo entre passes de 5 s, 7000X (A); distribuição do tamanho de precipitados, com o respectivo ajuste de uma curva Lorentz(B); precipitados de outras regiões da amostra (C,D,E) .....	85
Figura 4.35 Sobreposição de curvas ajustadas para as distribuições de tamanho de grãos das amostras com tempo entre passes de 5 s .....	86
Figura 4.36 Micrografia eletrônica de transmissão (MET) do material como recebido e microanálise do precipitado destacado em (B) .....	88
Figura 4.37 Micrografias de lâminas finas (MET) do material após 5 minutos na temperatura de 1250 °C .....	88
Figura 4.38 Micrografia eletrônica de transmissão (MET) do material após ser aquecido a 1250 °C e resfriado para 1000 °C, sem deformação .....	89
Figura 4.39 Micrografia eletrônica de transmissão (MET) do material após 2 passes de deformação e com tempo entre passes de 50 s .....	89
Figura 4.40 Micrografia eletrônica de transmissão (MET) do material após 12 passes de deformação e com tempo entre passes de 50 s .....	90
Figura 4.41 Micrografia eletrônica de transmissão (MET) do material após 12 passes de deformação e tempo entre passes de 50 s .....	91

Figura 4.42 Micrografias de TEM da amostra com 13 passes e tempo entre passes de 20 s, onde as setas estão mostrando a interação dos precipitados com contornos de grãos (azul), contornos de subgrãos (verde) e discordâncias (vermelha) .....	92
Figura 4.43 Micrografias de TEM da amostra com 13 passes e tempo entre passes de 20 s, mostrando contorno de grão sendo ancorado por um precipitado .....	92
Figura 4.44 Micrografia eletrônica de transmissão (MET) do material após 13 passes de deformação e tempo entre passes de 20 s .....	93
Figura 4.45 Micrografia eletrônica de transmissão (MET) do material após 13 passes de deformação e tempo entre passes de 20 s, mostrando região com precipitados e alta densidade de discordâncias .....	93
Figura 4.46 Micrografia eletrônica de transmissão (MET) do material após 13 passes de deformação e tempo entre passes de 20 s, destacando a interação dos precipitados com as discordâncias .....	94
Figura 4.47 Micrografia de lâminas finas do material após 6 passes com tempo entre passes de 5s .....	95
Figura 4.48 Micrografia de lâminas finas do material após 13 passes com tempo entre passes de 5s, mostrado a formação dos grãos .....	95
Figura 4.49 Micrografia de lâminas finas do material após 13 passes com tempo entre passes de 5s .....	96
Figura 4.50 Micrografia de lâminas finas do material após 13 passes com tempo entre passes de 5s .....	96
Figura 4.51 Mapas e dados de EBSD/OIM para a amostra após 2 passes de deformação e tempo entre passes de 20 s, interrompido logo após a deformação. Mapa do inverso da figura de polo (A); distribuição de tamanho de grão (B); mapa de qualidade de imagem (IQ) (C); contornos de grãos de alto ângulo, $\theta > 15^\circ$ e contornos de subgrãos, $2 < \theta < 15^\circ$ (D) .....	98
Figura 4.52 Mapas e dados de EBSD/OIM para a amostra após 2 passes de deformação e tempo entre passes de 5 s, interrompido logo após a deformação. Mapa do inverso da figura de polo (A); distribuição de tamanho de grão (B); mapa de qualidade de imagem (IQ) (C); contornos de grãos de alto ângulo, $\theta > 15^\circ$ e contornos de subgrãos, $2 < \theta < 15^\circ$ (D) .....	99
Figura 4.53 Micrografias óticas das amostras interrompidas no 6º passe logo após a deformação .....	100
Figura 4.54 Micrografias obtidas no modo STEM para a amostra interrompida no 6º passe logo após a deformação com tempo de 50 s mostrando que não existem precipitados nos contornos de grãos .....	101

Figura 4.55 Micrografias obtidas no modo STEM para a amostra interrompida no 6º passe logo após a deformação com tempo de 20 s mostrando a presença de poucos precipitados finos nos contornos de grãos (A) e ampliação da área destacada (B) .....	102
Figura 4.56 Mapas e dados de EBSD/OIM para a amostra após 6 passes de deformação e tempo entre passes de 50 s, interrompido logo após a deformação. Mapa do inverso da figura de polo (A); distribuição de tamanho de grão (B); mapa de qualidade de imagem (IQ) (C); contornos de grãos de alto ângulo, $\theta > 15^\circ$ e contornos de subgrãos, $2 < \theta < 15^\circ$ (D) .....	102
Figura 4.57 Mapas e dados de EBSD/OIM para a amostra após 6 passes de deformação e tempo entre passes de 20 s, interrompido logo após a deformação. Mapa do inverso da figura de polo (A); distribuição de tamanho de grão (B); mapa de qualidade de imagem (IQ) (C); contornos de grãos de alto ângulo, $\theta > 15^\circ$ e contornos de subgrãos, $2 < \theta < 15^\circ$ (D) .....	103
Figura 4.58 Mapas e dados de EBSD/OIM para a amostra após 6 passes de deformação e tempo entre passes de 5 s, interrompido logo após a deformação. Mapa do inverso da figura de polo (A); distribuição de tamanho de grão (B); mapa de qualidade de imagem (IQ) (C); contornos de grãos de alto ângulo, $\theta > 15^\circ$ e contornos de subgrãos, $2 < \theta < 15^\circ$ (D) .....	104
Figura 4.59 Mapas e dados de EBSD/OIM para a amostra após 13 passes de deformação e tempo entre passes de 5 s, interrompido logo após a deformação. Mapa do inverso da figura de polo (A); distribuição de tamanho de grão (B); mapa de qualidade de imagem (IQ) (C); contornos de grãos de alto ângulo, $\theta > 15^\circ$ e contornos de subgrãos, $2 < \theta < 15^\circ$ (D) .....	105
Figura 4.60 Exemplos de indexações realizadas utilizando o software Jems32 para as fases $Ti_3Nb_7N_{10}$ (A) e NbCrN (B), com constante de câmera de 990 mm	107
Figura 4.61 Micrografia de uma região da amostra após o encharque, com a numeração corresponde aos precipitados analisadas por EDX (Tabela 4.6) e difração de elétrons (Figuras 4.62 e 4.63) .....	108
Figura 4.62 Espectro da análise de EDX do precipitado 1 da Figura 4.61 e os difratogramas em dois eixos de zona diferentes da fase TiNbN: [100] em B e [103] em C.....	109
Figura 4.63 Espectro da análise de EDX do precipitado 4 da Figura 4.61 e o difratograma próximo ao eixo de zona [100] para a fase TiNbN .....	110
Figura 4.64 Micrografia de outra região da amostra após o encharque, com a numeração corresponde aos precipitados analisadas por EDX (Tabela 4.7) e difração de elétrons (Figuras 4.65 e 4.66) .....	110
Figura 4.65 Espectro da análise de EDX do precipitado 2 da Figura 4.64 e o difratograma com orientação próxima a [120] da fase TiNbN .....	112
Figura 4.66 Espectro da análise de EDX do precipitado 3 da Figura 4.64 e o difratograma na orientação próxima a [100] da fase TiNbN .....	112

Figura 4.67 Micrografia de uma região da amostra com 12 passes de deformação e tempo entre passes de 50 s, com a numeração corresponde aos precipitados analisadas por EDX (Tabela 4.8) e difração de elétrons (Figuras 4.68 a 4.70) .....	113
Figura 4.68 Espectro da análise de EDX [A] do precipitado 1 da Figura 4.67 e o difratograma [B] correspondente com orientação próxima ao eixo de zona [011] da fase NbCrN .....	114
Figura 4.69 Espectro da análise de EDX [A] do precipitado 2 da Figura 4.67 e o difratograma [B] com orientação próxima ao eixo de zona [112] da fase NbCrN. ....	114
Figura 4.70 Espectro da análise de EDX [A] do precipitado 3 da Figura 4.67 e o difratograma [B] com orientação próxima ao eixo de zona [372] da fase NbCrN. ....	115
Figura 4.71 Micrografia de outra região da amostra com 12 passes de deformação e tempo entre passes de 50 s, com a numeração corresponde aos precipitados analisadas por EDX (Tabela 4.9) e difração de elétrons (Figuras 4.72 a 4.74) .....	116
Figura 4.72 Espectro da análise de EDX do precipitado 1 da Figura 4.71 e o difratograma próxima ao eixo de zona [652] da fase CrNbN .....	117
Figura 4.73 Espectro da análise de EDX do precipitado 3 da Figura 4.71 e o difratograma próxima ao eixo de zona [100] da fase NbN .....	117
Figura 4.74 Espectro da análise de EDX do precipitado 4 da Figura 4.71 e o difratograma próxima ao eixo de zona [211] da fase NbCrN .....	118
Figura 4.75 Micrografia de uma região da amostra após o encharque (A) e imagem em HAADF da região analisada em A (B) com a numeração corresponde aos precipitados analisadas por EDX (Tabela 4.10) .....	119
Figura 4.76 Micrografia de uma região da amostra após 2 passes de deformação e tempo entre passes de 50 s, com a numeração corresponde aos precipitados analisadas por EDX (Tabela 4.11) .....	120
Figura 4.77 Micrografia de uma região da amostra com 12 passes de deformação e tempo entre passes de 50 s, mostrando precipitados de diferentes formas e a numeração corresponde às partículas analisadas por EDX, apresentado na Tabela 4.12 .....	121
Figura 4.78 Micrografia de uma região da amostra com 13 passes de deformação e tempo entre passes de 20 s mostrando precipitados de diferentes formas e a numeração corresponde às partículas analisadas por EDX, apresentado na Tabela 4.13 .....	123
Figura 5.1 Gráfico da dependência do tamanho de grão com o tamanho de precipitados .....	138



## SÍMBOLOS E ABREVIações

$a$	Atividade de um elemento
$b$	Vetor de Burger
$D$	Coeficiente de difusão
$d_c$	Diâmetro original de nucleação
$d_i$	Diâmetro após o tempo transcorrido
$f$	Fração volumétrica das partículas (precipitados)
$K$	Constante de equilíbrio
$N_s$	Número de partículas por unidade de área do contorno
$Q_{DRX}$	Energia de ativação para recristalização dinâmica
$Q_{def}$	Energia de ativação aparente para a deformação a quente
$R_o$	Raio médio dos tamanhos de grãos
$r_c$	Tamanho crítico ou máximo do precipitado requerido para suprimir o crescimento de grão
$t_{50}$	Tempo necessário para se obter 50% do material recristalizado
$t$	Tempo transcorrido
$t_i$	Tempo de incubação
AISI	American Iron and Steel Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CTOD	Tenacidade à fratura
$d\varepsilon/dt$	Taxa de deformação
EDX	Energia Dispersiva de Raios-X
EFE	Energia de Falha de Empilhamento
HAADF	High-angle annular dark-field
INOX	Aço inoxidável
ISSO	International Organization for Standardization
MET	Microscópio Eletrônico de Transmissão
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura

MO	Microscopia Ótica
$N$	Expoente de Avrami
$N_{\text{prec}}$	Números de sítios de nucleação para a precipitação
$N_{\text{RX}}$	Números de sítios de nucleação para a recristalização
$R$	Constante universal dos gases
$R$	Raio médio da partícula depois de um tempo
$r_o$	Raio da partícula inicial
RPTT	Diagrama Recristalização-Precipitação-Temperatura-Tempo
RV	Recuperação
RX	Recristalização
STEM	Scanning Transmission Electron Microscope
$T$	Temperatura
$T_{\text{def}}$	Temperatura de deformação
TME	Tensão média equivalente
$T_{\text{nr}}$	Temperatura de não recristalização
$t_p$	Tempo entre passes
$V_m$	Volume molar do precipitado
$Z$	Parâmetro de Zener-Hollomon
$\sigma_i$	Desvio padrão
$\mu$	Módulo de cisalhamento
$\Theta$	Razão de heterogeneidade da microestrutura ( $R_{\text{max}}/R_{\text{médio}}$ )
$\sigma_p$	Tensão de pico
$\Delta G^o$	Energia livre de formação
$\Delta H^o$	Entalpia
$\Delta S^o$	Entropia
$\Delta \rho$	Varição na densidade de discordâncias
$\varepsilon$	Deformação
$\dot{\varepsilon}$	Taxa de deformação
$\rho$	Densidade de partículas
$\eta$	Fase de Laves
$\chi$	Fase qui

$Z$	Parâmetro de Zener-Hollomon
$\Sigma$	Tensão
$Z$	Tipo de precipitado (fase)
$\gamma_s$	Energia ou tensão interfacial entre a partícula e a matriz



## 1 INTRODUÇÃO

A otimização da qualidade dos aços, especialmente no que se refere à obtenção de melhores propriedades mecânicas e de corrosão e com redução dos custos de produção, é objetivo permanente de pesquisas e desenvolvimento. O desempenho dos aços depende da sinergia entre os elementos de liga e o processamento termomecânico envolvido, que melhora as propriedades mecânicas principalmente por meio do controle da recristalização, da precipitação e do crescimento de grão.

No processamento termomecânico de aços a re-precipitação de partículas dissolvidas no encharque é extremamente importante, pois o tamanho, a fração volumétrica e a distribuição dos novos precipitados são responsáveis pela eficácia no controle do tamanho de grão. A presença de pequenos precipitados, com pequeno espaçamento entre eles, tende a ancorar contornos de grãos e inibir a recristalização estática e dinâmica, enquanto que o coalescimento de tais precipitados pode deteriorar as propriedades de resistência à fadiga e à corrosão do material.

Além da precipitação, o efeito de soluto pode também retardar a mobilidade dos contornos de grãos e subgrãos durante o processo de recristalização. É bem conhecido que o nióbio é o elemento com maior poder de retardar a recristalização estática, sendo, por isso, considerado um excelente refinador de grãos. O nióbio vem sendo usado na fabricação de aços inoxidáveis e a sua utilização em aços microligados tem sido bastante estudada. Por outro lado, o nitrogênio presente em altas quantidades e sua importância em conjunto com o nióbio, ainda necessita de melhor entendimento, principalmente no tocante ao papel destes elementos em solução sólida e na formação de precipitados.

Muitas investigações têm sido feitas na tentativa de melhor compreender as interações precipitação-recristalização de aços em geral. No entanto, tais investigações são comumente realizadas através de observações microestruturais de ensaios sob condições isotérmicas, diferentemente das condições industriais, onde as deformações são aplicadas com múltiplos

passes em resfriamento contínuo, onde a compreensão dessas interações se torna ainda mais complicada. O entendimento do comportamento dos aços em altas temperaturas é necessário para controlar o processamento termomecânico e dimensionar, com precisão, os produtos laminados e forjados bem como as propriedades finais dos materiais. Entretanto, isto é uma tarefa difícil devido à complexidade da interação entre os fenômenos de encruamento, recuperação e recristalização associados, neste caso, à precipitação. Para a avaliação das condições de processo, que atuam diretamente sobre estes fenômenos, tem-se recorrido à simulação física em escala de laboratório, pois testes em escala industrial têm custos elevados.

No presente trabalho deu-se prosseguimento aos estudos com o aço ISO 5832-9 que possui altos teores de nióbio (0,28%) e nitrogênio (0,35%). Estes estudos foram iniciados a mais de uma década no Laboratório de Tratamentos Termomecânicos do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar. O considerável refino de grão deste aço foi a motivação inicial para os estudos, sendo que os dois trabalhos anteriores por meio de ensaios isotérmicos contínuos, isotérmicos interrompidos com duplos passes e em resfriamento contínuo com múltiplas deformações estabeleceram alguns parâmetros essenciais para a obtenção de uma microestrutura homogênea e refinada no final do processamento termomecânico do aço ISO 5832-9.

Com o objetivo de entender o comportamento deste aço em altas temperaturas através do acompanhamento da evolução microestrutural, este trabalho analisou quantitativamente a precipitação neste tipo de aço bem como sua distribuição e o efeito do tempo entre passes na interação recristalização-precipitação.

Os resultados obtidos podem estabelecer melhores condições para o refinamento de grãos austeníticos deste aço e em aços similares a este. Mesmo com a evolução do quadro da siderurgia nos últimos anos, pequenos aperfeiçoamentos em processos e produtos continuam sendo considerados importantes. De fato, eles podem contribuir significativamente para o aumento do nível de competitividade de uma indústria, sem que sejam necessários grandes investimentos. Do ponto de vista científico, os resultados deste

trabalho poderão contribuir para o esclarecimento do efeito do tempo entre passes no processo de recristalização e na interação recristalização-precipitação de aços inoxidáveis. Do ponto de vista tecnológico, espera-se que a discussão detalhada deste assunto possa fornecer à indústria siderúrgica, subsídios para o desenvolvimento de produtos comerciais mais resistentes.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Aços inoxidáveis e seu cenário mundial

Aços inoxidáveis são especialmente indicados para aplicações onde se exige alta resistência mecânica combinada a uma boa resistência à corrosão, sendo estes importantes no tocante às propriedades de corrosão [1,2]. Devido a estas características, eles são utilizados em diversos ramos que se estendem desde aplicações na vida cotidiana como utensílios domésticos até em meios super agressivos como os encontrados nas indústrias de extração e processamento de gás e petróleo, incluindo-se a indústria têxtil, química, de papel e celulose, naval, automobilística, aeronáutica e construção civil [3-5].

Foi a partir da década de 1960 que houve expressivo desenvolvimento da metalúrgica física dos aços, principalmente com o surgimento de uma nova geração de materiais de engenharia: os aços microligados. Com a finalidade de observar o desenvolvimento da pesquisa nessa área do conhecimento, foi realizado um levantamento do número de trabalhos publicados sobre aços em geral e aços inoxidáveis, nas últimas cinco décadas, na rede eletrônica “SCOPUS” utilizando as palavras “steel” e “stainless”. A Figura 2.1 apresenta dados da pesquisa bibliográfica realizada em 17/04/2014 sobre os números de publicações para cada termo, separado por década. Observa-se que a quantidade de trabalhos publicados na área de aços vem crescendo consideravelmente, sendo que na última década o número de publicações duplicou em relação ao período anterior. Em média, os dados publicados sobre aços inoxidáveis representam 22% de toda a produção bibliográfica de aços, porém a maioria destes trabalhos é referente a estudos de corrosão e poucos abordam o processamento termomecânico deste tipo de material.

A fabricação de aços inoxidáveis tem uma importância significativa no mundo moderno, mesmo que sua produção represente somente 2% da produção mundial de aços [1]. O *International Stainless Steel Forum (ISSF)* divulgou dados mostrando que a produção mundial de aço inoxidável bruto

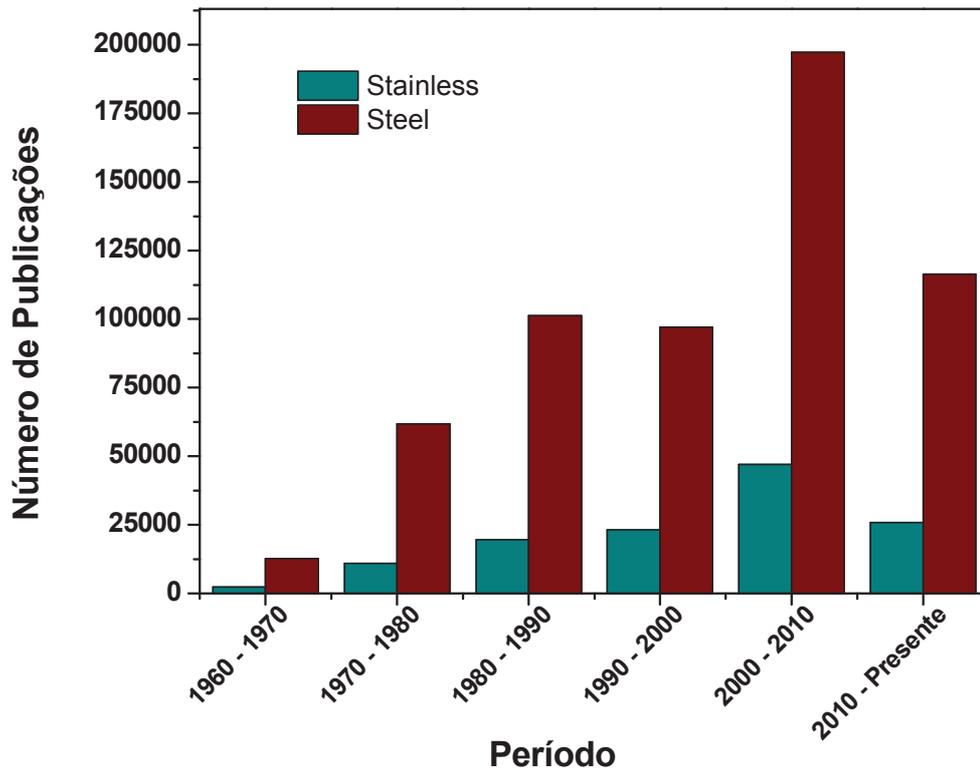


Figura 2.1 Número de publicações por década, relacionados a aços (*steel*) e aços inoxidáveis (*stainless*), conforme levantamento de dados na rede “SCOPUS” em 17/04/2014.

creceu 7,8% em 2013 em comparação ano a ano. A produção anual totalizou 38,1 milhões de toneladas métricas, 2,8 milhões de toneladas a mais em comparação ao ano de 2012 [6]. Os aços inoxidáveis austeníticos representam 2/3 da produção de aços inoxidáveis. A produção mundial de aço bruto em 2013 foi de 1,56 bilhões de toneladas métricas, de acordo com dados divulgados pela *World Steel Association (WSA)* [7].

Os dados de publicações e produção de aços em geral e aços inoxidáveis no período de 2006 a 2012 são mostrados na Tabela 2.1. Mais de 25 mil trabalhos sobre aços são publicados anualmente, o que é uma quantidade expressiva. Nos últimos anos, as publicações sobre aços inoxidáveis tem se mantido praticamente constante, representam em média 20% dos trabalhos totais sobre aços (quase 6 mil trabalhos anuais), enquanto a quantidade fabricada destes aços tem aumentando. Com relação à produção industrial de aços, em geral, a quantidade vem aumentando, no entanto, nota-

Tabela 2.1 Comparação do número de publicações e da produção de aços em geral e aços inoxidáveis durante o período de 2006 a 2012, conforme levantamento de dados na rede “SCOPUS” e informações disponíveis [6,7]

Ano	Número de Publicações				Produção (milhões de toneladas)					
	INOX		AÇOS		INOX		AÇOS			
		% a.a		% a.a	Mundial	% a.a	Mundial	Brasil	China	
2006	4359		19339		28,7		1250,5		30,9	421,0
2007	4563	4,68	19911	2,96	28,1	-1,95	1348,1	7,81	33,8	489,7
2008	5018	9,97	22332	12,16	26,2	-6,85	1342,6	-0,41	33,7	512,3
2009	5971	18,99	22989	2,94	24,9	-5,01	1237,0	-7,86	26,5	577,1
2010	6007	0,60	26347	14,61	31,1	24,84	1432,7	15,82	32,9	638,7
2011	5958	-0,81	28476	8,08	33,6	8,14	1536,9	7,27	35,2	702,0
2012	5954	-0,07	27474	-3,52	35,4	5,18	1545,0	0,52	34,5	716,5

se que no período de 2007 a 2009 houve decréscimos nas produções devido à crise financeira mundial.

Atualmente o Brasil contribui somente com 2,2% na produção global de aços, o que é discrepante para um país que é o terceiro maior produtor de minério de ferro (15,2% da produção mundial - 370 milhões de toneladas anuais), o principal elemento utilizado para a fabricação do aço. A China é o maior produtor de minério de ferro (37,0% - 900 milhões de toneladas) e a Austrália o segundo (17,3% - 420 milhões de toneladas) [8]. Ainda em relação aos dados apresentados na Tabela 2.1, nota-se que o Brasil aumentou a sua produção de aço em 11,6% enquanto a China teve um aumento de 70,2%, sendo que nos dias atuais a produção chinesa de aços corresponde 46,4% do total mundial. Interessante também observar que mesmo no período de crise não há decréscimos da fabricação de aços na China.

Dentro deste contexto, vale ressaltar o papel do nióbio, que é o microligante presente em maior quantidade no aço analisado neste trabalho. A história dos aços microligados está intimamente ligada ao desenvolvimento do Nb como microligante. O Nb controla o tamanho de grão austenítico durante o

processo de reaquecimento e possui um potencial notável de endurecimento por precipitação, sendo considerado por alguns autores como o elemento microligante mais importante [9-11]. Segundo informações disponíveis, em 2011 a produção mundial de nióbio foi de 63 mil toneladas, sendo que a produção brasileira foi de 58 mil toneladas (92,2%) [12].

O Brasil tem uma posição de destaque no cenário internacional do nióbio. É detentor das principais reservas minerais de pirocloro, cerca de 98% em termos mundiais, e é o maior fabricante dos produtos de nióbio. As empresas brasileiras, principalmente por meio da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), representa mais de 90% da produção mundial de Nb. Elas não comercializam o nióbio sob a forma de minério e concentrado, mas sim como produtos advindos do processamento integrado à metalurgia (liga ferro-nióbio, óxidos de Nb e ligas especiais), o que proporciona maior agregação de valor nas transações comerciais [13].

A prática comercial adotada pelas empresas brasileiras que exploram o minério de ferro é totalmente diferente das empresas de nióbio, pois as primeiras vendem o material na forma bruta, não agregando valor ao produto. Claramente, a participação do Brasil na indústria do aço não corresponde com as reservas e produção de ferro e nióbio no país.

O conhecimento metalúrgico dos aços inoxidáveis tem aumentado significativamente nos últimos anos, entretanto o controle microestrutural por processamento termomecânico ainda deixa a desejar na área de aços inoxidáveis quando comparado com aços carbono de baixa e alta liga [14]. Também, há poucos artigos sobre o efeito dos microligantes em aços inoxidáveis metaestáveis com alto teor de nitrogênio [15,16]. Grande parte do conhecimento que é aplicado para a fabricação de aços inoxidáveis vem do desenvolvimento de aços microligados. Estes fatos justificam o continuado esforço em se conhecer melhor a interação dos processos de recristalização e precipitação destes materiais.

### 2.1.1 Aços inoxidáveis com alto teor de nitrogênio e o ISO 5832-9

Dentro da classe de aços inoxidáveis os aços austeníticos com alto teor de nitrogênio estão se tornando uma nova e importante classe de materiais de engenharia. A adição deste elemento pode melhorar simultaneamente a resistência à fadiga, à deformação, à tração, ao desgaste e à corrosão localizada, sendo esta melhora atribuída ao endurecimento por solução sólida [5,17]. O nitrogênio é o mais efetivo e econômico endurecedor em solução sólida e, por isso, há muitos tipos de aço inoxidáveis com a presença deste elemento em grande quantidade [18,19].

Simmons [20] mostra vários fatores que fazem o uso de aços inoxidáveis austeníticos com alto nitrogênio vantajoso quando comparado com ligas mais convencionais, entre eles: (1) alta tensão de limite de escoamento; (2) boa combinação de alta resistência à fratura e à tenacidade; (3) alto potencial de endurecimento; (4) resistência à formação de martensita induzida por deformação; (5) baixa permeabilidade magnética, pois evita a formação de fases ferromagnéticas; (6) ótima resistência à corrosão (melhora a resistência à corrosão por pite) e (7) o N é um forte estabilizador da austenita, portanto reduz a quantidade de Ni para a estabilização.

Outro efeito produzido pelo nitrogênio em solução é o retardo na precipitação de fases ricas em cromo e molibdênio, ou seja, à formação de fases  $\sigma$ ,  $\chi$ ,  $M_{23}C_6$ , etc, cuja precipitação pode acarretar em perdas de algumas propriedades, principalmente pela perda de cromo da matriz para estes precipitados e causando aumento da sensitização [21-23]. Atualmente o limite de resistência à tração nos aços inoxidáveis austeníticos modernos com alto teor de nitrogênio atinge patamares entre 600 e 1000 MPa [14], enquanto que dos aços microligados chegam até 700 MPa [24].

O aço ISO 5832-9 foi inicialmente desenvolvido para aplicações aeronáuticas, porém, devido à sua alta resistência à corrosão localizada associada a boas propriedades mecânicas mesmo na condição recozido, tem sido aplicado em próteses ortopédicas [25]. É um aço de matriz austenítica com a presença de partículas de segunda fase e vem substituindo

gradativamente, principalmente na Europa e Estados Unidos, o aço inoxidável austenítico ASTM F138 (uma classe especial do AISI 316L) que é, atualmente, o material mais utilizado para fins ortopédicos. Devido ao bom desempenho e custos mais acessíveis que as ligas de titânio e de cromo-cobalto, os aços inoxidáveis austeníticos estabilizados de alto nitrogênio constituem-se, nos materiais de baixo custo mais promissores para a fabricação de implantes ortopédicos [26].

Não existem muitos trabalhos com o ISO 5832-9. O primeiro trabalho publicado é de 1996, em que Örnham et al. [27] analisaram amostras tratadas por 4 horas em 800°C e observaram que, além da presença de precipitados primários (fase  $Z$ ), havia a formação de precipitados intergranulares (fase  $\chi$ ). Giordani [28] realizou um estudo comparativo entre o ISO 5832-9 e o F138 e notou a superioridade do primeiro tanto em termos de resistência mecânica como de resistência à corrosão localizada. Guimarães [29], Silva Neto [30] e Sokei [31] analisaram o aço nas condições como recebido, deformado a frio e/ou recozido, sendo observado na maioria dos ensaios partículas muito grosseiras de fase  $Z$ , fase  $\chi$ , nitretos de cromo ( $Cr_2N$ ) e nióbio ( $NbN$ ). Em algumas condições o material apresentou diminuição simultânea da tenacidade à fratura (CTOD) e de resistência à corrosão, em comparação ao material na forma como recebido. Esta fragilização foi atribuída à precipitação de  $Cr_2N$  e fase Qui ( $\chi$ ).

O Laboratório de Tratamentos Termomecânicos da UFSCar vem desenvolvendo pesquisas com o aço ISO 5832-9 desde 2002. Os primeiros trabalhos foram direcionados na determinação das melhores condições de forjamento para a confecção de implantes ortopédicos, seguidos de análises das frações amaciadas entre deformações através de ensaios de torção em duplo passe [32] e da precipitação induzida por deformação em ensaios de múltiplos passes sob resfriamento contínuo [33]. Nos últimos trabalhos, o comportamento plástico do aço foi estudado analisando-se as formas das curvas de escoamento, equações constitutivas, mapas de processamento (que mostraram regiões de alta instabilidade plástica), relaxações de tensão, modelagem das curvas e a evolução da microestrutura segundo as condições

de deformações, que foram no intervalo de temperatura entre 900 e 1200°C e taxas de deformações variando entre 0,01 e 10 s<sup>-1</sup> [34-36].

## **2.2 Deformação a quente e os mecanismos atuantes durante o processamento metalúrgicos**

### *2.2.1 Fundamentos metalúrgicos*

O refino de grão em metais e ligas por meio do trabalho a quente tem grande importância prática porque melhora várias propriedades dos produtos manufaturados e é um dos mais importantes e visados mecanismos de endurecimento nos aços porque é capaz de incrementar tanto o limite de escoamento quanto a tenacidade [37- 40]. Diz-se que um metal sofre trabalho a quente quando a deformação é realizada em temperaturas maiores que 60% da temperatura absoluta de fusão do metal, sendo operantes os mecanismos de amaciamento [41].

Existem basicamente duas abordagens possíveis para a deformação a quente de metais e ligas metálicas: processamento termomecânico convencional, que visa apenas o controle das mudanças de forma do componente trabalhado e o processamento termomecânico controlado, que visa também o controle da evolução microestrutural. Este último é definido como sequências disciplinadas de deformações a quente, seguidas por resfriamento controlado, visando obter microestruturas com determinadas características que garantam propriedades específicas ao componente produzido, sendo fortemente dependente da microestrutura pré-determinada na austenita [42].

Dentro do processamento controlado, tem-se que o condicionamento da austenita, tipicamente, pode ser feito de três maneiras diferentes [42-46]: (1) laminação controlada convencional, em que se lamina abaixo da temperatura onde não ocorra recristalização, produzindo grãos deformados e não recristalizados, aumentando os núcleos potenciais para posterior transformação; (2) laminação controlada por recristalização, quando a estrutura

é refinada por sucessivos ciclos de recristalização estática; (3) laminação controlada de recristalização dinâmica, onde o tempo entre passes é muito curto e, portanto, não há tempo suficiente para a recristalização estática, produzindo grãos ainda mais finos.

No processamento mecânico a quente, conforme a temperatura é aumentada, compostos presentes como precipitados são dissolvidos até que o material se torne completamente austenítico. Havendo a dissolução dos precipitados durante o reaquecimento, tem-se o crescimento dos grãos durante o encharque. Assim, o processo de deformação inicia-se com o material completamente austenítico e com grãos grosseiros.

As propriedades do material são alteradas conforme a microestrutura é trabalhada. A evolução da microestrutura durante o processamento a quente depende da microestrutura inicial e das condições de deformação, ou seja, da: (1) temperatura de deformação ou, para uma sequência de passes, da evolução da temperatura com o tempo; (2) taxa de deformação, ou seus valores em função do tempo; e (3) quantidade de deformação imposta, que para uma sequência de passes é determinada pelos níveis das deformações sucessivas e pelos tempos de espera entre passes [47-49].

Na Figura 2.2 tem-se um esquema das interações entre deformação, recuperação, recristalização e precipitação, mostrando a complexidade entre os processos envolvidos durante a deformação a quente. Em amarelo têm-se os parâmetros que podem ser controlados e em azul os processos que ocorrem durante uma deformação a quente e dependem da composição química do material e das condições de processamento. As setas vermelhas e verdes representam, respectivamente, os efeitos retardadores e aceleradores dos processos. De modo geral, tem-se que os aumentos da temperatura de deformação (que favorece a ativação térmica), da deformação e da taxa de deformação (que favorecem a geração de discordâncias) favorecem os processos de amaciamento (recuperação e recristalização) e que os aumentos de soluto e de precipitados dificultam a restauração.

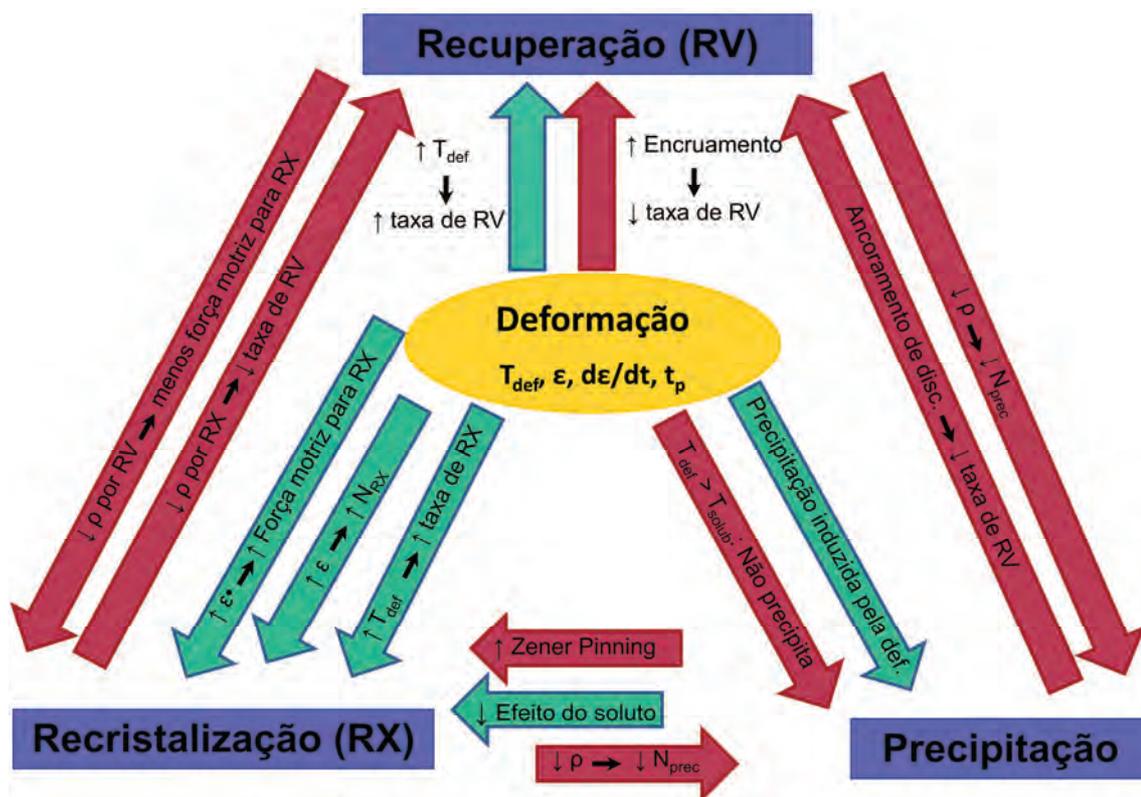


Figura 2.2 Esquema ilustrativo das interações entre deformação, recuperação, recristalização e precipitação, adaptado [50]. Setas vermelhas representam efeitos retardadores dos processos e setas verdes efeitos que os aceleram. Onde  $\rho$  = densidade de discordâncias,  $N_{RX}$  = números de sítios de nucleação para a recristalização e  $N_{prec}$  = números de sítios de nucleação para a precipitação.

Em ligas metálicas, a recristalização e a recuperação podem interagir com a precipitação em ao menos três maneiras distintas [50]:

- (1) um decréscimo na densidade de discordâncias através da recristalização reduz o número de sítios de nucleação disponíveis e pode retardar o início e a taxa de precipitação;
- (2) a dispersão de precipitados pode fornecer uma força de ancoramento (Zener) que pode retardar ou fazer parar o progresso tanto da recuperação com da recristalização;
- (3) a mobilidade dos contornos de grãos é fortemente afetado pela quantidade de soluto na matriz (arraste de soluto - "solute drag").

O progresso da precipitação, que reduz a quantidade de soluto na matriz, também afeta a mobilidade dos contornos de grãos. Precipitados finos

podem segurar contornos e precipitados coalescidos podem intensificar o progresso da recristalização pela remoção de soluto da solução.

A análise do comportamento de um material pode ser feita por ensaios de torção a quente, em escala de laboratório, gerada por sequência de deformações programadas através da observação dos fenômenos metalúrgicos existentes. Curvas de escoamento plástico, ou seja, tensão equivalente em função da deformação equivalente podem descrever os fenômenos de amaciamento que atuam interagindo com o encruamento e também, quando existir, com a precipitação.

### *2.2.2 Encruamento*

O aumento de resistência deve-se à ocorrência do encruamento e a outras formas de bloqueio de discordâncias como a precipitação, solução sólida e o ancoramento por contornos de grão [51-53]. Todos estes, apresentam distorções na rede cristalina, dificultando a movimentação das discordâncias.

O encruamento de um metal pode ser definido como sendo o seu endurecimento por deformação plástica. O encruamento ocorre basicamente porque os metais se deformam plasticamente por movimento de discordâncias e estas interagem diretamente entre si ou com outras imperfeições, ou indiretamente com o campo de tensões internas de várias imperfeições e obstáculos. Estas interações levam a uma redução na mobilidade das discordâncias, o que é acompanhada pela necessidade de uma tensão maior para provocar maior deformação plástica [51,52,54].

Do ponto de vista microestrutural, o material encruado, quando processado por laminação, se caracteriza por apresentar grãos alongados na direção desta e um aumento expressivo na área de contornos de grão. A densidade de discordâncias ( $\rho$ ) em um metal não deformado é da ordem de  $10^8 \text{ m}^{-2}$  enquanto que em metais bastante deformados este valor está em torno de  $10^{15} \text{ m}^{-2}$  [51,55].

A distribuição de discordâncias em um metal é fortemente dependente da energia de falha de empilhamento (EFE). As discordâncias de um metal ou liga com baixa EFE têm baixa mobilidade devido ao fato de as discordâncias parciais estarem muito afastadas entre si, dificultando os fenômenos de deslizamento cruzado ("cross-slip") e escalagem ("climb"). Já os metais com alta EFE apresentam discordâncias dissociadas em parciais próximas uma das outras, facilitando a ocorrência da escalagem e do deslizamento cruzado [54,56].

A energia armazenada durante a deformação plástica fornece os potenciais para a recuperação e a recristalização, que são os mecanismos de amaciamento, e que serão abordados no próximo tópico.

### *2.2.3 Mecanismos de amaciamento*

Nas ligas metálicas os mecanismos de amaciamento ocorrem concomitantemente e competem com a ação endurecedora dos mecanismos de aumento de resistência. Os fenômenos de amaciamento são responsáveis pelo refino de grãos e, conseqüentemente, pela qualidade microestrutural e propriedades finais dos materiais metálicos processados termicamente. Assim, o estudo e controle da ocorrência destes mecanismos durante o processamento tem sido o alvo de diversos pesquisadores [57-60].

Quando os fenômenos de amaciamento ocorrem durante a aplicação da tensão são denominados de dinâmicos e quando ocorrem após o descarregamento ou no intervalo entre passes são conhecidos como estáticos. Existindo ainda um fenômeno conhecido como recristalização metadinâmica, que também ocorre após o descarregamento, sendo necessário para a ocorrência deste fenômeno que a deformação seja interrompida acima da deformação crítica para a recristalização dinâmica.

Cinco mecanismos distintos de restauração podem atuar durante ou após a deformação. São eles: recuperação estática, recuperação dinâmica, recristalização estática, recristalização dinâmica e recristalização metadinâmica.

Recuperação consiste no amaciamento através de um conjunto de processos no qual ocorrem rearranjos, aniquilamento e modificações morfológicas em pequena escala nos defeitos cristalinos (pontuais e lineares). As operações dos mecanismos termicamente ativados, como deslizamento cruzado e escalagem, promovem rearranjo e aniquilação de discordâncias fazendo com que elas se rearranjem formando uma estrutura celular, ou seja, regiões do metal com densidade de discordâncias relativamente baixas envolvidas por contornos de alta densidade de discordâncias [51,54,60].

A recristalização, por sua vez, é um processo que permite a eliminação dos efeitos da deformação plástica na estrutura e nas propriedades do material metálico através da nucleação e crescimento de novos grãos no interior da estrutura deformada até a completa substituição desta. Durante a recristalização há a eliminação do excesso de defeitos cristalinos, redistribuição das discordâncias acumuladas nos contornos de grão durante a deformação, substituição da estrutura deformada por uma estrutura sem deformação e, portanto, a diminuição da energia interna [45,51,60].

Três mecanismos importantes de amaciamento podem atuar no intervalo entre passes, dependendo das condições de processamento a quente, particularmente da quantidade de deformação imposta antes do descarregamento. A recuperação estática ocorre quando a deformação é interrompida em deformações menores que a crítica para o início da recristalização estática, proporcionando um amaciamento significativo. Com deformações entre a crítica para a recristalização estática e a crítica para a recristalização dinâmica, o material se recristaliza estaticamente após recuperar estaticamente. Em deformações maiores que a crítica para a recristalização dinâmica, os núcleos da recristalização dinâmica crescem por meio da recristalização metadinâmica, enquanto o restante do material sofre recuperação e recristalização estáticas [45,51,56,60]. Essa sequência de eventos só ocorre se o tempo entre passes for suficiente.

Os mecanismos que atuam durante a deformação a quente são termicamente ativados. Assim, os níveis de tensão dependem das condições de deformação, ou seja, da temperatura e da taxa de deformação. Uma forma

de estimar os mecanismos atuantes durante a deformação a quente é através de uma equação cinética da taxa de deformação do tipo [61]:

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^n \exp\left(-\frac{Q_{def}}{RT}\right) \quad (2.1)$$

onde  $\dot{\epsilon}$  é a taxa de deformação ( $s^{-1}$ ),  $\sigma$  é a tensão (MPa),  $Q_{def}$  é a energia de ativação aparente para a deformação a quente (kJ/mol),  $R$  é a constante universal dos gases (8,31 J/mol.K) e  $T$  a temperatura absoluta (K).

Entretanto, o valor de  $n$  (expoente de Avrami) da equação da cinética da taxa de deformação (Eq. 2.1) usualmente não é constante em toda janela de operação, e assume valores diferentes em diferentes faixas de temperatura e de taxa de deformação. Assim, é usual substituir a Eq. 2.1 por uma mais abrangente, como a proposta por Sellars e Tegart [61]:

$$\dot{\epsilon} = A[\sinh(\alpha\sigma_p)]^n \exp(Q_{def} / RT) \quad (2.2)$$

onde  $A$ ,  $\alpha$  e  $n$  são dependentes do material.

Com o valor da energia de ativação aparente para a deformação a quente ( $Q_{def}$ ) pode-se estimar o mecanismo de deformação atuante e obter correlações microestruturais utilizando o parâmetro de Zener-Hollomon ( $Z$ ) com a taxa de deformação compensada pela temperatura [62]:

$$Z = \dot{\epsilon} \exp\left(\frac{Q_{def}}{RT}\right) \quad (2.3)$$

A análise da cinética é aplicável a metais puros e ligas diluídas. Todavia, quando estendida a ligas comerciais com microestruturas complexas é difícil interpretar o valor da energia de ativação aparente em termos de um único mecanismo.

No final do intervalo entre deformações, o material pode apresentar grãos totalmente recristalizados, parcialmente recristalizados ou mesmo encruados. A recristalização entre deformações realizadas em temperaturas elevadas é usualmente quantificada em termos da fração recristalizada ( $X$ ). A

cinética de recristalização é usualmente descrita pela equação de Avrami, ou seja [47,63]:

$$X(t) = 1 - \exp[-k(t/t_f)^n] \quad (2.4)$$

onde  $t$  é o tempo após o descarregamento,  $f$  é a fração de interesse medida,  $k = -\ln(1 - f)$  e  $n$  é o expoente de Avrami. Normalmente,  $f$  é tomado como 0,5 (50%), assim  $t_f = t_{50}$  e  $k = -\ln(0,5) = 0,693$ .

O tempo necessário para se obter 50% do material recristalizado ( $t_{50}$ ) depende das condições de deformação e das condições de permanência em altas temperaturas após a deformação e é dado por [47,63]:

$$t_{50} = A d_0 b \varepsilon^{-p} Z^{-q} \exp\left(\frac{Q_{DRX}}{RT}\right) \quad (2.5)$$

onde  $\varepsilon$  é a deformação,  $Z$  é o parâmetro de Zener-Hollomon da deformação precedente,  $\dot{\varepsilon}$  é a taxa de deformação,  $Q_{DRX}$  é a energia de ativação para recristalização,  $d_0$  é o tamanho de grão antes da deformação,  $T$  é a temperatura absoluta, e  $p$  e  $q$  são tomados como positivos por conveniência.

#### 2.2.4 Precipitação

A precipitação na austenita de pequenas partículas (da ordem de nanômetros) compostas principalmente por elementos microligantes (Nb, V e Ti) e de compostos não metálicos (carbono e nitrogênio) tem um papel protagonista, tanto durante o reaquecimento como durante a conformação a quente do aço.

A formação, dissolução e re-precipitação dos precipitados durante a fabricação de aços são eventos complexos e merecem estudos detalhados de caráter científico, mas com objetivos tecnológicos, na tentativa de melhorar cada vez mais as propriedades mecânicas destes [64,65]. A dissolução e a re-precipitação de fases são de importância decisiva nas propriedades dos aços. A precipitação não é somente governada pela concentração dos elementos

presentes, mas também pelos parâmetros de processo aplicados durante os processamentos termomecânicos. Além de retardar os mecanismos de amaciamento, a precipitação controla o crescimento de grão durante tais processamentos [66,67]. Assim como a recristalização, o crescimento de grãos e precipitação são processos termicamente ativados, onde o tempo e a temperatura têm influência significativa.

Durante o processo de reaquecimento de um aço, conforme a temperatura é aumentada, precipitados se dissolvem gradualmente, podendo esta dissolução ser parcial ou completa. Enquanto presentes, esses compostos inibem o crescimento dos grãos austeníticos [52] até serem dissolvidos ou coalescidos. À medida que se diminui a temperatura no campo austenítico, a precipitação é favorecida devido à redução da solubilidade dos elementos.

O estudo da solubilidade dos elementos de liga é importante, pois permite conhecer a quantidade de precipitados presentes em um aço, em função da temperatura. A solubilidade normalmente é expressa em termos do produto de solubilidade, sendo este derivado da análise da energia livre de Gibbs na reação de formação ou dissolução de uma determinada fase [47,52].

A reação básica para formação de uma fase pode ser escrita na forma:



A constante de equilíbrio para a reação acima é dada por:

$$K = \frac{(a_{AxBy})}{[a_A]^x [a_B]^y} \quad (2.7)$$

onde  $a_{AxBy}$  é igual à unidade para o composto puro e as atividades  $a_A$  e  $a_B$  são proporcionais às concentrações dos elementos em soluções diluídas. A constante de equilíbrio está relacionada com a energia livre de formação  $\Delta G^\circ$ , a entalpia  $\Delta H^\circ$  e a entropia  $\Delta S^\circ$  através da equação:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K \quad (2.8)$$

Para a precipitação de uma fase, tem-se:

$$\ln K = \frac{\Delta S^o}{T} - \frac{\Delta H^o}{T} \quad (2.9)$$

Assim o produto de solubilidade pode ser expresso na forma:

$$\log K = A - \frac{B}{T} \quad (2.10)$$

onde  $A$  e  $B$  são característica de cada sistema.

As reações de precipitação ocorrem pela decomposição de uma solução sólida supersaturada em uma solução sólida empobrecida em soluto, produzindo um precipitado com composição química e, geralmente, estrutura cristalina diferente da matriz. A precipitação ocorre quando a supersaturação alcança um valor crítico necessário para compensar a formação de interfaces e as distorções elásticas causadas pelos precipitados [68].

O nível crítico de supersaturação para a nucleação no caso da austenita não deformada é esperado ser alta. Todavia, a deformação da matriz gera sítios de nucleação e então a precipitação é observada em menores níveis de supersaturações. Uma vez que para formar uma nova fase dentro da matriz é necessário criar interfaces, a precipitação ocorre com maior facilidade em sítios de alta energia livre, tais como as bandas de deformação, os contornos de grãos e de subgrãos. Desta forma, a precipitação pode ser induzida pela deformação, sendo que o tipo de precipitado que irá se formar dependerá, basicamente, da energia livre de formação e da temperatura de processamento [69,70].

Tradicionalmente, o processo de precipitação tem sido separado em três etapas diferentes [71]. Em uma primeira etapa os precipitados nucleiam e crescem sobre os contornos de grão e nas discordâncias. Uma vez que se há saturado os lugares de nucleação, se produz a segunda etapa da precipitação, que é o crescimento das partículas precipitadas por difusão do soluto até as partículas que estão crescendo. Por último, a finalização do processo de precipitação, começa com o coalescimento dos precipitados caracterizado por uma dissolução das partículas menores e sua difusão até as maiores, correspondendo à tendência do sistema de reduzir a energia interfacial total. Embora a etapa de crescimento aumente a fração volumétrica precipitada,

durante o coalescimento esta se mantém constante, diminuindo a densidade de partículas.

Liu et al [71] seguindo a teoria de crescimento controlada pela difusão de Zener mostraram que durante a nucleação e o crescimento, o tamanho da partícula precipitada depende do tempo. Um precipitado que se formou em um tempo de incubação  $t_i$  até alcançar um diâmetro original de nucleação  $d_c$ , terá crescido até um tamanho  $d_i$  após transcorrido um tempo  $t$ , assim o tamanho do precipitado será dado por [71]:

$$d_i = d_c + \alpha \sqrt{D(t - t_i)} \quad (2.11)$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de crescimento e  $D$  o coeficiente de difusão do elemento que controla a velocidade de crescimento. Nos aços em geral, a velocidade de difusão do microligante na austenita é inferior ao dos elementos intersticiais carbono e nitrogênio, por isso, pode-se considerar que a velocidade de crescimento dos precipitados é controlada pela difusão dos microligantes.

A etapa de coalescimento dos precipitados é talvez a mais crítica porque ela influencia na capacidade dos precipitados em ancorar os contornos de grãos. O fenômeno de coalescimento dos precipitados também recebe o nome de Ostwald ripening e pode ser expresso pela equação proposta por Lifshitz, Slyozov e Wagner [72,73]

$$r^3 - r_0^3 = \frac{8\gamma_s D[M]V_m^2}{9RT} t \quad (2.12)$$

onde  $r$  é o raio médio da partícula depois de um tempo  $t$ ,  $r_0$  é o raio da partícula inicial,  $\gamma_s$  a energia ou tensão interfacial entre a partícula e a matriz,  $D$  a difusividade do soluto na matriz,  $[M]$  a concentração do soluto na matriz,  $V_m$  o volume molar do precipitado,  $R$  a constante dos gases e  $T$  a temperatura absoluta.

Assim, a equação sugere que a taxa de crescimento das partículas será tanto menor quanto menores forem os valores de  $\gamma$ ,  $[M]$  e  $D$ . A estrutura da interface matriz/partícula determina o parâmetro  $\gamma$ , sendo controlada pela ligação da rede através da interface. Quanto mais coerente for a interface, menor será o valor de  $\gamma$ . O valor de  $[M]$  é definido pela composição e natureza

da partícula e também pelo seu produto de solubilidade. Sistemas que apresentam baixa concentração de átomos metálicos na matriz em equilíbrio com as partículas, obviamente têm baixo valor de  $[M]$ . O baixo produto de solubilidade da partícula na austenita e um alto nível de intersticiais são requisitos para baixos valores de  $[M]$ . Isto significa que sistemas com baixo produto de solubilidade terão não apenas uma alta fração volumétrica de partículas como também uma baixa taxa de crescimento [42].

### **2.3 Interação recristalização-precipitação**

Os elementos microligantes Nb, Ti e V são indicados para contribuir no melhoramento das propriedades mecânicas dos aços. A adição de pequenas quantidades desses elementos, que são fortes formadores de carbonitretos, promove o refino de grãos através da precipitação. Em geral, dependendo da relação tamanho de precipitados e tamanho de grão, do espaçamento entre eles e da coerência com a matriz, eles retardam a recuperação e a recristalização [64]. Alguns autores [50,74,75] sugerem que o retardamento da recristalização da austenita em aços Nb resulta do ancoramento dos contornos e subcontornos de grãos austeníticos por precipitação de carbonitretos de Nb ou devido a átomos de Nb em solução na austenita.

Speer and Hansen [76] investigaram a recristalização austenítica em aço microligados ao Nb e mostraram que o efeito de soluto é relativamente pequeno quando comparado com a precipitação de carbonitretos. Entretanto, outros pesquisadores têm argumentado fortemente sobre a importância do efeito de soluto [77] ou sobre a combinação dos dois efeitos [78,79].

O efeito de arraste de soluto tem sido descrito como dependente da diferença de tamanho e valência entre os átomos do soluto e do solvente [80], de forma que sua efetividade depende da natureza do soluto e de sua concentração na solução sólida. Yamamoto et al [81] demonstraram que o efeito do soluto sobre a recristalização estática está relacionado ao grau de distorção na rede, devido à presença de átomos de soluto. Essa distorção foi detectada indiretamente através de mudanças na constante de rede. Os

elementos de liga (na ordem crescente: V, Ti e Nb) que produzem grandes mudanças na constante de rede levam a taxas relativamente altas de retardamento.

Akben et al. [75] através de aços baixo carbono microligados ao V e Nb, mostraram que o aço microligado ao V apresenta um efeito de retardamento da recristalização bem menor que o aço microligado ao Nb (tanto o efeito devido ao soluto quanto à precipitação), quando comparados com um aço carbono comum. Além disso, a precipitação dinâmica para o aço V ocorre para o tempo de deformação mínimo de 26 s, enquanto para o aço Nb o tempo mínimo é de 16 segundos. Ou seja, a extensão do retardamento da recristalização devida ao efeito de arraste de soluto, é maior para o aço Nb do que para o aço V. Estes autores finalizam concluindo que a diferença no efeito do soluto, para esses dois aços (onde 0,035% Nb tem uma maior influência do que 0,115% V) pode ser atribuída às maiores diferenças de tamanho atômico e estrutura eletrônica entre o Nb e o Fe do que entre o V e o Fe.

Maruyama et al. [82] propuseram uma razão adicional porque o Nb é o elemento mais efetivo para atrasar a recristalização da austenita. Átomos de Nb podem aprisionar ou se combinar com os interstícios e/ou defeitos mais rapidamente que os outros elementos. Juntamente com as fortes interações Nb-interstícios e Nb-discordâncias, a maior difusividade do Nb (quando comparado com a do Ti) é um importante fator contribuindo para seu significativo efeito retardo na recuperação e recristalização.

O exato mecanismo de inibição dos mecanismos de amaciamento, pelo efeito de arraste de soluto ou precipitação, é de considerável importância no projeto de aços microligados porque elementos microligantes contribuem efetivamente para os custos das ligas. Como resultado, a otimização do uso destes elementos em combinação com um planejamento de produção permite que o custo total da produção seja diminuído. Entretanto, não é possível, até o presente momento, distinguir claramente a influência destes dois mecanismos no comportamento da recristalização [50].

### 2.3.1 Força motriz para a recristalização

A força motriz para a recristalização estática é resultado da diferença na densidade de discordâncias entre subgrãos austeníticos adjacentes. Para balancear a energia de deformação, os contornos de grão se projetam dentro dos grãos com alta densidade de discordâncias. Quantitativamente essa força tem sido descrita como [42,83]:

$$F = \mu b^2 \frac{\Delta\rho}{2} \quad (2.13)$$

onde  $\mu$  é o módulo de cisalhamento,  $b$  é o vetor de Burger e  $\Delta\rho$  é a variação na densidade de discordâncias.

### 2.3.2 Força de ancoramento

Durante a recristalização ou crescimento dos grãos, as partículas de segunda fase presentes na matriz atuam de forma a impedir o movimento dos contornos, diminuindo a energia efetiva do contorno. Estudos acerca do efeito retardador na migração do contorno de grão exercido por partículas de precipitados seguem a linha de pensamento introduzida por Zener [84]. Ele propôs que, quando partículas estão presentes na vizinhança de um contorno de grão, a energia efetiva do contorno de grão poderia ser diminuída. Essa redução na energia de contorno de grão ocorre porque a área da superfície da partícula de segunda fase substitui efetivamente uma porção do contorno de grão em movimento. Desta forma, para que o contorno de grão se mova além da partícula seria necessário um trabalho para se criar uma nova área de contorno de grão. Gladman [67,83,84], assumindo que os contornos movem-se rigidamente através de um arranjo regular de partículas esféricas, definiu a força de ancoramento total ( $F_{AN}$  ou  $F_{Pin}$ ) exercida pela rede de partículas sendo dada como:

$$F_{AN} = 4r\gamma N_s^2 \quad (2.14)$$

onde  $r$  é o raio da partícula,  $\gamma$  é a energia interfacial por unidade de área de contorno, e  $N_s$  é o número de partículas por unidade de área do contorno.

A recristalização pode ser retardada por precipitados via o ancoramento de contornos de grão e, também, da subestrutura de discordâncias. Para que o contorno de grão seja ancorado, a distribuição dos precipitados deve satisfazer dois critérios [51]:

- i) o tamanho de partícula e espaçamento entre elas devem ser menores que os valores críticos apropriados;
- ii) uma fração volumétrica mínima de precipitados é necessária para manter o espaçamento abaixo do valor crítico.

Os precipitados encontrados na austenita podem ser separados em três tipos: aqueles que não são dissolvidos durante o reaquecimento; precipitados formados dinamicamente durante a deformação; e precipitados induzidos por deformação, formados após a deformação. Precipitados não dissolvidos têm pouco efeito na recristalização [65]. Entretanto, tanto os precipitados formados dinamicamente quanto aqueles induzidos por deformação podem ser responsáveis pelo retardamento da recristalização.

Gladman propõe a existência de uma condição crítica onde a taxa de energia liberada por unidade de deslocamento do contorno de grão durante o crescimento é igual à taxa de energia liberada devido a ausência de partícula ancorando. Ele define esta condição em termos do raio crítico da partícula,  $r_{crit}$ , que, por sua vez, representa o tamanho máximo da partícula que poderia efetivamente compensar a força motriz para o crescimento de grão austenítico [11]. O tamanho crítico necessário para o precipitado inibir o crescimento de grão foi calculado [67,84] a partir de considerações das energias envolvidas, e chegou-se à seguinte equação:

$$r_c = \frac{6R_o f}{\pi} \left[ \left( \frac{3}{2} - \frac{2}{\Theta} \right) \right]^{-1} \quad (2.15)$$

onde  $r_c$  é o tamanho crítico ou máximo do precipitado requerido para suprimir o crescimento de grão,  $R_o$  é raio médio dos tamanhos de grãos,  $f$  é a fração

volumétrica dos precipitados e  $\Theta$  é a razão de heterogeneidade da microestrutura.

Isto significa que se o raio das partículas de precipitado for maior que  $r_c$  ( $r > r_c$ ) não haverá o ancoramento dos contornos do grão da matriz, ou seja, haverá o crescimento do grão. É importante notar que, quanto menor for o tamanho de grão da matriz, menor deverá ser o tamanho dos precipitados para segurá-lo. Também quanto mais heterogênea for a matriz (maior o valor de  $\Theta$ ), mais difícil será inibir o crescimento de grão. Ainda deve-se notar que o raio crítico depende da fração volumétrica das partículas ( $f$ ), ou seja, quanto maior for a densidade de partículas mais fácil será segurar o crescimento do grão.

Em relação à orientação, tem-se que os precipitados podem ser coerentes ou incoerentes com a matriz. Os precipitados são coerentes quando possuem uma orientação que mantém a continuidade entre a estrutura cristalina do precipitado e da matriz, e são incoerentes quando não há nada em comum entre as orientações. O desajuste entre um precipitado incoerente e a matriz leva à formação de um contorno entre as duas fases. Precipitados incoerentes são geralmente maiores que precipitados coerentes e costumam ser menos eficientes como inibidores já que sua capacidade de ancorar o movimento de contornos de grão é limitada [51,68].

O fenômeno da interação recristalização-precipitação tem sido interpretado por vários autores [47,57,85] através do diagrama Recristalização-Precipitação-Temperatura-Tempo (RPTT), que foi proposto por Hansen et al. [74], onde as curvas cinéticas de recristalização e precipitação ficam sobrepostas em um gráfico de temperatura versus tempo, como mostra a Figura 2.3. Neste diagrama,  $P_s$  representa o início da precipitação e  $R_s$  e  $R_f$  o início e fim da recristalização.  $T_0$  e  $T_{nr}$  correspondem às temperaturas de solubilização e de não recristalização, respectivamente.

A  $T_{nr}$ , conhecida como a fronteira entre as regiões de completa recristalização da austenita e da recristalização parcial ou nula da austenita, é largamente utilizada como critério na programação de processamentos

termomecânicos de aços microligados. A  $T_{nr}$  está intimamente ligada ao tipo e quantidade de elementos microligados dissolvidos na austenita durante o reaquecimento (encharque). Os estudos realizados sobre o valor da  $T_{nr}$  em aços microligados têm demonstrado que sobre esta temperatura crítica também influencia o tempo entre passes, a deformação e a velocidade de deformação [86-88]

Observa-se, nesse diagrama, que acima de  $T_0$  a precipitação é termodinamicamente impossível, pois os elementos de liga estão em solução. Abaixo de  $T_0$ , existem três regiões onde a interação precipitação-recristalização é possível:

- ✓ Na região I, a interação não ocorre, pois a recristalização se inicia e acaba antes da precipitação. A precipitação acontece na austenita recristalizada, ao longo da curva  $P_i$ ; enquanto a recristalização é definida pelas curvas  $R_s$  e  $R_f$ .
- ✓ Na região II, devido à deformação, são criados novos sítios de nucleação e isso faz com que a curva da precipitação se desloque para tempos menores,  $P_s^D$ . A precipitação ocorre após o início da recristalização, mas antes que esta se complete. Assim, a recristalização se inicia ao longo da curva  $R_s$  e acaba ao longo da curva  $R_f^P$ , devido ao atraso da precipitação.
- ✓ Na região III, a precipitação ocorre antes da recristalização, curva  $P_s^D$ , e tanto o início como o final da recristalização são deslocados para tempos maiores, curvas  $R_s^P$  e  $R_f^P$ , respectivamente, sendo assim, os precipitados têm força suficiente para impedir completamente a recristalização.

Diagramas de RPTT têm sido muito úteis para prever a interação entre precipitação e recristalização em temperaturas isotérmicas. Porém durante o

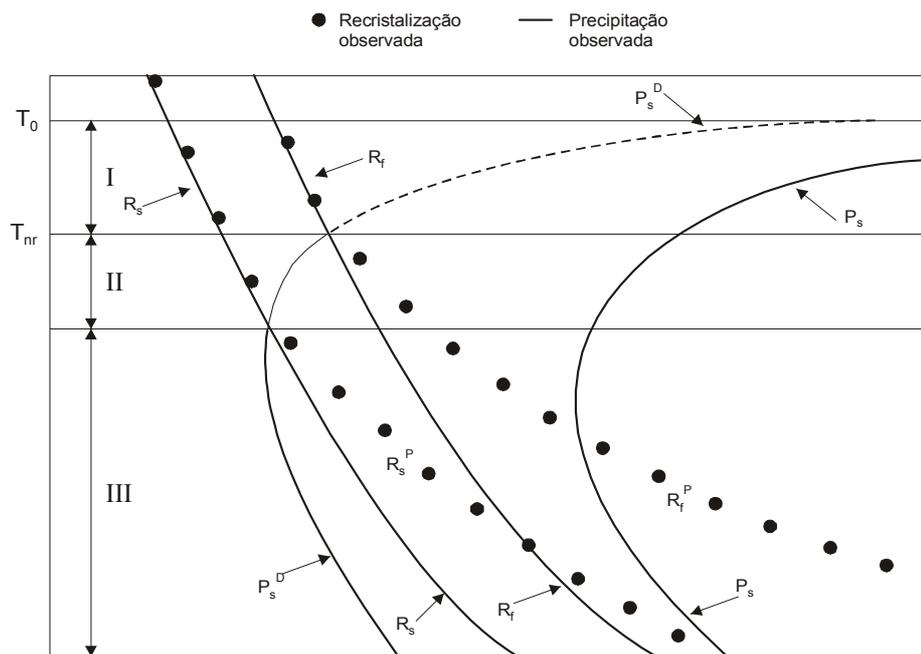


Figura 2.3 Diagrama recristalização-precipitação-tempo-temperatura, adaptado [74].

processamento industrial a temperatura diminui continuamente [89], o que dificulta ainda mais as análises e projetos de processamentos termomecânicos.

#### 4.4 Possíveis fases formadas no ISO 5832-9

Os aços inoxidáveis austeníticos são amplamente utilizados devido a uma combinação favorável de propriedades, tais como: resistência à corrosão e à oxidação, resistência mecânica a quente, trabalhabilidade e soldabilidade. No entanto, não somente a matriz austenítica determina as propriedades desses materiais. Numerosas fases, tais como: carbonetos, fases intermetálicas, nitretos, sulfetos e boretos, podem estar presentes na microestrutura dos aços inoxidáveis austeníticos. A quantidade, o tamanho, a distribuição e a forma dessas fases têm influência marcante nas propriedades do material [66,90].

No caso específico do aço ISO 5832-9, pesquisas desenvolvidas no Laboratório de Tratamentos Termomecânicos da UFSCar evidenciaram

somente a precipitação da fase  $Z$  [32,34]. Trabalhos com tratamentos térmicos de envelhecimento mostraram precipitações da fase  $Z$ , fase  $\chi$  e  $Cr_2N$  [27,31]. Já, no trabalho envolvendo deformação e recozimento térmico realizado por Silva Neto [30], notou-se a presença de fase  $Z$ , NbN,  $Cr_2N$ , fase  $\chi$  e fase de Laves ( $Fe_2(Mo,Nb)$ ), dependendo das condições de tratamento.

Deste modo, será feita uma revisão sobre as fases que podem ser formadas durante o processamento de um aço com alto teor de nitrogênio. Lembrando que a precipitação de partículas de segunda fase em aços inoxidáveis se dá de forma complexa e depende de vários fatores, tais como: composição química, presença de certos elementos, temperatura de processamento, tipo de processamento e outros. Uma atenção especial será dada à fase  $Z$ , uma vez ela vem sendo bastante relatada em trabalhos com aços de alto nitrogênio, especificamente nos trabalhos do grupo com o aço ISO 5832-9, e a sua formação ainda não é bem compreendida.

#### i) Fase $Z$

A fase  $Z$  é um nitreto complexo que se forma em aços estabilizados com Nb, contendo alto nível de nitrogênio. A fase  $Z$  foi caracterizada, através de difração de raios-X, com composição CrNbN e parâmetros de rede  $a = 3,037 \text{ \AA}$  e  $c = 7,391 \text{ \AA}$ . O arranjo atômico é uma distorção tetragonal da estrutura cúbica de corpo centrado, com dupla camada de átomos ao longo do eixo  $c$ , como esquematizado na Figura 2.4 [90,1]. Geralmente, a fase  $Z$  é formada rapidamente nos contornos de grão, mas também em contornos de maclas e dentro da matriz, onde está associada com discordâncias [4,92].

Robinson e Jack [93] reportaram a seguinte relação de orientação para a fase  $Z$  e a matriz austenítica em um aço tipo alto nitrogênio (C-0,05, N-0,38, Cr-20,60, Ni-9,50, Mo-2,80, Mn-3,60, Si-0,32, and Nb-0,27).

$$(001)_Z \parallel (001)_\gamma$$

$$[110]_Z \parallel [100]_\gamma$$

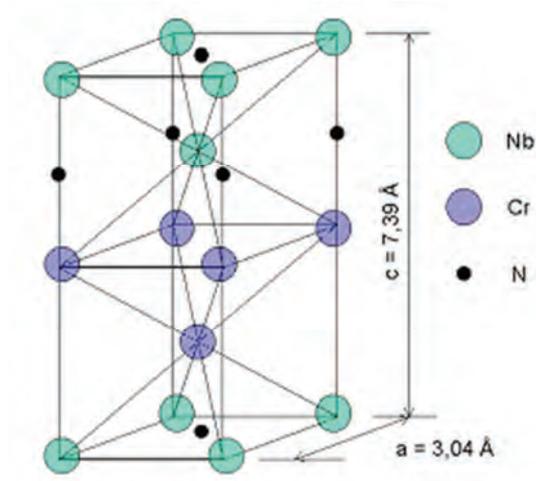


Figura 2.4 Representação esquemática do reticulado cristalino da fase  $Z$  [92].

Enquanto a estrutura tetragonal da fase  $Z$  é amplamente reconhecida pelos pesquisadores, estudos recentes mostraram a formação de fases  $CrVNbN$  e  $CrVN$ , também conhecidas como fase  $Z$  modificadas, a partir de nitretos  $((V,Nb)N)$  [94-97]. Estas fases apresentam estruturas cúbicas, sendo observadas em aços austeníticos e principalmente nos aços martensíticos. Na verdade, em algumas condições, as estruturas cúbica e tetragonal coexistem na mesma partícula com a seguinte relação de orientação [90,95]:

$$(001)_{\text{tetragonal}} \parallel (001)_{\text{cúbica}}$$

$$[110]_{\text{tetragonal}} \parallel [100]_{\text{cúbica}}$$

A precipitação da fase  $Z$  ainda não é bem conhecida [96]. Há alguns pontos de concordância tais como a estabilidade desta fase em altas temperaturas, a temperatura de solubilização difere de aço para aço conforme as diferenças de composição e que os precipitados podem ser pequenos ou grosseiros, sendo que na maioria dos trabalhos analisados as partículas eram bem maiores do que 150 nm. Quando as partículas da fase  $Z$  são pequenas, elas tendem a ancorar os contornos de grãos e inibir a recristalização, já os precipitados coalescidos degradam as propriedades de fadiga e resistência à

corrosão do material, como confirmado em alguns trabalhos [25,27,94, 97,99,100].

A cinética de formação da fase  $Z$  é obscura e não se sabe se ela se forma a partir de precipitados de nitretos como propostos por alguns autores [93,94,95,101,102] ou de forma direta como sugerido por outros [4,93]. E com relação ao seu produto de solubilidade desta fase, nenhuma publicação foi encontrada, até o presente momento.

## ii) Carbonetos

O carbono tem solubilidade limitada na austenita e, como consequência e em condições adequadas, ocorre a precipitação de carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$ , onde M representa Cr, Fe, Mo e Ni ou de carbonetos do tipo MC, onde M representa o Ti, Nb e/ou V. Outros carbonetos que podem se formar com menos frequência, são os  $M_6C$  e  $M_7C_3$  [103].

Os locais mais favoráveis à precipitação de carbonetos são os contornos de grão, seguidos de contornos de macla, e discordâncias. Normalmente, os carbonetos precipitam mais rápido que as fases intermetálicas por causa da alta difusividade intersticial do carbono, sendo fortemente influenciada pelo seu teor na liga [97].

Normalmente, a presença de carbonetos grandes é indesejável, pois sua presença está associada com o fenômeno da sensitização e, conseqüentemente, à corrosão intergranular. Por outro lado, a presença dos carbonetos nos contornos de grão pode dificultar o escorregamento dos grãos e, assim, aumentando a resistência.

## iii) Nitretos

Os nitretos podem aparecer nos aços inoxidáveis austeníticos de duas formas: nitretos primários do tipo MN (M podendo ser Zr, Ti, Nb e V) formados em aços estabilizados contendo quantidades residuais de nitrogênio (0,01% em peso) e nitretos secundários do tipo  $M_2N$  (M podendo ser Cr, Fe) que precipita

nos aços inoxidáveis contendo teores de nitrogênio na ordem de 0,1 a 0,9% em peso [104].

Os nitretos são mais estáveis que os carbeto e normalmente não dissolvem durante a solubilização. Os nitretos também podem dissolver alguns elementos da matriz, como Fe, Cr e Ni [31]. Eles normalmente se formam nas discordâncias dentro da matriz e em contornos de maclas e grãos.

Nos aços inoxidáveis austeníticos pode ocorrer precipitação de nitretos e de carbonetos no estado sólido e em temperaturas abaixo de 1100°C, pois as solubilidades do nitrogênio e do carbono caem sensivelmente abaixo dessa temperatura [21]. Por outro lado, abaixo de 500°C a precipitação de nitretos e de carbonetos ocorre de maneira muito lenta.

#### iv) Fase qui ( $\chi$ )

A composição da fase  $\chi$ , que possui estrutura cúbica, é dada por  $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$ . A ocorrência dessa fase está ligada a teores de Mo superiores a 3% no sistema Fe-Cr-Ni. Sua presença também já foi verificada no sistema Fe-Cr-Ni-Ti, onde foi encontrada com composição  $\text{Fe}_{35}\text{Cr}_{13}\text{Ni}_3\text{Ti}_7$ . Ainda que tenha uma composição muito próxima da fase sigma, difere-se dessa por ser capaz de dissolver carbono, além de poder ser coerente com a matriz [103].

A formação de fase  $\chi$  em aços inoxidáveis austeníticos é mais lenta quando comparado aos aços inoxidáveis duplex. Estudos realizados em aços inoxidáveis austeníticos com altos teores de nitrogênio mostraram que o envelhecimento pode induzir a precipitação desta fase [27,105]

#### v) Fase de Laves ( $\eta$ )

As fases de Laves são formadas basicamente por dois elementos químicos e são caracterizados por possuírem uma estrutura hexagonal compacta e estequiometria  $\text{A}_2\text{B}$ . As fases mais presentes em aços inoxidáveis são  $\text{Fe}_2\text{Mo}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  e  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ , ou uma combinação das três fases, por exemplo,  $\text{Fe}_2(\text{Mo}, \text{Nb}, \text{Ti})$  [104].

A fase de Laves pode causar queda da ductilidade e empobrecimento da matriz em molibdênio, titânio e nióbio, mas também pode proporcionar endurecimento por precipitação, quando estiver coerente com a matriz [29,103].

vi) Fase sigma ( $\sigma$ )

É uma fase intermetálica bem conhecida com composição Fe-Cr ou Fe-Cr-Mo, com estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado. A nucleação incoerente com a matriz em locais de alta energia (junções triplas de grãos, contornos de grãos e contornos de macla) e a dependência da baixa difusividade dos elementos substitucionais para essa fase crescer, faz com que sua cinética de precipitação seja muito lenta [103]. Sua formação nos aços inoxidáveis austeníticos compromete a resistência à corrosão devido ao empobrecimento de Cr e Mo nas regiões adjacente à fase formada.



### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1. Material

Neste trabalho foi estudado o aço ISO 5832-9 (ASTM F1586) que é um aço inoxidável austenítico, paramagnético, à base de Cr-Ni-Mn-Mo-Nb-Fe com adição de N, atualmente mais utilizado na fabricação de implantes ortopédicos. Este aço foi produzido pela Villares Metals S/A na forma de barras laminadas com diâmetros de 20 mm, na condição recozido a 1030°C por 60 min e resfriado em água. O aço foi fabricado pelo processo de fusão em forno de indução a vácuo ("Vacuum Induction Melting - VIM") e posteriormente refundido pelo processo de refusão em escória eletrocondutora ("Electro Slag Remelting - ESR"), visando um controle mais rigoroso de heterogeneidades indesejáveis na microestrutura, tais como segregações e concentração de inclusões.

Tabela 3.1 mostra a composição química do material investigado, com a porcentagem dos elementos expressa em massa, produzido segundo especificações da norma [106].

Tabela 3.1 Composição química do aço ISO 5832-9, fornecida pelo fabricante (% em massa)

C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	S	P	Cu	N	Nb	V	Ti	Fe
0,031	0,38	3,98	10,43	20,43	2,46	0,0018	0,022	0,12	0,35	0,28	0,12	0,005	bal.

#### 3.2 Ensaio de Torção a quente

Os ensaios de torção foram realizados em uma Máquina Horizontal de Torção a Quente totalmente computadorizada. Ela é constituída de uma máquina horizontal de torção, de um forno para aquecimento das amostras e de um sistema de controle e aquisição de dados. Este equipamento foi desenvolvido no Laboratório de Processamento Termomecânico/UFSCar.

O eixo da máquina de torção é dividido em duas partes. Em uma parte localiza-se o eixo torçor, o qual contém um motor que impõe esforços mecânicos à amostra com velocidade variando de 25 a 1000 rpm. Onde

também estão a embreagem, o freio eletromagnético e um transdutor de rotação com o qual se mede o ângulo de rotação e a velocidade imposta pela máquina ao corpo de prova. A outra parte possui apenas movimento de translação, que permite a colocação e retirada dos corpos de prova. A essa extremidade está acoplada à célula de carga com capacidade máxima de 100 Nm, que é utilizada para realizar medidas dos esforços aplicados. Deste modo, é possível aplicar várias velocidades de rotação e, conseqüentemente, aplicar uma ampla faixa de taxas de deformações similares às impostas nos processos industriais.

No ensaio de torção a quente, os corpos de prova foram deformados dentro de um forno de indução (com características de temperatura máxima de 1300°C, taxa de aquecimento de até 240°C/min e resolução de  $\pm 2^\circ\text{C}$ ) que possui uma zona de temperatura uniforme maior que o comprimento útil dos corpos de prova. A medida e o controle da temperatura foram feitos utilizando-se um pirômetro ótico ( $\pm 4^\circ\text{C}$ ) posicionado em frente ao corpo de prova.

A aquisição de dados foi realizada por um computador interligado à máquina que, com um programa, controla os ensaios impondo temperatura, deformação, taxa de deformação e o tempo de espera entre deformações. As respostas da máquina foram apresentadas na forma de gráficos tensão vs. deformação equivalentes.

As tensões e deformações equivalentes obtidas dos corpos de prova torcidos foram calculadas a partir do torque e do ângulo de rotação medidos, utilizando-se as relações [107]:

$$\sigma_{eq} = \frac{\sqrt{3}M}{2\pi R^3} (3 + m + n) \quad (3.1)$$

$$\varepsilon_{eq} = \frac{R\theta}{L\sqrt{3}} \quad (3.2)$$

onde  $M$  é o torque aplicado,  $\theta$  é o ângulo de rotação,  $R$  e  $L$  o raio e o comprimento úteis dos corpos de prova, respectivamente. Os coeficientes  $n$  e  $m$  estão relacionados com as sensibilidades às taxas de encruamento e de deformação, respectivamente.

Os corpos de prova para os ensaios de torção a quente foram usinados a partir de barras cilíndricas laminadas de 20 mm de diâmetro. Eles tinham diâmetro e comprimento úteis de 10 mm. A oxidação das amostras foi minimizada através do uso de uma cobertura de tinta (zircônia) para molde de fundição, que quando aquecida, formou uma camada vítrea e viscosa, reduzindo a oxidação do corpo de prova.

Para analisar a interação precipitação-recristalização foram realizados ensaios de torção a quente com múltiplas deformações em resfriamento contínuo, como representado na Figura 3.1, investigando o comportamento do material em condições similares às do processamento industrial.

Trabalhos anteriores [33,34], desenvolvidos no grupo do Laboratório de Tratamentos Termomecânicos (TermoMec) da UFSCar, com o aço ISO 5832-9 avaliaram o efeito dos parâmetros de processamento na temperatura de não recristalização ( $T_{nr}$ ) e determinaram os valores desta temperatura em diversas condições. Os valores encontrados das  $T_{nr}$  ficaram entre 1030 e 1120°C. Com base nos resultados obtidos anteriormente, os ensaios foram interrompidos em pontos estratégicos para a análise microestrutural.

Na realização deste trabalho, os ensaios os corpos de prova foram aquecidos até uma temperatura de 1250°C e mantidos na mesma por 300 s. Em seguida, os corpos de provas foram submetidos a sucessivos passes com deformação verdadeira ( $\epsilon$ ) de 0,3 e taxa de deformação constante de 1,0 s<sup>-1</sup>, enquanto eram resfriados continuamente com taxa de resfriamento controlada. Foram impostas taxas de resfriamento tais que sempre a temperatura decrescia 20°C em cada intervalo de deformação ( $\alpha_{resf} = 20^\circ\text{C}/\text{passe}$ ), de modo que, independentemente do tempo entre passes, os ensaios interrompidos em um determinado passe estavam sempre na mesma temperatura. Os ensaios foram interrompidos antes da  $T_{nr}$  (após o 2º e 6º passe) e após a  $T_{nr}$  (após 12º ou 13º passe) e com tempo entre passes de 5, 20 ou 50 s. As taxas de resfriamento foram de 240°C/min, 60°C/min e 24°C/min para os tempos entre passes de 5, 20 e 50 s, respectivamente.

Para efeitos comparativos e para verificar o material depois do tempo de solubilização, fez-se a têmpera de um corpo de prova imediatamente após

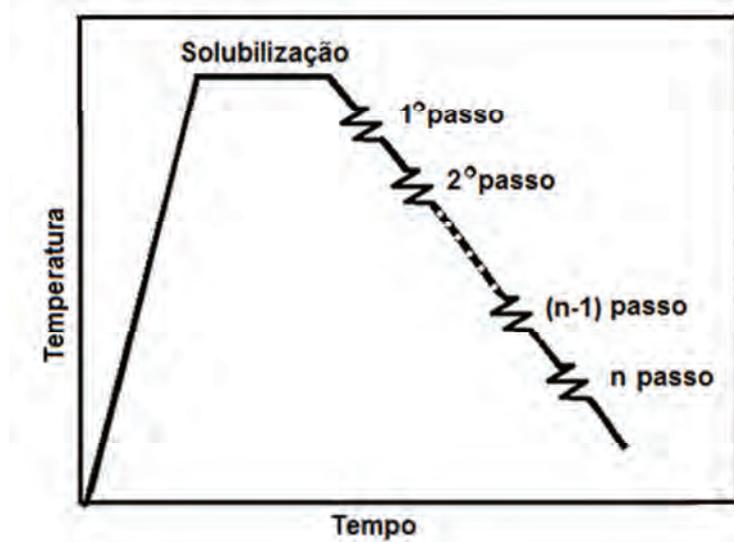


Figura 3.1 Representação esquemática do ciclo termomecânico imposto em ensaios realizados com múltiplas deformações em resfriamento contínuo [34].

300 s em 1250°C, e esta foi considerada a condição inicial para todos os outros ensaios. Adicionalmente, com objetivo de analisar a precipitação sem deformação, foi realizado um ensaio em que, após a solubilização, o material foi resfriado diretamente para a temperatura de 1000°C, sem deformação, a uma taxa de 24°C/min e mantido nesta temperatura por 30 s e logo em seguida temperado.

Alguns ensaios foram interrompidos imediatamente logo após a deformação, sem tempo de espera entre passes, com o objetivo de observar a microestrutura deformada e verificar a ocorrência ou não da recristalização dinâmica.

A partir de dados obtidos em cada uma das deformações, foi calculada a tensão média equivalente (*TME*) para cada uma das deformações impostas. A tensão média equivalente foi determinada calculando-se a área sobre a curva por integração numérica e dividindo o valor obtido pela deformação imposta, como indica a equação [87].

$$TME = \frac{1}{\varepsilon_b - \varepsilon_a} \int_{\varepsilon_a}^{\varepsilon_b} \sigma_{eq} d\varepsilon_{eq} \quad (3.3)$$

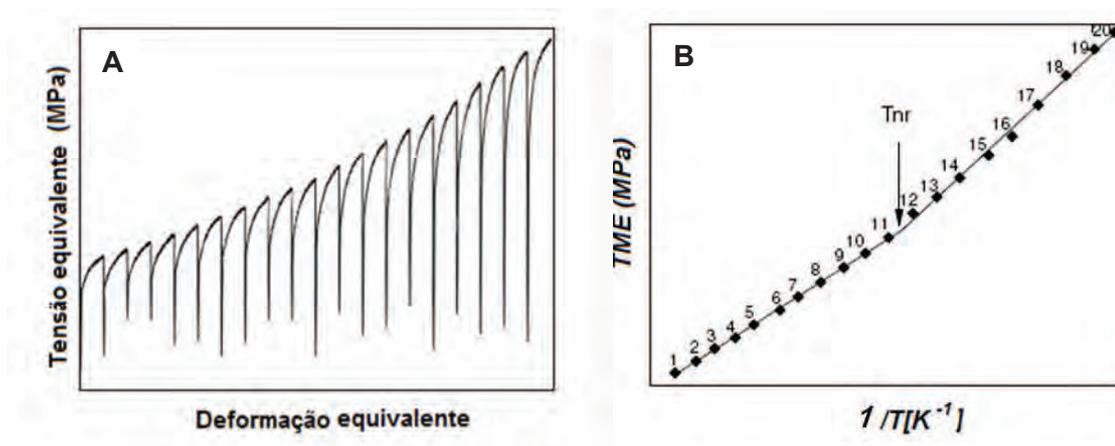


Figura 3.2 Curvas típicas obtidas em ensaios realizados com múltiplas deformações em resfriamento contínuo: (A) tensão versus deformação e (B) tensão média equivalente ( $TME$ ) com o inverso da temperatura [34].

onde  $TME$  é tensão média equivalente,  $\sigma_{eq}$  é a tensão equivalente e  $(\epsilon_b - \epsilon_a)$  é a deformação equivalente em cada passe de interesse.

A Figura 3.2A ilustra uma curva típica obtida por teste de torção a quente com múltiplas deformações em resfriamento contínuo e a Figura 3.2B mostra a curva típica da  $TME$  em função do inverso da temperatura para ensaios com múltiplas deformações em resfriamento contínuo.

### 3.3 Microscopia ótica

A preparação dos corpos de prova foi conduzida de forma usual. Inicialmente eles foram cortados perpendicularmente ao comprimento na região da parte útil, depois foram embutidos em baquelite, cuidadosamente lixados com afinamento progressivo das lixas até 1200 (lixas de SiC # 280, 400, 600 e 1200) e polidos com suspensão de alumina de  $1,0 \mu\text{m}$ . A superfície observada foi perpendicular ao comprimento da região útil e com máxima distância da superfície de  $1,15 \text{ mm}$ .

As microestruturas foram reveladas via ataque eletroquímico usando uma solução de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 65%, com densidade de corrente de  $0,5 \text{ A/cm}^2$  e tempo de ataque que variou de 20 a 60 segundos, dependendo da

microestrutura. Para ter contato elétrico, foi feito um furo na parte inferior da baquelite até atingir a superfície da amostra.

As imagens foram obtidas utilizando um microscópio ótico da marca Carl Zeiss – modelo AxioTech, ao qual estão acoplados uma câmera de vídeo Color View 12 e um microcomputador em ambiente Windows XP com um software AnalysisFIVE, da Soft Imaging System.

A metalografia quantitativa foi feita através da medida do diâmetro de Feret (o diâmetro do círculo que tem a mesma área do objeto) com a contagem de pelo menos 400 grãos, utilizando o analisador de imagens do software AnalysisFive. Os valores médios foram obtidos pela soma dos diâmetros dividida pelo número de grãos contados, e os desvios padrões foram calculados, sendo ambos conferidos via função estatística ANOVA do software Origin<sup>®</sup>. Após processamento no analisador de imagens, foram obtidas as distribuições de tamanhos dos grãos e um modelo Voigt foi usado para ajustar essas distribuições, também via software Origin<sup>®</sup>. A escolha deste modelo foi baseada em testes realizados utilizando outros modelos disponíveis e comparando os valores obtidos de *R-quadrado* ("*R-square*"). Esta medida é conhecida como coeficiente de determinação e quanto mais próxima o seu valor estiver de 1, mais próximo o ajuste está dos dados pontuais, o modelo Voigt foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais.

### **3.4 Microscopia eletrônica de varredura (EBSD)**

Para se obter melhores dados estatísticos macroscópicos de forma confiável, a técnica de difração de elétrons retroespalhados (EBSD – "Electron Back Scatter Diffraction") foi utilizada para determinar (indiretamente) a fração recristalizada das amostras ensaiadas, observar se os grãos estavam deformados ou recristalizados e também para constatar a ocorrência ou não da recristalização dinâmica.

Após a microscopia ótica, as amostras foram novamente lixadas até a granulação de 1200 e depois polidas com alumina de 1,0  $\mu\text{m}$ . O polimento adicional das amostras foi realizado por 30 minutos com solução de 30 mL de

sílica coloidal em uma politriz – modelo MiniMet 1000 da Buehler. A sílica coloidal corrói até certo ponto a camada superficial, eliminando as possíveis deformações causadas pela abrasão das lixas, mas, neste material, somente o polimento com sílica não foi suficiente para gerar uma boa superfície para análise, sendo necessário fazer um polimento eletrolítico.

O polimento eletrolítico é feito por uma dissolução anódica de um metal em um eletrólito. Neste trabalho, o eletrólito utilizado foi ácido acético (95%) + ácido perclórico (5%) e os polimentos, em média, foram realizados com densidade de corrente em torno de  $1,2 \text{ A/cm}^2$  e com tempo de 20 s.

As amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura, modelo INSPECT S50, produzido pela FEI COMPANY™, acoplado a um sistema de EBSD da EDAX-AMETEK™. As análises foram feitas utilizando uma voltagem de aceleração dos elétrons de 30 kV, tamanho do spot 5 ou 6 dependendo do tamanho de grão das amostras, inclinação de 70 graus devido à geometria do sistema, com o foco dinâmico acionado e uma distância de trabalho de 14 mm. Todas as amostras apresentaram grande quantidade de pontos com índice de confiabilidade superior a 0,1, raro foram os pontos abaixo deste valor, mostrando que as amostras estavam bem preparadas.

### **3.5 Microscopia eletrônica de transmissão**

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi extensivamente empregada na observação e caracterização dos detalhes microestruturais como a distribuição das partículas de segunda fase e presença de discordâncias, parâmetros estes que exercem influência direta sobre o comportamento mecânico dos aços.

O microscópio utilizado nas análises foi um TECNAI™ G2 F20 fabricado pela FEI COMPANY™. Esse microscópio é um microscópio de transmissão-varredura ("STEM - Scanning Transmission Electron Microscope") cuja fonte de emissão é um canhão de efeito de campo ("FEG - Field Emission Gun") a 200 kV. Este equipamento possui detectores de campo claro e escuro para operação em STEM e um detector anular de campo escuro de alto ângulo -

HAADF ("*high-angle annular dark-field*") para obter imagens com contraste de número atômico no modo STEM.

Além disso, este MET é equipado com um analisador de raios X (EDX – Energy Dispersive X-Ray) da EDAX, modelo TECHNA, câmera CCD de alta resolução para a aquisição de padrões de difração e um analisador paralelo de perda de energia do elétron (PEELS - Parallel Electron Energy Loss Spectroscopy) produzido pela GATAN, onde somente a câmera de ultra-alta resolução foi utilizada para a aquisição de imagens em campo claro e escuro no modo TEM.

Para a observação das amostras foram utilizadas duas técnicas de preparação de amostras: extração por réplica de carbono e lâminas finas.

### *3.5.1 Preparação por extração de réplicas de carbono*

O uso desta técnica foi importante pois permitiu a obtenção de imagens de difração de elétrons e microanálise (EDX) das fases extraídas sem a interferência da matriz. Esta técnica também foi utilizada para a contagem do número de precipitados, e conseqüentemente a obtenção de informações como a fração volumétrica e a densidade de partículas.

Previamente as amostras foram preparadas com polimento e ataque eletroquímico para expor as partículas, seguindo as mesmas condições para as análises em microscopia ótica. Com as amostras devidamente secas, foi feita a deposição sob vácuo ( $5 \cdot 10^{-4}$  Pa) de uma camada fina de carbono na superfície de interesse da amostra. O carbono que foi depositado sobre a baquelite foi recortado ao redor da superfície de interesse e removido utilizando um bastão de algodão com acetona. Antes das extrações, os filmes de carbono foram cortados com estilete (dimensão de 2 x 2 mm). As remoções dos filmes de carbono foram feitas por meio de ataque eletrolítico, utilizando ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) 65% (o mesmo usado para revelar a microestrutura), densidade de corrente de 0,2 A/cm<sup>2</sup> e tempo de ataque de 20 segundos ( $\pm$  5 s). Os filmes foram extraídos das superfícies das amostras após cuidadosas submersões em

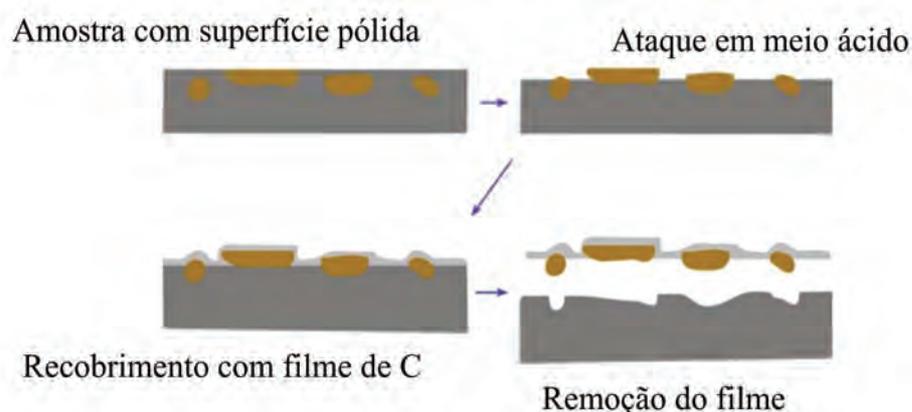


Figura 3.3 Ilustração do processo de remoção dos precipitados pela técnica réplica de carbono [108].

água destilada, lavados em água destilada e colocados em grade de Cu com dimensões padrão para MET, e analisados no microscópio.

A Figura 3.3 representa o processo para a remoção dos precipitados das amostras metálicas.

### 3.3.1.1 Contagem dos precipitados, cálculos das densidades de partículas e frações volumétricas e indexação dos difratogramas

Inicialmente, antes da contagem dos precipitados, foi feita uma análise no microscópio de transmissão (em baixo aumento) para verificar se todas as regiões de três grades de cada amostra apresentavam mais ou menos a mesma distribuição de precipitados. O objetivo desta etapa foi verificar se as extrações das partículas haviam sido uniformes.

Após esta averiguação inicial, foram capturadas imagens de pelo menos 200 precipitados. O aumento utilizado para a captura das imagens variou de região para região, dependendo do tamanho dos precipitados, de modo que a medida do diâmetro de partículas pequenas não ficasse comprometida.

As imagens foram processadas em analisadores de imagens para a melhoria de contraste e edição, quando necessário. Após esse processo, as partículas foram medidas de forma automática pelo software ImageTool, obtendo-se, ao final, uma distribuição de tamanhos para cada imagem.

Para a determinação do diâmetro do precipitado, assim como para o diâmetro dos grãos, foi utilizada a metodologia de diâmetro de Feret determinado pela área do objeto, independente da forma do precipitado. As distribuições foram ajustadas em curvas conforme o mesmo modelo utilizado para os tamanhos de grãos. Em algumas situações, o ajuste Voigt não foi possível, então se aplicou o modelo de Lorentz, o que não implica em mudanças significativas já que o principal objetivo foi mostrar a distribuição dos precipitados em função do tamanho e o valor médio destes (pico das curvas). A área de cada fotografia analisada também foi determinada de maneira automática pelo software.

A densidade de partículas foi calculada através da divisão do número de precipitados encontrados (acima de 200) pela área total analisada, que corresponde à soma das áreas de todas as fotos utilizadas para a contagem dos precipitados. Este método utilizado poderia estar superestimando o cálculo das densidades de partículas, uma vez que para determinar os tamanhos dos precipitados, procuraram-se regiões onde estes estavam presentes. Para verificar esta hipótese foi escolhida uma amostra com pouca e outra com intensa precipitação (depois da  $T_{nr}$ ) e então capturadas imagens em aumento intermediário (56 K) de 8 regiões aleatórias, que corresponderam aos centros de cada círculo da grade. As determinações das densidades de partículas desta maneira ficaram próximas ( $\pm 5\%$ ) dos valores encontrados quando se considera a contagem de pelo menos 200 partículas, validando o método utilizado neste trabalho.

Os cálculos das frações volumétricas foram realizados conforme as equações propostas por Maniar [109] e Hansen [74].

Maniar propôs a obtenção da fração volumétrica através da seguinte equação:

$$V_f = \frac{\pi}{3} \times \frac{N_r}{A_r} \times \frac{d^3}{d_{max}} \quad (3.4)$$

onde  $N_r$  é o número de partículas medidas,  $A_r$  a área analisada,  $d$  é o diâmetro médio e  $d_{max}$  é o diâmetro da maior partícula na área analisada.

Hansen propôs a seguinte expressão:

$$V_f = \frac{\pi}{6} \left[ \frac{N_s}{\alpha} (x^2 + \sigma_i^2) \right] \quad (3.5)$$

onde  $N_s$  é o número de partículas medidas por unidade de área,  $x$  é a média dos diâmetros das partículas,  $\sigma_i$  é o desvio padrão da média e  $\alpha$  é a eficiência da extração; sendo considerado que a profundidade da superfície replicada é  $2x$ , e assim a eficiência da extração incorpora esta variável.

Neste trabalho, a maioria dos difratogramas dos precipitados em réplicas de carbono foi obtida por meio de nanodifração. Esta técnica consiste em análises de difração com o tamanho do feixe em escala nanométrica, sendo isto possível através do controle das aberturas das lentes condensadoras. A constante de câmera utilizada para a obtenção dos difratogramas dos precipitados foi de 990 mm. A calibração foi feita com padrão de alumínio utilizando diferentes valores de constante de câmera para capturar os difratogramas.

Para cada partícula analisada foram coletados ao menos dois padrões de difração, em diferentes ângulos de inclinação, de modo a permitir maior segurança nas indexações. Inicialmente foi feito um levantamento das possíveis fases que poderiam estar presentes neste tipo de aço, e assim buscou-se na base de dados ICSD ("Inorganic Crystal Structure Database") informações sobre a estrutura cristalina das possíveis fases. Com estas informações, as indexações dos padrões de difração foram feitas utilizando o software Jems32 [110].

### 5.3.2 Preparação por lâminas finas

Após a realização dos ensaios termomecânicos, as regiões úteis dos corpos de provas foram retiradas dos cilindros usinados. As amostras foram cortadas no sentido transversal e para isso utilizou-se uma máquina de corte de precisão da marca South Bay Technology inc. (SBT), modelo 650 (Low Speed / Diamond Wheel Saw), com disco de corte CNB de 0,3 mm de espessura. Estas sofreram lixamento metalográfico até a grana de lixa #1200,

até que a espessura fosse inferior a 150  $\mu\text{m}$  de espessura. Os discos foram cortados com punção com diâmetro de 3 mm, lixados e polidos até a espessura inferior de 60  $\mu\text{m}$ .

Após o lixamento os discos foram limpos em um equipamento de ultrassom, submerso em acetona, por aproximadamente 10 minutos. Em seguida, as amostras foram submetidas ao polimento eletrolítico por um jato de eletrólito composto de ácido acético (95%) + ácido perclórico (5%), utilizando um dispositivo de polimento eletrolítico Struers<sup>TM</sup>, modelo Tenupol III. Com este sistema é possível controlar parâmetros como temperatura, diferença de potencial e densidade de corrente, permitindo a obtenção de amostras com áreas finas de boa qualidade.

A Figura 3.4 ilustra o procedimento utilizado para a preparação das lâminas finas.

Antes das observações no microscópio, as amostras foram limpas através de um limpador por plasma (“plasma cleaner”) utilizando um equipamento Fischione 1020, para a retirada de produtos orgânicos superficiais que por ventura tenham sido formados no intervalo entre a preparação das amostras e a observação das mesmas.

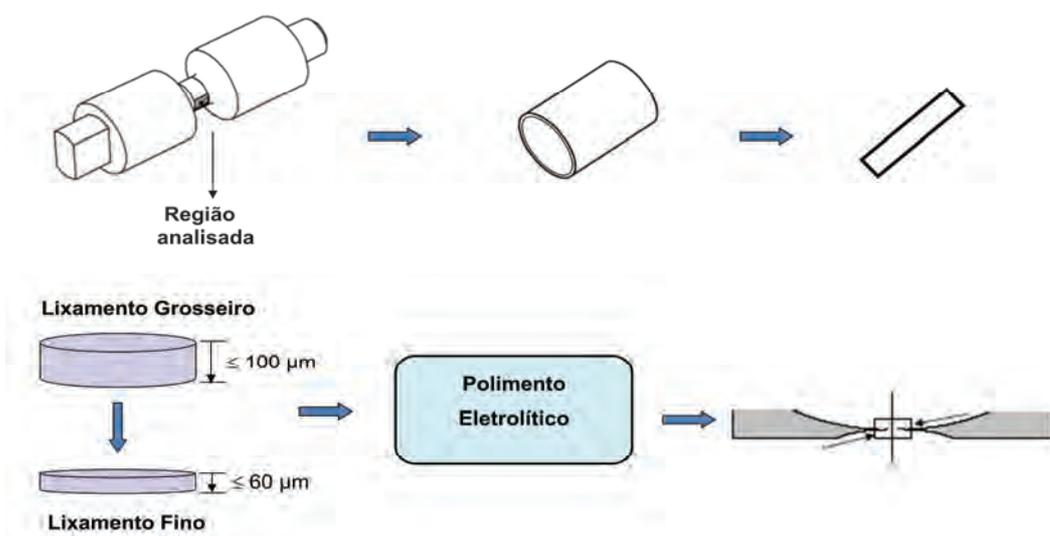


Figura 3.4 Esquema do procedimento utilizado na preparação de lâminas finas, para a obtenção de áreas finas.

## 4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

### 4.1 Ensaios de múltiplos passes em resfriamento contínuo

As curvas experimentais da Figura 4.1 mostram resultados obtidos dos ensaios com sequência de passes em resfriamento contínuo com deformações de 0,3, após o reaquecimento a 1250°C, com tempo entre passes de 50, 20 e 5 s e com até 13 passes de deformações, sendo esta a quantidade máxima de passes realizada neste trabalho. De maneira geral, observa-se que a tensão aumenta com a evolução da sequência de deformações sendo que esse aumento é mais acentuado em temperaturas mais baixas. Conforme a amostra é deformada, há um aumento no nível de tensão, que é devido ao resfriamento. No entanto, em temperaturas mais baixas o aumento é mais acentuado devido à resistência do material com a queda de temperatura e também pela ação simultânea de mecanismos de endurecimento como o acúmulo de discordâncias ancoradas por precipitados, que passam a ser expressivos depois da  $T_{nr}$  (temperatura de não-recristalização).

A evolução da tensão média equivalente (TME) em função do inverso da temperatura e a determinação do valor da  $T_{nr}$  estão mostradas na parte (B) das Figuras 4.1. Ao reduzir a temperatura de deformação há um aumento acentuado no valor da TME necessária para deformar o material, sendo que este acréscimo gera mudança na inclinação da curva TME vs  $1/T$ , demarcando duas regiões distintas (aqui nomeadas como Região I e II). A  $T_{nr}$  representa a temperatura a partir da qual a recristalização não se completa no intervalo de tempo entre passes e o seu valor é determinado pela interceptação dos dois segmentos de reta. Assim, a região I corresponde às condições em que o material ainda sofre recristalização completa e na região II a recristalização é incompleta ou parcial.

Os valores das  $T_{nr}$  estão indicados nas figuras e ficaram próximos de 1110°C, e não apresentam uma correlação direta com o tempo entre passes.

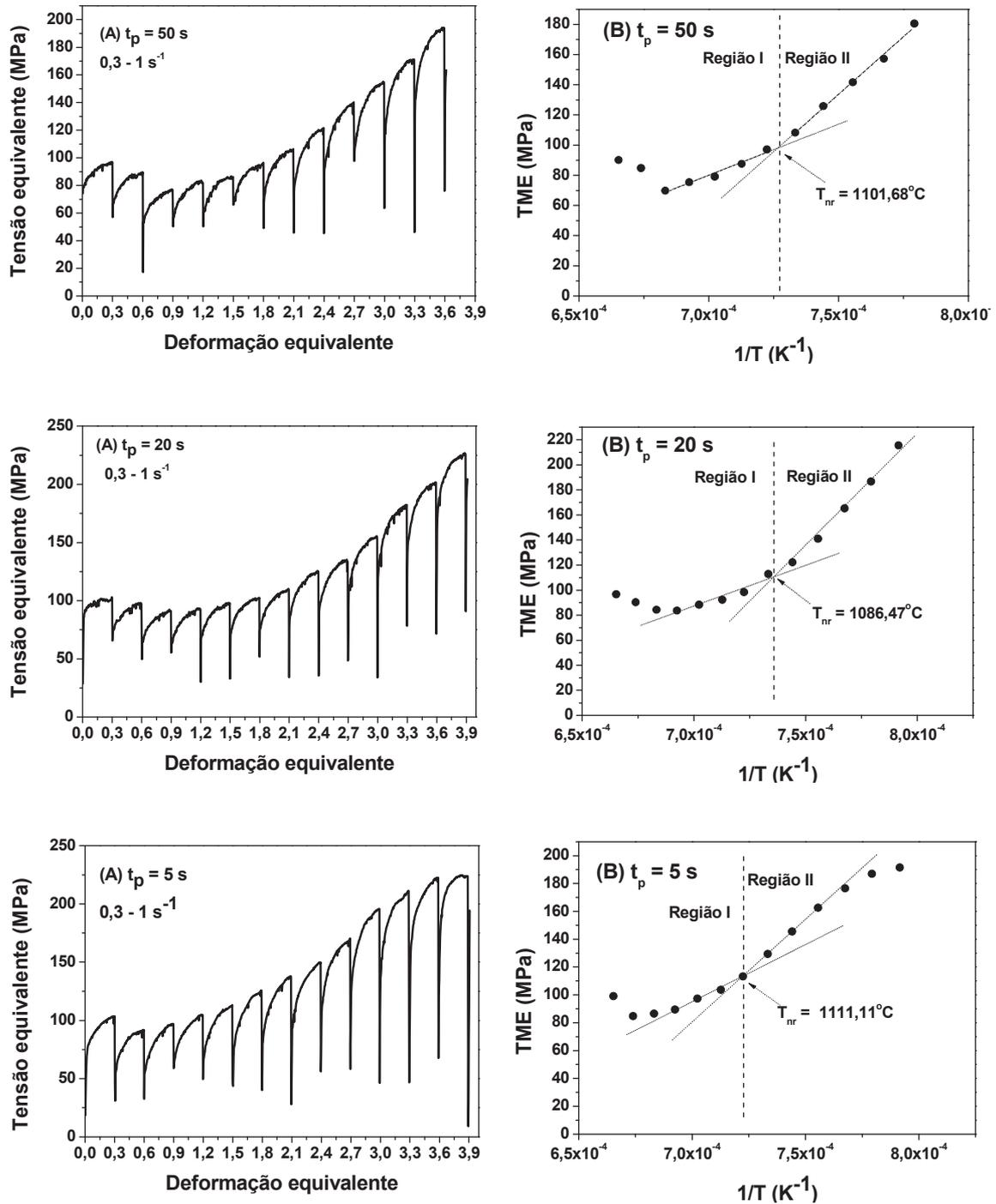


Figura 4.1 Curvas de escoamento plástico obtidas em resfriamento contínuo com deformações múltiplas de 0,3 (A). Evolução da tensão média equivalente (TME) com o inverso da temperatura absoluta ( $1/T$ ) (B).

Também, pode-se observar que na região I os valores da TME nas duas primeiras deformações desviam do comportamento linear esperado. Isso se

deve ao fato de que as recristalizações dinâmicas e estáticas são muito rápidas, proporcionando amaciamento ao material.

Sobreposições das curvas estão apresentadas na Figura 4.2 e observa-se que nos dois primeiros passes a tensão para deformar o material é praticamente a mesma independentemente do tempo entre passes. Nas 3 condições a tensão diminui após as duas primeiras deformações mostrando que o material sofre amaciamento. Do terceiro até o sexto passe nota-se uma diferença nos níveis de tensão sendo que quanto menor o tempo entre passes maior é a tensão, e à medida que o número de passes aumenta, maior é a diferença. Do sétimo ao décimo passe verificam-se valores parecidos para as amostras com 50 e 20 s, que diferem significativamente da outra curva com 5 s. Esta última exige em média 30 MPa a mais de tensão para ser deformada. A partir do 10º passe a tensão é ligeiramente maior para a amostra com um intervalo de 20 s do que para a com 50 s, e estas ainda permanecem com uma diferença significativa em relação à amostra com 5 s. No entanto, as tensões foram praticamente iguais na última deformação.

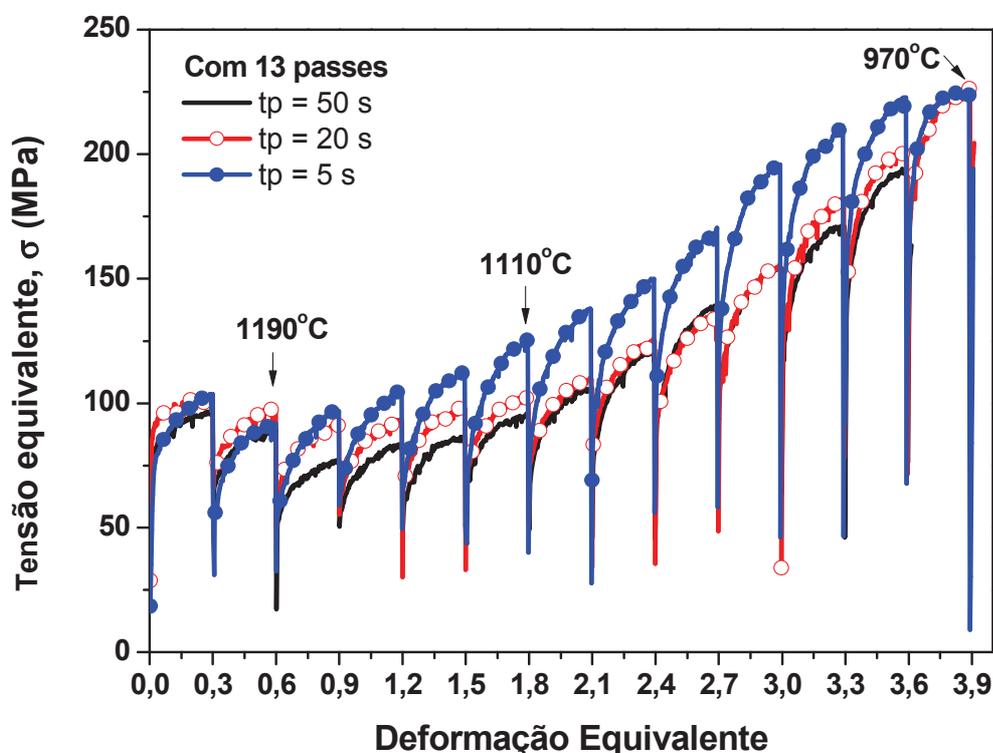


Figura 4.2 Sobreposição das curvas de escoamento plástico obtidas em resfriamento contínuo com deformações múltiplas de 0,3 e tempo entre passes de 50, 20 e 5 s.

## 4.2 Condições de partida: Amostras como recebida, após o encharque e sem deformação

A Figura 4.3 apresenta as micrografias e os gráficos das distribuições dos tamanhos de grãos do material como recebido, após 5 minutos na temperatura de solubilização de 1250°C (encharque) e após 30 s na temperatura de 1000°C, sem deformação.

A microestrutura do material na condição como recebido (recozido a 1030°C por 1 hora e resfriado em água) da Villares Metals tem tamanho de grão médio de 15 µm e a presença de alguns precipitados dispersos na matriz.

O material, após a solubilização a 1250°C por 5 minutos, apresentou um tamanho de grão médio de 62 µm, porém com um crescimento anormal dos grãos. É possível observar também que alguns precipitados grandes permanecem insolúveis após o encharque. Trabalhos anteriores do grupo [32,33] mostraram que a temperatura para início de crescimento de grão deste material é de 1030°C.

A última micrografia corresponde ao resfriamento do material de 1250 °C para 1000°C, sem a aplicação de deformação. Conforme exposto na metodologia, o material foi aquecido até a temperatura de solubilização, mantido nesta por 5 minutos, resfriado até 1000°C com uma taxa de resfriamento de 24°C/min e mantido nesta temperatura por 30 s antes da tempera. Este ensaio foi realizado com o objetivo de analisar o quanto de material precipitava somente com o resfriamento, sem deformação (sem precipitação induzida), e a temperatura de 1000°C foi escolhida por estar próxima da temperatura dos ensaios interrompidos logo após a temperatura de não recristalização. Observa-se que praticamente não houve alteração do tamanho de grão, em relação à amostra após o encharque, resultado esperado já que não houve recristalização.

Na Figura 4.4 tem-se a sobreposição das curvas ajustadas para as distribuições dos tamanhos de grãos, onde se pode observar que as curvas da amostra após a solubilização e a da que não sofreu deformação não apresen-

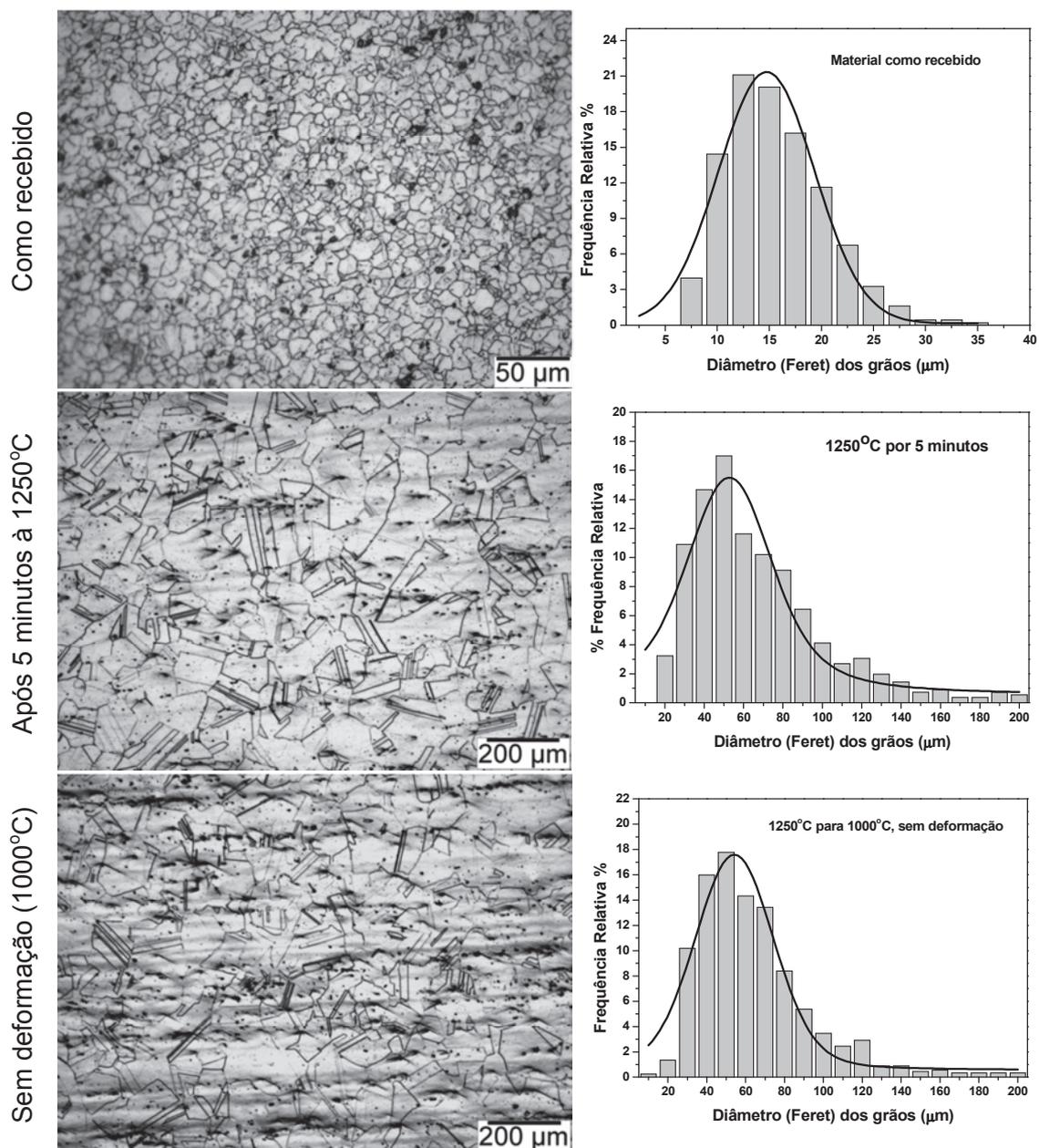


Figura 4.3 Micrografias óticas e gráficos das distribuições estatísticas dos tamanhos de grãos das amostras como recebido, após encharque e a 1000°C sem deformação.

tam diferenças significativas na distribuição e nem no pico, que representa o valor médio.

As extrações dos precipitados por réplicas de carbono foram realizadas com o objetivo de analisar a composição química e a difração de elétrons dos precipitados sem a interferência da matriz. Esta técnica também foi utilizada

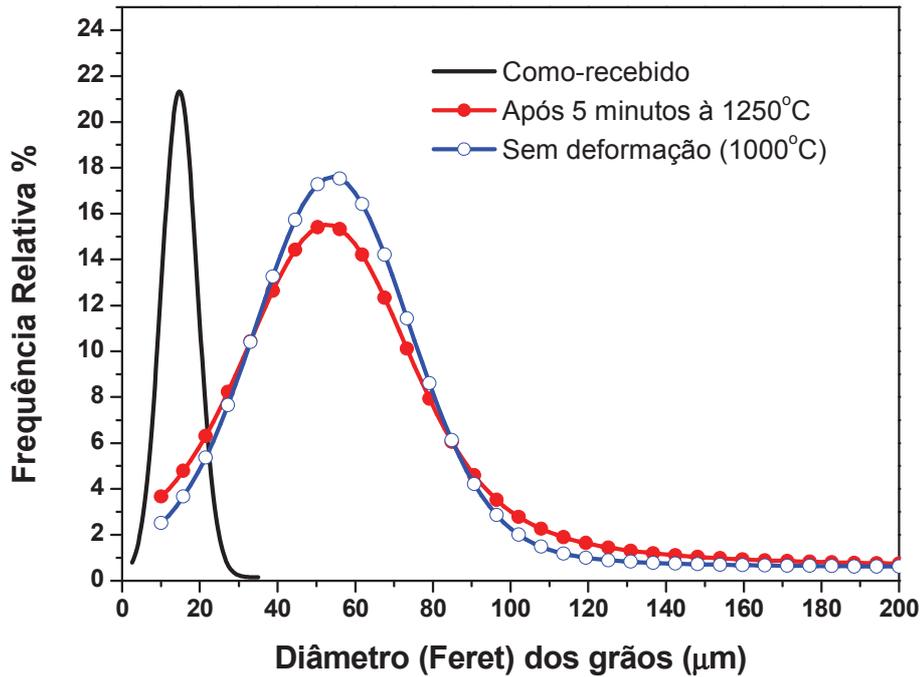


Figura 4.4 Curvas Voigt ajustadas para as distribuições de tamanho de grãos das amostras nas condições de como recebido, após o encharque e a 1000°C, sem deformação.

para a contagem de pelo menos 200 precipitados de cada amostra e serviu para a obtenção de informações como fração volumétrica dos precipitados e densidade de partículas. Conforme mencionado genericamente na metodologia e reproduzido aqui com mais detalhes, na apresentação de todos os resultados de réplicas deste trabalho, a primeira micrografia foi obtida com um aumento de 7000 vezes para que fosse possível comparar qualitativamente as diferenças de intensidade de precipitação entre as amostras. Este aumento foi escolhido porque em aumentos menores os precipitados pequenos não seriam visualizados. Para uma melhor visualização das partículas pequenas, ampliações maiores foram utilizadas para a captura das imagens e são apresentadas com o objetivo de mostrar os aspectos gerais das amostras.

Para a identificação das partículas nas regiões em que estas não apresentavam tonalidade escura (sem contraste) ou forma bem definida, foi utilizado um detector HAADF ("*high-angle annular dark-field*") para auxiliar na distinção entre partículas e aglomerados de carbono, por exemplo, que poderiam ser oriundos do processo de deposição de carbono. Esta técnica

apresenta tons de cinza proporcionais ao número atômico ou densidade da fase, também conhecido como Z-contraste, permitindo a obtenção de imagens com excelente contraste, e tornando mais fácil a eliminação de partículas espúrias provenientes da preparação.

A Figura 4.5 apresenta micrografias correspondentes aos precipitados extraídos da amostra após o encharque. Nesta amostra a maioria dos precipitados foi dissolvida, mas ainda é possível observar a presença de alguns precipitados insolúveis. Na Figura 4.5A tem-se uma micrografia em baixo aumento (7000 X) mostrando que a precipitação não é muito intensa. Análises em outras regiões da amostra mostraram que os precipitados estavam distribuídos uniformemente sobre o filme de carbono. O termo uniforme neste

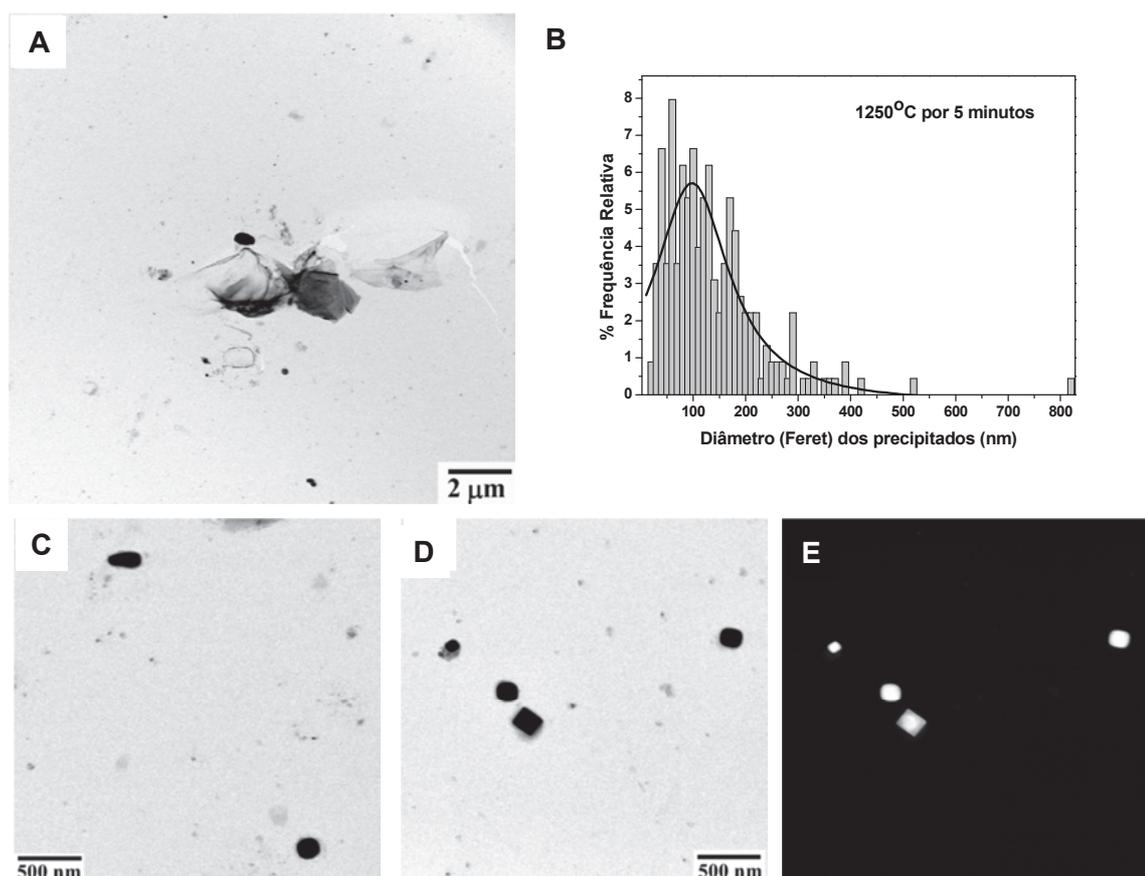


Figura 4.5 Micrografias dos precipitados extraídos por réplica de carbono do material após 5 minutos na temperatura de 1250°C, obtidas no modo STEM, campo claro, a 7000X (A); distribuição do tamanho de precipitados, com o respectivo ajuste de uma curva Voigt (B); precipitados de outras regiões da amostra (C, D); imagem em HAADF da região analisada em D (E).

caso refere-se ao fato das amostras não apresentarem regiões com alta concentração de precipitados e outras regiões com baixa concentração. Existe uma grande dispersão de precipitados, mas distribuídos homogeneamente na amostra, em todas as áreas dos círculos da grade utilizada como suporte.

As Figuras 4.5C a 4.5E apresentam precipitados em outras regiões da amostra. Figura 4.5E uma imagem em HAADF da mesma região da Figura 4.5D, exemplificando a utilidade da técnica na identificação dos precipitados, como pode ser observado na Figura 4.5D, existem partículas de carbono, com tonalidades mais claras, que poderiam ser confundidas com precipitados no software de análise de imagens, com o uso do HAADF essas partículas desaparecem, possibilitando, assim, uma análise quantitativa confiável.

De uma maneira geral, os precipitados encontrados após o encharque foram grandes, com uma distribuição multi-modal (ao redor de 50, 100 e 170 nm), conforme pode ser visualizado na Figura 4.5B, com uma grande dispersão de valores e com um tamanho médio de 133 nm e apresentando uma densidade de partículas de  $0,32 \text{ partículas}/\mu\text{m}^2$ , conforme pode ser visualizado na Tabela 4.1.

Os dados correspondentes à amostra que foi resfriada de  $1250^\circ\text{C}$  para  $1000^\circ\text{C}$ , sem a aplicação de deformação estão apresentados na Figura 4.6. Nitidamente observa-se que houve um aumento sensível na precipitação, sendo que as partículas se apresentaram com uma distribuição mono-modal, com grande dispersão de valores e com um tamanho médio de 61,53 nm. Nas micrografias observa-se a convivência de precipitados pequenos (menores que 100 nm) e de precipitados maiores, provavelmente provenientes do estágio de solubilização, conforme discutido acima. A densidade de partículas foi 10 vezes maior em relação ao material após a solubilização.

A Tabela 4.1 resume as principais informações obtidas para as três amostras apresentadas anteriormente, juntamente com os desvios padrões, que de um modo geral, foram altos para todos os resultados obtidos neste trabalho, devido à grande dispersão de valores de tamanhos encontrados.

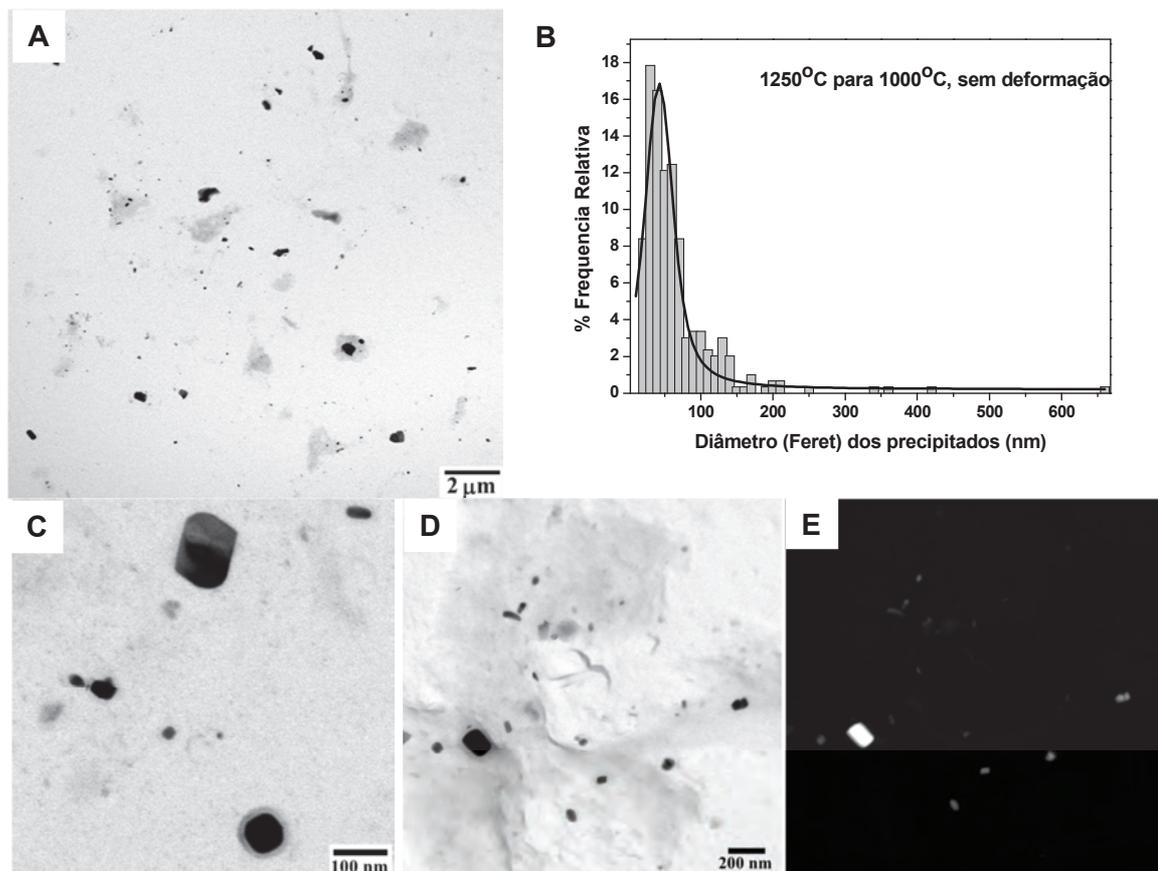


Figura 4.6 Micrografias dos precipitados extraídos por réplica de carbono do material a 1000°C e sem deformação, obtidas no modo STEM a 7000X (A); distribuição do tamanho de precipitados, com o respectivo ajuste de uma curva Voigt (B); precipitados de outras regiões da amostra (C,D); imagem em HAADF da região analisada em D (E).

Tabela 4.1 Dados de tamanho médio dos grãos, tamanho médio dos precipitados e densidade de partículas para as amostras após o encharque e a 1000°C sem deformação.

Amostra	$D_{\text{grão}} (\mu\text{m})$ (desvio)	$D_{\text{precipitado}} (\text{nm})$ (desvio)	$\rho_{\text{partículas}}$ (part./ $\mu\text{m}^2$ )
Recebida	14,35 (4,75)	—	—
Após encharque	61,84 (34,41)	133,03 (95,84)	0,32
1000°C, sem deformação	59,20 (29,80)	61,53 (60,86)	3,20

### 4.3 Efeito do tempo entre passes na precipitação e na recristalização

Conforme descrito na metodologia, visando avaliar o tempo entre passes sobre os processos de recristalização e precipitação, o estudo consistiu em interromper o processamento do material em determinada posição da sequência de deformação e com tempos entre passes de 50, 20 e 5 s.

Os resultados serão apresentados em função do tempo entre passes, sendo que os dados serão apresentados na seguinte ordem:

- a) Microscopia ótica – avaliação da evolução do tamanho de grão ao longo do processamento, distribuições dos tamanhos de grãos (> 400 grãos) com as respectivas curvas de ajustes;
- b) EBSD –. As análises permitiram:
  - (b.i) verificar se o material apresentava orientação preferencial, através do inverso da figura polo (IPF), onde cada cor corresponde a uma orientação de acordo com o triângulo unitário de referência;
  - (b.ii) como o EBSD é uma técnica mais precisa que a ótica e MEV, que consegue observar orientação, é possível diferenciar entre grãos e subgrãos e, desta forma, obter dados confiáveis quanto à distribuição de tamanhos e que independem do operador;
  - (b.iii) obter a fração recristalizada do material em determinadas etapas do processamento através das frações dos contornos de alto ( $\theta > 15^\circ$ ) e baixo ( $2 < \theta < 15^\circ$ ) ângulo;
- c) Réplicas de carbono – imagens de algumas regiões das amostras para demonstrar tamanhos, formatos e distribuições de algumas partículas, distribuições do diâmetro dos precipitados e as curvas ajustadas para estas, que foram obtidas considerando-se aos menos 200 partículas.

### 4.3.1 Tempo entre passes de 50 s: amostras obtidas em ensaios interrompidos após o 2º, 6º e 12º passes de deformação

A Figura 4.7 apresenta as micrografias óticas e as distribuições dos tamanhos de grão, assim como as curvas ajustadas para tais distribuições, para as amostras obtidas em ensaios interrompidos após o 2º, 6º e 12º passes de deformação, com tempo entre passes de 50 s.

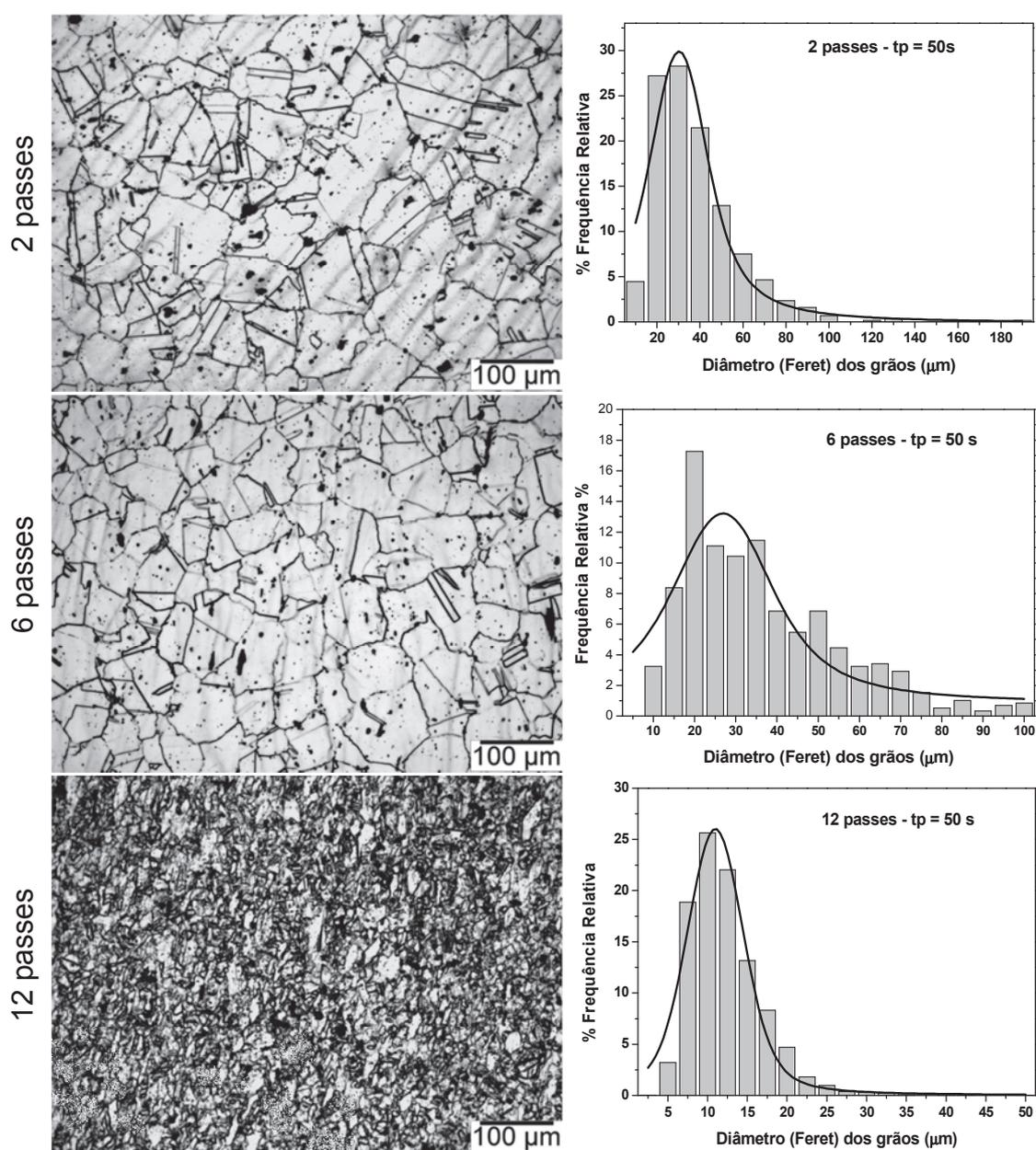


Figura 4.7 Micrografias óticas e os gráficos das distribuições estatísticas dos tamanhos de grãos das amostras com tempo entre passes de 50 s.

Após 2 passes de deformação o material sofreu recuperação e recristalização e o tamanho de grão diminuiu de  $\sim 60 \mu\text{m}$  (Tabela 4.1) para  $33 \mu\text{m}$ , sendo praticamente este mesmo valor apresentado para a amostra após 6 passes. Já com 12 passes o tamanho de grão do material é reduzido para  $11 \mu\text{m}$ .

A Figura 4.8 mostra a sobreposição das curvas ajustadas para as distribuições dos tamanhos de grãos destas amostras em comparação com a amostra após o encharque. De modo geral, observa-se que houve refino de grão. Entretanto, os valores de tamanhos de grão são similares em temperaturas superiores às da  $T_{nr}$  e reduz drasticamente em temperaturas inferiores às da  $T_{nr}$ . Este fato demonstra que os precipitados passam a ser efetivos no processo de recristalização, retardando-o e fazendo com que ele ocorra parcialmente.

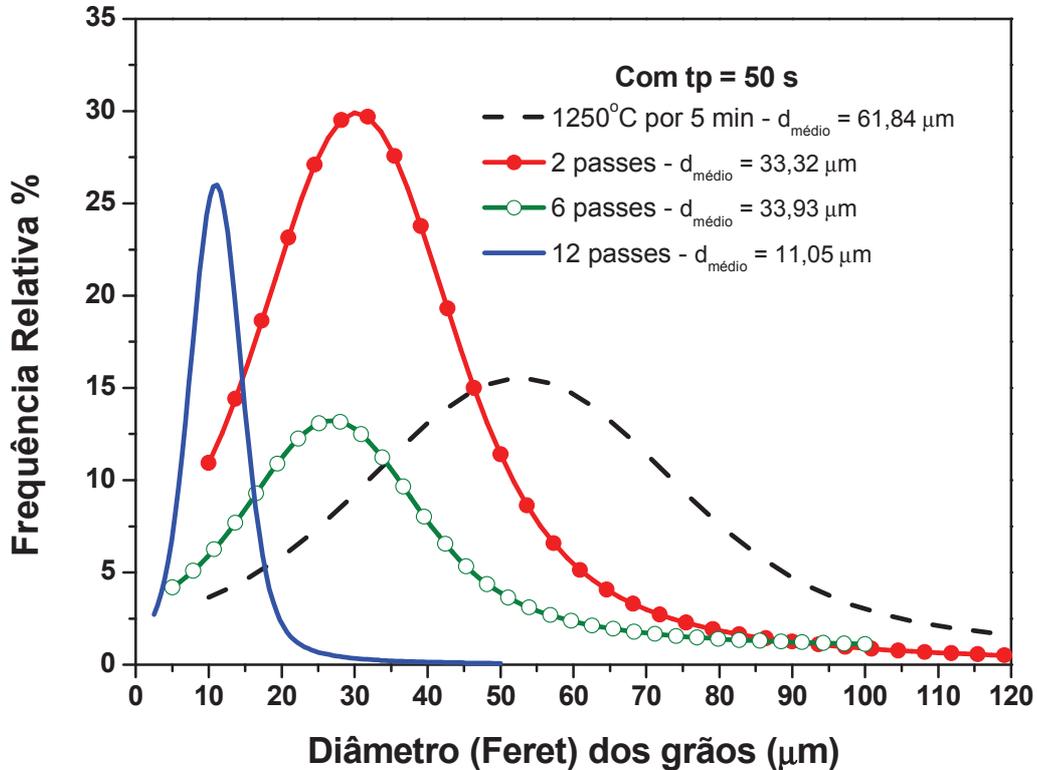


Figura 4.8 Sobreposição das curvas Voigt ajustadas para as distribuições de tamanho de grãos das amostras com tempo entre passes de 50 s.

As Figuras 4.9 a 4.11 apresentam os dados obtidos via difração de elétrons retroespalhados (EBSD), sendo que a informação mais importante obtida a partir desta análise foi a porcentagem recristalizada do material após a interrupção do ensaio, sendo que o termo fração recristalizada, neste trabalho, refere-se às medidas de contornos de alto ângulo. Os dados permitiram observar mais detalhadamente a microestrutura e mostrando se ainda havia deformação nos grãos.

A Figura 4.9 apresenta os dados correspondentes à amostra com 2 passes de deformação. Na Figura 4.9A tem-se a figura do inverso da figura de polo (IPF) mostrando que os grãos não apresentam orientação preferencial. A maioria dos grãos (~20%) apresentou diâmetros em torno de 30  $\mu\text{m}$  (Figura 4.9B), sendo este valor muito próximo ao que foi medido nas micrografias óticas. Entretanto, a distribuição é multimodal e aproximadamente 15% dos grãos tiveram tamanhos da ordem de 15  $\mu\text{m}$  e 6% tamanhos da ordem de 7  $\mu\text{m}$ .

A qualidade da imagem (IQ) é mostrada na Figura 4.9C e é uma medida direta da intensidade das bandas de Kikuchi. Assim, as imagens de IQ descrevem a qualidade de um padrão de EBSD, onde a distorção no volume difratado produz um padrão de difração mais difuso. Para a amostra com 2 deformações observa-se que há boa qualidade nos padrões indexados, sendo possível visualizar nitidamente os contornos de grãos. Observa-se a presença de maclas em alguns grãos, precipitados no interior e nos contornos de grãos, e os grãos com diferentes tamanhos.

A fração recristalizada desta condição de ensaio é mostrada na Figura 4.9D, onde as linhas vermelhas correspondem aos contornos de baixo ângulo e as linhas azuis aos contornos de alto ângulo. A porcentagem recristalizada foi de 81%, revelando que o material recristalizou-se completamente neste intervalo de tempo.

Os dados de EBSD da amostra com 6 passes de deformação estão apresentados na Figura 4.10 onde foi novamente constatado que não há orientação preferencial e o tamanho de grão médio, para esta região analisada, foi de aproximadamente 40  $\mu\text{m}$ , levemente superior ao encontrado nas medidas de microscopia ótica. Os pontos superiores com valores da ordem de 100  $\mu\text{m}$

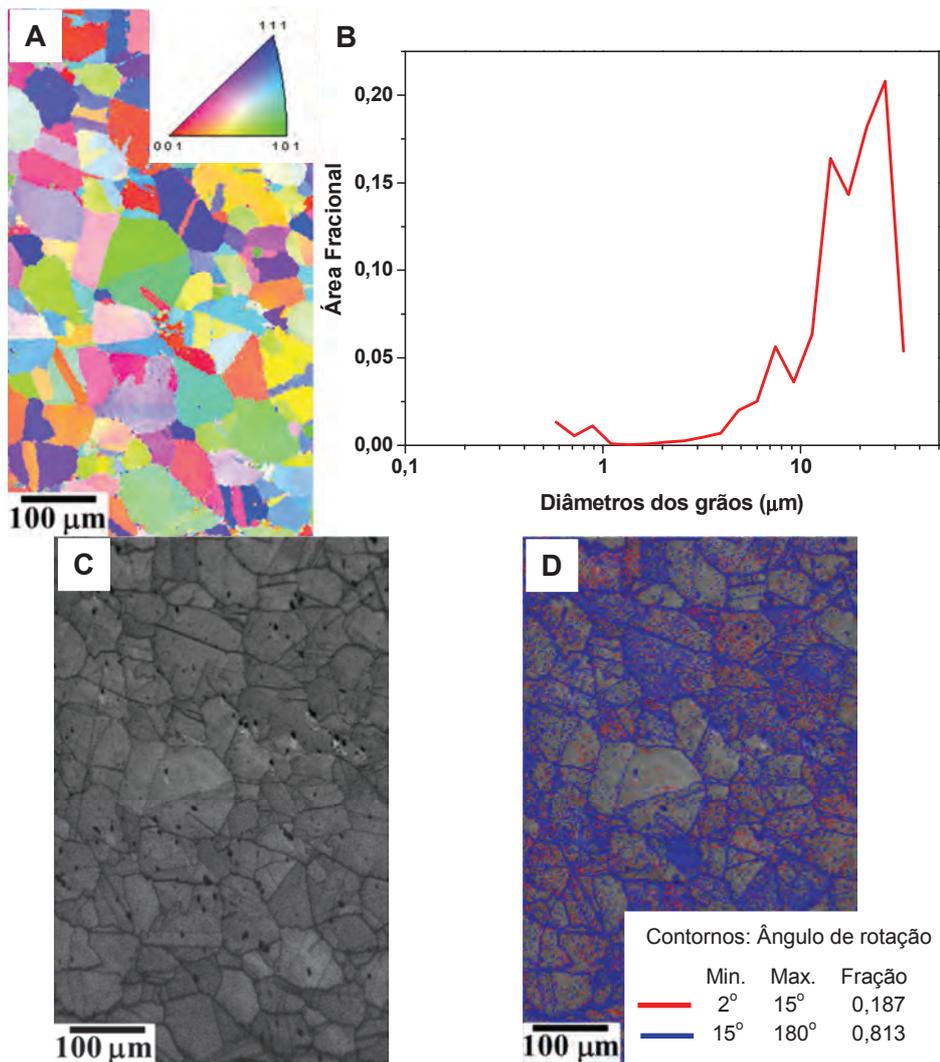


Figura 4.9 Mapas e dados de EBSD/OIM para a amostra após 2 passes de deformação e tempo entre passes de 50 s. Mapa do inverso da figura de polo (A); distribuição de tamanho de grão (B); mapa de qualidade de imagem (IQ) (C); contornos de grãos de alto ângulo,  $\theta > 15^\circ$  e contornos de subgrãos,  $2 < \theta < 15^\circ$  (D).

(salto na curva) correspondem aos contornos não fechados na borda da imagem. Entretanto, há que se confiar também nos dados obtidos por microscopia ótica, visto que estes foram obtidos a partir de várias regiões da amostra, com uma estatística melhorada quando comparada com uma única região visualizada pelo EBSD. A distribuição foi mais uma vez multimodal, com tamanhos de 20  $\mu\text{m}$  (7%), 35  $\mu\text{m}$  (21%) e 50  $\mu\text{m}$  (16%). Maclas e precipitados estão presentes. É possível notar que ainda existe deformação na amostra, denotado pelos 33% de subgrãos (Figura 4.10D), mas podemos dizer que houve praticamente completa recristalização, já que a literatura tem mostrado

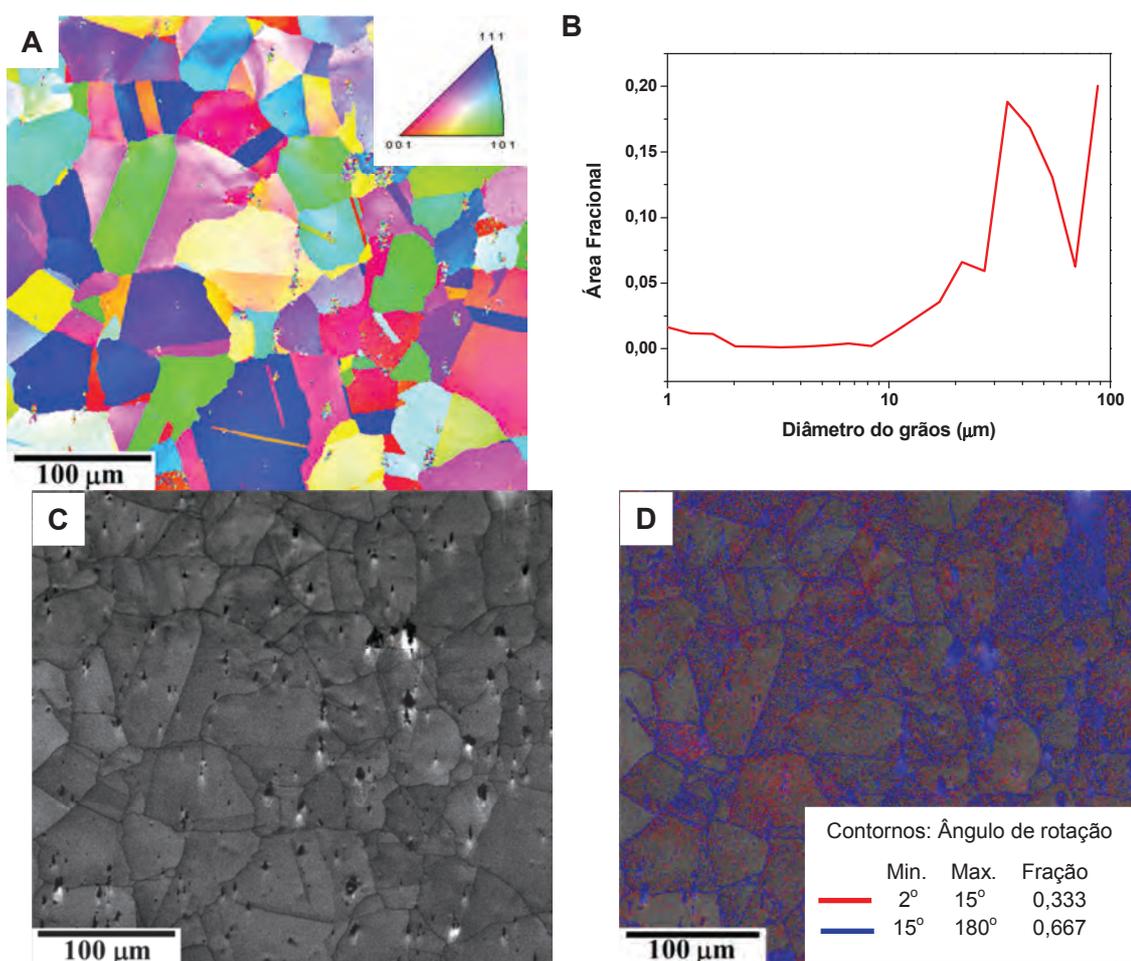


Figura 4.10 Mapas e dados de EBSD/OIM para a amostra após 6 passes de deformação e tempo entre passes de 50 s. Mapa do inverso da figura de polo (A); distribuição de tamanho de grão (B); mapa de qualidade de imagem (IQ) (C); contornos de grãos de alto ângulo,  $\theta > 15^\circ$  e contornos de subgrãos,  $2 < \theta < 15^\circ$  (D).

que quando os contornos de alto ângulo estão próximos ou acima de 70%, a recristalização é completa [111].

Na Figura 4.11 têm-se as informações de EBSD da amostra com 12 deformações onde se observa o alto grau de deformação que ainda está presente na amostra, ou seja, ~ 50% de subgrãos e também que muitos dos grãos estão alongados, indicando que o processo de recristalização não se completa totalmente. O valor do tamanho médio dos grãos (~ 10  $\mu\text{m}$ ) é similar ao obtido por microscopia ótica, a distribuição é bimodal (6  $\mu\text{m}$  - 10% e 12  $\mu\text{m}$  - 25%) e a fração recristalizada está próxima a 50%, confirmando a recristalização parcial.

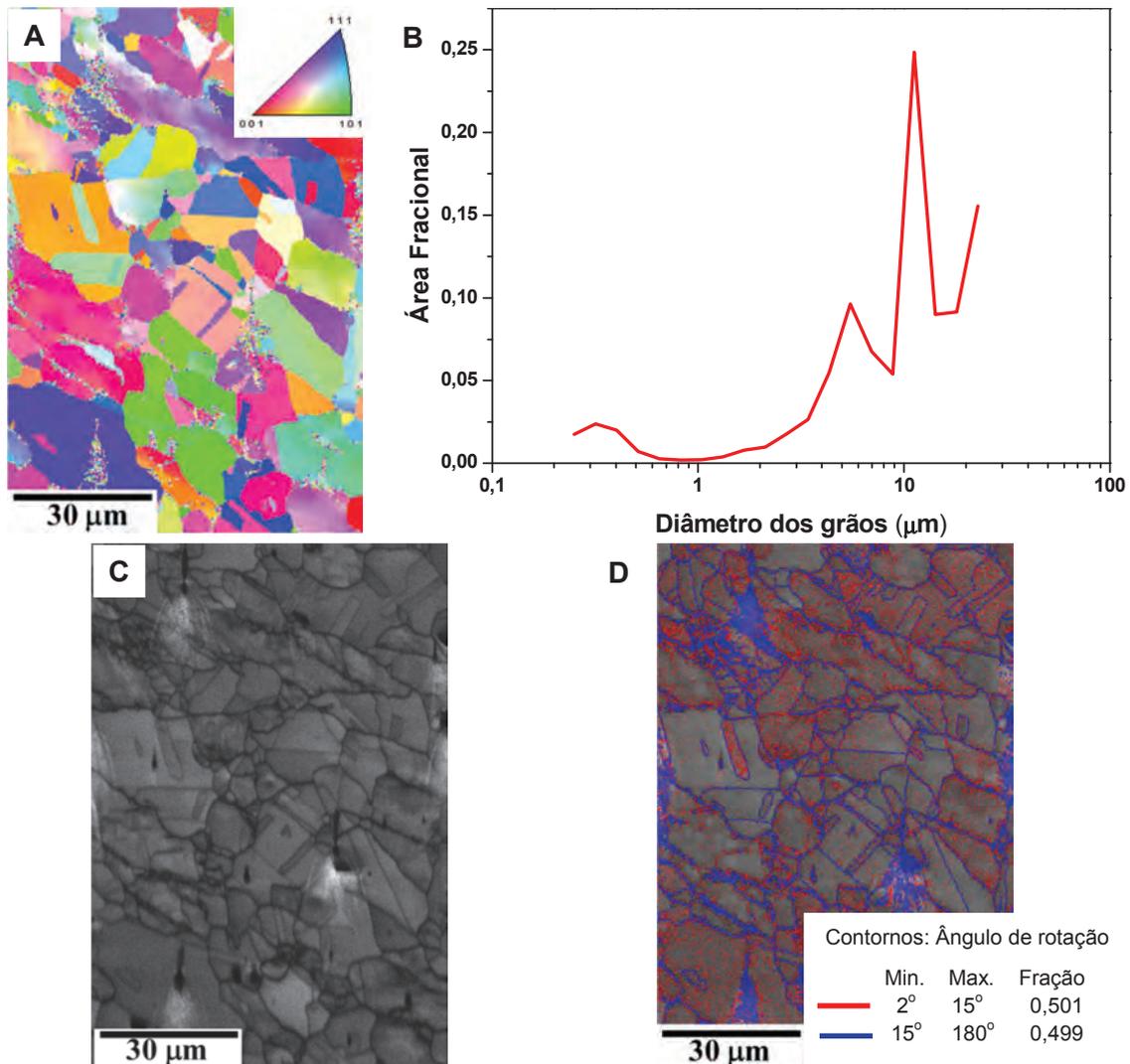


Figura 4.11 Mapas e dados de EBSD/OIM para a amostra após 12 passes de deformação e tempo entre passes de 50 s. Mapa do inverso da figura de polo (A); distribuição de tamanho de grão (B); mapa de qualidade de imagem (IQ) (C); contornos de grãos de alto ângulo,  $\theta > 15^\circ$  e contornos de subgrãos,  $2 < \theta < 15^\circ$  (D).

As Figuras 4.12 à 4.14 apresentam a evolução da precipitação durante o processamento e a Tabela 4.2 apresenta os principais dados relativos às amostras com tempo de 50 s.

Os precipitados encontrados após o encharque foram grandes, com um tamanho médio de 133 nm. Já o valor médio dos precipitados encontrados para a amostra após 2 passes de deformação e tempo de 50 s foi maior do que o encontrado após a solubilização, 153 nm, indicando que ocorreu coalescimento

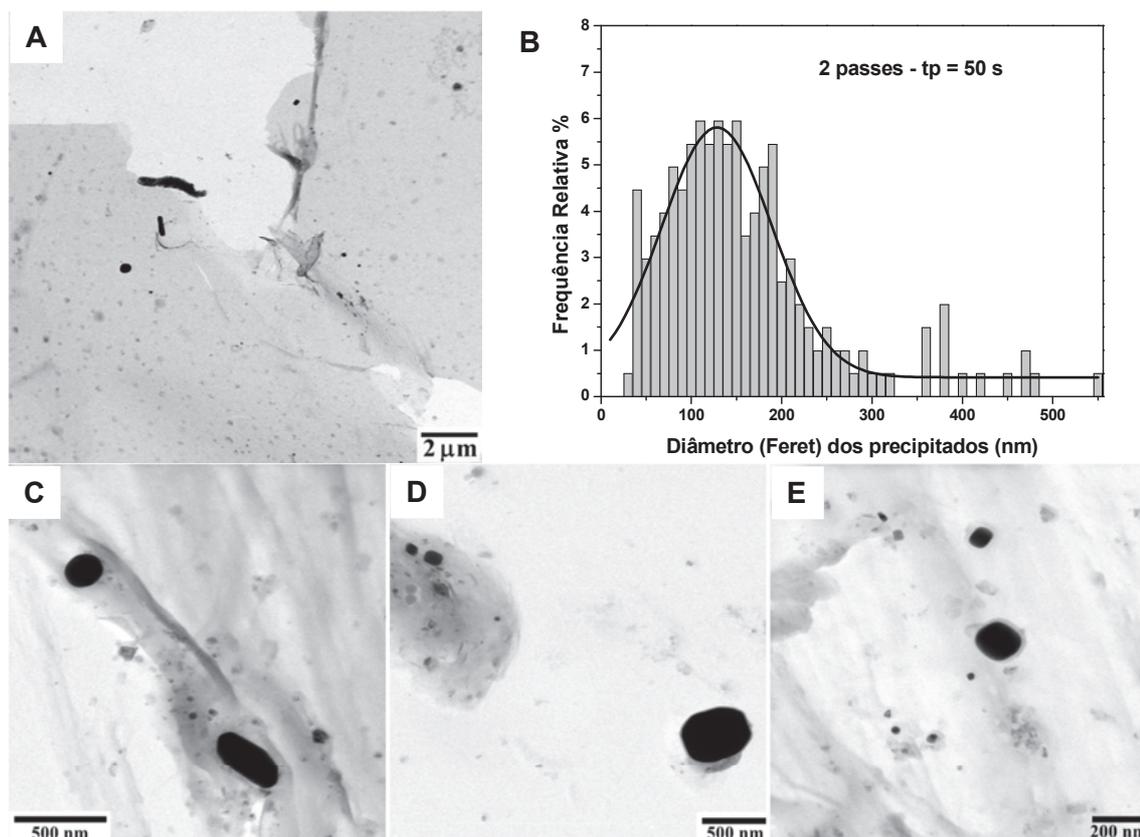


Figura 4.12 MET dos precipitados extraídos por réplica de carbono da amostra após 2 passes de deformação e tempo entre passes de 50 s, 7000X (A); distribuição do tamanho de precipitados, com o respectivo ajuste de uma curva Voigt (B); precipitados de outras regiões da amostra (C,D,E).

de alguns precipitados, mas observa-se também a presença de precipitados pequenos ( $< 50$  nm). A densidade de partículas é ligeiramente superior à da amostra após a solubilização. A primeira micrografia, que de maneira geral representa como estava a amostra, mostra uma precipitação menor quando comparada com as outras condições anteriores. Entretanto, a micrografia apresenta a presença de aglomerados de carbono (partículas mais claras), que pode dar a falsa impressão de que a precipitação é maior. Também foram observadas partículas de diferentes formas: redondas, alongadas e quadradas.

Após o 6º passe (Figura 4.13), observa-se que o tamanho médio dos precipitados diminui e a quantidade de precipitados por área está um pouco acima das condições anteriores (encharque e 2 passes).

Ao comparar as imagens com mesma ampliação (7000X), pode-se observar que a quantidade de precipitados é muito maior ao final de 12º passe

(Figura 4.14), com uma densidade de partículas 50 vezes maior do que a da amostra após a solubilização. Este fato era esperado visto que esta deformação foi dada em temperaturas inferiores à da temperatura de não recristalização.

A sobreposição das curvas ajustadas para as distribuições dos tamanhos de precipitados para as amostras com tempo de 50 s é apresentada na Figura 4.15, juntamente com da amostra após o encharque e a Tabela 4.2 resume a evolução do tamanho médio dos grãos, fração recristalizada, tamanho médio dos precipitados e densidade de partículas. Observa-se que, conforme as deformações vão sendo aplicadas, ocorre uma redução do tamanho médio dos precipitados e consequentemente um maior refino de grão.

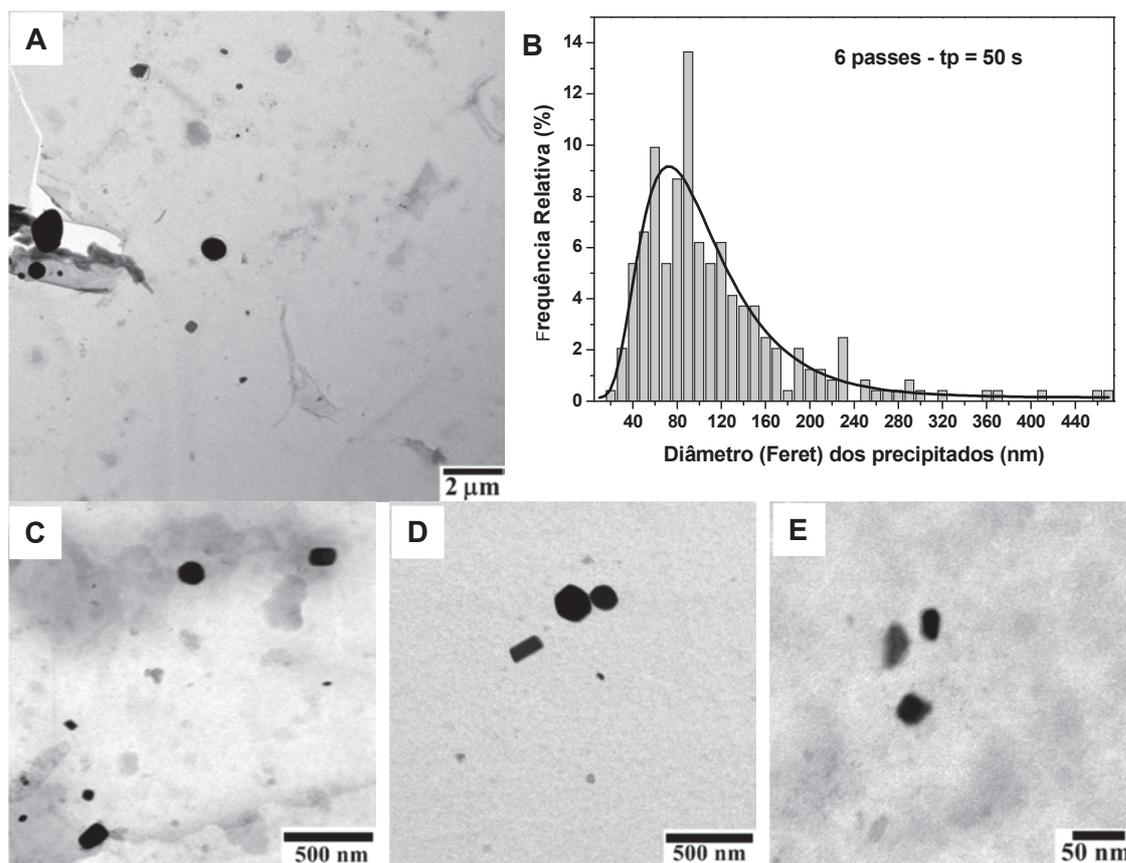


Figura 4.13 MET dos precipitados extraídos por réplica de carbono da amostra após 2 passes de deformação e tempo entre passes de 50 s, 7000X (A); distribuição do tamanho de precipitados, com o respectivo ajuste de uma curva Voigt (B); precipitados de outras regiões da amostra (C,D,E).

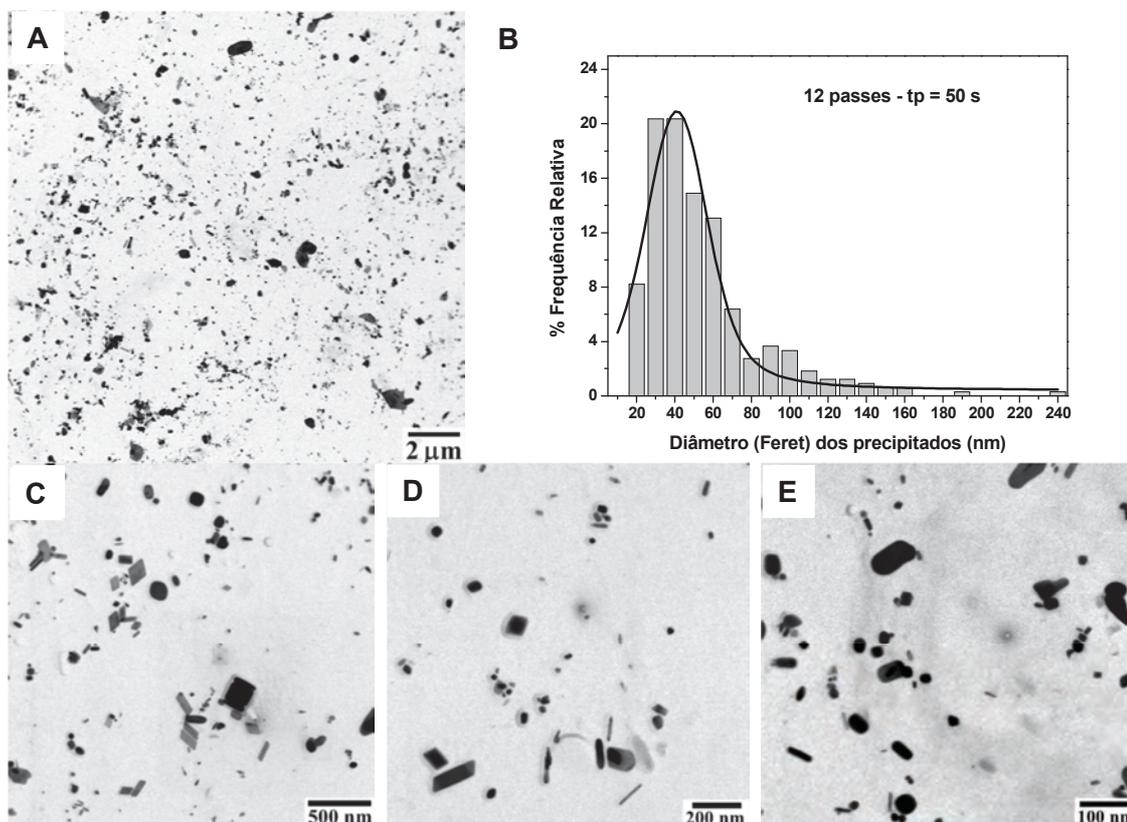


Figura 4.14 MET dos precipitados extraídos por réplica de carbono do material após 12 passes de deformação e tempo entre passes de 50 s, 7000X (A); distribuição do tamanho de precipitados, com o respectivo ajuste de uma curva Voigt (B); precipitados de outras regiões da amostra (C,D,E).

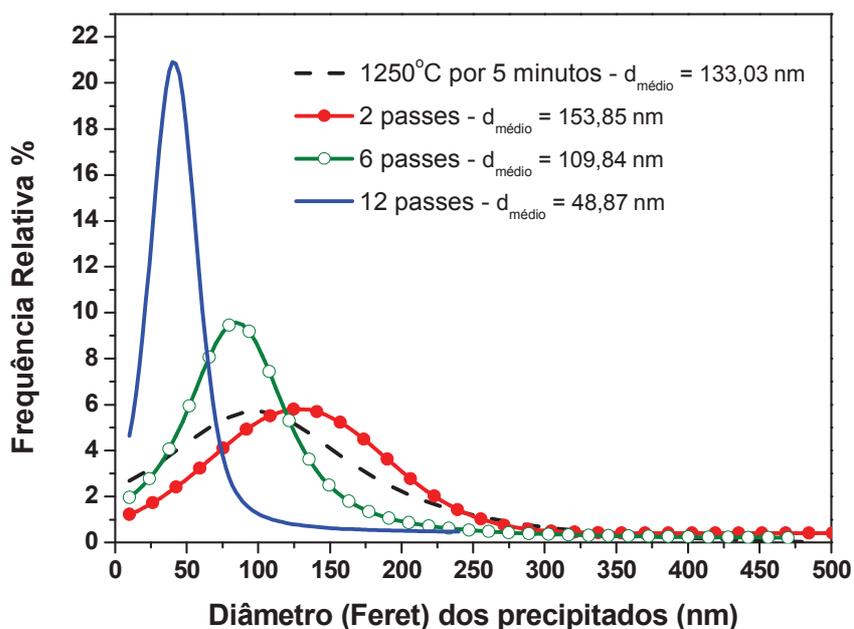


Figura 4.15 Sobreposição de curvas Voigt ajustadas para as distribuições de tamanho de precipitados das amostras com tempo entre passes de 50 s.

Tabela 4.2 Dados de tamanho médio dos grãos, fração recristalizada, tamanho médio dos precipitados e densidade de partículas para as amostras com tempo entre passes de 50 s

Amostra	$D_{\text{grão}}$ ( $\mu\text{m}$ )	$f_{\text{recristalizada}}$	$D_{\text{precipitado}}$ (nm)	$\rho_{\text{partículas}}$ (part./ $\mu\text{m}^2$ )
2 passes	33,32 (21,09)	0,81	153,85 (94,80)	0,57
6 passes	33,93 (19,04)	0,67	109,84 (72,65)	0,95
12 passes	11,05 (4,65)	0,50	48,87 (30,58)	16,12

#### 4.3.2 Tempo entre passes de 20 s: amostras obtidas em ensaios interrompidos após o 2º, 6º, 10º e 13º passes de deformação

A Figura 4.16 apresenta as micrografias óticas, a distribuição e as curvas ajustadas para os tamanhos de grãos das amostras com tempo entre passes de 20 s. Com este intervalo de tempo as amostras foram interrompidas após o segundo, sexto, décimo e décimo terceiro passe.

Em temperaturas superiores à da  $T_{nr}$  o material sofreu recristalização e apresentou tamanhos de grãos de 32,64 e 24,17  $\mu\text{m}$  após o segundo e sexto passes, respectivamente. Depois do 10º passe o tamanho de grão diminuiu para 11,77  $\mu\text{m}$ , e 9,48  $\mu\text{m}$  foi o valor médio encontrado após o décimo terceiro passe. De modo geral, observa-se que as microestruturas apresentaram grãos homogêneos com a presença de precipitados dispersos sobre a superfície.

A Figura 4.17 mostra a sobreposição das curvas ajustadas das amostras com intervalo de tempo entre passes de 20 s onde se observa o refino de grão e que os tamanhos de grão das amostras após os 2º e 6º passes foram diferentes entre si e também em relação aos valores obtidos para o tempo de 50 s, sendo similares aos de 50 s após o segundo passe e 29% inferiores após o 6º passe. Este fato é pode ser justificado que pela diminuição da temperatura o processo de crescimento de grão é um pouco mais lento e acaba favorecendo o refino de grão.

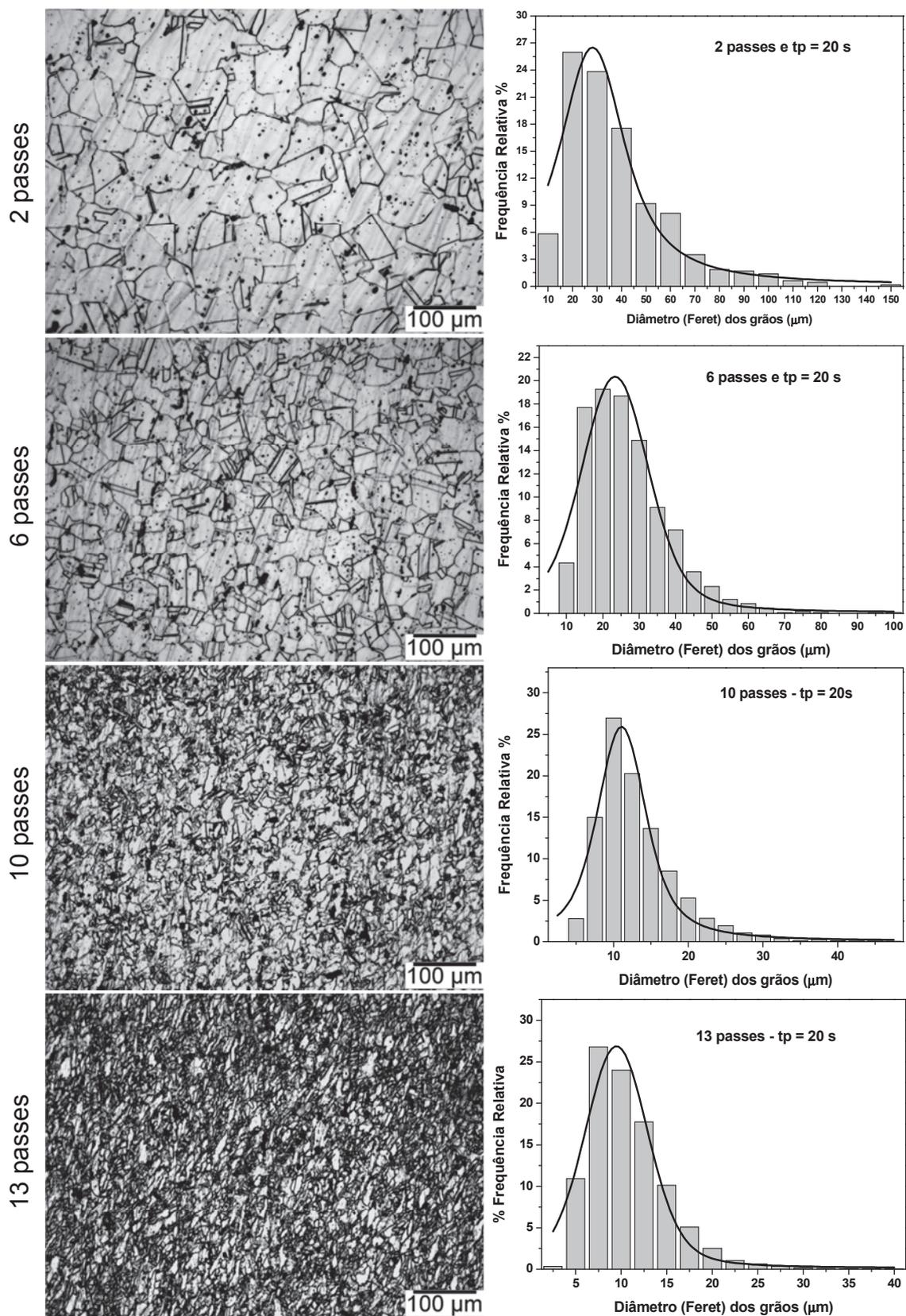


Figura 4.16 Micrografias óticas e os gráficos das distribuições estatísticas dos tamanhos de grãos das amostras com tempo entre passes de 20 s.

As Figuras 4.18 à 4.21 apresentam os dados obtidos para a análise de elétrons retroespalhados. De maneira geral, nota-se que nestas condições o material não apresenta textura e que nas amostras com 2 e 6 passes de deformações, através das imagens de qualidade, os grãos não se encontram deformados. Os dados de contornos de alto e baixo ângulo demonstram que a porcentagem recristalizada nos dois casos ficou acima de 70% podendo atribuir que o material ainda sofre recristalização completa.

Os resultados de EBDS para as amostras com 10 e 13 deformações, Figuras 4.20 e 4.21, mostram que os grãos estão parcialmente recristalizados, ou seja, nestas condições a recristalização não se completa. Esta situação pode ser confirmada tanto pelas imagens de qualidade, onde se nota alguns grãos ainda deformados (alongados) e outros já recristalizados, sendo que alguns cresceram e outros não, como também pelos dados de fração recristalizada que ficaram abaixo de 60%.

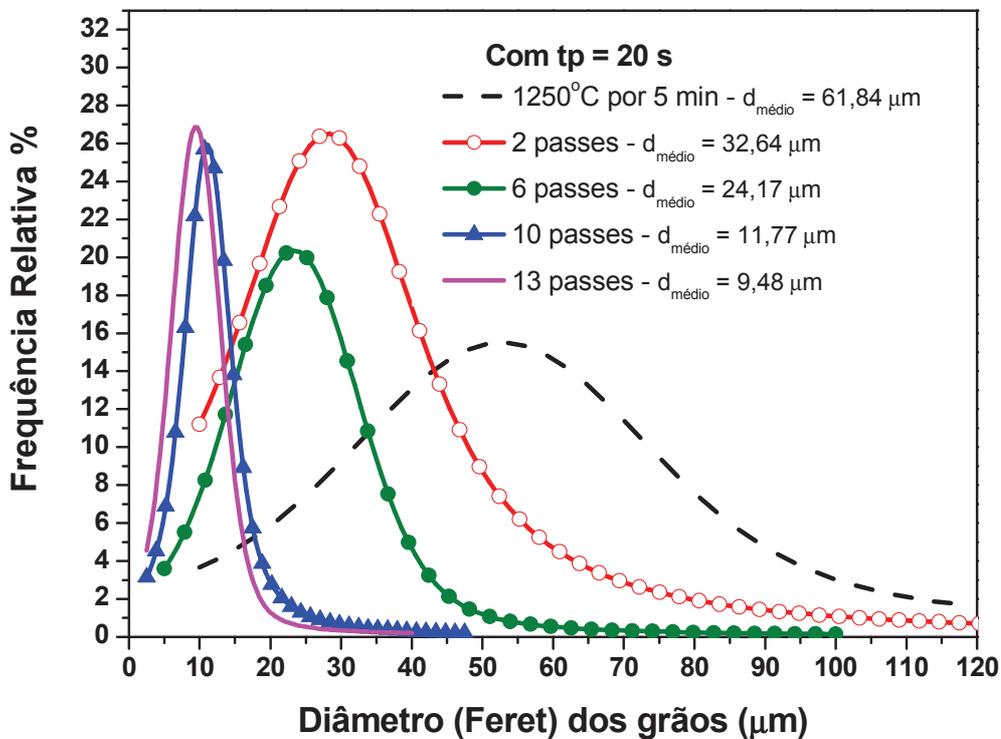


Figura 4.17 Sobreposição de curvas Voigt ajustadas para as distribuições de tamanho de grãos das amostras com tempo entre passes de 20 s.

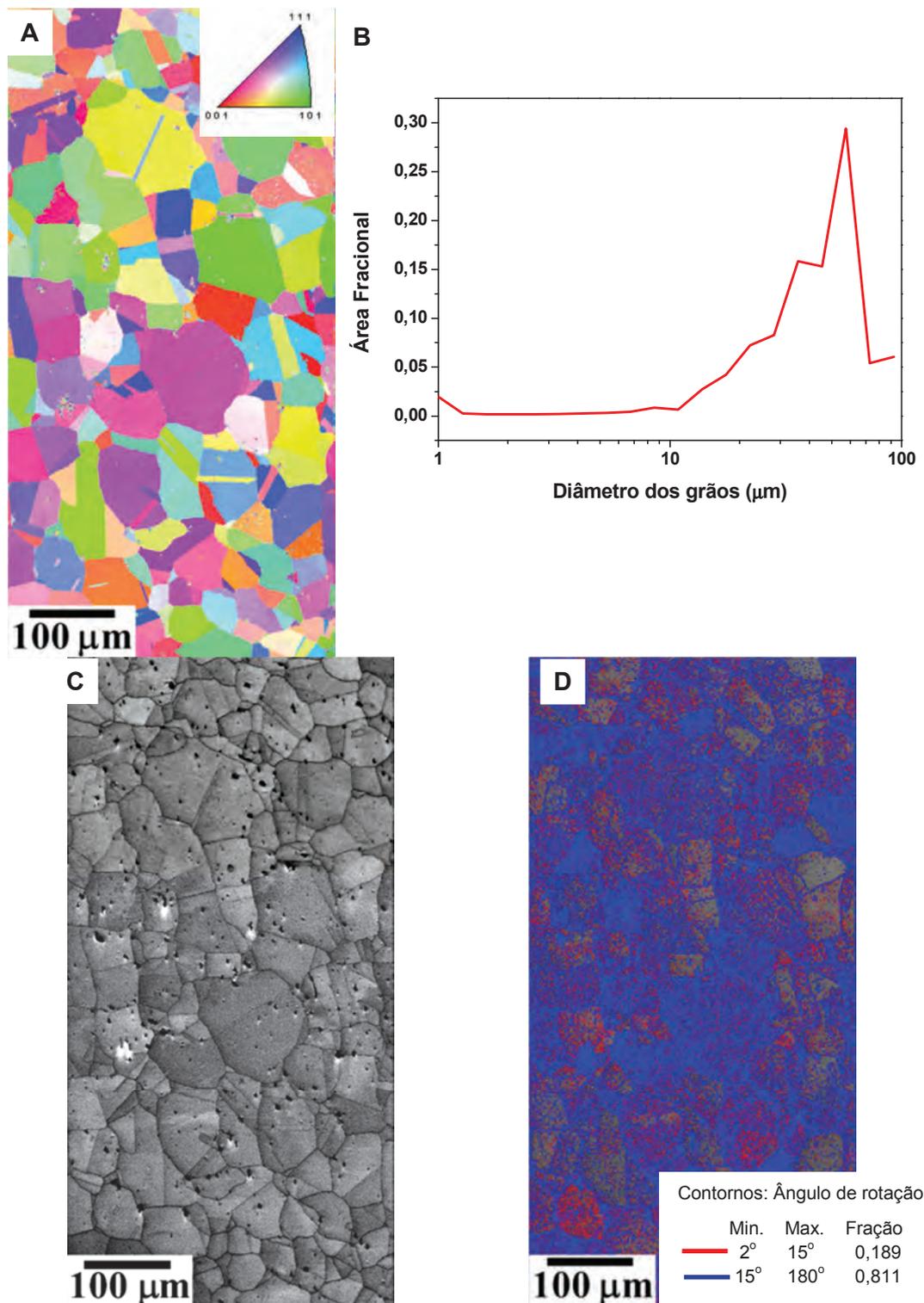


Figura 4.18 Mapas e dados de EBSD/OIM para a amostra após 2 passes de deformação e tempo entre passes de 20 s. Mapa do inverso da figura de polo (A); distribuição de tamanho de grão (B); mapa de qualidade de imagem (IQ) (C); contornos de grãos de alto ângulo,  $\theta > 15^\circ$  e contornos de subgrãos,  $2 < \theta < 15^\circ$  (D).

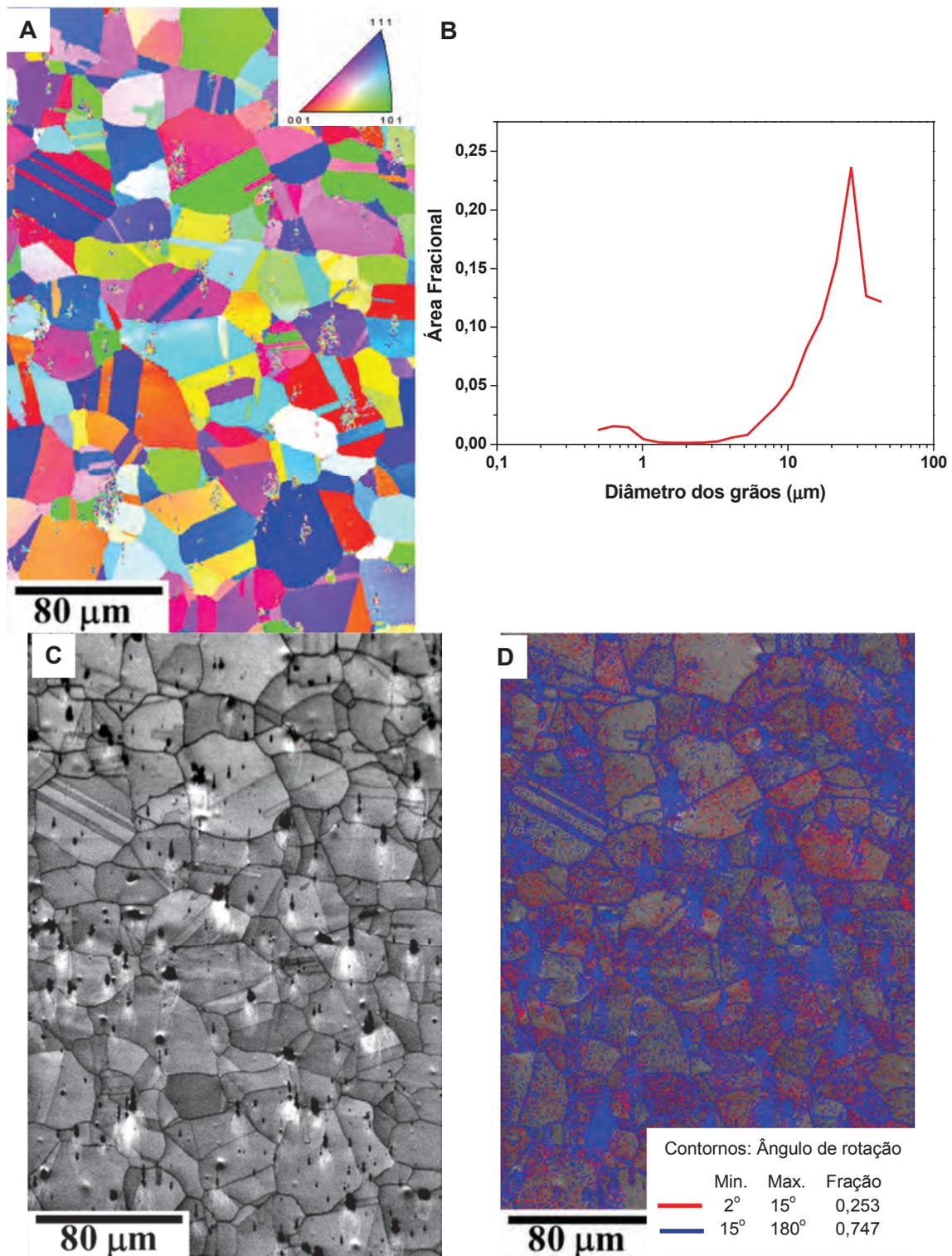


Figura 4.19 Mapas e dados de EBSD/OIM para a amostra após 6 passes de deformação e tempo entre passes de 20 s. Mapa do inverso da figura de polo (A); distribuição de tamanho de grão (B); mapa de qualidade de imagem (IQ) (C); contornos de grãos de alto ângulo,  $\theta > 15^\circ$  e contornos de subgrãos,  $2 < \theta < 15^\circ$  (D).

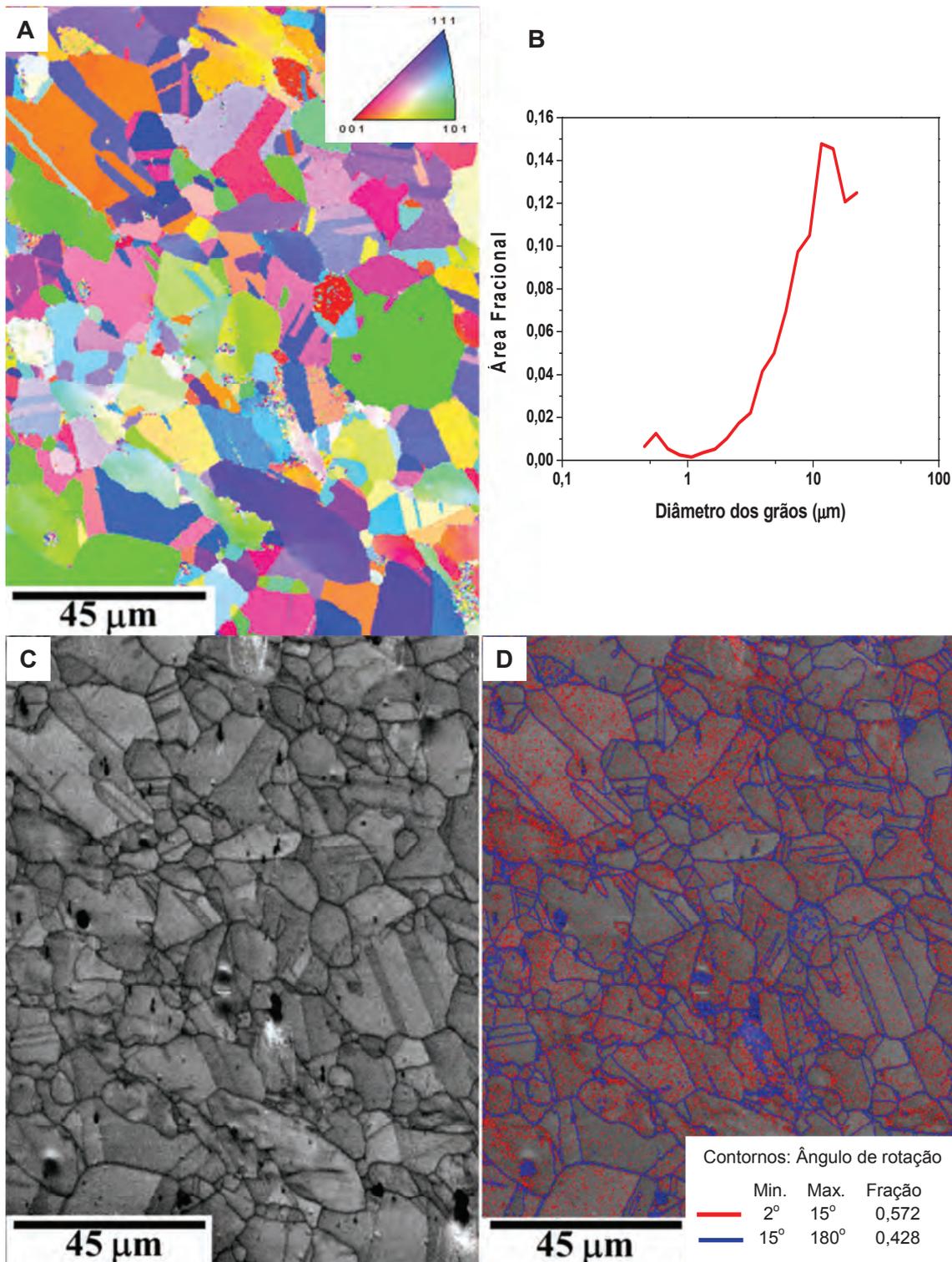


Figura 4.20 Mapas e dados de EBSD/OIM para a amostra após 10 passes de deformação e tempo entre passes de 20 s. Mapa do inverso da figura de polo (A); distribuição de tamanho de grão (B); mapa de qualidade de imagem (IQ) (C); contornos de grãos de alto ângulo,  $\theta > 15^\circ$  e contornos de subgrãos,  $2 < \theta < 15^\circ$  (D).

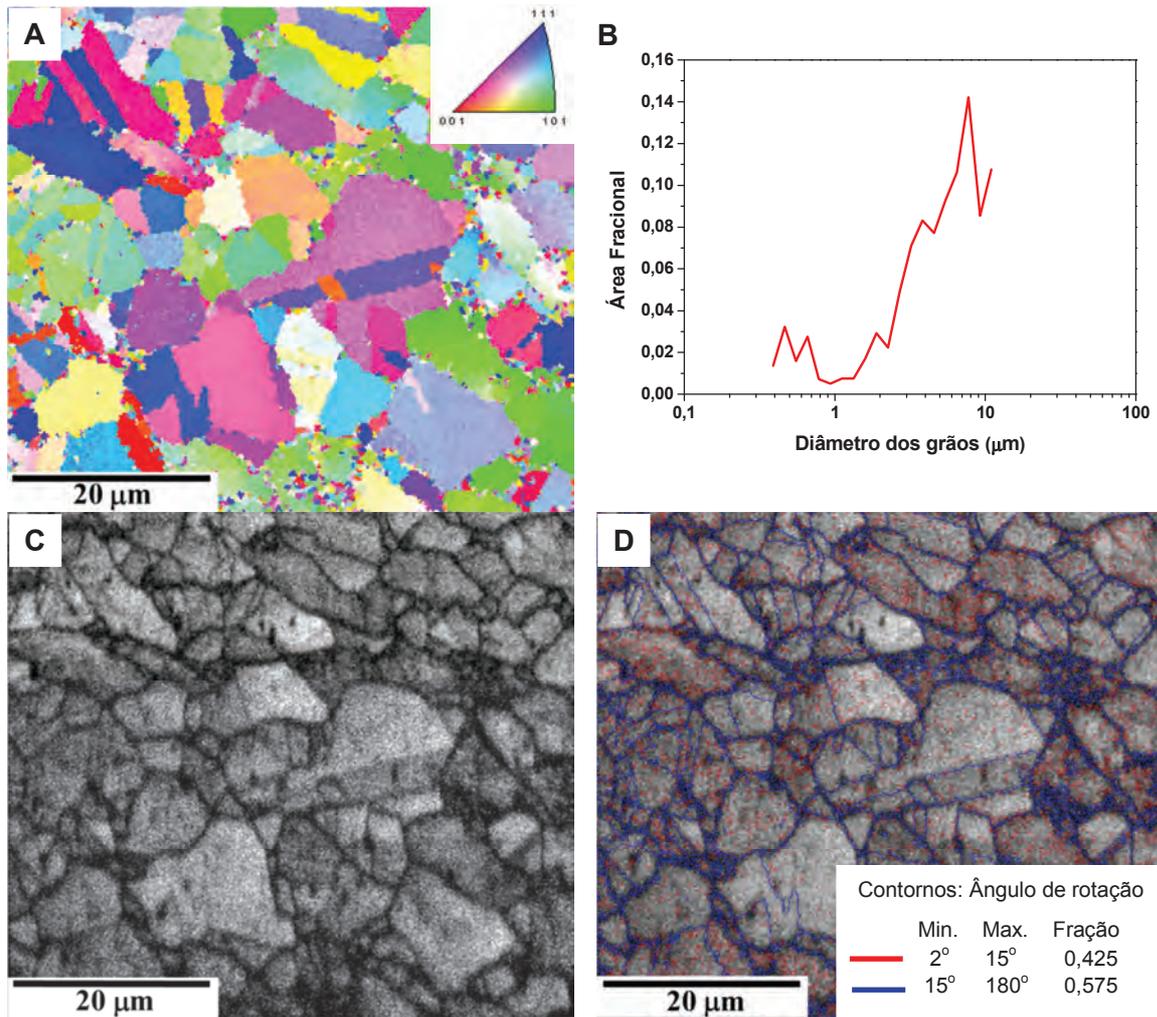


Figura 4.21 Mapas e dados de EBSD/OIM para a amostra após 13 passes de deformação e tempo entre passes de 20 s. Mapa do inverso da figura de polo (A); distribuição de tamanho de grão (B); mapa de qualidade de imagem (IQ) (C); contornos de grãos de alto ângulo,  $\theta > 15^\circ$  e contornos de subgrãos,  $2 < \theta < 15^\circ$  (D).

Micrografias dos precipitados extraídos por réplicas de carbono para as amostras com tempo entre passes de 20 s estão apresentados nas Figuras 4.22 a 4.25, onde se nota que há uma grande diversidade de tamanhos e de morfologias das partículas. Nas duas primeiras figuras nota-se que as precipitações não foram intensas e os tamanhos médios das partículas ficaram próximos de 100 nm, sendo este valor inferior ao dos precipitados encontrados após a solubilização. O número de precipitados por área foi baixo com 2 e 6 deformações confirmando que os precipitados ainda não são efetivos para

impedir a recristalização completa do material, conforme verificado acima para os tamanhos de grão e dados de EBSD após estas deformações.

Após 10 passes de deformação (Figura 4.24) observa-se que a quantidade de precipitados aumenta significativamente e o seu tamanho médio (55,03 nm) é quase reduzido pela metade em comparação com as duas condições anteriores. Com base nos dados de EBSD desta amostra, apresentados anteriormente, notou-se que nesta condição a recristalização não é completa, podendo-se afirmar que, neste caso, a densidade de partículas já é capaz de atrasar expressivamente os mecanismos de recristalização, resultando em uma restauração parcial do material.

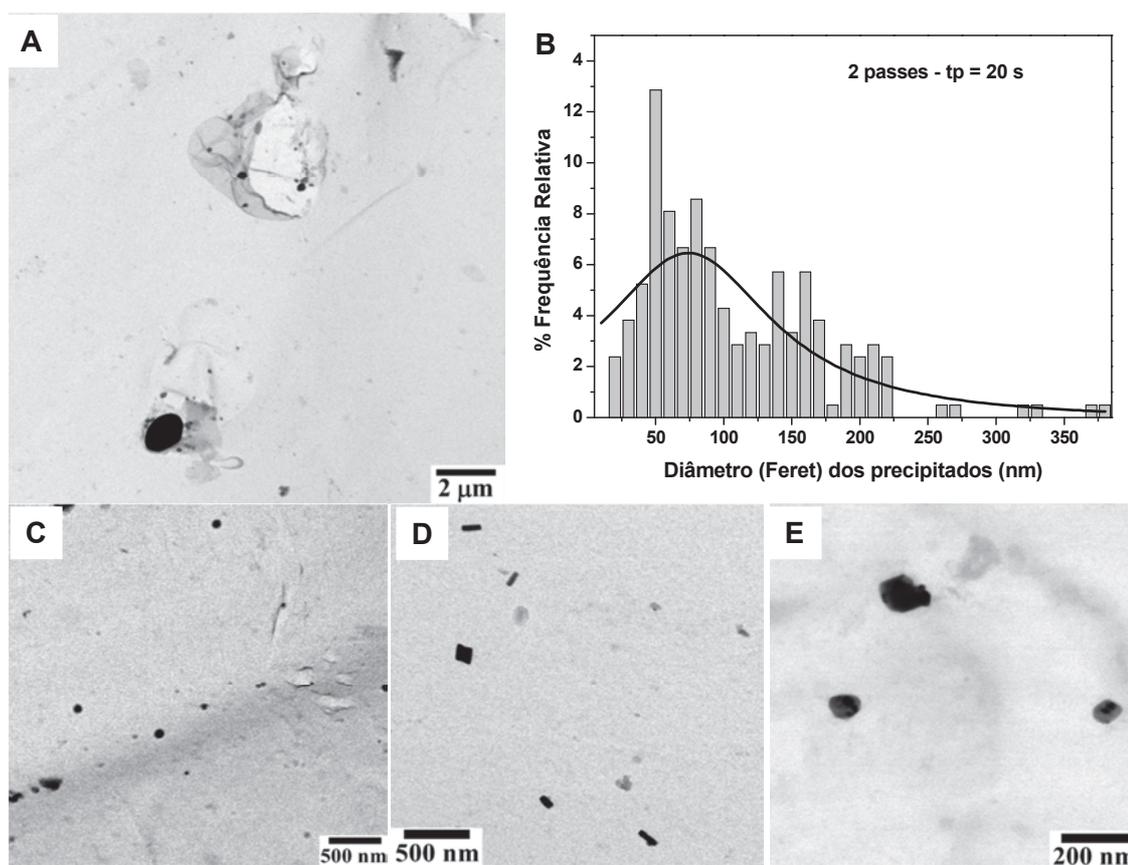


Figura 4.22 MET dos precipitados extraídos por réplica de carbono da amostra após 2 passes de deformação e tempo entre passes de 20 s, 7000X (A); distribuição do tamanho de precipitados, com o respectivo ajuste de uma curva Voigt (B); precipitados de outras regiões da amostra (C,D,E).

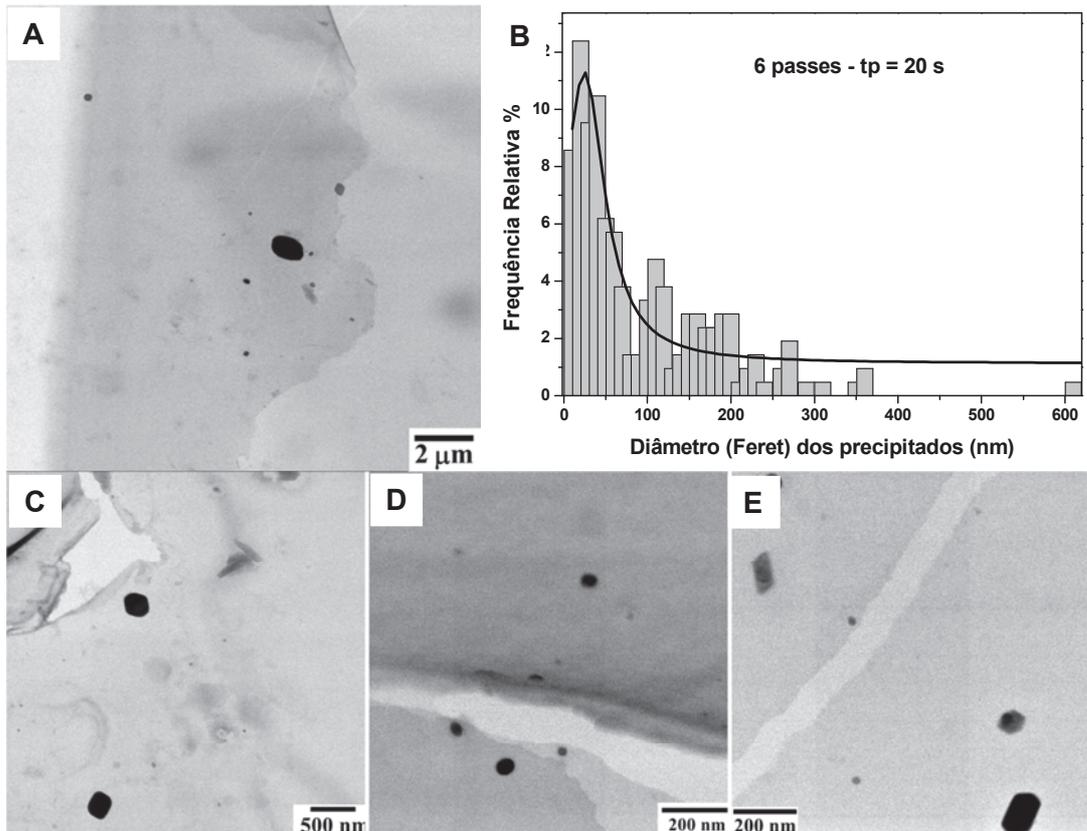


Figura 4.23 MET dos precipitados extraídos por réplica de carbono da amostra após 6 passes de deformação e tempo entre passes de 20 s, 7000X (A); distribuição do tamanho de precipitados, com o respectivo ajuste de uma curva Lorentz (B); precipitados de outras regiões da amostra (C,D,E).

A Figura 4.25 apresenta os resultados de MET e a distribuição dos precipitados correspondentes à amostra com 13 deformações. Nesta condição, assim como na amostra anterior com 10 passes, a amostra se encontra em temperaturas inferiores às da  $T_{nr}$ , porém nota-se que a precipitação é superior e o diâmetro médio das partículas está em torno de 40 nm, sendo bem inferior à média obtida anteriormente (55,03 nm).

A Figura 4.26 apresenta a sobreposição das curvas ajustadas para as distribuições de tamanhos dos precipitados, comparando com a curva da amostra após a solubilização, e a Tabela 4.3 resume os dados obtidos para as amostras com tempo entre passes de 20 s.

Após duas deformações verifica-se uma redução no diâmetro médio dos precipitados e que a densidade de partículas é ligeiramente maior do que a

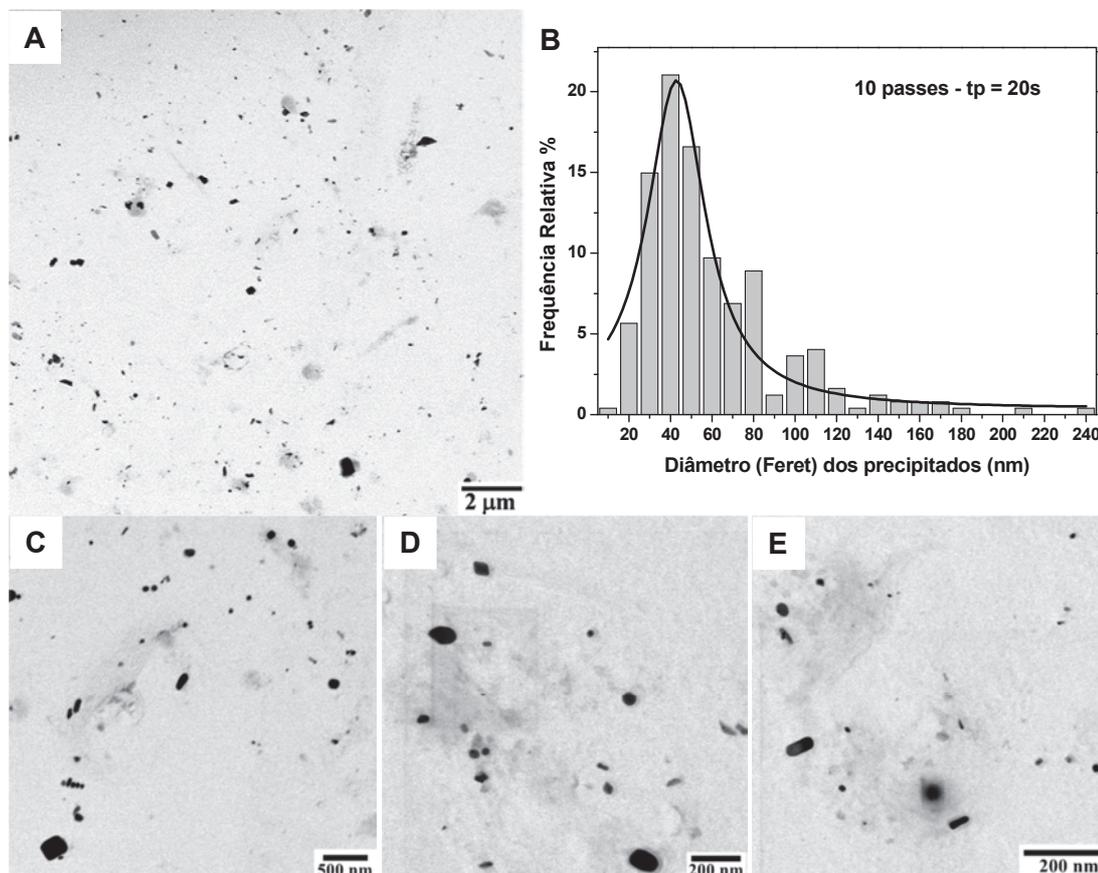


Figura 4.24 MET dos precipitados extraídos por réplica de carbono da amostra após 10 passes de deformação e tempo entre passes de 20 s, 7000X (A); distribuição do tamanho de precipitados, com o respectivo ajuste de uma curva Voigt (B); precipitados de outras regiões da amostra (C,D,E).

encontrada depois do encharque ( $0,32 \text{ part./}\mu\text{m}^2$ ). Na amostra com 6 passes de deformação, o pico da curva ajustada não está próximo do valor médio (observar Figura 4.23), isso se deve ao fato de que a fração de precipitados pequenos ( $< 50 \text{ nm}$ ) é relativamente alta, porém a densidade de partículas dispersas em tamanhos maiores é muito maior, deslocando a curva para direita. O aumento da fração de precipitados pequenos e também da densidade de partículas, embora pequeno, mostra que existe precipitação, mesmo nas condições em que a recristalização foi completa.

Os resultados mostraram que o diâmetro dos precipitados é reduzido significativamente após 10 e 13 passes e a fração dos precipitados pequenos aumenta, sendo que, nestas condições, o material já se encontra em tempera-

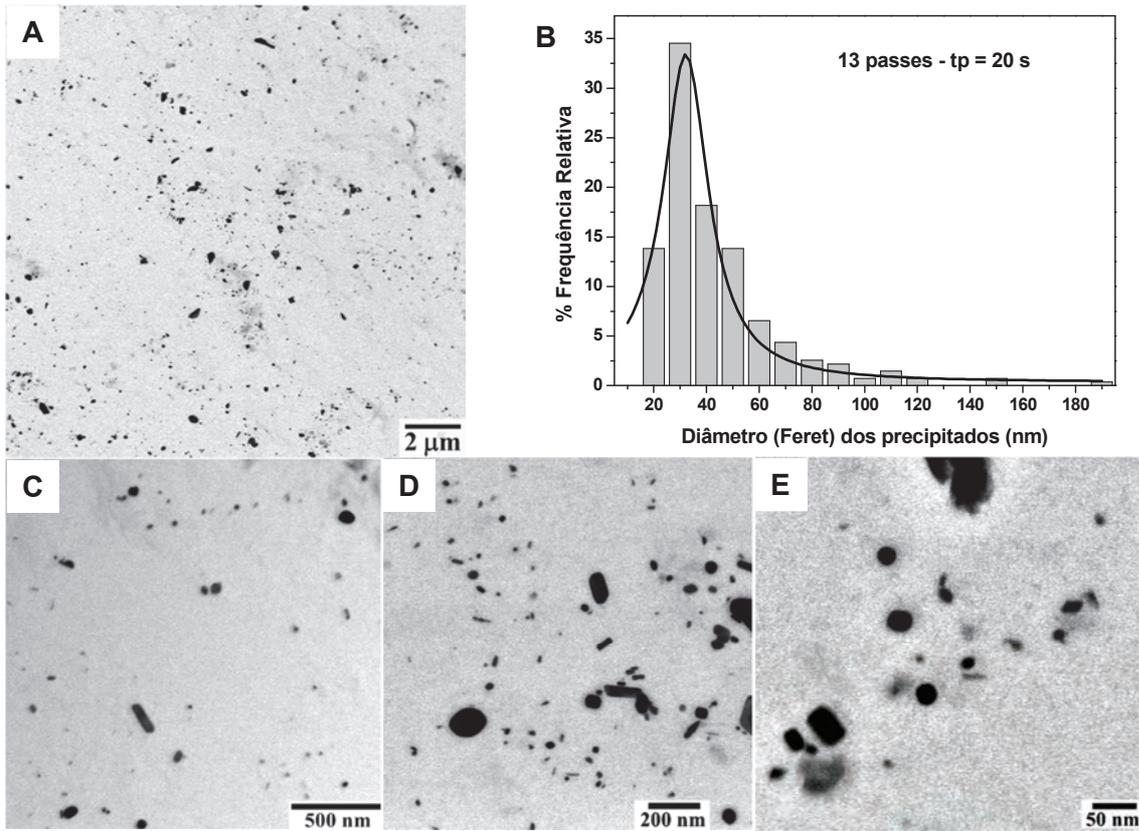


Figura 4.25 MET dos precipitados extraídos por réplica de carbono da amostra após 13 passes de deformação e tempo entre passes de 20 s, 7000X (A); distribuição do tamanho de precipitados, com o respectivo ajuste de uma curva Voigt (B); precipitados de outras regiões da amostra (C,D,E).

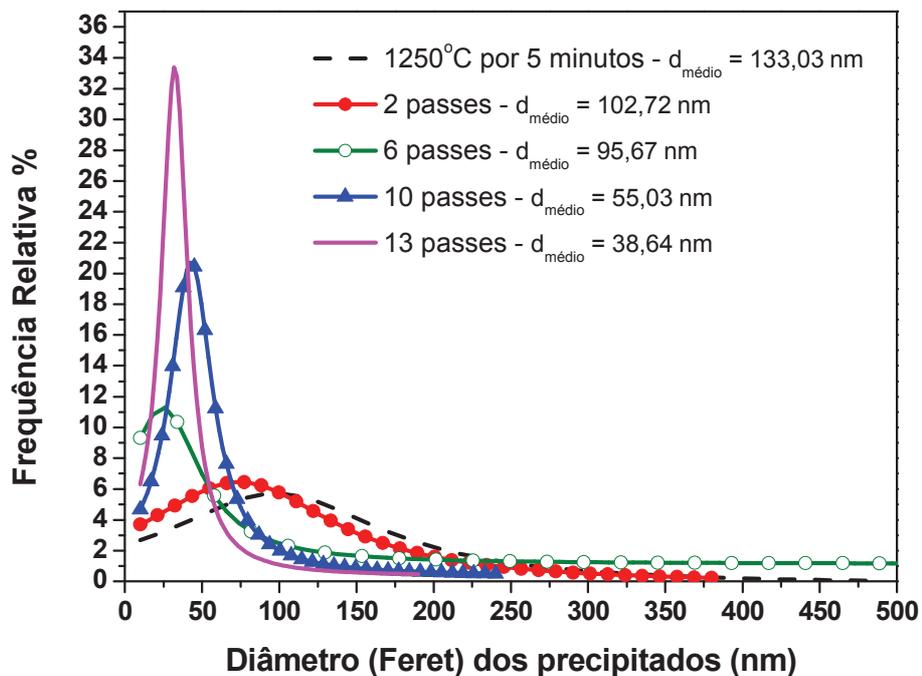


Figura 4.26 Sobreposição das curvas ajustadas para as distribuições de tamanho de precipitados das amostras com tempo entre passes de 20 s.

Tabela 4.3 Dados de tamanho médio dos grãos, fração recristalizada, tamanho médio dos precipitados, fração volumétrica dos precipitados e densidade de partículas para as amostras com tempo entre passes de 20 s

Amostra	$D_{\text{grão}}$ ( $\mu\text{m}$ )	$f_{\text{recristalizada}}$	$D_{\text{precipitado}}$ (nm)	$\rho_{\text{partículas}}$ (part./ $\mu\text{m}^2$ )
<b>2 passes</b>	32,64 (20,88)	0,81	102,72 (65,71)	0,47
<b>6 passes</b>	24,17 (11,22)	0,75	95,67 (109,08)	0,76
<b>10 passes</b>	11,77 (5,89)	0,43	55,03 (34,93)	3,49
<b>13 passes</b>	9,48 (4,38)	0,57	38,64 (24,12)	14,18

turas inferiores à da temperatura de não recristalização. A quantidade de partículas por área aumenta significativamente, tendo a amostra com 13 passes uma densidade quatro vezes maior do que a com 10 passes.

#### 4.3.3 Tempo entre passes de 5 s: amostras obtidas em ensaios interrompidos após o 2º, 6º e 13º passes de deformação

Na Figura 4.27 são apresentadas as micrografias óticas, a distribuição dos tamanhos de grãos e os respectivos ajustes de curvas para as amostras com tempo entre passes de 5 s.

A micrografia correspondente à amostra com 2 passes mostra que os grãos estão distribuídos de forma homogênea e que, em média, não houve crescimento exagerado, tendo um tamanho médio de 25,77  $\mu\text{m}$ .

A distribuição de tamanhos está mais uniforme quando comparada com as amostras nas mesmas condições (2 passes) e com tempo entre passes de 50 e 20 s onde os grãos são menores, ou seja, em temperaturas elevadas, o tempo de 5 s permite que o material se recristalize completamente, mas evita o crescimento dos grãos. Após o 6º passe o valor médio dos grãos diminui para 15,00  $\mu\text{m}$  e a microestrutura possui também uma distribuição uniforme dos grãos. Na amostra interrompida após a temperatura de não recristalização a

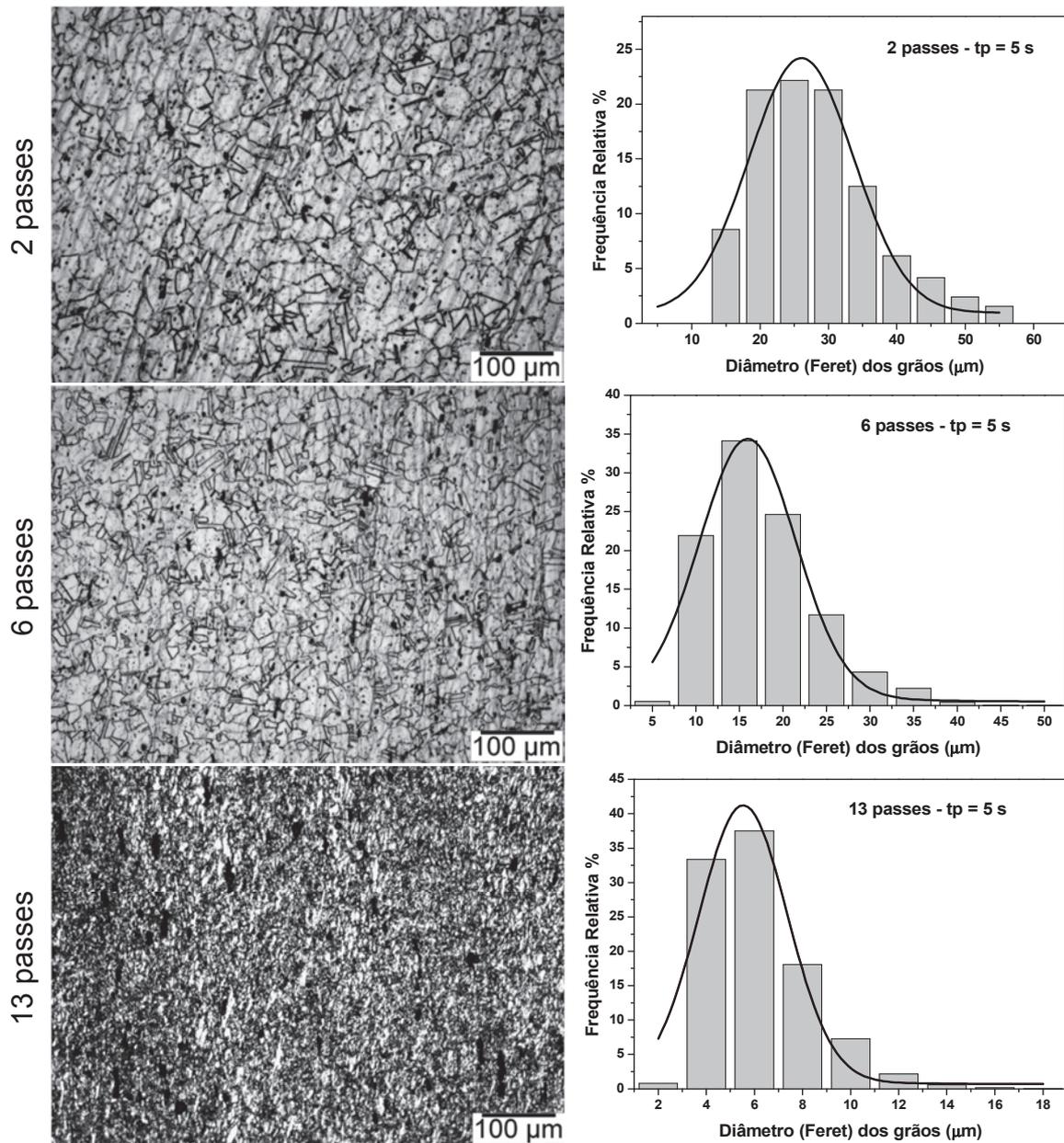


Figura 4.27 Micrografias óticas e gráficos das distribuições estatísticas dos tamanhos de grãos das amostras com tempo entre passes de 5 s.

microestrutura apresenta-se com grãos refinados, tendo uma distribuição média de tamanhos de aproximadamente 5,13 μm.

Na Figura 4.28, as curvas ajustadas para as distribuições dos tamanhos de grãos foram sobrepostas com a finalidade de mostrar a evolução da microestrutura durante o processamento, onde se observa um intenso refinamento da microestrutura, mesmo quando comparada com outros tempos

entre passes. Ao final do encharque, conforme observado anteriormente no item 4.3.1, a microestrutura apresenta-se heterogênea com alguns grãos significativamente maiores do que outros. Já após as sucessivas deformações e recristalizações, com tempos entre passes de 5 s, as microestruturas apresentaram distribuições mais uniformes e com um refinamento de grão considerável.

Dados de EBSD são apresentados nas Figuras 4.29 a 4.31 para as amostras com tempo entre passes de 5 s que, assim como as outras amostras, mostraram que este material nas condições de processamento estudadas neste trabalho não apresenta orientação preferencial.

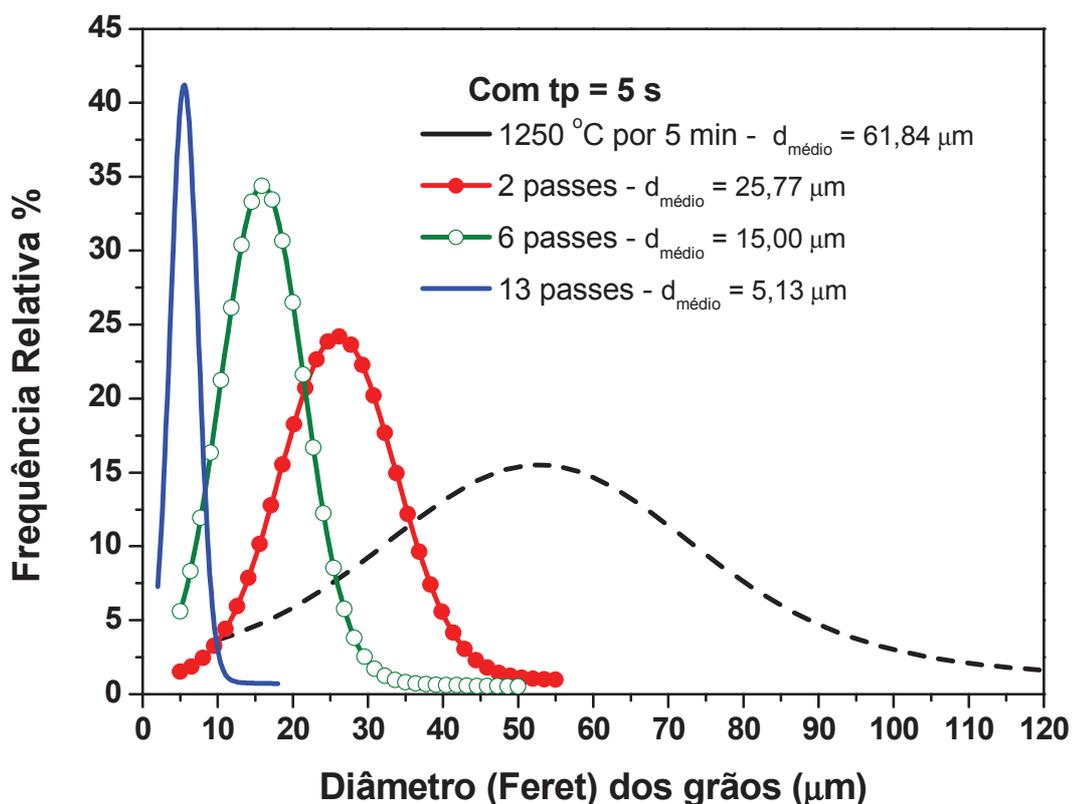


Figura 4.28 Sobreposição de curvas Voigt ajustadas para as distribuições de tamanho de grãos das amostras com tempo entre passes de 5 s.

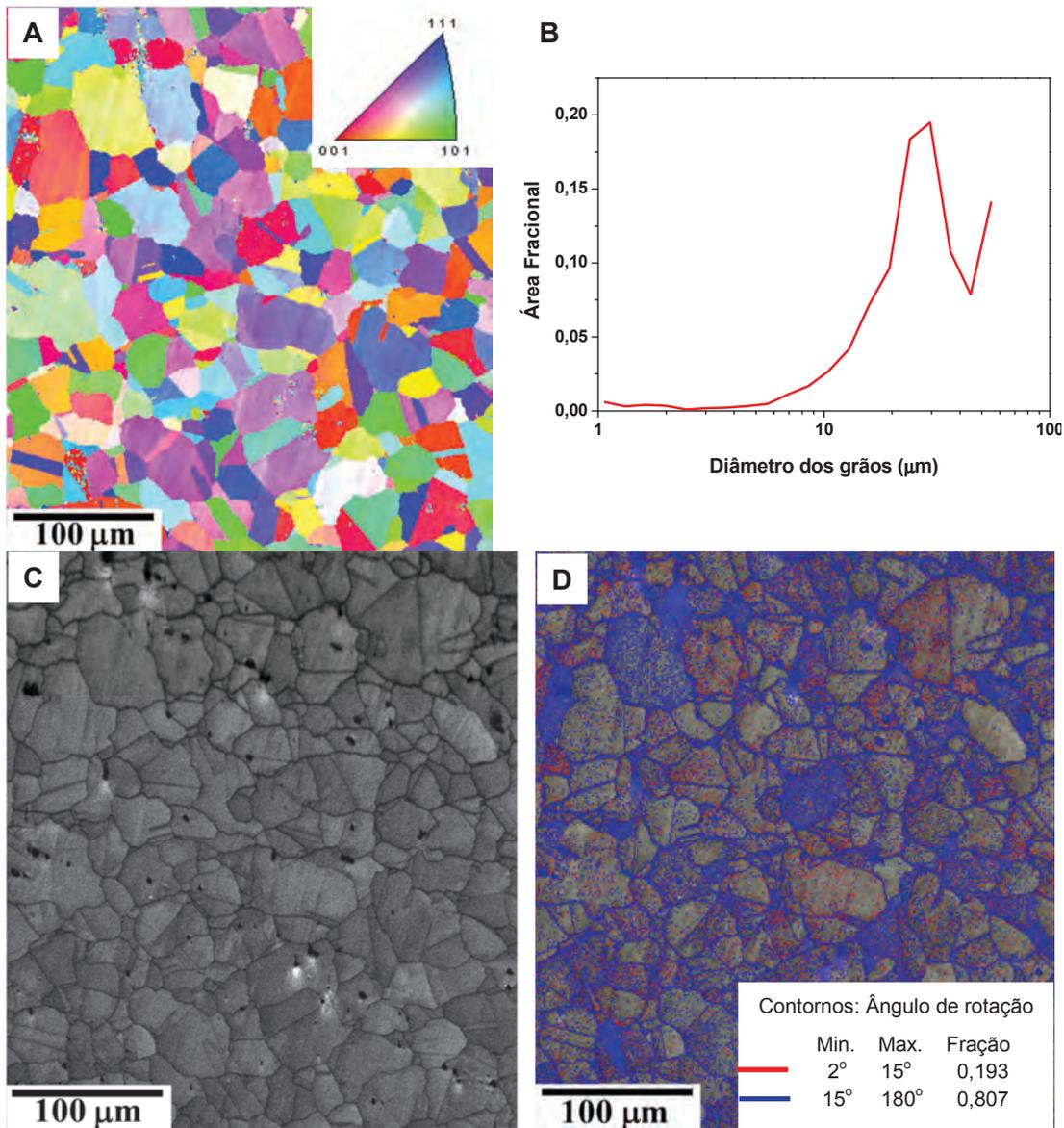


Figura 4.29 Mapas e dados de EBSD/OIM para a amostra após 2 passes de deformação e tempo entre passes de 5 s. Mapa do inverso da figura de polo (A); distribuição de tamanho de grão (B); mapa de qualidade de imagem (IQ) (C); contornos de grãos de alto ângulo,  $\theta > 15^\circ$  e contornos de subgrãos,  $2 < \theta < 15^\circ$  (D).

Os resultados para a amostra com 2 deformações estão na Figura 4.29. O tamanho de grão da área analisada coincide com o valor encontrado nas medidas de micrografias óticas e o mapa da qualidade da imagem mostra que os grãos estão recristalizados, mesmo com alguma deformação acumulada (~19% de subgrãos), dado confirmado através dos contornos de alto ângulo (~81%) mostrando que a fração recristalizada é alta.

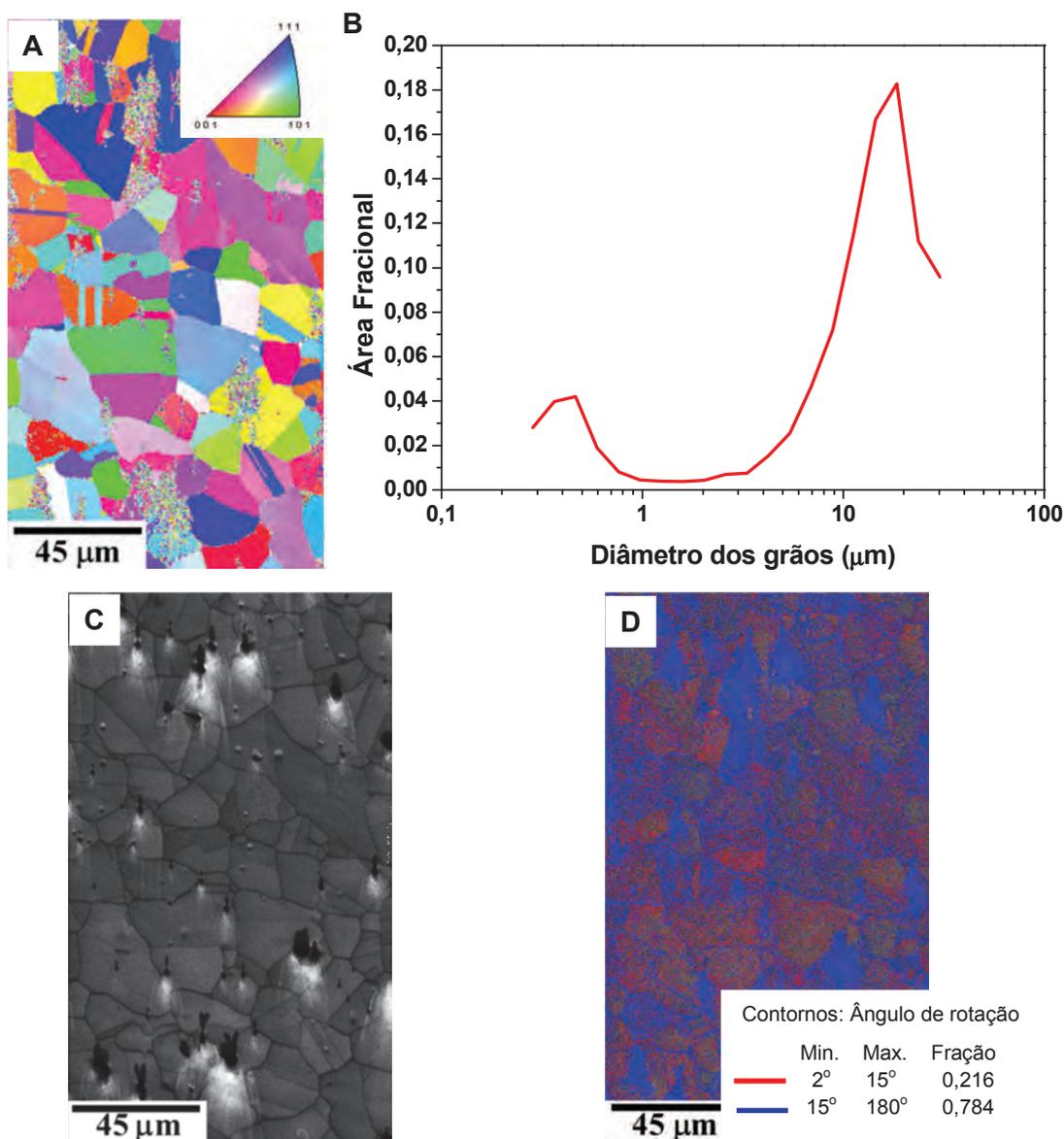


Figura 4.30 Mapas e dados de EBSD/OIM para a amostra após 6 passes de deformação e tempo entre passes de 5 s. Mapa do inverso da figura de polo (A); distribuição de tamanho de grão (B); mapa de qualidade de imagem (IQ) (C); contornos de grãos de alto ângulo,  $\theta > 15^\circ$  e contornos de subgrãos,  $2 < \theta < 15^\circ$  (D).

A Figura 4.30 apresenta as análises da amostra após sofrer 6 deformações, cuja maioria dos grãos está entre 15 e 20  $\mu\text{m}$ . As manchas claras observadas na micrografia da qualidade da imagem são devido aos precipitados e a algum efeito de borda produzido pela alta inclinação da amostra, mas é possível notar com nitidez que os grãos estão recristalizados, sendo que alguns cresceram mais do que outros. A amostra ainda apresenta certa quantidade de deformação acumulada, denotada pelos dados estatísticos que mostraram que

somente ~ 22% dos contornos analisados são contornos de baixo ângulo, mas sinalizando que nesta etapa o material ainda sofre recristalização completa.

Na Figura 4.31 são apresentados os resultados para a amostra com 13 passes. O gráfico obtido para o tamanho de grão mostra que a maioria dos grãos encontra-se próximo a 5  $\mu\text{m}$ , confirmando os resultados alcançados por meio de microscopia ótica, tendo o material, nesta condição, apresentado um refino de grão bastante significativo. A imagem da qualidade está um pouco difusa dificultando um pouco a visualização dos contornos de grãos, mas nota-

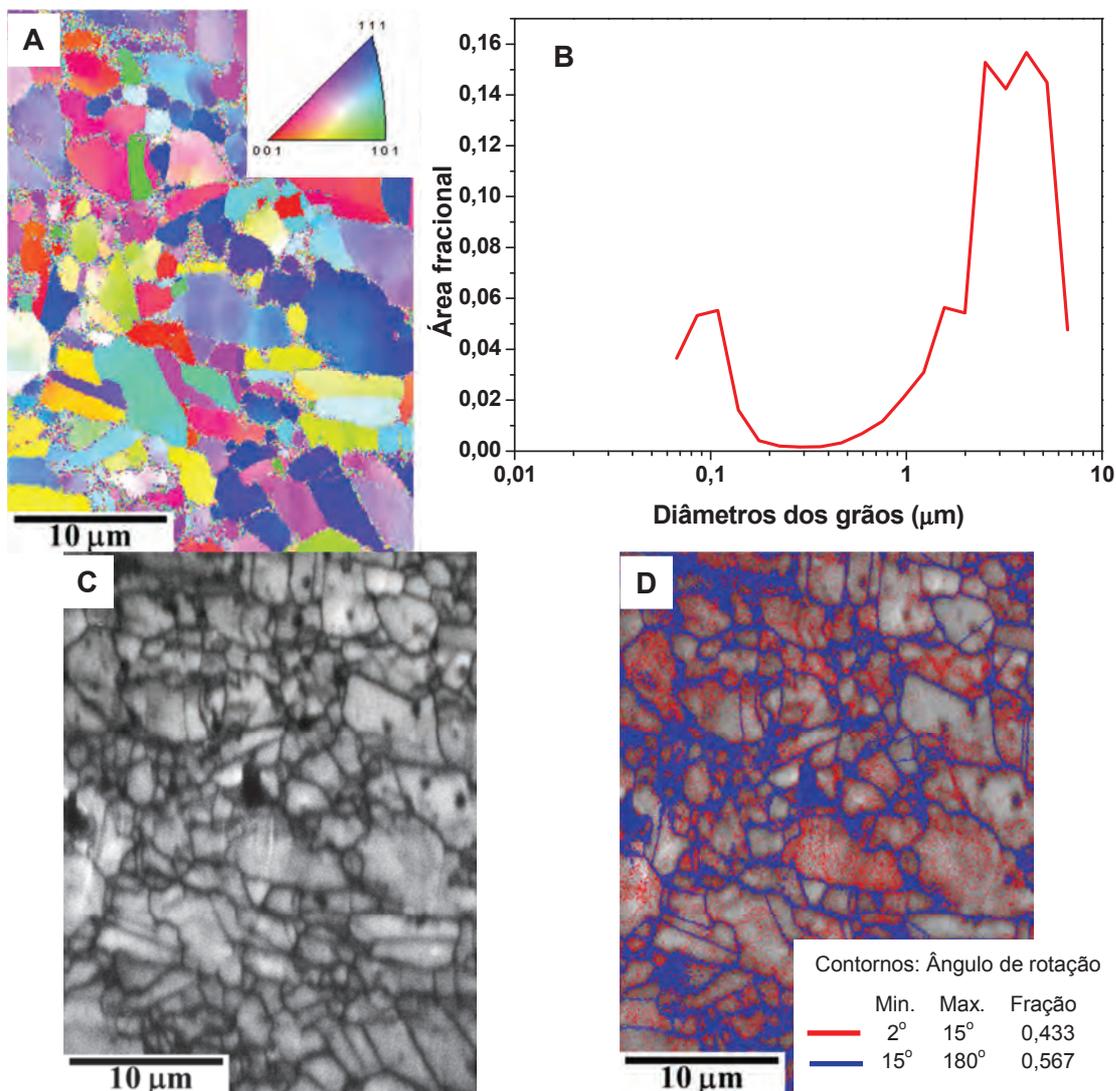


Figura 4.31 Mapas e dados de EBSD/OIM para a amostra após 13 passes de deformação e tempo entre passes de 5 s. Mapa do inverso da figura de polo (A); distribuição de tamanho de grão (B); mapa de qualidade de imagem (IQ) (C); contornos de grãos de alto ângulo,  $\theta > 15^\circ$  e contornos de subgrãos,  $2 < \theta < 15^\circ$  (D).

se a que microestrutura ainda possui bastante deformação acumulada, com aproximadamente 43% de subcontornos e também possui alguns grãos alongados, indicando que o material recristaliza-se parcialmente, ou seja, somente 57% de contornos de alto ângulo.

A evolução da precipitação, para o intervalo de 5 s entre as deformações, é apresentada nas Figuras 4.32 a 4.34, por meio da técnica de extração por réplica de carbono. Dados dos valores médios de tamanho de grãos e precipitados, fração recristalizada e densidade de partículas estão apresentados na Tabela 4.4. As micrografias e o gráfico da Figura 4.32 correspondem à amostra com duas deformações, apresentando precipitados de diferentes tamanhos e morfologias, com um diâmetro médio de 96 nm. A distribuição dos precipitados em função de seus diâmetros exibe frações em torno de 4% para uma ampla faixa de tamanhos, mostrando a grande dispersão dos tamanhos das partículas.

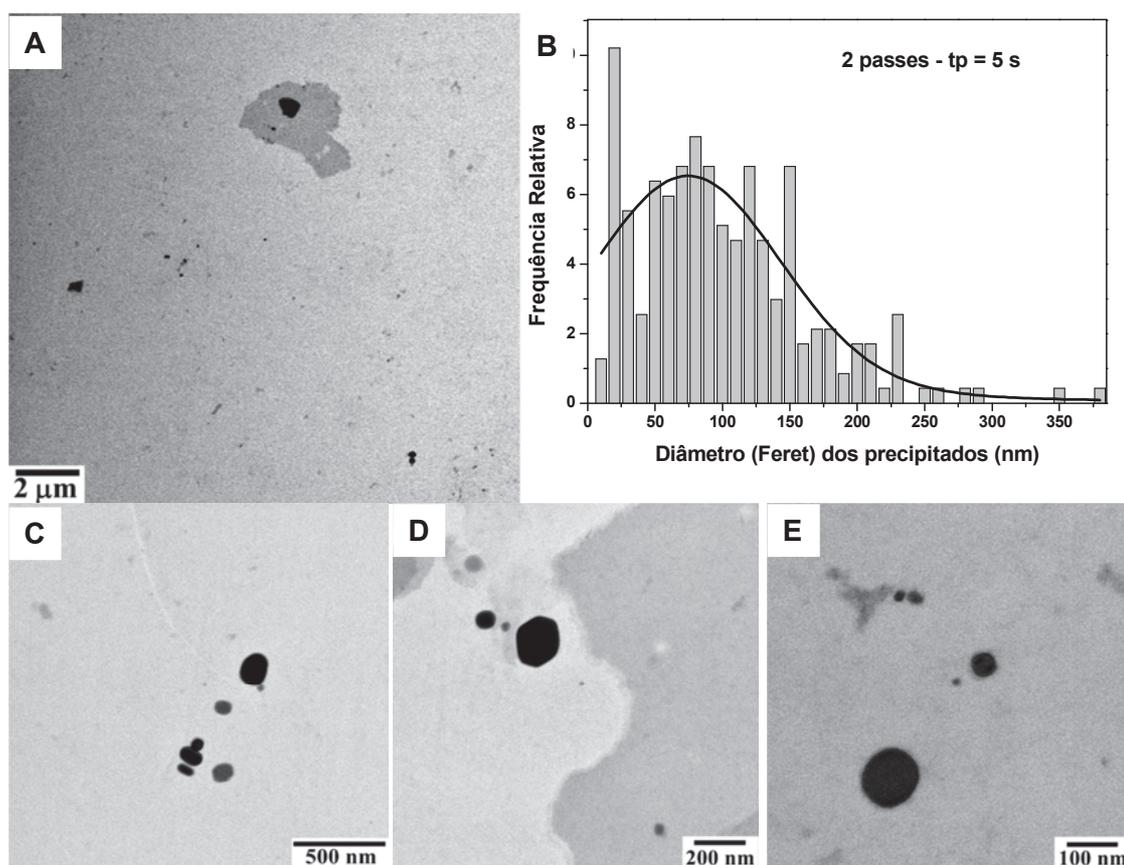


Figura 4.32 MET dos precipitados extraídos por réplica de carbono da amostra após 2 passes de deformação e tempo entre passes de 5 s, 7000X (A); distribuição do tamanho de precipitados, com o respectivo ajuste de uma curva Voigt (B); precipitados de outras regiões da amostra (C,D e E).

Micrografias e distribuição de tamanho dos precipitados para a amostra com 6 passes de deformação são apresentadas na Figura 4.33. Observa-se na primeira imagem que a precipitação ainda não é intensa e conseqüentemente o material ainda se recristaliza por completo. Novamente há uma diversidade em tamanho e morfologia das partículas e a distribuição mostra que a fração de precipitados pequenos aumenta em relação à amostra anterior.

Analisando as micrografias do material após 13 deformações (Figura 4.34) verifica-se que a precipitação foi superior em comparação com as outras 2 amostras para o mesmo intervalo entre passes de 5 s. O diâmetro médio dos precipitados está próximo de 32 nm, sendo inferior aos valores encontrados para as outras amostras, que foram interrompidas nesta mesma condição, com tempo entre passes de 50 (48,9 nm) e 20 (38,6 nm) s.

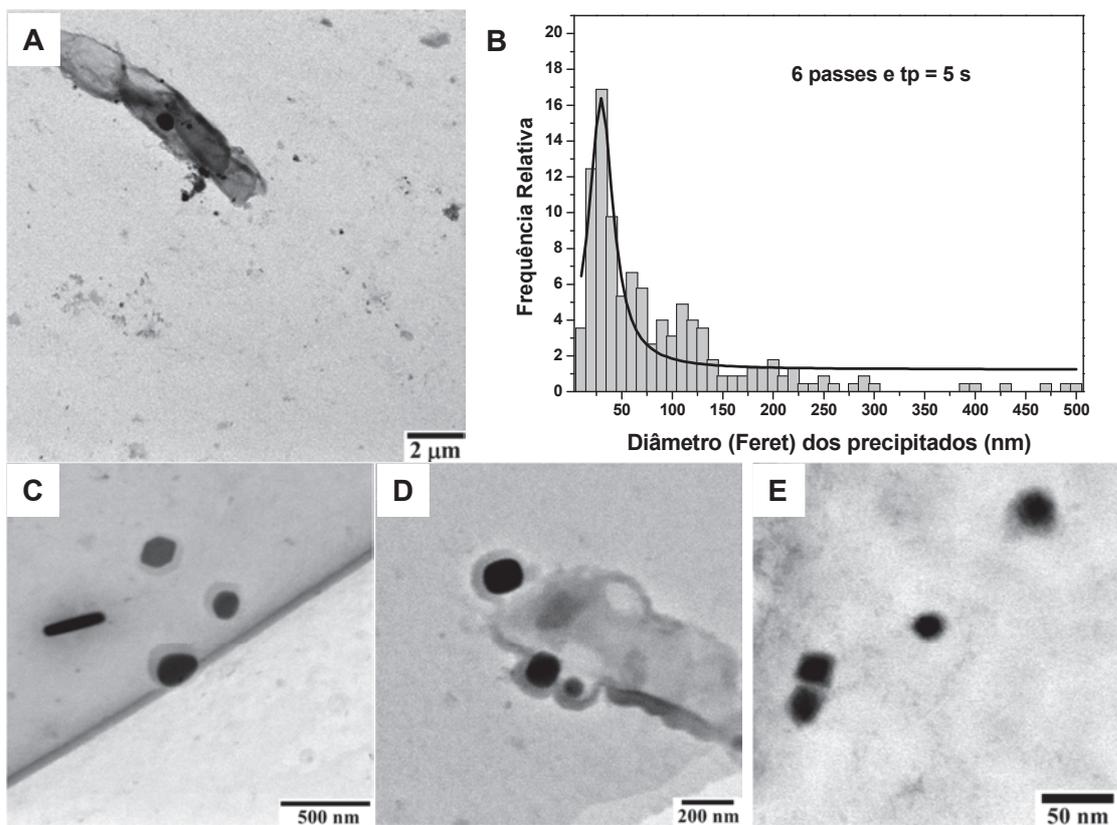


Figura 4.33 MET dos precipitados extraídos por réplica de carbono da amostra após 6 passes de deformação e tempo entre passes de 5 s, 7000X (A); distribuição do tamanho de precipitados, com o respectivo ajuste de uma curva Lorentz (B); precipitados de outras regiões da amostra (C,D,E).

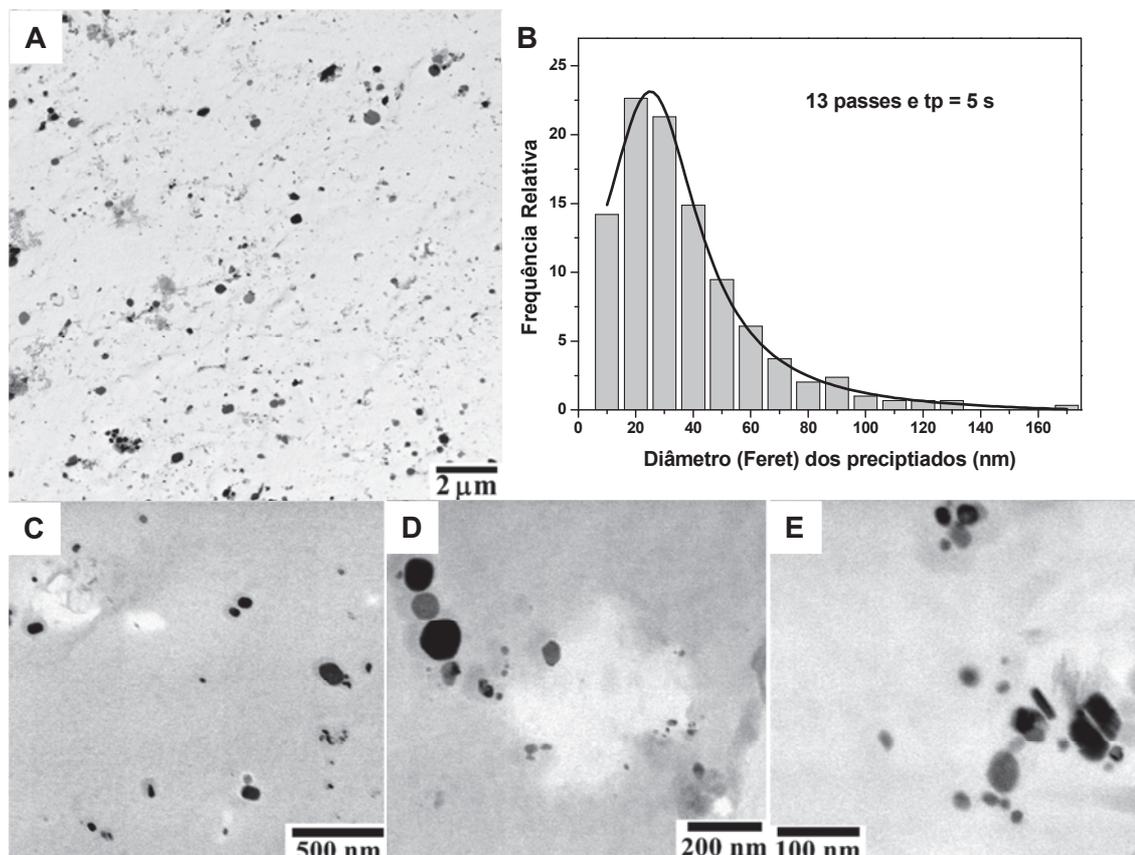


Figura 4.34 MET dos precipitados extraídos por réplica de carbono da amostra após 13 passes de deformação e tempo entre passes de 5 s, 7000X (A); distribuição do tamanho de precipitados, com o respectivo ajuste de uma curva Lorentz(B); precipitados de outras regiões da amostra (C,D,E).

O gráfico da Figura 4.35 consiste na sobreposição das curvas de ajustes para as distribuições dos tamanhos de precipitados de todas as amostras analisadas com tempo entre passes de 5 s. O pico das curvas ajustadas não está próximo do tamanho médio dos precipitados somente para a amostra com 6 deformações, assim como também ocorreu para a amostra com a mesma quantidade de deformações para o intervalo de 20 s, (observar Figura 4.23). Pelo mesmo motivo que ocorreu na amostra com 20 s, isso se deve ao fato de que a fração de precipitados pequenos ( $< 50$  nm) é relativamente alta, porém a densidade de partículas dispersas em tamanhos maiores é muito maior, deslocando a curva para direita.

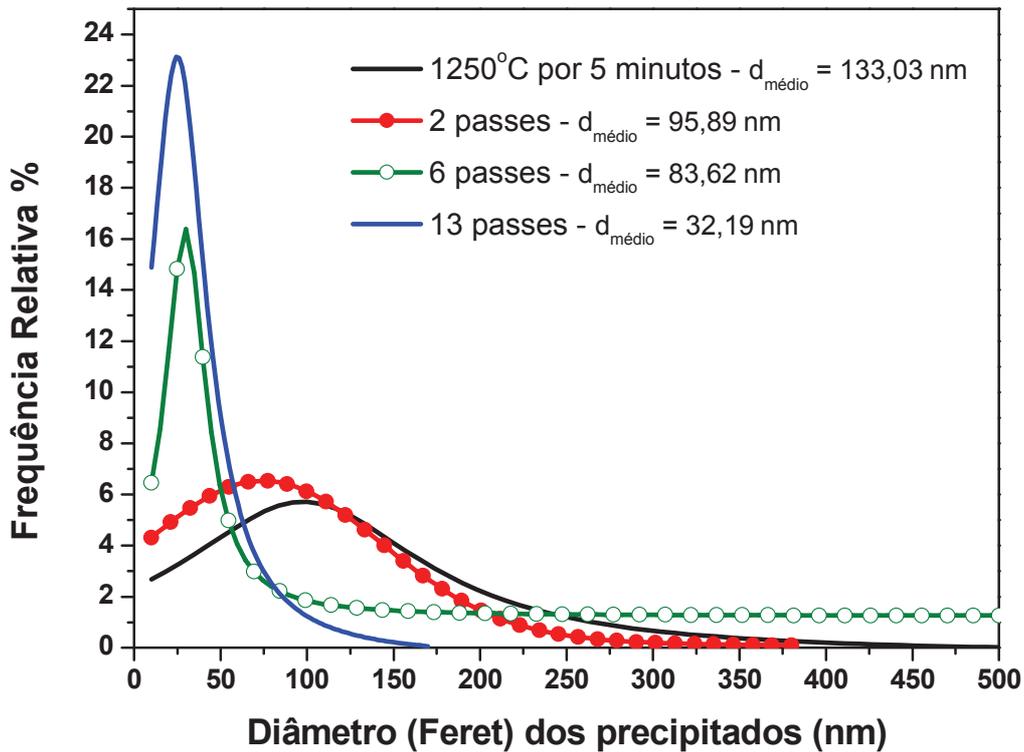


Figura 4.35 Sobreposição de curvas ajustadas para as distribuições de tamanho de grãos das amostras com tempo entre passes de 5 s.

Tabela 4.4 Dados de tamanho médio dos grãos, fração recristalizada, tamanho médio dos precipitados, fração volumétrica dos precipitados e densidade de partículas ( $\rho$ ) para as amostras com tempo entre passes de 5 s

Amostra	$D_{\text{grão}}$ ( $\mu\text{m}$ )	$f_{\text{recristalizada}}$	$D_{\text{precipitado}}$ (nm)	$\rho_{\text{partículas}}$ (part./ $\mu\text{m}^2$ )
2 passes	25,77 (8,85)	0,81	95,89 (64,17)	0,77
6 passes	15,00 (6,15)	0,78	78,21 (74,30)	1,15
13 passes	5,13 (2,10)	0,57	32,19 (25,28)	13,82

Observa-se que os valores das densidades de partículas mostraram que à medida que as deformações vão sendo aplicadas com o resfriamento do material, a quantidade de precipitados por área aumenta, sendo este incremento acentuado significativamente com 13 passes de deformações.

#### 4.4 Microscopia em lâminas finas

Lâminas finas foram preparadas para todas as condições analisadas anteriormente, porém foram encontradas dificuldades para a obtenção de áreas finas para as amostras que foram deformadas. Isso se deve ao fato de que, durante a deformação, foram formadas “estrias” no material, devido à presença de anisotropia e deformação plástica localizada, e, ao fazer os polimentos eletrolíticos em Tenupol, os ataques foram diferentes em regiões vizinhas, tornando inviáveis as obtenções de áreas finas de boa qualidade. Foram realizadas tentativas de polimento iônico em um equipamento PIPS, modelo 691, fabricado pela Gatan, porém sem sucesso.

As Figuras 4.36A e 4.36B apresentam regiões da amostra como recebida do fabricante, onde se nota a presença de maclas e grande quantidade de precipitados de diferentes tamanhos e que estão dispersos de forma heterogênea, sendo que alguns destes precipitados são exageradamente grandes. A análise de EDX (Figura 4.36C) mostra que Nb e Cr são os principais constituintes do precipitado analisado (em destaque na Figura 4.36B). Precipitados nesta faixa de tamanho (maiores do que 1  $\mu\text{m}$ ) são, em geral, prejudiciais ao material, principalmente no tocante à resistência à corrosão, porque consomem muito cromo da matriz, causando sensitização. Também pode-se observar que, nas imediações deste tipo de precipitados, a quantidade de precipitados pequenos é menor.

As Figuras 4.37 mostram os precipitados de regiões da amostra após o tempo de encharque, sendo que grande parte dos precipitados foi solubilizada e os que permaneceram insolúveis são grosseiros. Nesta condição, a maioria das partículas grandes que foram observadas é de morfologia alongada.

Imagens de áreas da amostra que foi resfriada de 1250 para 1000°C sem aplicações de deformações são apresentadas nas Figuras 4.38A e 4.38B. Elas mostram precipitados de diferentes tamanhos e formas que se formaram preferencialmente nos interiores grãos e não nos contornos. Na primeira figura constata-se a presença de um precipitado grande e alongado, sem a presença de precipitados menores ao seu redor, como observado anteriormente.

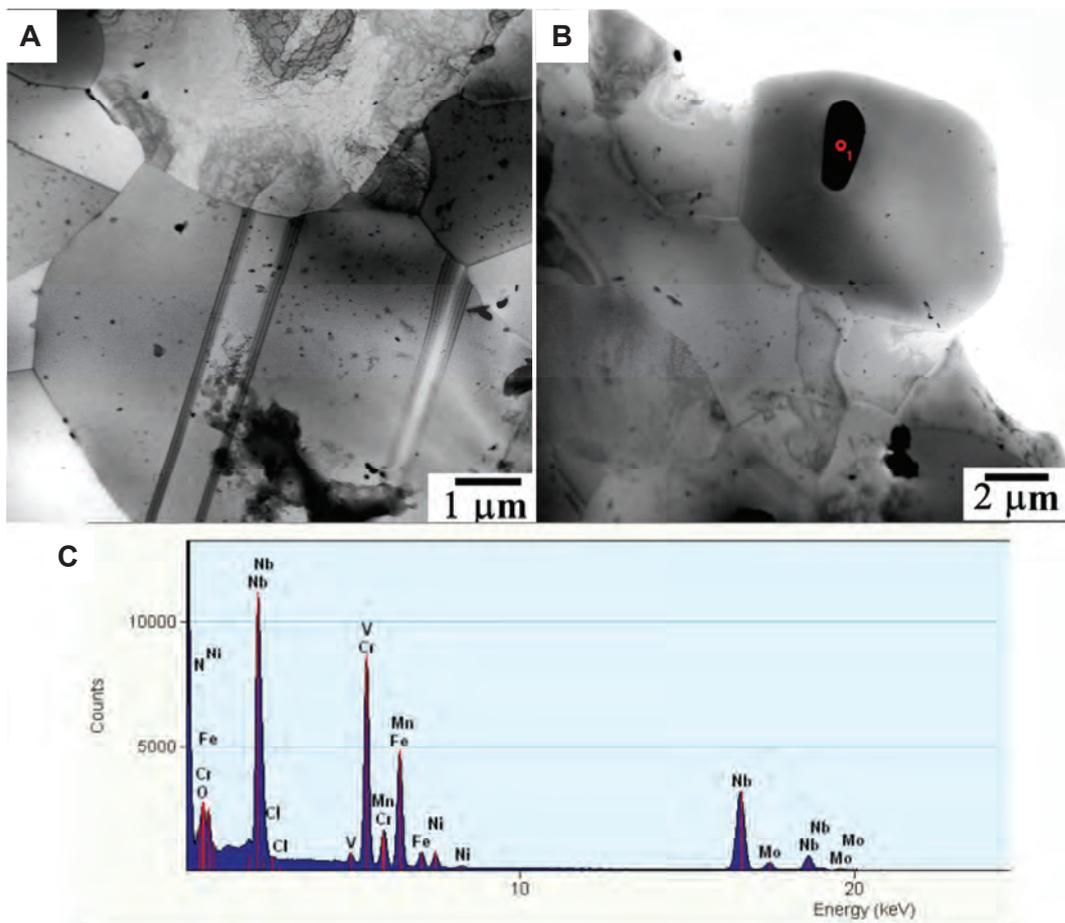


Figura 4.36 Micrografia eletrônica de transmissão (MET) do material como recebido e microanálise do precipitado destacado em (B).

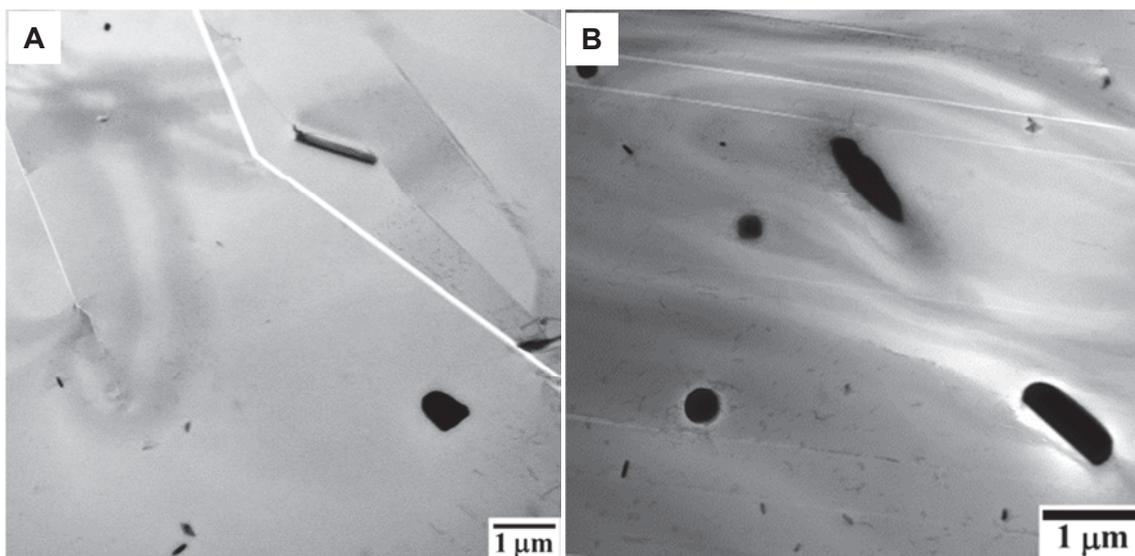


Figura 4.37 Micrografias de lâminas finas (MET) do material após 5 minutos na temperatura de 1250°C.

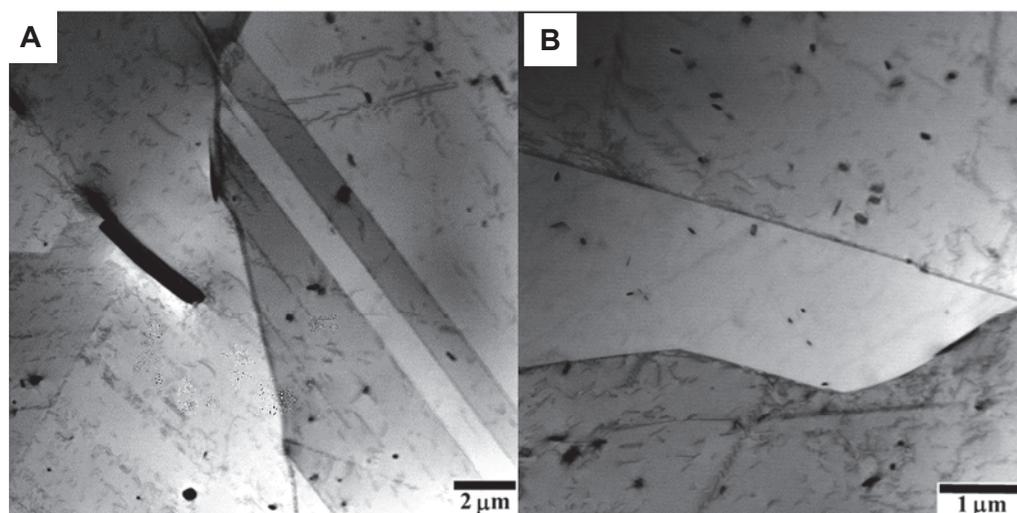


Figura 4.38 Micrografia eletrônica de transmissão (MET) do material após ser aquecido a 1250°C e resfriado para 1000°C, sem deformação.

Precipitados grosseiros da amostra com 2 passes de deformação e tempo entre passes de 50 s são apresentados na Figura 4.39. Nota-se que a área analisada está livre de discordâncias, o que está de acordo com os dados analisados por microscopia ótica e EBSD que mostraram que o material está recristalizado.

A Figura 4.40 mostra uma região da amostra após 12 deformações e  $t_p = 50$  s, com alta densidade de partículas, em que os precipitados estão livres de discordâncias, indicando tratar-se de um grão que tenha sofrido recristalização. A confirmação de que, na área analisada, as discordâncias não estavam presentes foi obtida inclinando-se a amostra durante análises em MET.

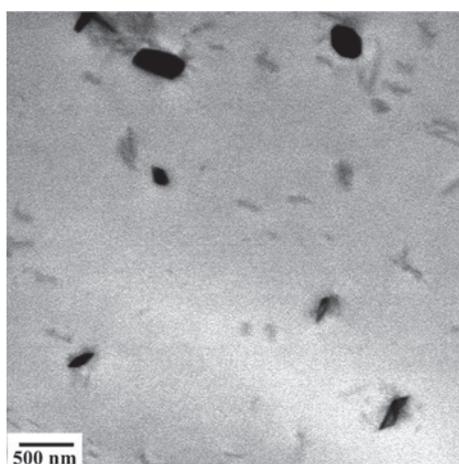


Figura 4.39 Micrografia eletrônica de transmissão (MET) do material após 2 passes de deformação e com tempo entre passes de 50 s.

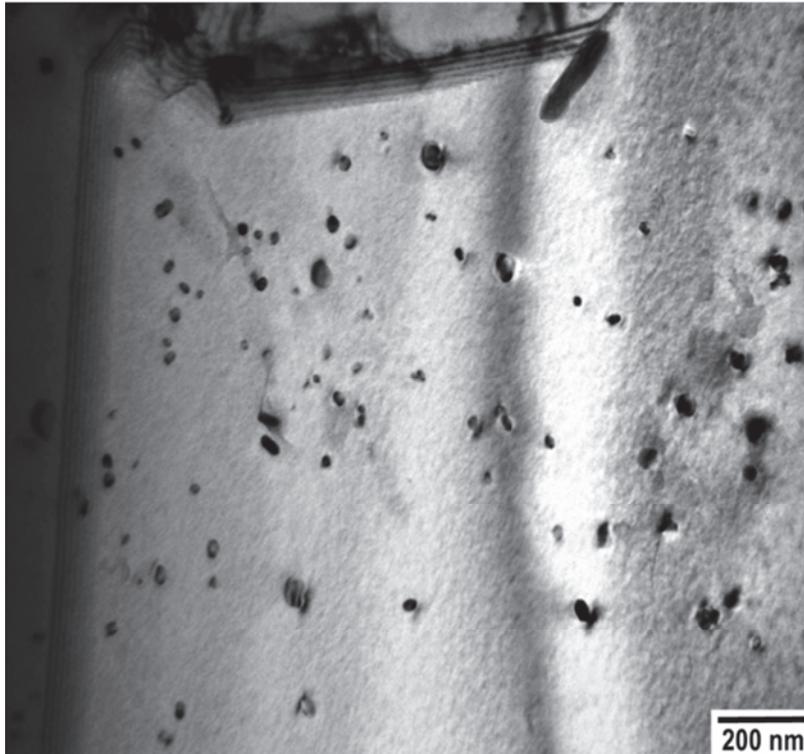


Figura 4.40 Micrografia eletrônica de transmissão (MET) do material após 12 passes de deformação e com tempo entre passes de 50 s.

A Figura 4.41 (12 passes – 50 s) mostra a interface de uma frente recristalizada com uma região não recristalizada, sendo possível observar que na região da esquerda os precipitados estão livres de discordâncias enquanto que na região não recristalizada há uma grande quantidade delas. Vale também destacar a interação entre precipitados e tais discordâncias e que os mesmos estão ancorando momentaneamente contornos de grão, principalmente no canto inferior direito da imagem.

As Figuras de 4.42 a 4.46 correspondem à condição com 13 passes de deformações e tempo entre passes de 20 s, ou seja, depois da  $T_{nr}$ . Na Figura 4.42 pode-se observar uma região com grande quantidade de precipitados com tamanho médio de 50 nm interagindo com a subestrutura. Algumas destas interações estão indicadas por setas, sendo que as setas vermelhas mostram precipitados ao longo de uma discordância, a seta verde a interação com contornos de subgrãos e a seta azul com contornos de grãos.

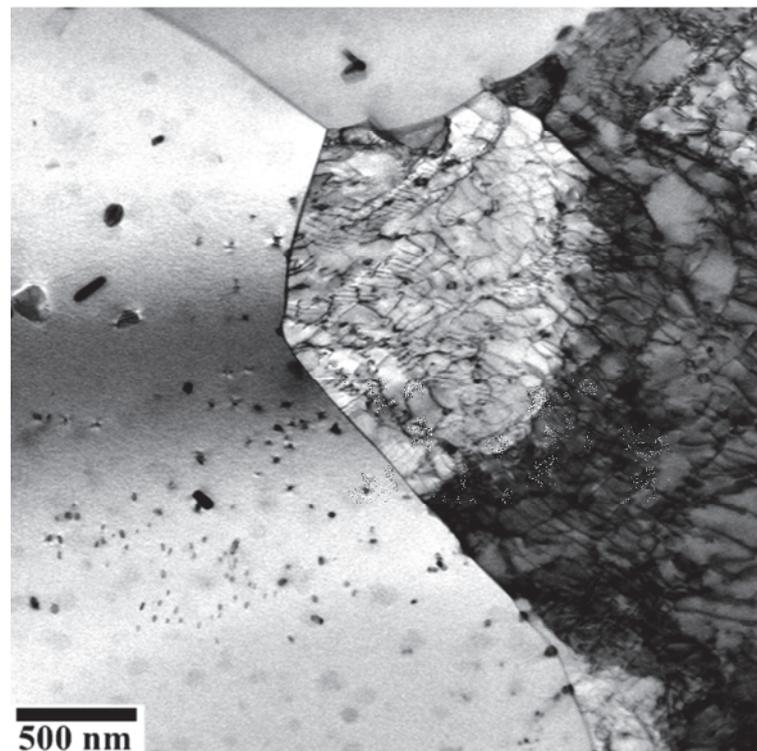


Figura 4.41 Micrografia eletrônica de transmissão (MET) do material após 12 passes de deformação e tempo entre passes de 50 s.

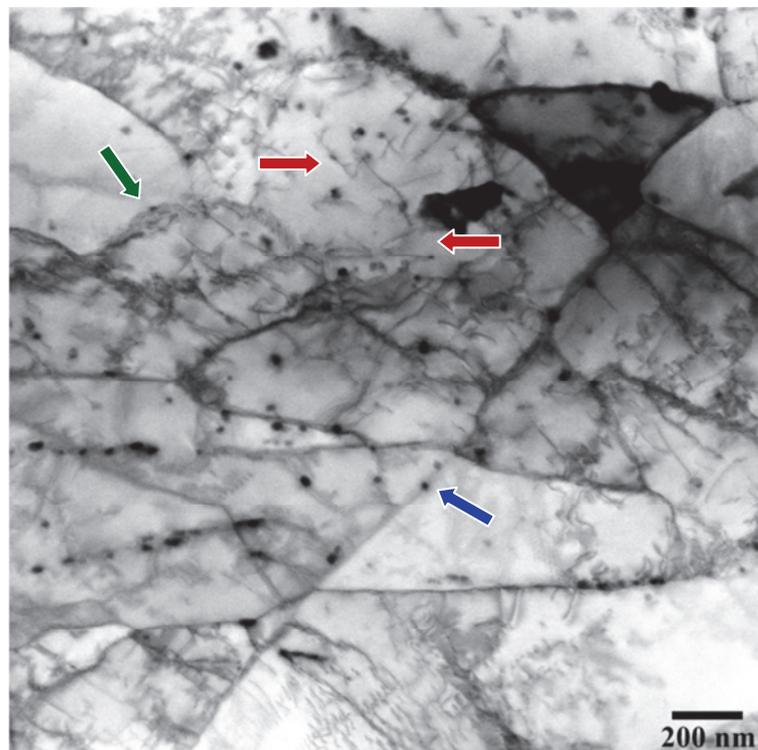


Figura 4.42 Micrografias de TEM da amostra com 13 passes e tempo entre passes de 20 s, onde as setas estão mostrando a interação dos precipitados com contornos de grãos (azul), contornos de subgrãos (verde) e discordâncias (vermelha).

Na Figura 4.43 apresenta-se uma região maclada, típica deste aço, com algumas discordâncias e precipitados. Nota-se também a presença de franjas de espessuras adjacentes aos contornos de grãos. O interessante desta micrografia é que uma partícula em torno de 50 nm está nitidamente ancorando um contorno de grão que apresenta estar em movimento (seta branca).

Na Figura 4.44 tem-se uma ilustração de precipitados interagindo com contornos de grãos e discordâncias. Na região central da micrografia e na indicada pela seta, as partículas estão alocadas nos contornos. Na parte superior existe um contorno de grão sendo ancorado por partículas com tamanho em torno de 50 nm e que apresentam pequenos espaçamentos entre si.

A Figura 4.45 apresenta uma região de alta densidade de discordâncias com precipitados dispersos aleatoriamente sobre a matriz austenítica, onde é possível observar que, em algumas regiões, os precipitados ainda estão livres e em outras interagindo com as discordâncias.

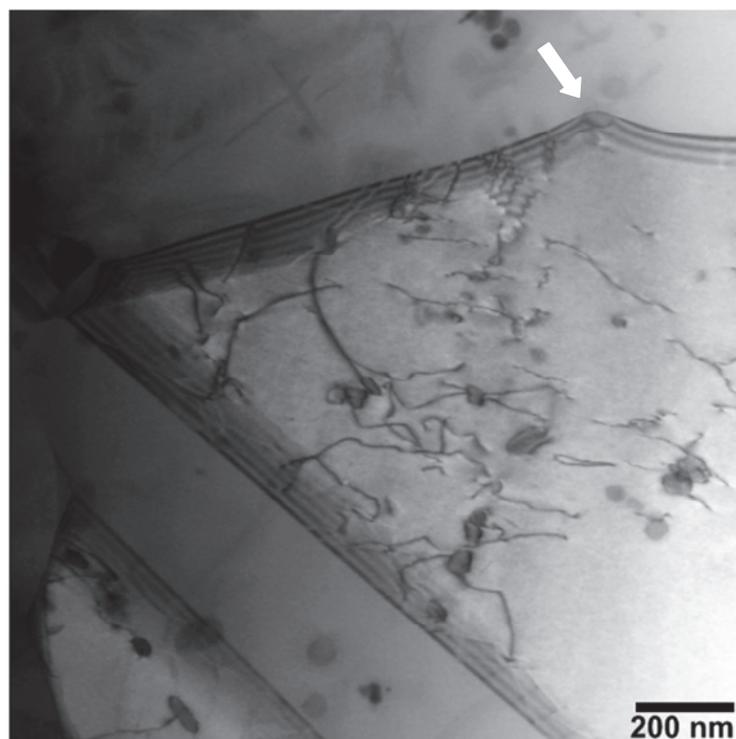


Figura 4.43 Micrografias de TEM da amostra com 13 passes e tempo entre passes de 20 s, mostrando contorno de grão sendo ancorado por um precipitado.

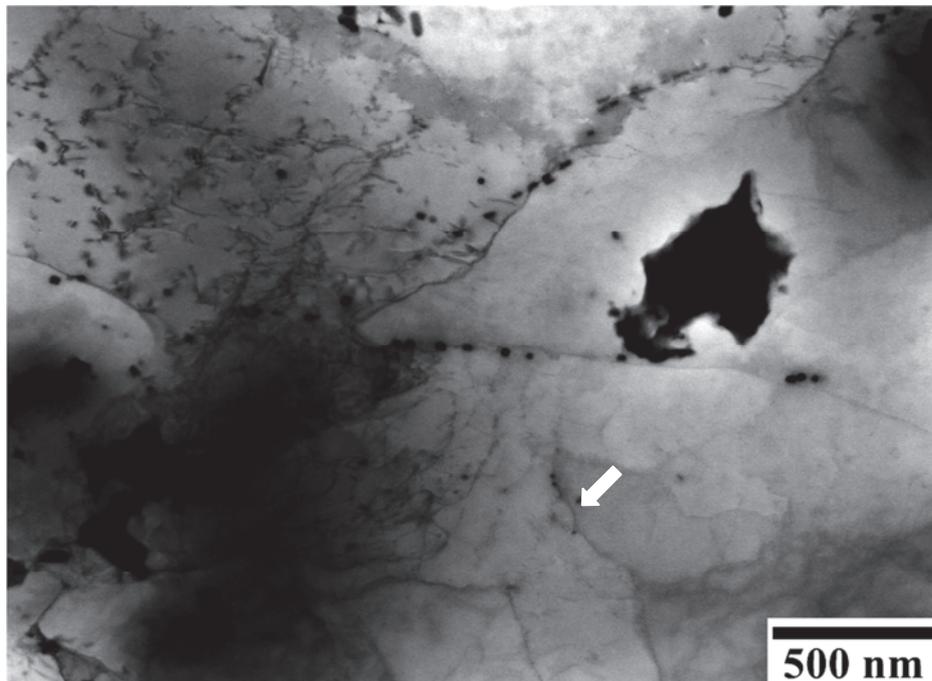


Figura 4.44 Micrografia eletrônica de transmissão (MET) do material após 13 passes de deformação e tempo entre passes de 20 s.

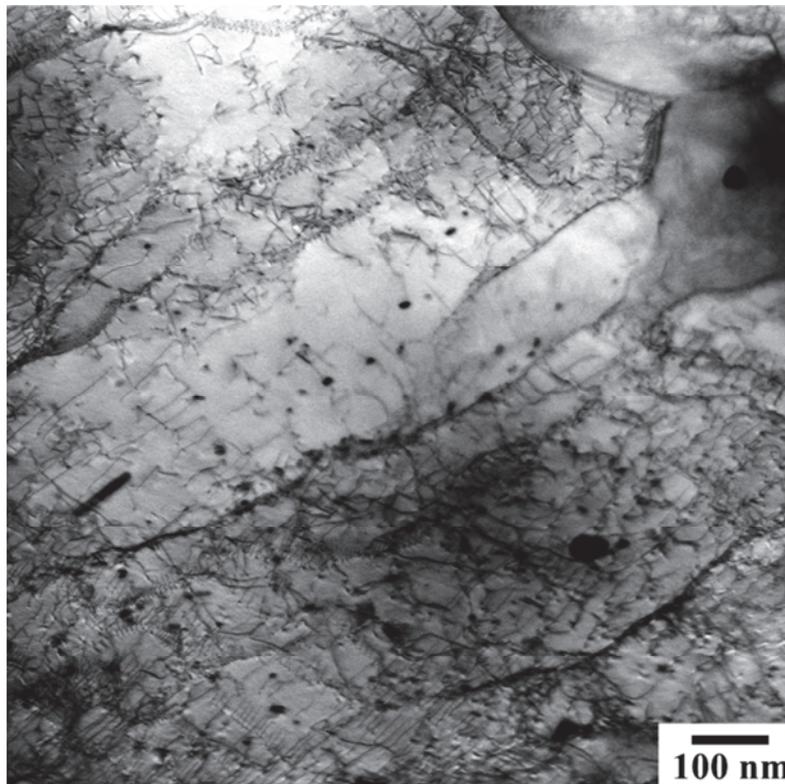


Figura 4.45 Micrografia eletrônica de transmissão (MET) do material após 13 passes de deformação e tempo entre passes de 20 s, mostrando região com precipitados e alta densidade de discordâncias.

Na última micrografia desta condição (Figura 4.46) têm-se evidências de discordâncias sendo ancoradas por precipitados com tamanho médio de 25 nm.

Uma imagem representativa da amostra com 6 passes de deformação e tempo entre passes de 5 s é apresentada na Figura 4.47. Observa-se a presença de partículas grandes ( $> 200$  nm), estando algumas delas nos contornos de grão. Análises de outras regiões da amostra confirmaram que a precipitação não é intensa nesta condição de ensaio, conforme os dados obtidos por réplica.

A Figura 4.48 ilustra como os grãos obtidos, ao final de processamento com intervalos de 5 s, foram pequenos. Os precipitados maiores estão nos contornos de grão e em ampliações maiores foi possível observar que os grãos pequenos estão interagindo com as discordâncias.

Figuras representativas, ainda com relação à amostra com 13 passes e 5 s de intervalo entre passes, são apresentadas nas Figuras 4.49 e 4.50, onde se observa uma grande quantidade de precipitados pequenos na primeira micrografia, e na segunda a interação das partículas com subgrãos, discordâncias e contornos de grãos.

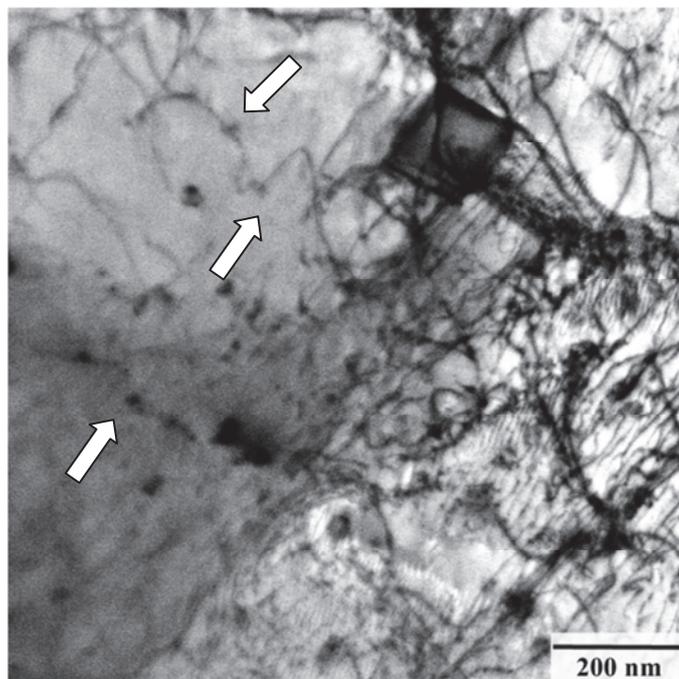


Figura 4.46 Micrografia eletrônica de transmissão (MET) do material após 13 passes de deformação e tempo entre passes de 20 s, destacando a interação dos precipitados com as discordâncias.

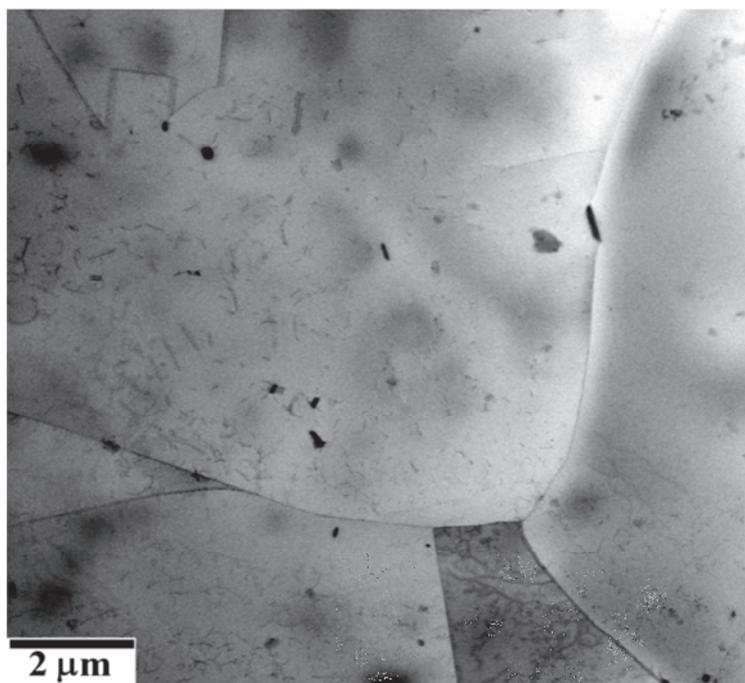


Figura 4.47 Micrografia de lâminas finas do material após 6 passes com tempo entre passes de 5s.

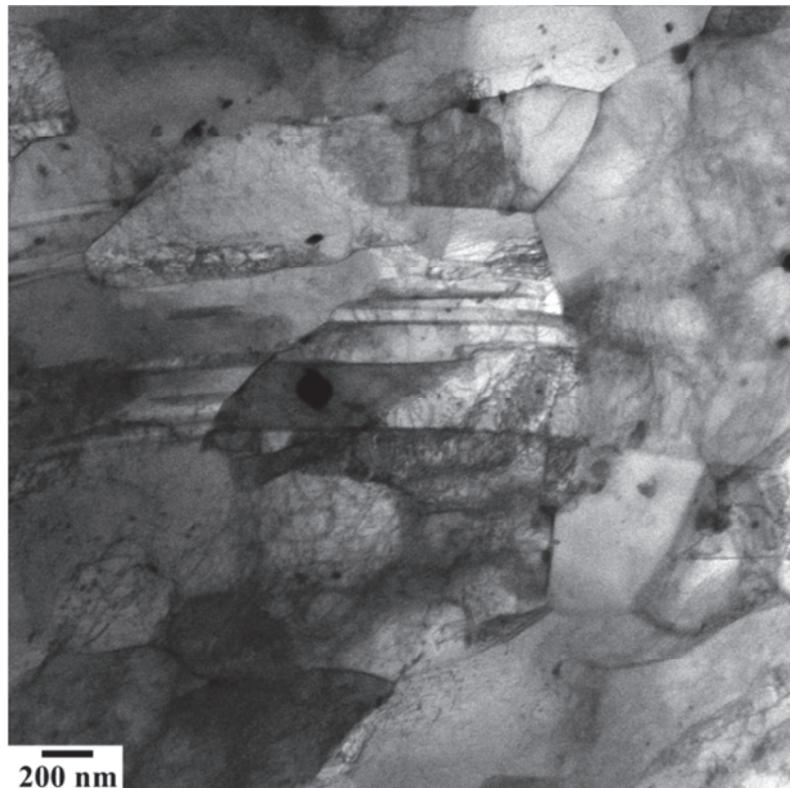


Figura 4.48 Micrografia de lâminas finas do material após 13 passes com tempo entre passes de 5s, mostrado a formação dos grãos.

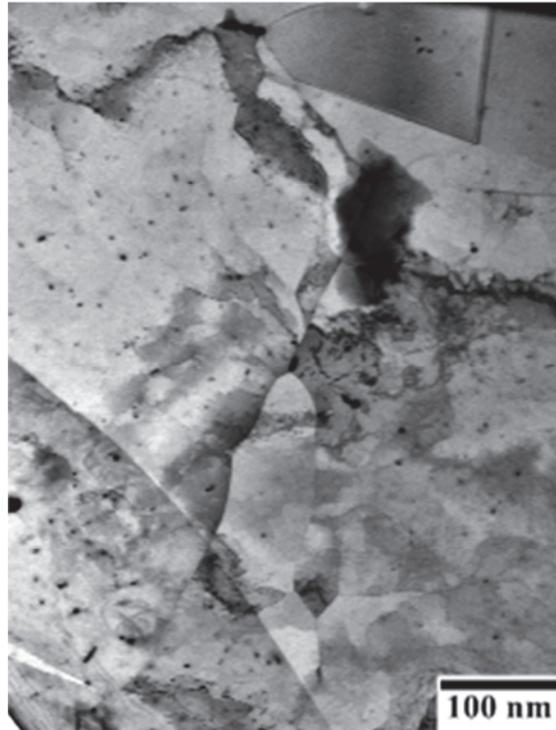


Figura 4.49 Micrografia de lâminas finas do material após 13 passes com tempo entre passes de 5s.

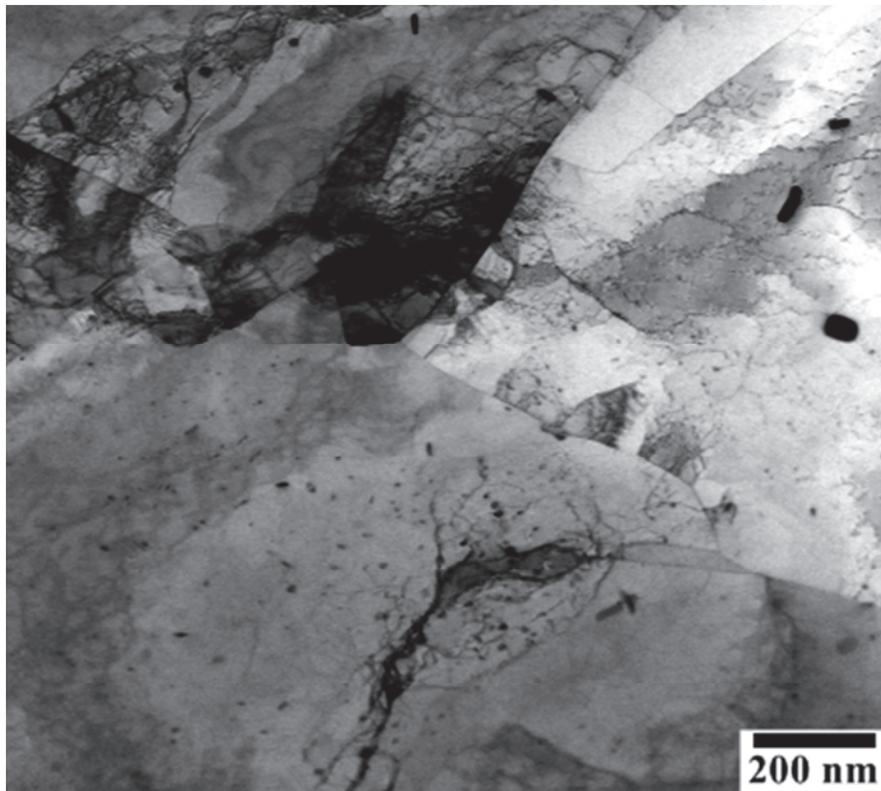


Figura 4.50 Micrografia de lâminas finas do material após 13 passes com tempo entre passes de 5s.

#### 4.5 Ensaios interrompidos imediatamente após a deformação para a observação da recristalização dinâmica

A temperatura do material imediatamente após as deformações não era, inicialmente, objetivo deste trabalho uma vez que a recristalização total (dinâmica e estática) era o foco principal. Porém alguns ensaios foram realizados para a averiguação da ocorrência de recristalização dinâmica no intervalo de tempo entre passes e não somente da estática ou metadinâmica. Assim, os resultados mostrados nesta seção correspondem somente a algumas condições analisadas anteriormente.

As Figuras 4.51 e 4.52 apresentam os dados obtidos via EBSD para os ensaios com 2 deformações e tempo entre passes de 20 e 5 s, que permitiram verificar a ocorrência ou não da recristalização dinâmica. Nas figuras que mostram a qualidade da imagem (4.51C e 4.52C) pode-se notar que a microestrutura é composta por grãos alongados e deformados, conforme também pode ser verificado nas Figuras 4.51D e 4.52D com ainda ~ 64% (20 s) e 69% (5 s) de subgrãos, rodeados por grãos pequenos em processo de crescimento, o que caracteriza o fenômeno de *necklace*, típico de recristalização dinâmica, mas com uma quantidade pequena de contornos de alto ângulo (~ 36% para 20 s e 31% para 5 s), caracterizando que a recristalização não foi completa.

Por meio destes dados, é possível verificar que uma deformação de 0,3 (após dois passes) já é suficiente para que o material atinja a deformação crítica para que haja recristalização dinâmica, e as imagens mostrando as estruturas de formação de *necklace* comprovam este tipo de recristalização. Desta forma, o que se observa após o intervalo de tempo entre passes, conforme analisado nos itens 4.2, é o resultado de recristalização dinâmica, estática e, certamente, metadinâmica, que é rápida pelo fato de ela não necessitar de tempos de incubação para a sua ocorrência, mesmo em temperaturas onde a quantidade de soluto é bastante grande.

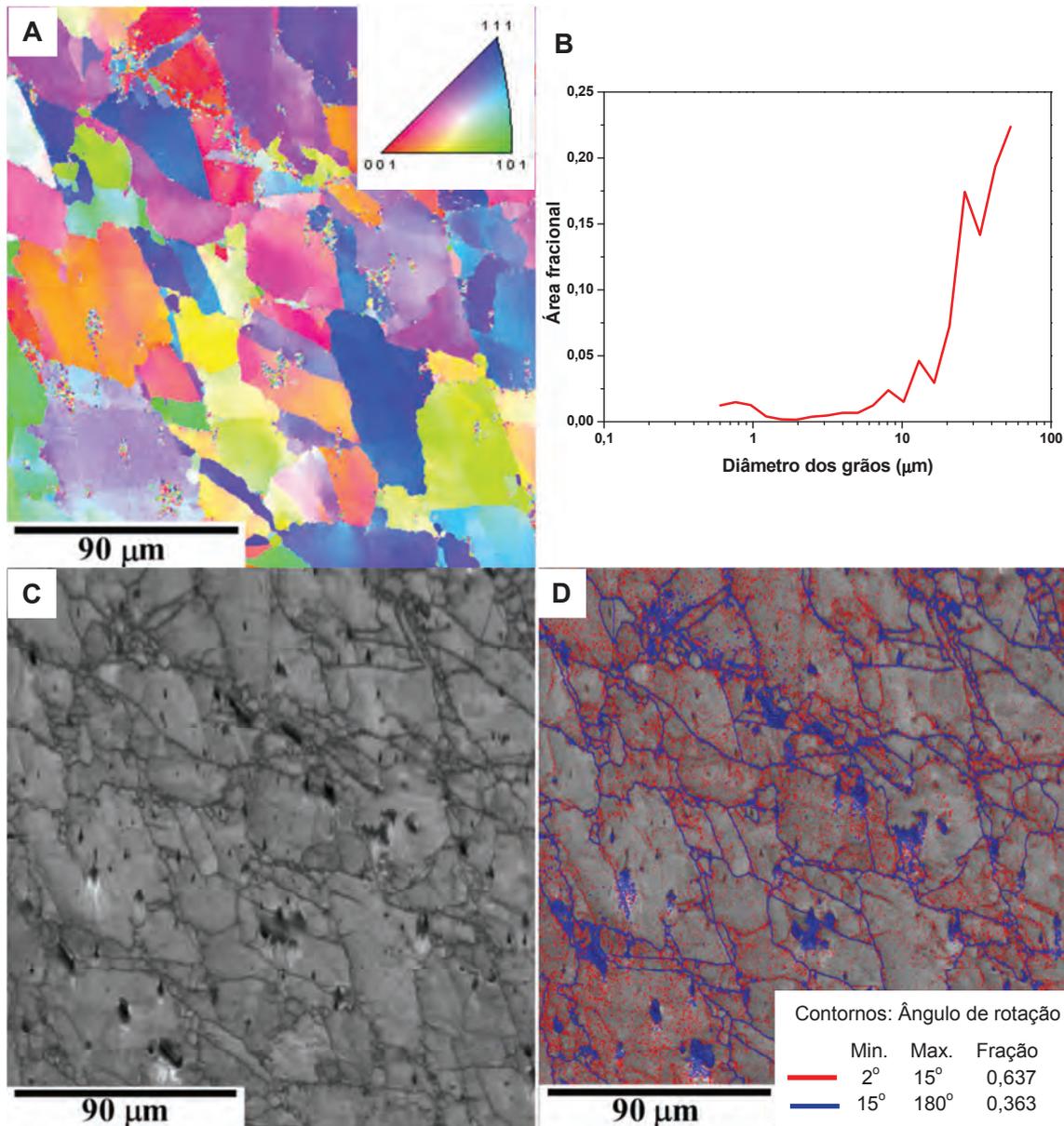


Figura 4.51 Mapas e dados de EBSD/OIM para a amostra após 2 passes de deformação e tempo entre passes de 20 s, interrompido logo após a deformação. Mapa do inverso da figura de polo (A); distribuição de tamanho de grão (B); mapa de qualidade de imagem (IQ) (C); contornos de grãos de alto ângulo,  $\theta > 15^\circ$  e contornos de subgrãos,  $2 < \theta < 15^\circ$  (D).

A Figura 4.53 apresenta as microestruturas óticas, em aumentos diferentes, observadas logo após a interrupção da deformação no sexto passe nos tempos entre passes de 50, 20 e 5 s. Estes ensaios permitem avaliar se o material ainda sofre recristalização dinâmica após 6 deformações ou se a precipitação já é suficiente para atrasar a recristalização.

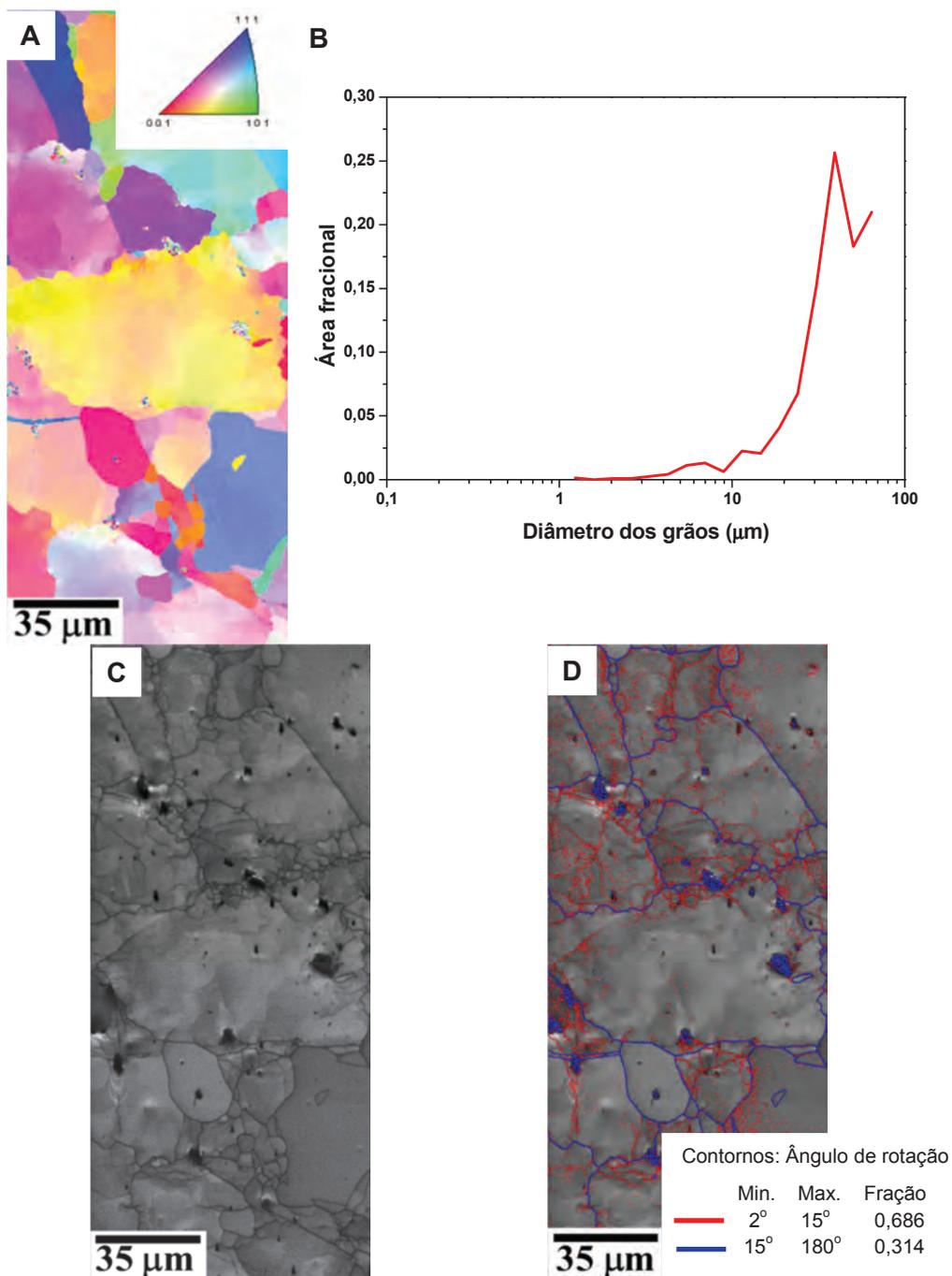


Figura 4.52 Mapas e dados de EBSD/OIM para a amostra após 2 passes de deformação e tempo entre passes de 5 s, interrompido logo após a deformação. Mapa do inverso da figura de polo (A); distribuição de tamanho de grão (B); mapa de qualidade de imagem (IQ) (C); contornos de grãos de alto ângulo,  $\theta > 15^\circ$  e contornos de subgrãos,  $2 < \theta < 15^\circ$  (D).

Mesmo com a microestrutura deformada, observam-se diferenças nos tamanhos de grãos. Quanto menor é o tempo entre passes, menor é o tamanho de grão como já apresentado para os ensaios onde a tempera foi realizada

após os tempos de espera. Também, pode-se observar que os contornos de grãos, para todas as amostras, possuem muitos precipitados ao longo de suas extensões, mas com tamanhos muito grandes, que não são efetivos no controle da recristalização e que, provavelmente, ainda são o resultado da não dissolução completa durante o encharque. Esta situação, embora explicável pelos grandes aumentos utilizados (MET), não era esperada para estas condições visto que os resultados de extrações por réplicas mostraram que as precipitações não eram intensas.

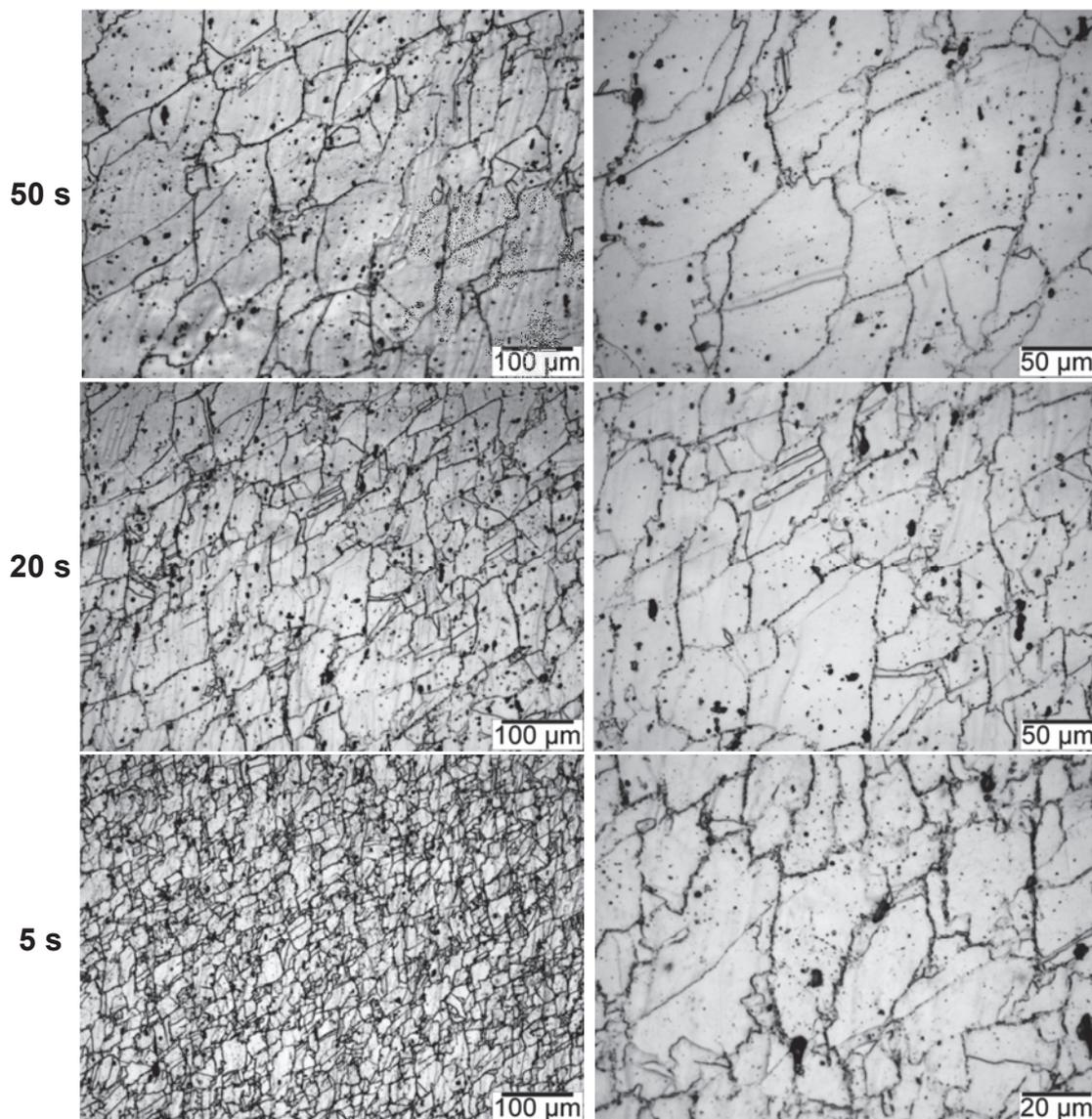


Figura 4.53 Micrografias óticas das amostras interrompidas no 6<sup>o</sup> passe logo após a deformação.

Com a finalidade de confirmar a ausência de tal copiosa precipitação nos contornos de grão, com tamanhos que pudessem influenciar na recristalização, foram realizadas análises de lâminas finas do material deformado. As Figuras 4.54 e 4.55 mostram, respectivamente, micrografias das amostras deformadas com tempo de 50 e 20 s onde se nota que a quantidade de precipitados nos contornos de grãos é realmente pequena, conforme análise de réplicas anteriores.

Dados de EBSD destas amostras são apresentados nas Figuras de 4.56 a 4.58. Nota-se que quanto menor o intervalo de tempo entre passes, menor é o tamanho dos grãos alongados. Em relação às frações recristalizadas, as porcentagens de contornos de baixo ângulo encontradas foram superiores a 70% e não há uma correlação entre as frações de baixo ângulos e a variação do tempo entre passes. Porém, ao compará-las com as frações do material com 2 passes (Figuras 4.51 e 4.52), verifica-se que as frações não recristalizadas com 6 passes foram menores do que as com 2 passes, indicando que a velocidade da recristalização sofre um decréscimo. Como a recristalização é um processo termicamente ativado, este fato está diretamente ligado com a diminuição da temperatura.

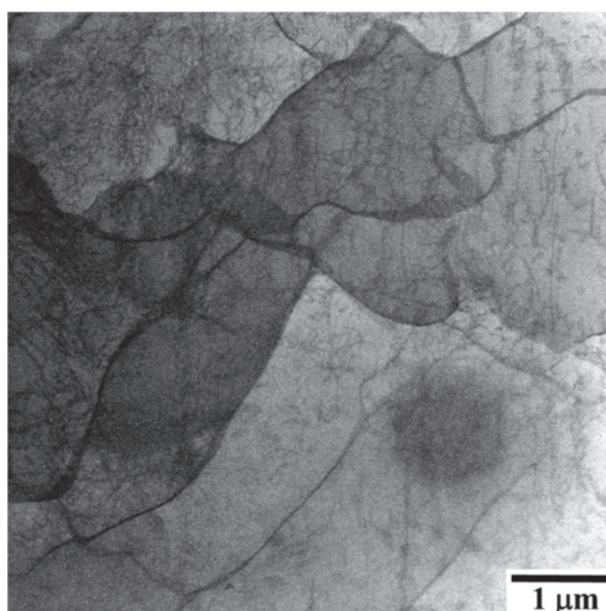


Figura 4.54 Micrografias obtidas no modo STEM para a amostra interrompida no 6º passe logo após a deformação com tempo de 50 s mostrando que não existem precipitados nos contornos de grãos.

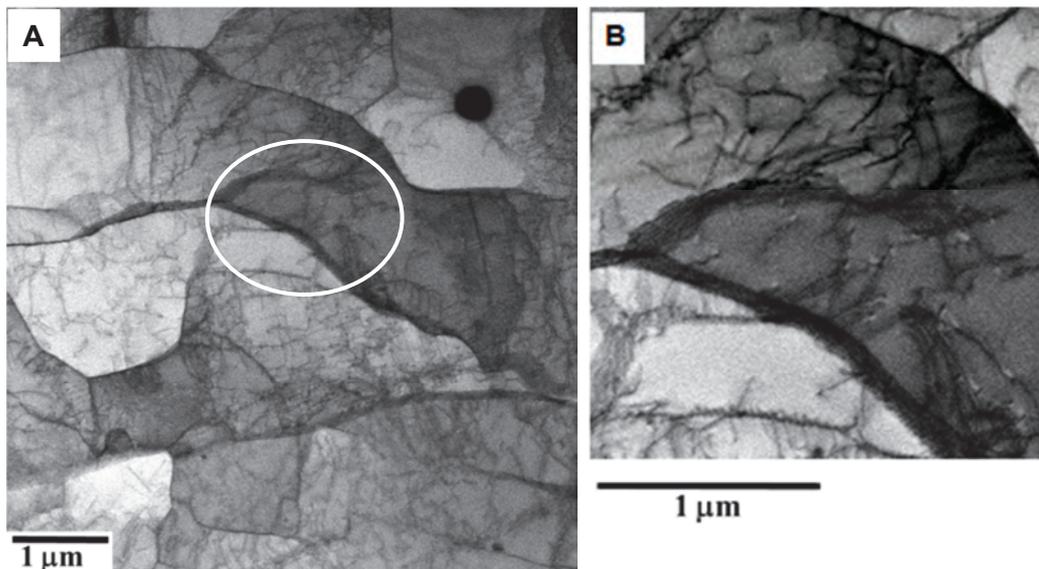


Figura 4.55 Micrografias obtidas no modo STEM para a amostra interrompida no 6º passe logo após a deformação com tempo de 20 s mostrando a presença de poucos precipitados finos nos contornos de grãos (A) e ampliação da área destacada (B).

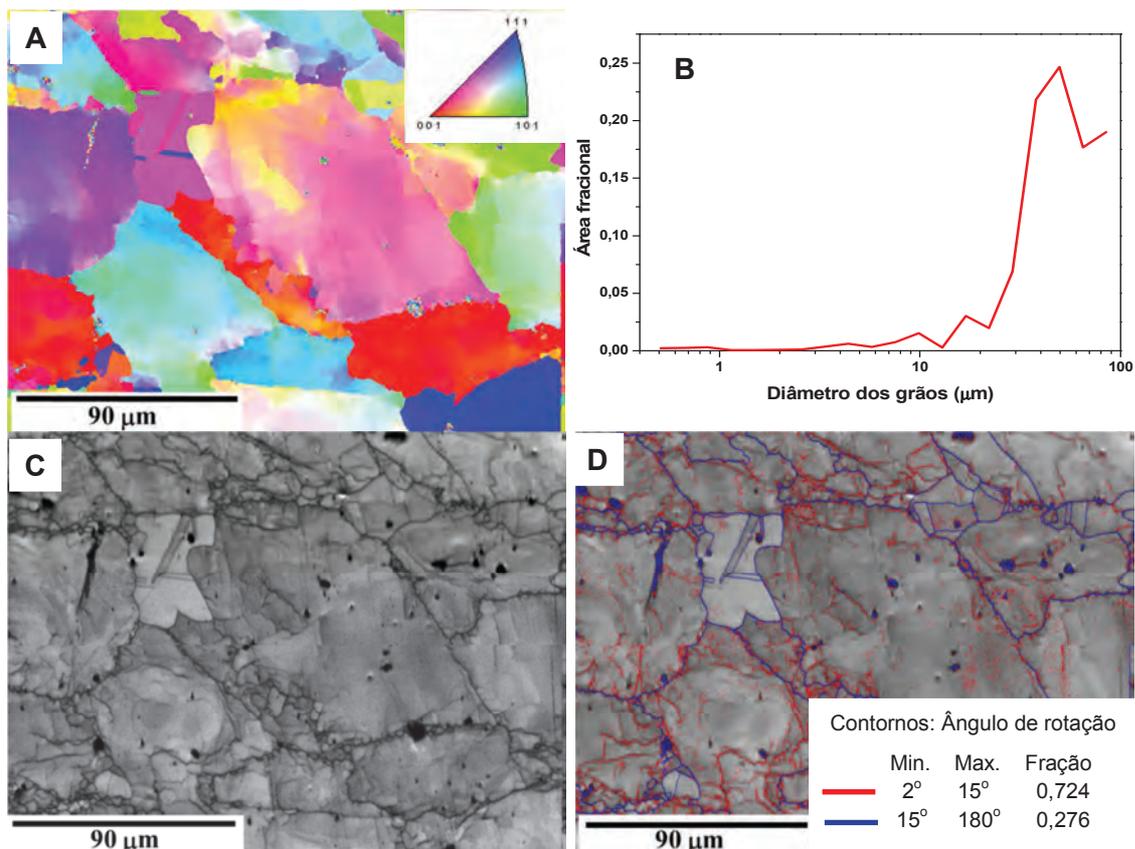


Figura 4.56 Mapas e dados de EBSD/OIM para a amostra após 6 passes de deformação e tempo entre passes de 50 s, interrompido logo após a deformação. Mapa do inverso da figura de polo (A); distribuição de tamanho de grão (B); mapa de qualidade de imagem (IQ) (C); contornos de grãos de alto ângulo,  $\theta > 15^\circ$  e contornos de subgrãos,  $2 < \theta < 15^\circ$  (D).

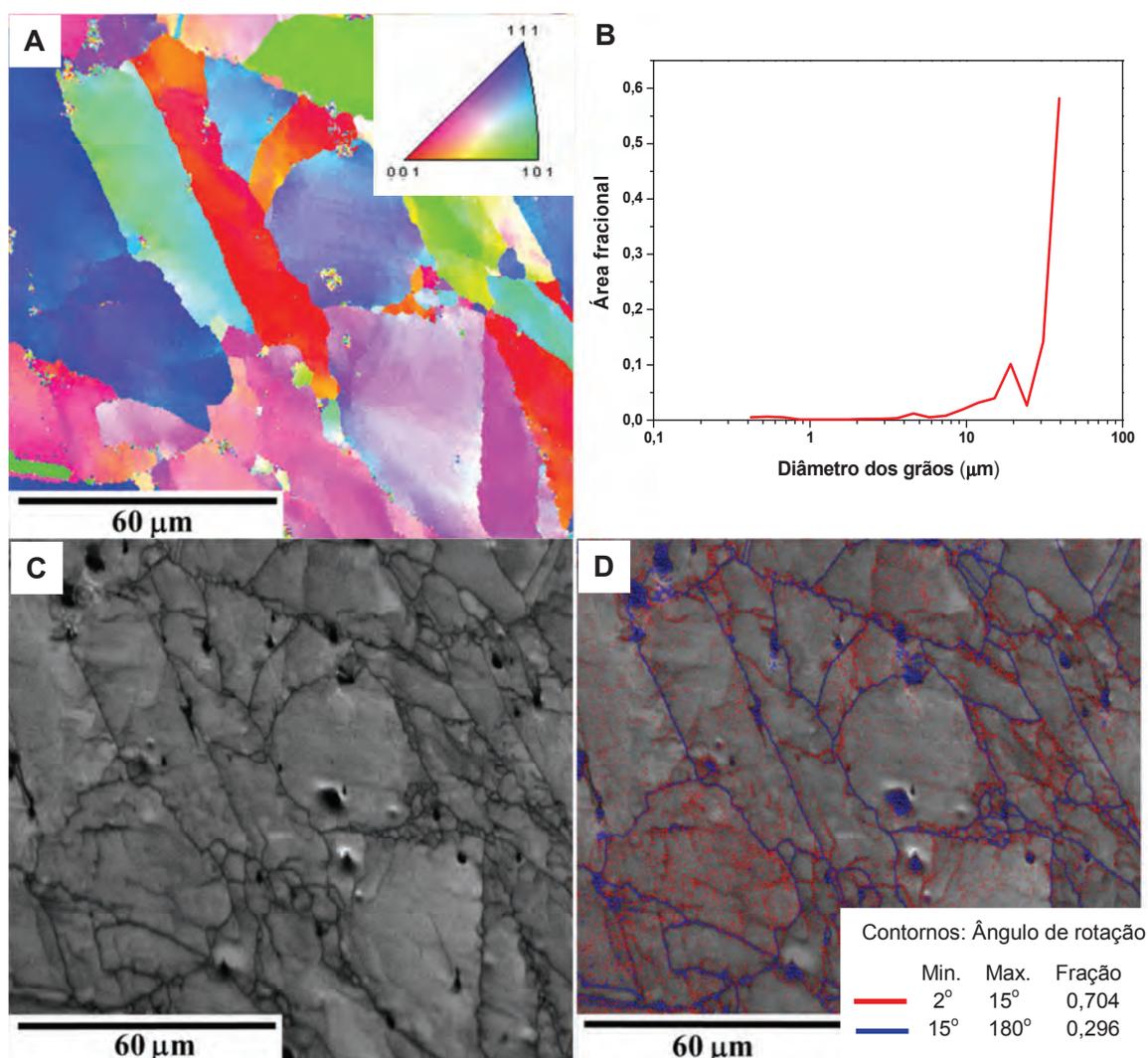


Figura 4.57 Mapas e dados de EBSD/OIM para a amostra após 6 passes de deformação e tempo entre passes de 20 s, interrompido logo após a deformação. Mapa do inverso da figura de polo (A); distribuição de tamanho de grão (B); mapa de qualidade de imagem (IQ) (C); contornos de grãos de alto ângulo,  $\theta > 15^\circ$  e contornos de subgrãos,  $2 < \theta < 15^\circ$  (D).

A Figura 4.59 apresenta as análises de EBSD para a amostra com 13 passes de deformações e tempo entre passes de 5 s e temperadas logo após a deformação. Nitidamente já não se observa o fenômeno de necklace, mostrando que a precipitação é efetiva no controle do processo de recristalização, atrasando-a. Vale ressaltar que o tamanho médio dos grãos obtido ao final desta condição é praticamente igual ao apresentado pela amostra com 13 passes e intervalo de tempo entre passes de 5 s e temperada após este intervalo.

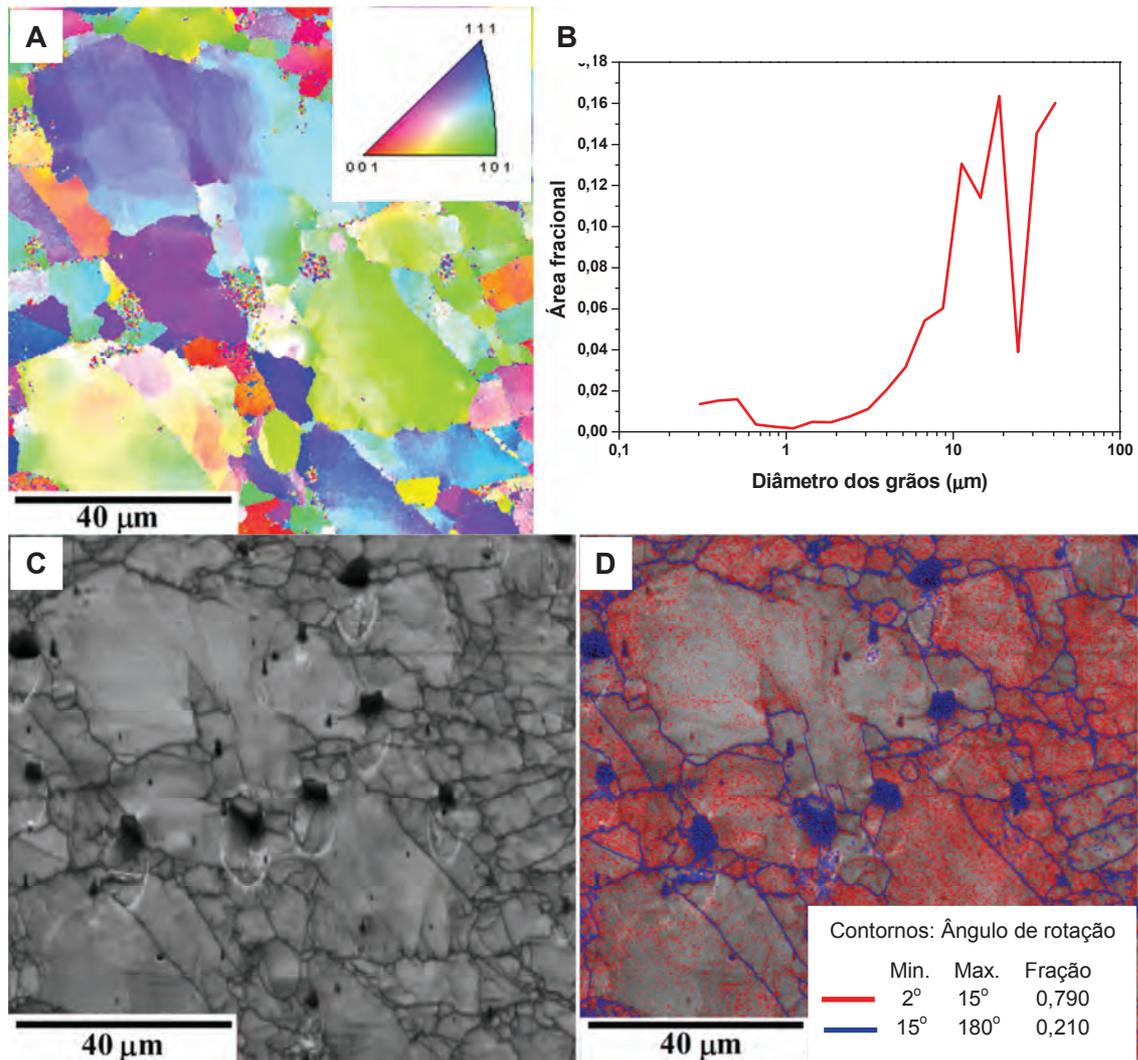


Figura 4.58 Mapas e dados de EBSD/OIM para a amostra após 6 passes de deformação e tempo entre passes de 5 s, interrompido logo após a deformação. Mapa do inverso da figura de polo (A); distribuição de tamanho de grão (B); mapa de qualidade de imagem (IQ) (C); contornos de grãos de alto ângulo,  $\theta > 15^\circ$  e contornos de subgrãos,  $2 < \theta < 15^\circ$  (D).

#### 4.6 Caracterização química via microanálises e análise estrutural via Difração de Elétrons

Análises de EDX e nanodifração de alguns precipitados de diferentes tamanhos e morfologias foram realizadas em todas as amostras. A determinação da quantidade de carbono e nitrogênio dos precipitados ficou comprometida já que as análises foram feitas em réplicas de carbono e utilizou-se ácido nítrico para a extração dos filmes. Logo após o desprendimento dos

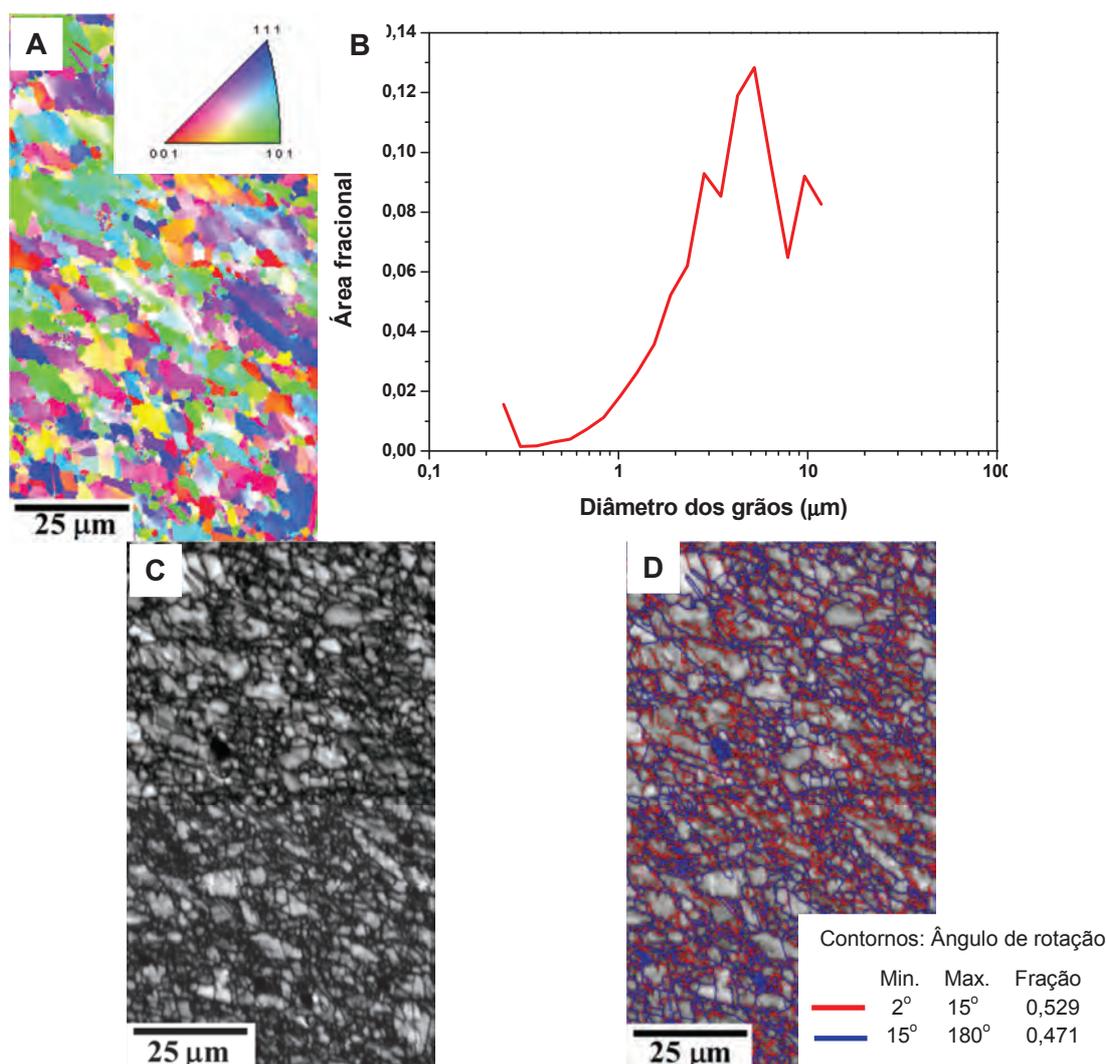


Figura 4.59 Mapas e dados de EBSD/OIM para a amostra após 13 passes de deformação e tempo entre passes de 5 s, interrompido logo após a deformação. Mapa do inverso da figura de polo (A); distribuição de tamanho de grão (B); mapa de qualidade de imagem (IQ) (C); contornos de grãos de alto ângulo,  $\theta > 15^\circ$  e contornos de subgrãos,  $2 < \theta < 15^\circ$  (D).

filmes, eles foram lavados em água, mas ao quantificar o nitrogênio encontrou-se uma porcentagem bem superior à esperada, indicando que deve ter ocorrido a contaminação por este elemento. Tentativas de extração das réplicas de carbono com ácido clorídrico e oxálico foram feitas, porém sem sucesso.

O esperado para este aço é ocorrer somente a formação de nitretos devido à grande quantidade de nitrogênio presente e também pelo fato de que os nitretos são mais estáveis termodinamicamente que os carbonetos, sendo

normalmente necessário temperaturas mais elevadas para a sua completa dissolução [1,90].

Inicialmente, trabalhou-se com a possibilidade de formação de diversas fases devido à composição complexa do aço. Porém ao fazer as indexações, observou-se que os difratogramas foram mais correspondentes somente a três fases. As principais fases utilizadas para as indexações dos difratogramas estão apresentadas na Tabela 4.5, cujas informações cristalográficas foram consultadas na base de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

Conforme mencionado na metodologia, os padrões de difração foram coletados em pelo menos dois diferentes ângulos de inclinação para cada precipitado, de modo a fornecer maior confiabilidade nas indexações das possíveis fases. Entretanto, por questões práticas e de espaço, apresentaremos apenas um dos difratogramas.

As Figuras 4.60A e 4.60B exemplificam as indexações realizadas por meio do software Jems32, com uma constante de câmera de 990 mm, para as fases  $Ti_3Nb_7N_{10}$  e fase  $Z$  (respectivamente), mostrando que os pontos dos difratogramas obtidos (pontos brancos) ficaram muito próximos dos teóricos (pontos vermelhos), principalmente para os nitretos de titânio-nióbio. Com relação à fase  $Z$ , os EDX mostrarão posteriormente que, além de cromo e nióbio, também foram detectadas pequenas porcentagens de vanádio, molibdênio e ferro. Estes elementos podem substituir Cr ou Nb causando distorções na rede cristalina da fase, conforme já confirmado por alguns autores [94,97] e, assim, deslocando os pontos do padrão de difração. Devido

Tabela 4.5 Principais fases utilizadas nas indexações dos precipitados formados no processamento do aço ISO 5832-9

	<b>Estrutura cristalina e parâmetro de rede (nm)</b>	<b>Composição típica</b>	<b>Ficha ICSD</b>
<b>TiNbN</b>	CFC a = 0,436	$Ti_3Nb_7N_{10}$	644573
<b>NbN</b>	CFC a = 0,439	NbN	982
<b>Fase Z</b>	Tetragonal a = 0,304 c = 0,739	NbCrN	16496

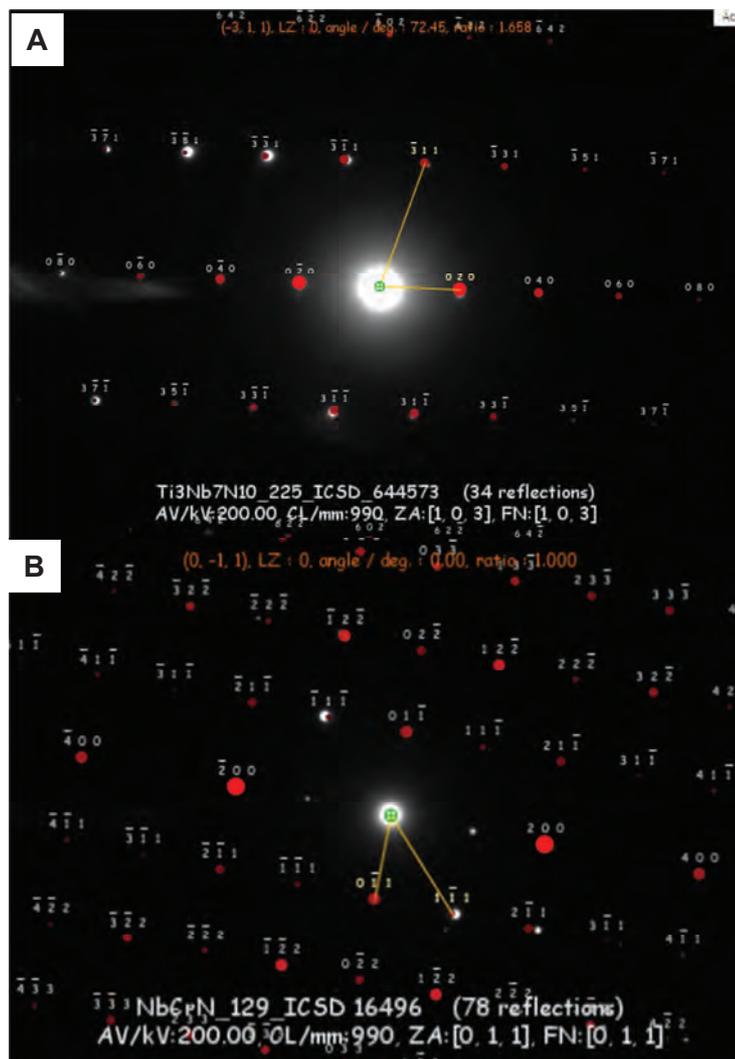


Figura 4.60 Exemplos de indexações realizadas utilizando o software Jems32 para as fases Ti<sub>3</sub>Nb<sub>7</sub>N<sub>10</sub> (A) e NbCrN (B), com constante de câmera de 990 mm.

a este fato, as sobreposições dos difratogramas experimentais com os teóricos não foram exatas para a maioria das análises, produzindo certa incerteza na definição do eixo de Zona.

Na Figura 4.61 é apresentada a micrografia de alguns precipitados de regiões da amostra após o encharque, sendo que a maioria destes apresenta formato quadrado com cantos arredondados e tamanhos superiores a 150 nm. Os precipitados enumerados foram analisados por EDX e difração de elétrons.

A quantificação dos elementos metálicos destes precipitados está apresentada na Tabela 4.6. A quantificação dos elementos metálicos nos precipitados enumerados revela que todos possuem elevada quantidade de

titânio. O vanádio também foi encontrado pelo software da microanálise, no entanto, não é esperado encontrar vanádio em altas temperaturas conforme a literatura [90], sendo assim, esses valores obtidos podem ser oriundos dos picos de  $Ti_{K\beta}$  e  $Cr_{K\alpha}$ . Pequenas quantidades de cromo, ferro e níquel foram encontradas, provavelmente oriundos da matriz após extração. O nióbio é o elemento em maior concentração e manganês e molibdênio estão ausentes.

A Figura 4.62A apresenta o espectro de EDX do precipitado 1 (Figura 4.61) onde se pode observar a grande quantidade de Nb e que os picos de Ti e V se sobrepõem, confirmando a dúvida gerada quanto à quantificação do vanádio. O pico intenso do Cu é proveniente da grade de cobre utilizada como suporte do filme de carbono para as análises em MET.

Nas Figuras 4.62B e 4.62C são apresentados os difratogramas do precipitado 1 da Figura 4.61, revelando que esta partícula trata-se de um nitreto de titânio-nióbio ( $Ti_3Nb_7N_{10}$ ) com estrutura cristalina cúbica de face centrada e parâmetro de rede de  $a = 0,436$  nm. Os padrões de difração apresentados estão próximos aos eixos de zona [100] e [103], respectivamente.

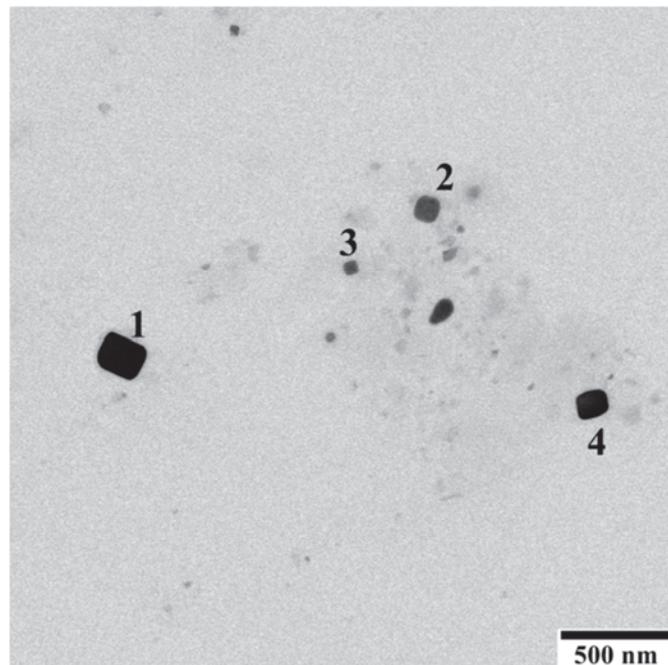


Figura 4.61 Micrografia de uma região da amostra após o encharque, com a numeração corresponde aos precipitados analisadas por EDX (Tabela 4.6) e difração de elétrons (Figuras 4.62 e 4.63).

Tabela 4.6 Porcentagem atômica dos elementos metálicos correspondente aos precipitados identificados na Figura 4.61.

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb	Mo
1	26,50	5,76	5,64	0,00	0,05	0,23	61,79	0,00
2	27,23	6,73	6,00	0,00	0,56	0,27	59,18	0,00
3	13,35	7,63	9,58	0,00	0,32	0,54	68,56	0,00
4	27,93	7,93	9,34	0,00	0,24	0,29	54,21	0,00

O espectro de EDX e o difratograma do precipitado 4 da Figura 4.61 são apresentados nas Figuras 4.63A e 4.63B. Com relação ao espectro anterior não foi observado nenhuma mudança significativa, sendo mostrado por meio da indexação do difratograma que se trata do mesmo tipo de precipitado ( $\text{Ti}_3\text{Nb}_7\text{N}_{10}$ ), próximo ao eixo de zona [100].

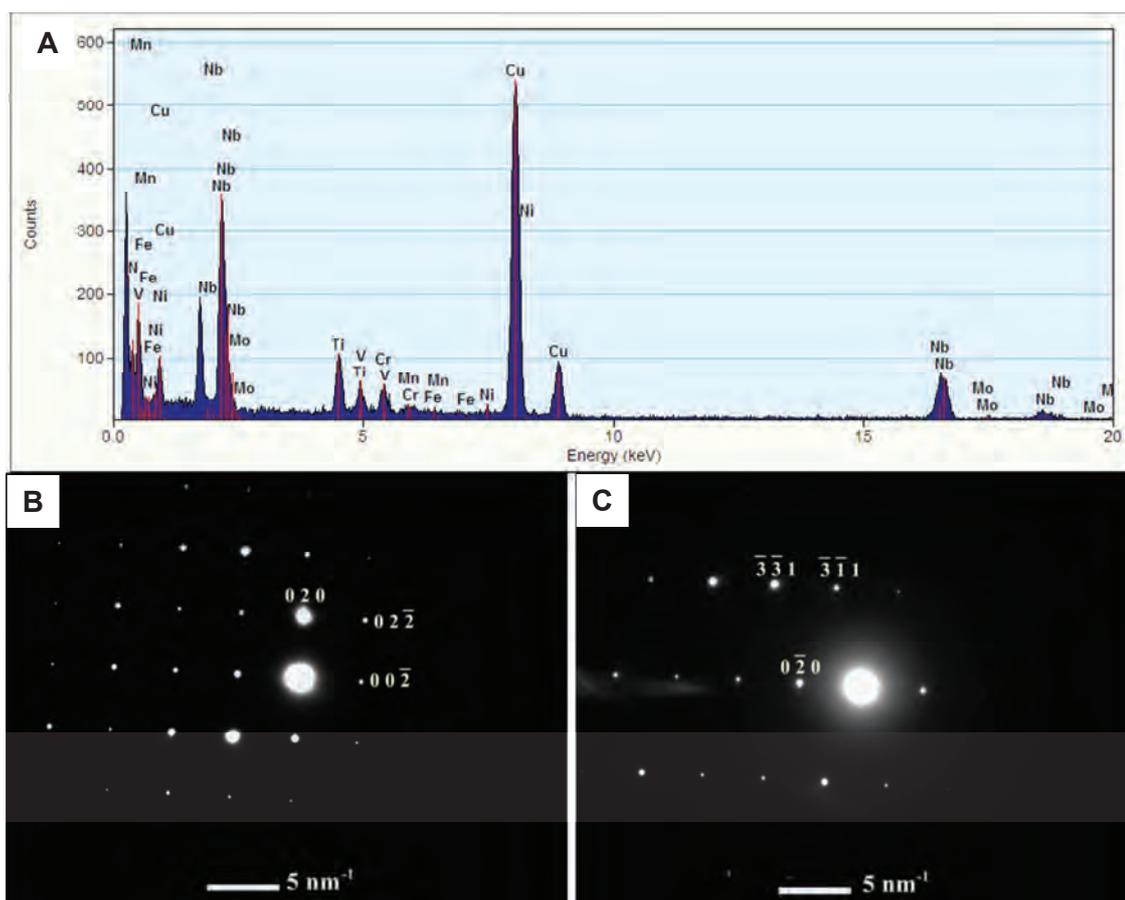


Figura 4.62 Espectro da análise de EDX do precipitado 1 da Figura 4.61 e os difratogramas em dois eixos de zona diferentes da fase  $\text{TiNbN}$ : [100] em B e [103] em C.

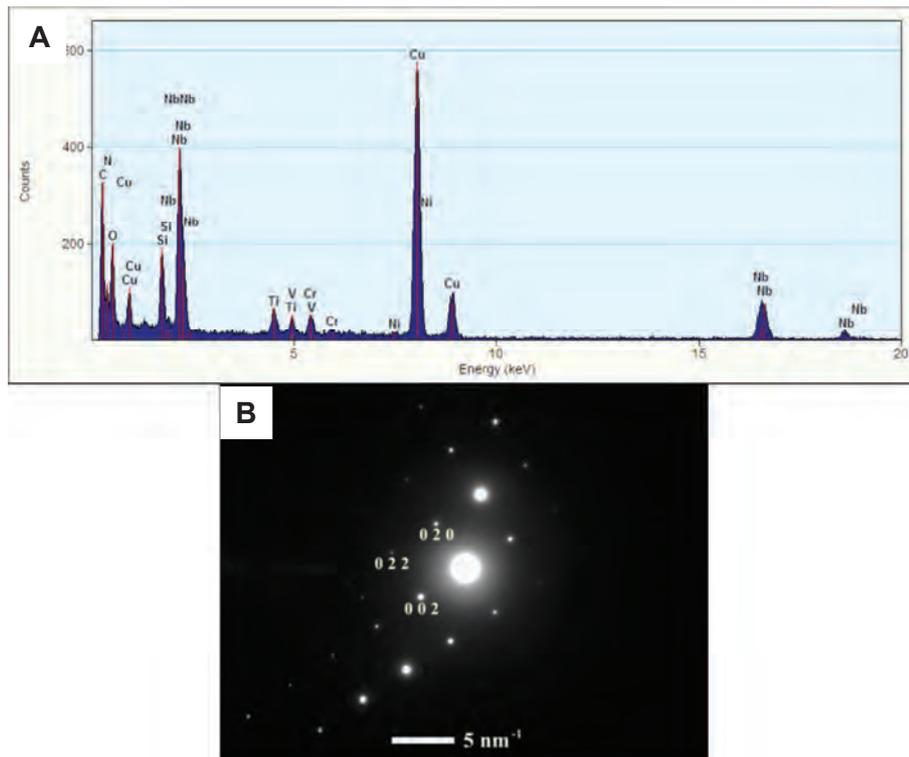


Figura 4.63 Espectro da análise de EDX do precipitado 4 da Figura 4.61 e o difratograma próximo ao eixo de zona [100] para a fase TiNbN.

Dados de outra região da mesma amostra, após o encharque, são apresentados nas Figuras 4.64 e Tabela 4.7. Nas Figuras 4.65 e 4.66, novamente foi verificada a grande quantidade de nióbio e titânio nos precipita-

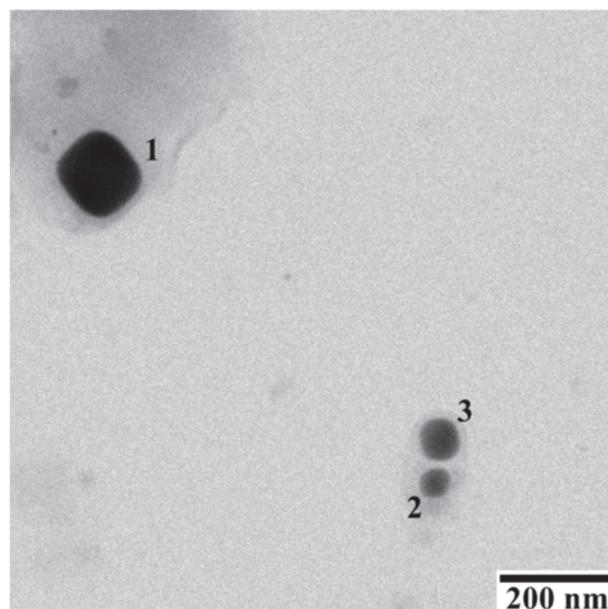


Figura 4.64 Micrografia de outra região da amostra após o encharque, com a numeração corresponde aos precipitados analisadas por EDX (Tabela 4.7) e difração de elétrons (Figuras 4.65 e 4.66).

Tabela 4.7 Porcentagem atômica dos elementos metálicos correspondente aos precipitados identificados na Figura 4.64.

	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Nb</b>	<b>Mo</b>
<b>1</b>	16,68	7,95	6,20	0,00	0,31	0,00	68,84	0,00
<b>2</b>	22,67	3,93	8,96	0,00	0,73	0,46	63,22	0,00
<b>3</b>	22,53	9,81	12,54	0,00	0,00	0,00	55,11	0,00

dos. Os padrões de difração obtidos para os precipitados confirmaram que realmente referem-se à nitretos de titânio-nióbio. O difratograma do precipitado 2 corresponde ao eixo de zona [120] e [100] para o precipitado 3.

Para temperaturas menores que a  $T_{nr}$ , onde a precipitação para todos os ensaios foi intensa, os precipitados apresentaram uma grande variedade de morfologias e tamanhos. Procurou-se fazer microanálises e nanodifrações de elétrons de partículas que mostrassem esta diversidade, porém isso nem sempre foi possível, devido ao fato de que o feixe de elétrons concentrado deteriorava a região ou destruía o filme de carbono ou ainda a proximidade das partículas dificultava a análise.

A micrografia da Figura 4.67 mostra alguns precipitados de uma região da amostra com 12 passes de deformação e tempo entre passes de 50 s, sendo notada a presença de partículas redondas e alongadas. A análise dos elementos metálicos destes precipitados é apresentada na Tabela 4.8. Analisando-se estas composições e comparando-as com os precipitados encontrados após o encharque, nota-se que nestes a quantidade de cromo aumentou significativamente, não foi encontrado titânio, pequenas porcentagens de ferro foram detectadas e o teor de nióbio é expressivo.

Espectros de microanálises e difratogramas dos três precipitados analisados estão apresentados nas Figuras 4.68 a 4.70. Nos 3 espectros do EDX pode-se confirmar que o pico de Ti está ausente, indicando que estes precipitados foram formados após os passes de deformações e os picos de Nb e Cr mostraram que estes são os principais elementos das partículas analisadas.

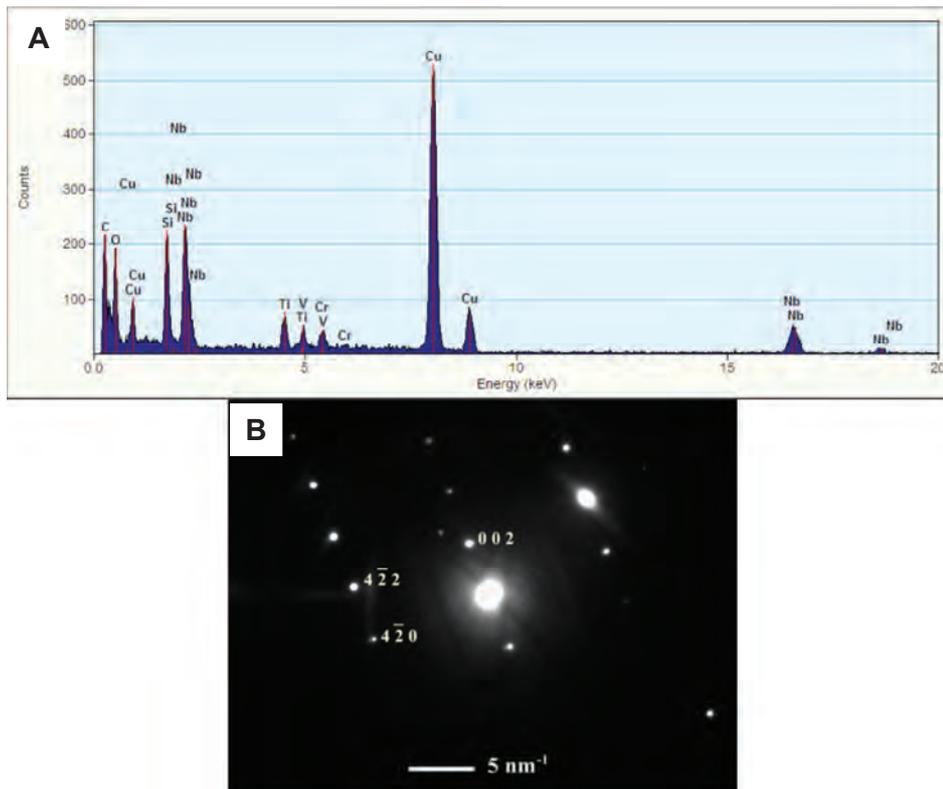


Figura 4.65 Espectro da análise de EDX do precipitado 2 da Figura 4.64 e o difratograma com orientação próxima a  $[120]$  da fase TiNbN.

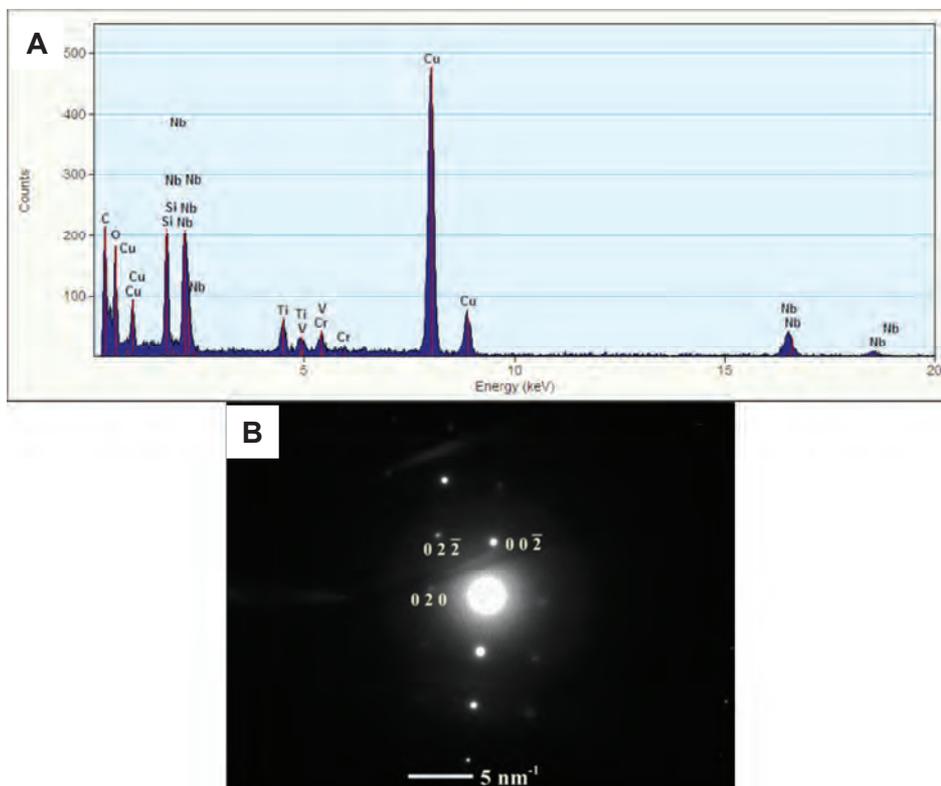


Figura 4.66 Espectro da análise de EDX do precipitado 3 da Figura 4.64 e o difratograma na orientação próxima a  $[100]$  da fase TiNbN.

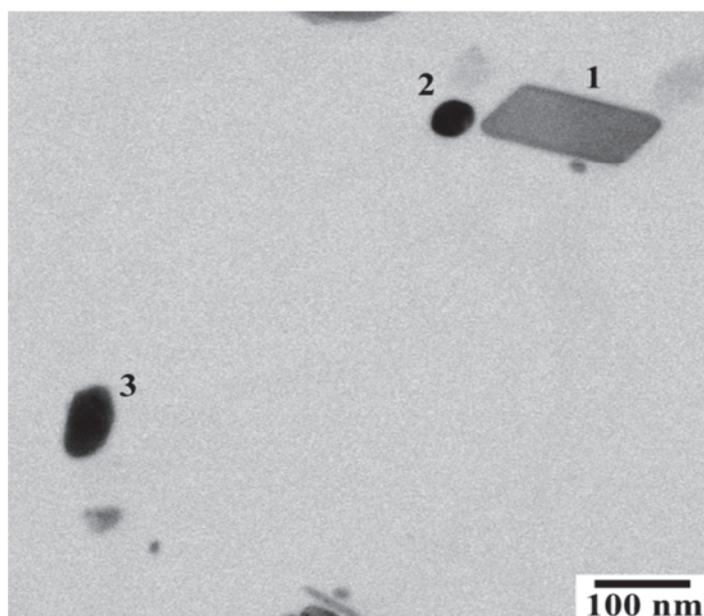


Figura 4.67 Micrografia de uma região da amostra com 12 passes de deformação e tempo entre passes de 50 s, com a numeração corresponde aos precipitados analisados por EDX (Tabela 4.8) e difração de elétrons (Figuras 4.68 a 4.70).

As indexações dos difratogramas revelaram que os precipitados correspondem à fase  $Z$ , um nitreto complexo com composição típica de NbCrN, tendo estrutura cristalina tetragonal e parâmetros de rede de  $a = 0,304$  e  $c = 0,739$  nm. Os difratogramas obtidos para os precipitados 1, 2 e 3 estão com orientações próximas aos eixos de zona [011], [112] e [372], respectivamente.

Tabela 4.8 Porcentagem atômica dos elementos metálicos correspondente aos precipitados identificados na Figura 4.67

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb	Mo
<b>1</b>	0,00	3,99	54,56	0,00	4,72	0,00	36,72	0,00
<b>2</b>	0,00	5,41	57,65	0,00	8,03	0,00	28,89	0,00
<b>3</b>	0,00	6,17	54,44	0,01	4,82	0,23	33,33	0,96

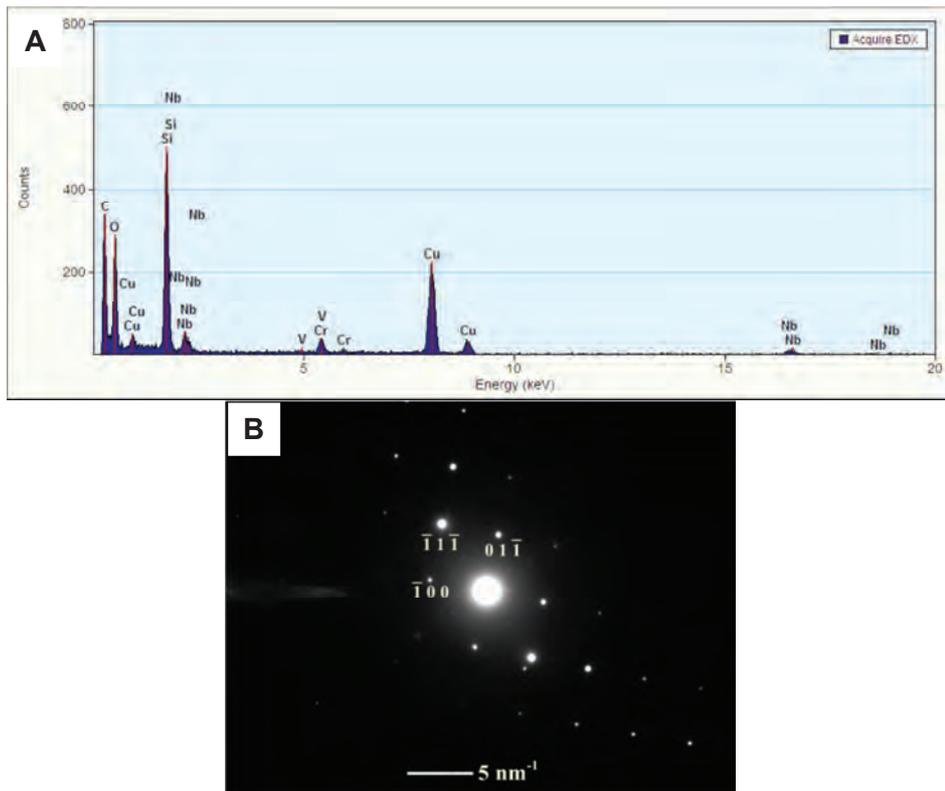


Figura 4.68 Espectro da análise de EDX [A] do precipitado 1 da Figura 4.67 e o difratograma [B] com orientação próxima ao eixo de zona  $[011]$  da fase NbCrN.

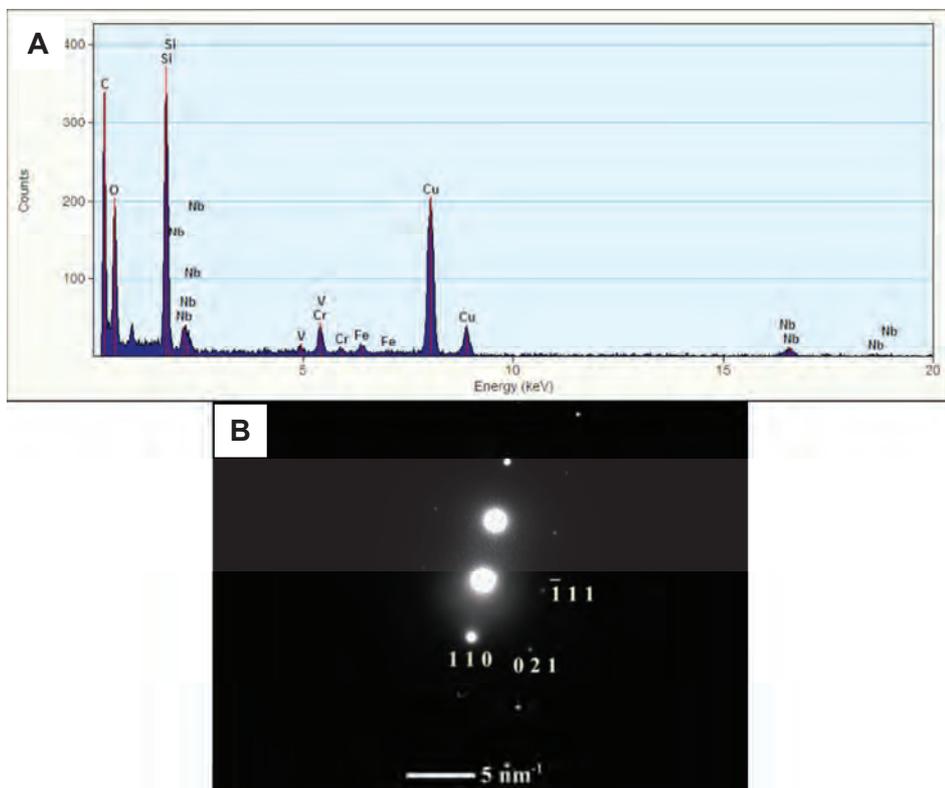


Figura 4.69 Espectro da análise de EDX [A] do precipitado 2 da Figura 4.67 e o difratograma [B] com orientação próxima ao eixo de zona  $[112]$  da fase NbCrN.

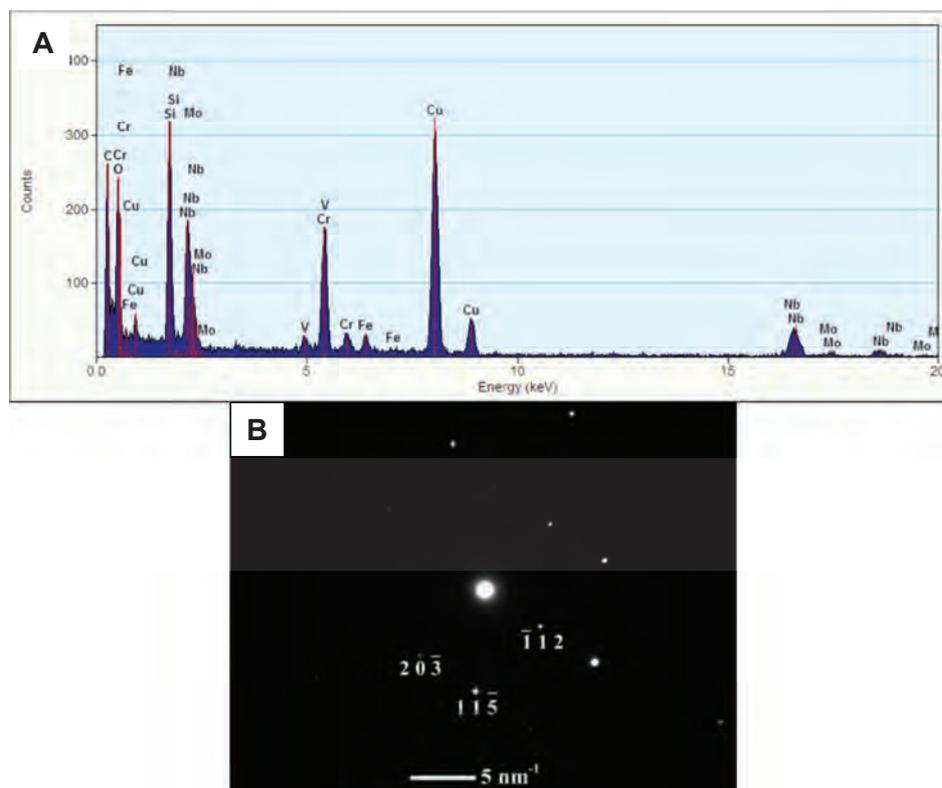


Figura 4.70 Espectro da análise de EDX [A] do precipitado 3 da Figura 4.67 e o difratograma [B] com orientação próxima ao eixo de zona  $[372]$  da fase NbCrN.

Ainda, considerando a amostra com 12 passes de deformações e intervalo entre passes de 50 s, a Figura 4.71 apresenta precipitados de outra região desta amostra. Precipitados quadrados, alongados e quase circulares estão presentes nesta área.

Espectros de EDX e os difratogramas com as respectivas indexações dos precipitados 1, 3 e 4, são apresentados nas Figuras 4.72 a 4.74. Das análises espectrais observa-se a ausência de Ti e no precipitado 3 a quantidade de Nb é maior. As porcentagens dos elementos metálicos dos precipitados são apresentadas na Tabela 4.9.

Os resultados da Tabela 4.9 mostram que as quantidades de titânio encontradas foram muito pequenas, diferindo da região analisada anteriormente onde Ti não foi encontrado em nenhuma delas. Os precipitados são constituídos principalmente de Cr e Nb e contêm pequenas quantidades de V e Fe. O destaque destas análises foi o alto teor de nióbio detectado no precipitado 3, sendo a porcentagem de Nb superior ao dobro da encontrada nos outros precipitados. Apesar dos precipitados apresentarem composições

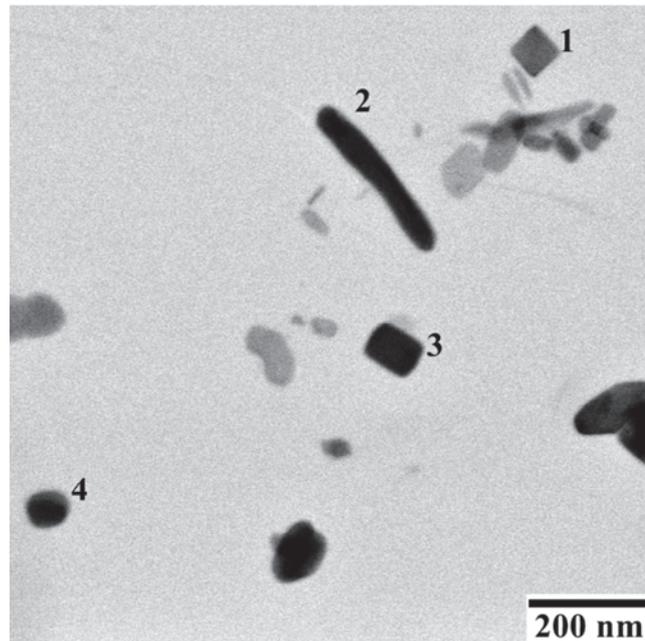


Figura 4.71 Micrografia de outra região da amostra com 12 passes de deformação e tempo entre passes de 50 s, com a numeração corresponde aos precipitados analisadas por EDX (Tabela 4.9) e difração de elétrons (Figuras 4.72 a 4.74).

químicas muito próximas, com exceção do precipitado 3, as formas geométricas e os tamanhos deles são muito diferentes e, assim, não há correlação entre morfologia e composição.

As indexações mostraram que os precipitados 1 e 4 correspondem à fase  $Z$ , estando os difratogramas em orientações próximas aos eixos de zonas  $[652]$  e  $[211]$ , respectivamente. A indexação do precipitado 3 indica que o mesmo se trata de um nitreto de nióbio (NbN), estando o difratograma apresentado próximo ao eixo de zona  $[100]$ .

Tabela 4.9 Porcentagem atômica dos elementos metálicos correspondente aos precipitados identificados na Figura 4.71.

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb	Mo
<b>1</b>	0,36	4,92	49,76	0,00	6,22	0,00	38,71	0,00
<b>2</b>	0,00	8,59	52,48	6,28	7,41	0,00	25,22	0,00
<b>3</b>	0,11	14,71	8,74	0,00	0,00	0,33	76,08	0,00
<b>4</b>	0,39	3,87	52,69	0,00	7,36	0,00	35,68	0,00

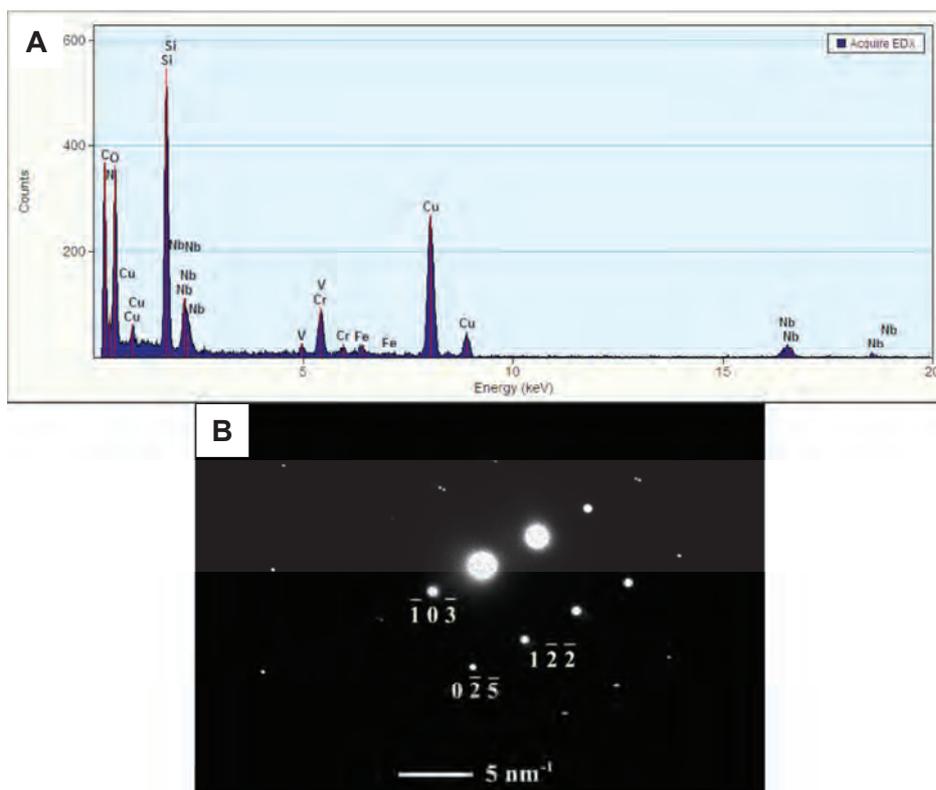


Figura 4.72 Espectro da análise de EDX do precipitado 1 da Figura 4.71 e o difratograma próxima ao eixo de zona  $[652]$  da fase CrNbN.

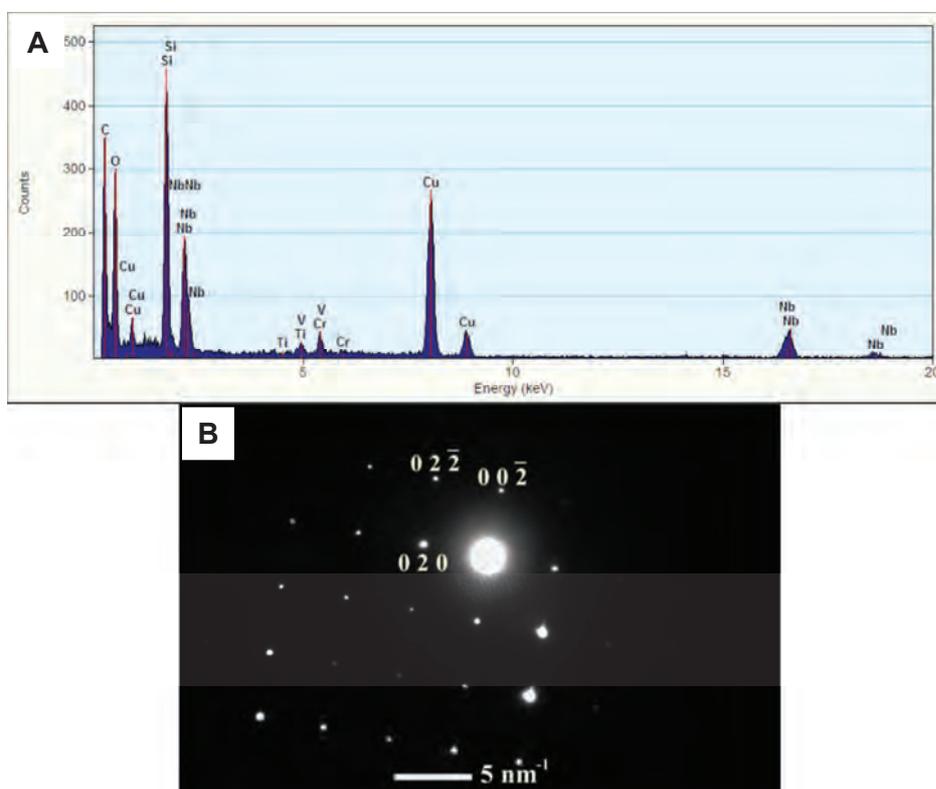


Figura 4.73 Espectro da análise de EDX do precipitado 3 da Figura 4.71 e o difratograma próxima ao eixo de zona  $[100]$  da fase NbN.

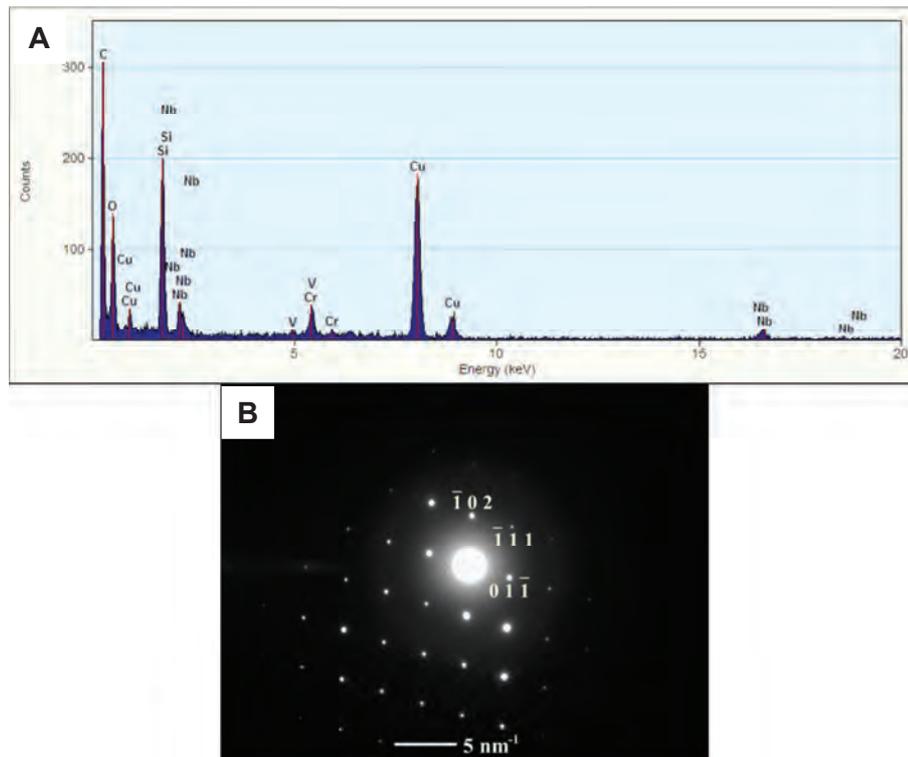


Figura 4.74 Espectro da análise de EDX do precipitado 4 da Figura 4.71 e o difratograma próxima ao eixo de zona [211] da fase NbCrN.

Análises de EDX de pelo menos 20 precipitados de cada amostra com diferentes formas e tamanhos foram feitas com o objetivo de verificar a composição dos precipitados durante o processamento. As micrografias desta seção mostram os precipitados que foram analisados, com sua respectiva numeração, sendo que os dados de EDX foram coletados em ampliações maiores de modo a permitir analisar a maior área possível da partícula. Como os resultados foram parecidos em um determinado passe, independentemente do tempo entre passes, somente alguns destes resultados são apresentados a seguir.

As Figuras 4.75A e 4.75B e a Tabela 4.10 correspondem a uma região da amostra após o encharque com muitos precipitados, grandes e pequenos (<100 nm). Caso raro, visto que nesta condição o material tinha poucos precipitados por área. Análises em ampliações maiores mostraram que as partículas mais claras eram aglomerados de carbono, por isso o uso da técnica de HAADF (Figura 4.75B) para auxiliar na identificação dos precipitados, como já comentado anteriormente (Seção 4.2).

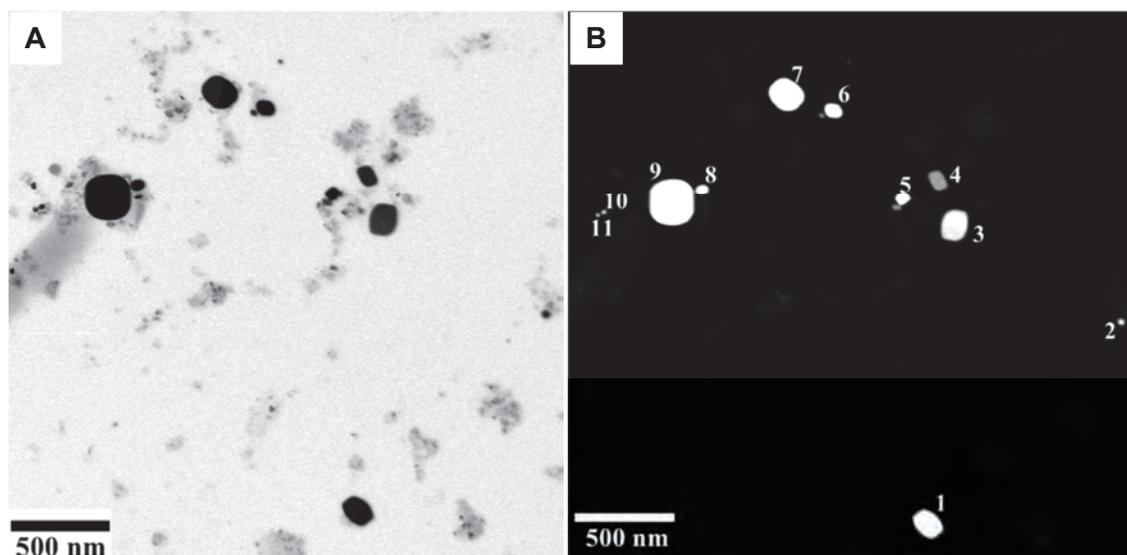


Figura 4.75 Micrografia de uma região da amostra após o encharque (A) e imagem em HAADF da região analisada em A (B) com a numeração corresponde aos precipitados analisadas por EDX (Tabela 4.10).

Assim como os dados apresentados anteriormente para a amostra após a solubilização, aqui também todos os precipitados apresentaram teor de titânio entre 10 e 34%. A quantidade de cromo está abaixo de 12% e o nióbio é o elemento em maior concentração, estando sempre acima de 50%. Devido ao fato de que na amostra após o encharque foi detectada esta alta quantidade de titânio em todas as partículas analisadas, adotou-se o critério de que as partículas com titânio acima de 5% eram precipitados que não foram dissolvidos durante a solubilização. Assim, conforme os resultados obtidos é possível diferenciar os precipitados que não se dissolveram dos que se formaram durante o processamento termomecânico.

As informações apresentadas na Figura 4.76 e Tabela 4.11 são referentes à amostra que sofreu duas deformações com intervalo de 50 s. Os precipitados estão com tamanhos próximos ao valor médio do diâmetro calculado na contagem (~150 nm).

Dois dos precipitados analisados possuem titânio em sua composição e dois não. Naqueles em que não há Ti, nota-se que a quantidade de cromo aumentou consideravelmente, um ligeiro aumento na porcentagem de ferro e a detecção de pequenas quantidades de manganês e molibdênio. Com base no material após o encharque, onde todos os precipitados analisados apresenta-

Tabela 4.10 Porcentagem atômica dos elementos metálicos correspondente aos precipitados identificados na Figura 4.75

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb	Mo
1	33,97	8,90	3,26	0,00	1,53	0,00	52,31	0,00
2	22,22	9,83	5,78	0,00	0,34	0,63	61,17	0,00
3	33,58	6,10	7,19	0,00	0,00	0,41	52,69	0,00
4	33,33	7,64	4,95	0,00	0,34	0,00	53,71	0,00
5	25,84	6,86	10,20	0,33	0,00	0,13	56,61	0,00
6	20,29	9,45	6,66	0,00	0,00	0,56	63,01	0,00
7	22,26	8,92	10,52	0,00	0,54	0,00	57,73	0,00
8	23,24	7,51	6,71	0,00	0,00	1,12	61,38	0,00
9	17,82	8,15	6,47	0,00	0,00	0,00	67,54	0,00
10	23,95	8,34	9,05	0,00	0,24	0,00	58,40	0,00
11	11,24	4,31	11,70	0,00	0,00	0,00	72,73	0,00

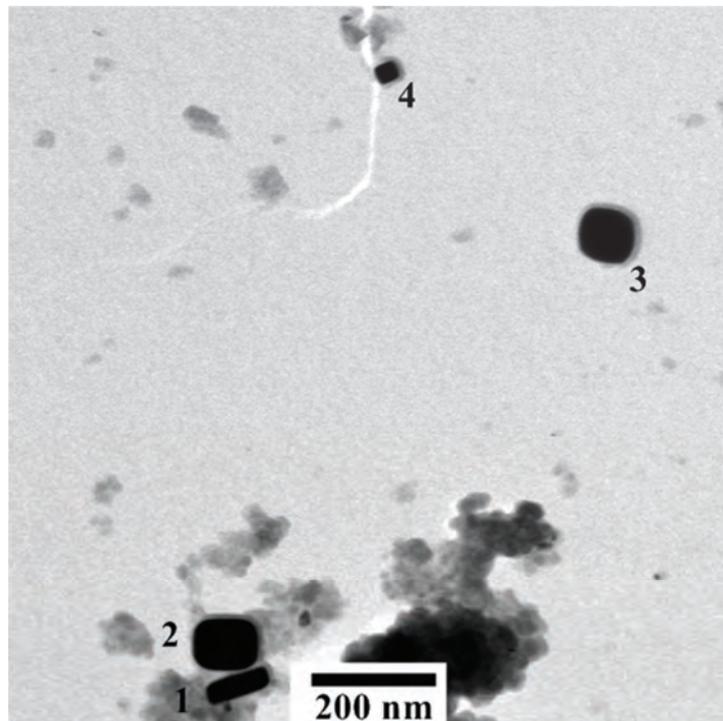


Figura 4.76 Micrografia de uma região da amostra após 2 passes de deformação e tempo entre passes de 50 s, com a numeração corresponde aos precipitados analisadas por EDX (Tabela 4.11).

Tabela 4.11 Porcentagem atômica dos elementos metálicos correspondente aos precipitados identificados na Figura 4.76

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb	Mo
1	0,00	4,33	46,86	1,01	8,89	0,19	37,39	1,29
2	21,60	7,12	6,76	0,00	0,71	0,66	63,13	0,00
3	0,49	3,28	47,25	1,23	7,71	0,00	39,01	1,00
4	22,60	8,73	9,61	0,00	0,79	1,18	57,06	0,00

ram titânio, pode-se afirmar que ocorre a precipitação após duas deformações mesmo em temperaturas elevadas.

Dados das amostras que foram temperadas abaixo da temperatura de não recristalização são apresentados nas Figuras 4.77 e 4.78 e nas Tabelas 4.12 e 4.13. Análises da amostra com 12 passes de deformação e tempo entre passes de 50 s são apresentados na Figura 4.77 e Tabela 4.12. A precipitação foi intensa e nota-se que os precipitados da micrografia possuem diferentes morfologias (quadrados, arredondos e alongados) e tamanhos variados. Somente o precipitado 1, com tamanho superior a 200 nm, apresentou titânio em proporções significativas, podendo ser considerado um precipitado que não se dissolveu durante o encharque. De modo geral, não houve variações significativas nas porcentagens dos elementos caracterizados entre os precipitados que se formaram durante o processamento, exceto o precipitado

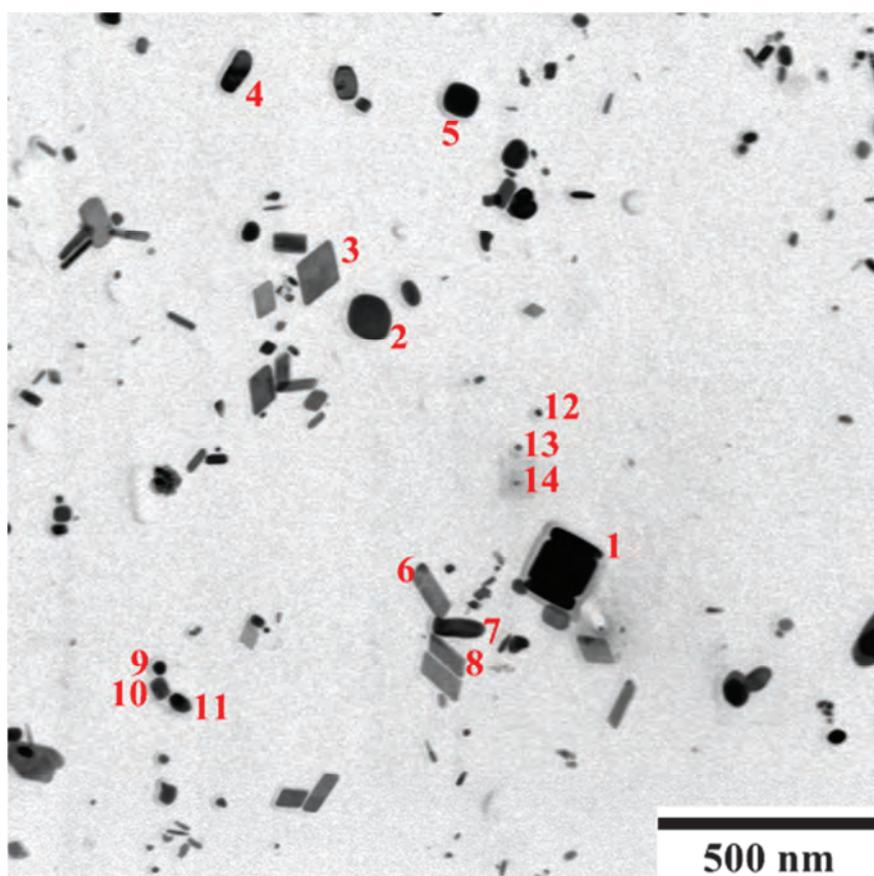


Figura 4.77 Micrografia de uma região da amostra com 12 passes de deformação e tempo entre passes de 50 s, mostrando precipitados de diferentes formas e a numeração corresponde às partículas analisadas por EDX, apresentado na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 Porcentagem atômica dos elementos metálicos correspondente aos precipitados identificados na Figura 4.77

	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Nb</b>	<b>Mo</b>
<b>1</b>	16,11	8,03	9,48	0,00	0,17	0,14	66,04	0,00
<b>2</b>	0,00	3,83	41,88	3,80	5,67	1,12	37,19	6,47
<b>3</b>	0,00	5,80	51,09	0,00	6,27	0,00	35,76	1,05
<b>4</b>	0,00	6,95	49,82	3,84	4,33	0,05	32,20	2,78
<b>5</b>	0,00	4,08	49,93	0,45	4,78	0,00	38,82	1,91
<b>6</b>	0,00	3,11	52,11	0,00	5,61	0,00	37,57	1,59
<b>7</b>	0,00	6,30	50,25	0,26	4,87	0,30	35,98	2,01
<b>8</b>	0,09	3,68	46,94	0,00	7,73	0,00	40,44	1,09
<b>9</b>	0,00	4,92	39,26	0,46	3,95	0,00	48,66	2,72
<b>10</b>	0,00	4,50	47,49	0,00	3,62	0,00	42,17	2,19
<b>11</b>	0,08	5,72	48,88	0,46	4,73	0,00	40,11	0,00
<b>12</b>	0,00	9,25	9,60	0,00	1,12	0,00	80,01	0,00
<b>13</b>	0,00	7,85	51,05	0,00	1,98	0,00	38,44	0,64
<b>14</b>	0,11	4,48	54,29	0,00	3,39	0,00	35,38	2,33

12 que se mostrou com uma grande quantidade de nióbio. Independentemente do formato e tamanho dos precipitados, eles apresentaram composições similares.

Para exemplificar que as composições dos precipitados não foram dependentes do tempo entre passes, a Figura 4.78 e a Tabela 4.13 mostram resultados obtidos da amostra com 13 passes de deformação e intervalos de 20 s. Novamente numa mesma região há precipitados de diferentes tamanhos e morfologias.

Os dados quantitativos desta região revelaram que dois precipitados, indicados pelos números 3 e 8, possuem maior quantidade de nióbio e menos cromo dos que os outros. Interessante foi o fato do precipitado 5 não apresentar vanádio e nem pequenas quantidades de ferro e molibdênio, somente cromo e nióbio, porém caso atípico em relação aos resultados de todas as amostras.

As análises destas duas últimas condições mostram que, com relação às amostras obtidas em ensaios interrompidos em um mesmo passe, não se observou mudanças significativas nas composições dos precipitados conforme o tempo entre passes foi variado. Pode-se confirmar que os precipitados que

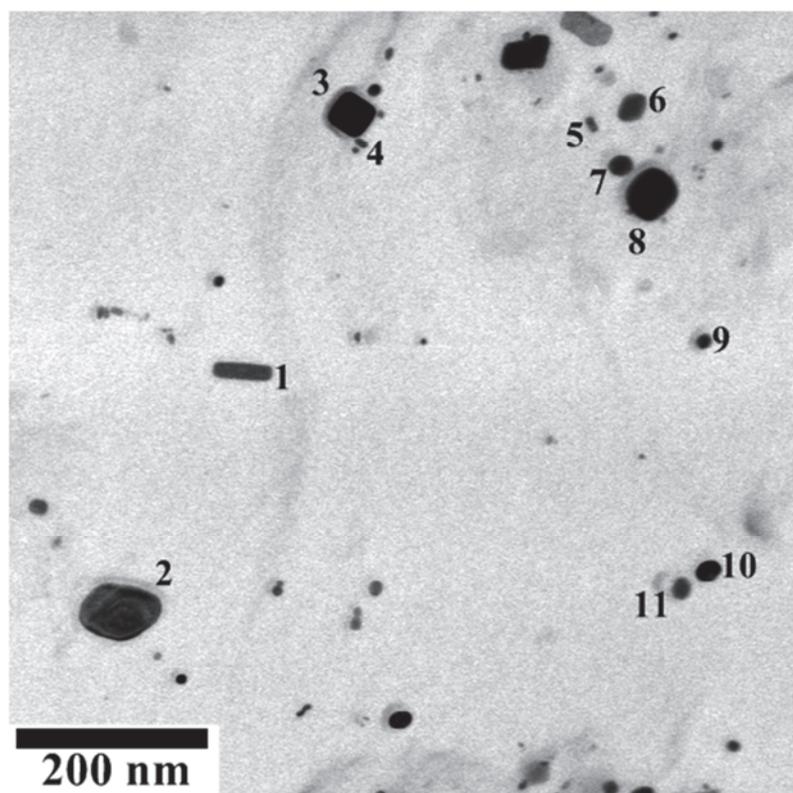


Figura 4.78 Micrografia de uma região da amostra com 13 passes de deformação e tempo entre passes de 20 s mostrando precipitados de diferentes formas e a numeração corresponde às partículas analisadas por EDX, apresentado na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 Porcentagem atômica dos elementos metálicos correspondente aos precipitados identificados na Figura 4.78

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb	Mo
<b>1</b>	0,00	1,28	49,53	0,00	4,70	0,00	40,61	3,85
<b>2</b>	0,00	4,12	54,01	0,00	6,86	0,00	33,36	1,63
<b>3</b>	0,78	6,99	9,56	0,00	0,34	0,00	82,30	0,00
<b>4</b>	0,00	3,72	48,77	0,00	4,15	0,00	39,84	3,49
<b>5</b>	0,00	0,00	61,93	0,00	0,00	0,00	38,06	0,00
<b>6</b>	0,00	3,17	51,03	1,26	6,10	0,00	34,14	4,26
<b>7</b>	0,00	5,08	47,91	0,45	4,64	0,00	39,86	2,01
<b>8</b>	0,72	10,35	11,57	0,00	0,00	0,06	77,28	0,00
<b>9</b>	0,00	2,79	52,43	0,00	3,09	0,00	36,73	4,94
<b>10</b>	0,00	3,21	51,27	0,00	5,60	0,00	39,90	0,00
<b>11</b>	0,00	5,15	55,65	0,00	6,76	0,00	32,42	0,00

apresentaram uma quantidade significativa de Ti em suas composições foram os que não se dissolveram durante a solubilização e os outros se formaram

durante as etapas de processamento. Os dados analisados também mostram que, independentemente da morfologia, os precipitados apresentam composições químicas similares.

Sem levar em consideração os precipitados não dissolvidos durante o encharque, ou seja, aqueles que apresentaram titânio acima de 5%, a média geral da composição dos precipitados que se formaram durante o processamento foi: V = 4,89%, Cr = 46,83%, Mn = 0,46%, Fe = 4,09%, Ni = 0,1%, Nb = 42,06% e Mo = 1,63%. As partículas que apresentaram Nb acima de 75% foram consideradas como sendo NbN e representam 4,8% dos precipitados. Com relação aos precipitados de TiNbN, não foi possível fazer uma análise de sua porcentagem após a precipitação intensa (após a  $T_{nr}$ ) porque, conforme observado nos resultados descritos acima, a quantidade destas partículas foi ínfima.

#### **4.7 Cálculos das frações volumétricas dos precipitados**

Visando calcular os raios críticos dos grãos, em função dos tamanhos e das frações volumétricas dos precipitados, para comparar os valores medidos com os teóricos, fez-se necessário determinar a fração volumétrica dos precipitados. Porém a determinação das frações volumétricas dos precipitados é uma tarefa difícil que exige uma série de suposições e foram encontradas divergências na literatura em geral, tanto no modo de como calculá-la como nos métodos utilizados para as análises.

Os menores precipitados (< 10 nm) são difíceis de serem extraídos da matriz por meio da técnica de réplicas de carbono, por isso muitos autores têm contestado esta técnica [112]. Na literatura [113], a maioria das quantificações dos precipitados é estimada através de cálculos de equilíbrio termodinâmico, diferentemente das condições encontradas neste trabalho. Alguns autores descrevem o uso de dissolução seletiva em combinação com espectroscopia de emissão atômica (AES) [114] e espectroscopia de massa [39] como o método mais eficiente para a quantificação dos precipitados, entretanto esta técnica apresenta a desvantagem de não ser sensível aos precipitados pequenos. Os

tamanhos dos poros dos filtros encontram-se na faixa de 20 ou 50 nm e, assim, os precipitados pequenos não ficam retidos. A determinação da fração volumétrica em lâminas finas também apresenta limitações, porque, dependendo das condições de análise, nem sempre tudo o que existe na amostra aparece numa micrografia, dependendo das condições de inclinação da amostra em relação ao feixe.

Neste trabalho a técnica de extração dos precipitados por réplicas de carbono foi aplicada para o cálculo da fração volumétrica, porém devem ser consideradas as suas limitações, conforme explicado acima.

Conforme descrito na metodologia, os cálculos para fração volumétrica foram realizados com base nas equações propostas por Maniar [109] e Hansen [74], sendo que ambos propuseram que as partículas extraídas por réplicas de carbono eram esféricas.

Maniar obteve a fração volumétrica através da seguinte equação:

$$V_f = \frac{\pi}{3} \times \frac{N_r}{A_r} \times \frac{d^3}{d_{max}} \quad (3.4)$$

onde  $N_r$  é o número de partículas medidas,  $A_r$  a área analisada,  $d$  é o diâmetro médio e  $d_{max}$  é o diâmetro da maior partícula na área analisada.

Hansen propôs a seguinte expressão:

$$V_f = \frac{\pi}{6} \left[ \frac{N_s}{\alpha} (\chi^2 + \sigma_i^2) \right] \quad (3.5)$$

onde  $N_s$  é o número de partículas medidas por unidade de área,  $\chi$  é a média dos diâmetros das partículas,  $\sigma_i$  é o desvio padrão da média e  $\alpha$  é a eficiência da extração; sendo considerado que a profundidade da superfície replicada é  $2\chi$ , e assim a eficiência da extração incorpora esta variável.

A Tabela 4.14 apresenta os valores das frações volumétricas calculadas, dependendo da densidade de partículas, conforme as equações propostas por Maniar e Hansen, estando separadas em função do tempo entre passes.

Os valores obtidos pelo método proposto por Maniar diferem praticamente em uma ordem de grandeza daqueles encontrados segundo a equação de Hansen. Isto se deve aos diferentes métodos de cálculo da

eficiência (espessura) da extração da réplica (o primeiro considera o diâmetro da maior partícula e o segundo duas vezes o diâmetro médio) e aos desvios das médias aritméticas, que como já comentado anteriormente estes são altos neste trabalho, pois os tamanhos de precipitados apresentaram grande dispersão. Observa-se que as frações volumétricas foram maiores para o tempo de 50 s, o que é coerente já com os tamanhos dos precipitados foram maiores para estas condições. Também é válido notar que os resultados obtidos pelo método de Hansen apresentaram aumento da fração volumétrica à medida que a quantidade de deformações aumentou, independente do tempo entre passes, e esta relação não foi observada quando se aplicou a equação proposta por Maniar.

Como os valores das frações volumétricas foram bastante divergentes, buscou-se verificar qual dos dois métodos anteriores melhor se adequava aos resultados obtidos em conformidade com a composição química.

Tabela 4.14 Cálculos das frações volumétricas de acordo com as fórmulas propostas por Maniar [109] e Hansen [74]

		$\rho$ (part/ $\mu\text{m}^2$ )	Maniar	Hansen
<b>1250°C/5 min</b>		0,32	$0,97 \cdot 10^{-3}$	$0,17 \cdot 10^{-4}$
<b>1250-1000°C</b>		3,20	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$1,02 \cdot 10^{-4}$
<b>50 s</b>	<b>2 passes</b>	0,57	$4,00 \cdot 10^{-3}$	$0,32 \cdot 10^{-4}$
	<b>6 passes</b>	0,95	$2,99 \cdot 10^{-3}$	$0,41 \cdot 10^{-4}$
	<b>12 passes</b>	16,12	$8,51 \cdot 10^{-3}$	$2,86 \cdot 10^{-4}$
<b>20 s</b>	<b>2 passes</b>	0,56	$1,80 \cdot 10^{-3}$	$0,22 \cdot 10^{-4}$
	<b>6 passes</b>	0,99	$1,91 \cdot 10^{-3}$	$0,42 \cdot 10^{-4}$
	<b>13 passes</b>	14,18	$4,56 \cdot 10^{-3}$	$1,99 \cdot 10^{-4}$
<b>5 s</b>	<b>2 passes</b>	0,77	$1,87 \cdot 10^{-3}$	$0,28 \cdot 10^{-4}$
	<b>6 passes</b>	1,15	$1,34 \cdot 10^{-3}$	$0,45 \cdot 10^{-4}$
	<b>13 passes</b>	13,83	$2,78 \cdot 10^{-3}$	$1,88 \cdot 10^{-4}$

As frações volumétricas foram comparadas com valores teóricos calculados considerando-se que toda a quantidade dos microligantes principais (Nb, Ti e V) tenha sido empregada para a formação de nitretos. Outra consideração foi a de que uma determinada quantidade de Cr (numa proporção correspondente à de Nb, 1:1) também precipitasse para formar a fase *Z*, pois a maioria dos precipitados analisados (> 90%) corresponde a esta fase. Esta correlação é possível porque a densidade da matriz austenítica (7,80 g/cm<sup>3</sup>) é muito próxima da densidade da fase *Z* (7,78 g/cm<sup>3</sup>), podendo-se assim dizer que a fração volumétrica das partículas de fase *Z* é igual à sua porcentagem em peso. Estes valores de densidade foram calculados com base no volume de cada fase, conforme dados do ICSD. As frações volumétricas esperadas teoricamente com estas considerações são apresentadas na Tabela 4.15.

A Tabela 4.16 mostra as porcentagens correspondentes à divisão das frações obtidas por meio das equações propostas pela fração teórica considerando-se que toda a quantidade dos principais elementos formadores de nitretos precipitasse (Tabela 4.15), ou seja, representam o que precipitou em comparação ao potencial de precipitação total. Nota-se que as frações volumétricas obtidas experimentalmente são bem menores das que as com potencial para a formação de precipitados, ficando dentro do comportamento esperado.

Uma maneira de verificar qual dos dois métodos de cálculo da fração volumétrica seria mais coerente, seria calculando a fração de precipitados dissolvidos por meio de equações de produto de solubilidade, conforme a temperatura em que os ensaios foram realizados, apesar de estas equações considerarem a condição em equilíbrio termodinâmico. Porém, como já comentado, até o presente momento nenhuma equação foi encontrada na literatura para o produto de solubilidade da fase *Z*, inviabilizando esta comparação.

Como a quantidade de elementos microligantes (Nb, V e Ti) e N são altas neste aço e a precipitação é intensa (conforme analisado por meio de réplicas de carbono e lâminas finas) esperou-se que as frações volumétricas fossem

altas também, assim utilizando as equações propostas, a que melhor se adéqua aos nossos resultados é a equação proposta por Maniar.

Tabela 4.15 Cálculos das frações volumétricas esperadas teoricamente se: os microligantes principais (Nb + Ti + V) presentes no aço formassem precipitados e se uma quantidade de Cr (Nb+ Cr + Ti + V) correspondente à quantidade necessária de Nb (1:1), também formasse precipitados de fase Z

	Fração esperada
$f_{Nb+Ti+V}$	$1,05 \cdot 10^{-2}$
$f_{Nb+Cr+Ti+V}$	$1,96 \cdot 10^{-2}$

Tabela 4.16 Porcentagens das frações volumétricas encontradas (Tabela 4.14) quando comparadas com a fração volumétrica esperada (Tabela 4.15) se todos os elementos microligantes precipitassem

		Maniar		Hansen	
		$f_{Nb+Cr+Ti+V}$ (%)	$f_{Nb+Ti+V}$ (%)	$f_{Nb+Cr+Ti+V}$ (%)	$f_{Nb+Ti+V}$ (%)
<b>1250°C / 5 min</b>		4,94	9,22	0,087	0,16
<b>1250-1000°C</b>		6,12	11,42	0,52	0,97
<b>50 s</b>	<b>2 passes</b>	20,44	38,15	0,16	0,30
	<b>6 passes</b>	15,26	28,48	0,21	0,39
	<b>12 passes</b>	43,43	81,07	1,46	2,72
<b>20 s</b>	<b>2 passes</b>	7,21	13,46	0,11	0,21
	<b>6 passes</b>	4,50	8,39	0,21	0,40
	<b>13 passes</b>	23,27	43,45	1,01	1,89
<b>5 s</b>	<b>2 passes</b>	9,53	17,79	0,14	0,27
	<b>6 passes</b>	6,96	13,00	0,23	0,44
	<b>12 passes</b>	14,20	26,50	0,96	1,79

## 5 DISCUSSÃO

### 5.1 Ensaio de múltiplos passes e temperatura de não-recristalização

A partir dos dados experimentais apresentados no item 4.1, pode-se notar através das curvas de tensão x deformação em múltiplos passes é que nos dois primeiros passes a tensão necessária para promover a deformação está em torno de 100 MPa e em seguida diminui devido principalmente ao amaciamento proporcionado pela recristalização dinâmica. O fenômeno de "necklace" observado nos ensaios realizados com têmpera logo após o término da deformação (item 4.5) constata o mecanismo de recristalização dinâmica. Esta constatação é interessante se considerarmos que na observação de curvas de tensão-deformação nota-se que os aços microligados não apresentam recristalização dinâmica em altas temperaturas [58,59,89], fato confirmado por Bowden et al [115], diferentemente deste aço que, além de ter recristalizado dinamicamente já nos primeiros passes, mostra que os processos de restauração são extremamente rápidos, bastando para isso que a deformação crítica seja atingida. Tal deformação crítica obviamente é dependente da temperatura, pois é um processo termicamente ativado e parece lógico pensar que em altas temperaturas isto seja esperado.

Entretanto, tem que se considerar que a composição química deste aço não é exatamente a de um microligado e que as condições de segundas fases presentes no início da deformação são totalmente diferentes. Isto foi verificado quando foram apresentadas as imagens de baixo aumento (item 4.5, Figura 4.53), onde estas partículas possuíam tamanhos da ordem de micrometro e, embora não tenham influência no retardamento da recristalização ou mesmo no ancoramento de contornos, podem atuar como reforço da matriz e enfatizar o encruamento pelo acúmulo de discordâncias e diminuir a deformação crítica para a DRX. Desta forma, a conjunção destes fatos pode ter influência marcante na deformação crítica para a DRX, especialmente em condições de alta temperatura.

As sobreposições das curvas tensão-deformação (Figura 4.2) mostraram as diferenças nos níveis de tensão conforme a variação do tempo entre passes. Os mecanismos que atuam em cada passe são praticamente os mesmos, a diferença está no intervalo de tempo e conseqüentemente na taxa de resfriamento, já que em cada ponto os ensaios foram interrompidos em uma mesma temperatura. Então estas diferenças nas tensões necessárias para a deformação do material podem estar diretamente associadas ao refinamento de grão em conjunto com efeito de soluto e as partículas de reforço que podem estar dificultando a deformação. Quanto menor foi o tempo entre passes, menor foi o tamanho de grão e maior a tensão para a deformação do material.

Resultados de ensaios de múltiplos passes em resfriamento contínuo (em condições similares de deformação, taxa de deformação e tempo entre passes) mostraram que o aumento de resistência mecânica, provocada pelo aumento no encruamento e por precipitação induzida por deformação, é da ordem de  $\Delta\sigma \sim 60$  MPa superior para este aço do que o aumento causado pelo Nb num aço microligado, por exemplo [58,83,89]. Uma comparação direta pode ser feita com o trabalho de Gomez et al [83], onde no 10º passe com tempo entre passes de 20 s eles obtiveram  $\sigma \sim 121$  MPa, tamanho médio dos precipitados de 19 nm e densidade de partículas de 0,35 part/ $\mu\text{m}^2$  e para o ISO 5832-9, teve-se respectivamente  $\sigma \sim 183$  MPa, 11,7 nm e 3,5 part/ $\mu\text{m}^2$  (Tabela 4.3). Este fato mostra que as partículas de reforço, em conjunto com a precipitação podem estar tendo influência marcante neste comportamento, além do maior efeito de soluto neste aço.

Quando se compara as  $T_{nr}$  obtidas neste trabalho com as obtidas em trabalhos com aços microligados, observamos que os valores deste ( $\sim 1100^\circ\text{C}$ ) são muito superiores aos encontrados nos outros aços. Para aços microligados ao Nb e em condições experimentais próximas às aplicadas nos ensaios deste trabalho, as  $T_{nr}$  encontradas por alguns autores foram: Vervynckt et al. [39] obtiveram  $950^\circ\text{C}$  para um aço microligado enriquecido com 0,16% de Nb (para o aço sem Nb, a  $T_{nr}$  foi de  $877^\circ\text{C}$ ); Rodriguez-Ibabe et al. [58] encontraram  $973^\circ\text{C}$ ; Sun et al. [89] obtiveram 960 e  $940^\circ\text{C}$  para aços com 0,07 e 0,09% de Nb, respectivamente. Este fato, de certa forma, caracteriza uma menor

quantidade de precipitação, menor efeito de soluto ou precipitados maiores quando comparados com a efetividade de controle dos precipitados na recristalização dos aços microligados. Além disso, existe o efeito da energia de falha de empilhamento (EFE), que é intermediária neste aço ( $68,7 \text{ mJ/m}^2$ ). Em recente publicação de nosso grupo [36] foi verificado que a EFE tem uma influência marcante nos processos de recuperação e recristalização deste aço, ou seja, em altas temperaturas a recuperação dinâmica é mais efetiva e pode, assim, num efeito sinérgico com a precipitação, ter auxiliado no aumento da temperatura de não recristalização.

Em relação ao comportamento da variação da  $T_{nr}$  em função do tempo entre passes, observou-se que seus valores, apesar de serem similares nas diversas condições, possui um mínimo em 20 s ( $\sim 1086^\circ\text{C}$ ) e cresce para tempos entre passes de 5 s ( $\sim 1111^\circ\text{C}$ ) e 50 s ( $\sim 1101^\circ\text{C}$ ), conforme pode ser verificado na Figura 4.1 Neste trabalho, o material não foi analisado em uma ampla faixa de intervalos de tempos entre passes, mas pode-se notar que o comportamento da  $T_{nr}$  foi similar ao dos aços microligados ao Nb [83,89,116].

Bai et al. [89,116] analisando três aços microligados com composições parecidas em que variou a quantidade de Nb, observou o efeito do tempo entre passes na  $T_{nr}$  e o dividiu em três faixas distintas: tempo entre passes curtos ( $t \leq 12,5 \text{ s}$ ), a  $T_{nr}$  diminui com o aumento do tempo porque a recristalização é controlada pelo efeito de soluto; tempo entre passes intermediários ( $12,5 < t \leq 30 \text{ s}$ ), a  $T_{nr}$  aumenta devido ao fato de que a recristalização é retardada por precipitados; e tempo entre passes longos ( $t > 30 \text{ s}$ ), a  $T_{nr}$  torna a decrescer por causa do coalescimento dos precipitados levando a um decréscimo na densidade de partículas. Em nosso caso, os valores da  $T_{nr}$  não se alteram muito, apesar do comportamento ser similar ao encontrado na literatura para os microligados. Acredita-se que, como a quantidade de soluto é grande quando comparada com os aços microligados, existe um efeito cooperativo entre soluto e precipitação, sendo que o primeiro acaba atuando em todas as condições levando à similaridade de  $T_{nr}$ s.

Neste trabalho observou-se que nos sextos passes, independente dos tempos entre passes analisados, o material ainda recristaliza completamente e

nesta condição encontra-se praticamente próximo da  $T_{nr}$ , porém a deformação foi aplicada a 20°C acima, ou seja os resultados foram conforme esperado. No entanto, foi verificado que precipitações significativas ocorrem, porém ainda insuficientes para a inibição da recristalização. Ao analisar os grãos após a  $T_{nr}$  (Figuras 4.11, 4.20, 4.21 e 4.31) nota-se que alguns estão ligeiramente deformados, mas ao comparar estas microestruturas com de aços microligados em condições semelhantes ( $t_p = 20$  s e  $\varepsilon = 0,35$ ) [69,83] nota-se que os grãos dos microligados encontram-se bem mais deformados, indicando um comportamento atípico do ISO 5832-9. No entanto, as análises de EBSD da amostra após a  $T_{nr}$  com tempo entre passes de 5 s, após o intervalo entre passes (Figura 4.31) e imediatamente após a deformação (Figura 4.59), mostram que neste tempo entre passes não ocorre variação do valor médio do tamanho de grão, ou seja, a precipitação é efetiva para inibir os processos de restauração.

## 5.2 Tamanhos de grãos e precipitados

Os resultados anteriormente apresentados foram abordados em função do tempo entre passes. Na Tabela 5.1, os dados foram organizados em função do passe em que o processamento foi interrompido e, também, em relação às amostras como recebida, após a solubilização e resfriadas sem deformação e, assim, proporcionando outra forma de visualização e observação dos dados obtidos e auxiliando na interpretação e discussões dos resultados.

É possível observar que, mesmo após um determinado tempo em alta temperatura, alguns precipitados permanecem insolúveis, assim como ocorre para a maioria dos materiais. Os resultados das amostras após o encharque e das resfriadas sem deformação foram compatíveis com os valores esperados, uma vez que não há redução no tamanho de grãos devido à ausência de recristalização e uma considerável precipitação é esperada na temperatura de 1000°C. Considerando os dados da Tabela 4.15 e Tabela 4.16, observa-se que

Tabela 5.1 Dados de tamanho médio dos grãos, tamanho médio dos precipitados, fração recristalizada, densidade de partículas ( $\rho$ ) e fração volumétrica (segundo o método de Maniar) para as amostras como recebida, após a solubilização, sem deformação a 1000 °C e com tempo entre passes de 50, 20 e 5 s

	$d_{\text{grão}}$ ( $\mu\text{m}$ ) (desvio)	$d_{\text{precipitados}}$ (nm) (desvio)	$f_{\text{recristalizada}}$	$\rho$ (part/ $\mu\text{m}^2$ )	$f_{\text{volumétrica}}$	
<b>Como Recebida</b>	14,4 (4,7)	-	-	-	-	
<b>1250°C / 5 min</b>	61,8 (34,4)	133,03 (95,84)	-	0,32	$0,97 \cdot 10^{-3}$	
<b>1250-1000°C</b>	59,2 (29,8)	61,53 (60,86)	-	3,20	$1,20 \cdot 10^{-3}$	
<b>2 passes</b>	<b>50 s</b>	33,3 (21,1)	153,85 (94,80)	0,81	0,57	$4,00 \cdot 10^{-3}$
	<b>20 s</b>	32,6 (20,9)	102,72 (65,71)	0,81	0,47	$1,80 \cdot 10^{-3}$
	<b>5 s</b>	25,8 (8,8)	95,89 (64,17)	0,81	0,77	$1,87 \cdot 10^{-3}$
<b>6 passes</b>	<b>50 s</b>	33,9 (19,0)	109,84 (72,65)	0,67	0,95	$2,99 \cdot 10^{-3}$
	<b>20 s</b>	24,2 (11,2)	95,67 (109,08)	0,75	0,76	$1,91 \cdot 10^{-3}$
	<b>5 s</b>	15,0 (6,1)	78,21 (74,30)	0,78	1,15	$1,34 \cdot 10^{-3}$
<b>12 ou 13 passes</b>	<b>50 s</b>	11,1 (4,6)	48,87 (30,58)	0,50	16,12	$8,51 \cdot 10^{-3}$
	<b>20 s</b>	9,5 (4,4)	38,64 (24,12)	0,57	14,18	$4,56 \cdot 10^{-3}$
	<b>5 s</b>	5,1 (2,1)	32,19 (25,28)	0,57	13,83	$2,78 \cdot 10^{-3}$

as porcentagens de precipitados não dissolvidos foram de 4,9 ou 9,2% dependendo dos elementos considerados na formação das partículas.

É difícil afirmar sobre a eficiência das extrações das réplicas devido à ausência na literatura de equações dos produtos de solubilidade das principais fases encontradas (fase  $Z$  e TiNbN) e também em programas de cálculos termodinâmicos. Tentou-se fazer simulações utilizando o software Factsage 6.1 para estimar as fases presentes no aço ISO 5832-9, porém, este software não

possui dados sobre a fase  $Z$  e as simulações serviram apenas para indicar a presença de uma fase tetragonal, em várias condições de processamento deste aço. Acredita-se que a porcentagem de precipitados não dissolvidos seja um pouco maior, pois ao comparar as Figuras 4.5 (réplicas) e 4.37 (lâminas finas), nota-se que nesta condição o material apresenta alguns precipitados com diâmetros um pouco maiores do que  $1\ \mu\text{m}$ , que não foram extraídos pela réplica. Para conseguir extrair estes precipitados maiores ter-se-ia que aplicar condições mais severas de ataque eletrolítico e isto afetaria a extração dos precipitados menores, que são os mais importantes para o controle de tamanho de grãos. Assim, priorizou-se a extração dos precipitados menores que  $1\ \mu\text{m}$  e vale ressaltar que os precipitados grandes, que não foram dissolvidos durante o encharque, estão presentes em todas as condições das amostras analisadas, validando o método empregado para as análises.

A Tabela 5.2 foi construída com o objetivo de comparar os tamanhos de grãos e precipitados do ISO 5832-9 com alguns outros aços (chamados pelos autores de microligados, mas enriquecidos com Nb) nas mesmas condições de encharque ( $1250^{\circ}\text{C}$  por 5 min). Observa-se que os grãos cresceram demasiadamente em aços sem Nb (C-Mn referência) ou com ultra baixo (UB) carbono. Já os aços com C-Mn-Nb e C-Mn-Nb-N apresentaram tamanhos de grãos menores, sendo o menor valor obtido para o ISO 5832-9. Alguns autores [39,117] notaram que quanto menor a razão Ti/N menor é o tamanho de grão austenítico, o que está de acordo com os dados desta tabela, que apresenta as seguintes razões Ti/N: 0,01 (ISO 5832-9); 1,11 (C-Mn referência); 3,33 (Baixo C-Mn-Nb); 4,0 (C-Mn-Nb); 0,68 (C-Mn-Nb-N).

Nos aços C-Mn-Nb e C-Mn-Nb-N (Tabela 5.2), em que foram analisados os precipitados e seus tamanhos, os autores encontraram partículas de (Ti,Nb)(C,N), assim como no ISO 5832-9 porém sem informações da estrutura cristalina, e TiN, podendo considerar que estes são os principais controladores do tamanho durante o reaquecimento, com um tamanho médio de precipitados de 60 nm. No entanto, o tamanho médio dos precipitados encontrados após o encharque para o aço inoxidável é duas vezes maior do que para aços microligados com Nb, ou seja, a alta concentração de nióbio pode favorecer o

Tabela 5.2 Tamanho médio dos grãos e dos precipitados após o reaquecimento (1250°C por 5 min) de alguns aços em comparação ao aço ISO 5832-9 [39,113]

	Composição básica					D <sub>grão</sub> (μm)	D <sub>prec.</sub> (nm)
	C	N	Mn	Nb	Ti		
<b>ISO 5832-9 (inox)</b>	0,031	0,35	3,98	0,28	0,005	62	133
<b>C-Mn referência</b>	0,02	18 ppm	1,50	-	20 ppm	343	NI
<b>UB C-Mn-Nb</b>	11 ppm	12 ppm	1,47	0,17	40 ppm	261	NI
<b>C-Mn-Nb</b>	0,02	20 ppm	1,50	0,17	80 ppm	152	40 - 80
<b>C-Mn-Nb-N</b>	0,02	66 ppm	1,48	0,18	45 ppm	79	40 - 80

NI = não informado

crescimento das partículas. Porém também há uma grande quantidade de nióbio em solução sólida no primeiro aço, e provavelmente é este, juntamente com o nitrogênio também em solução sólida, que dificulta o crescimento de grãos, fazendo com que o ISO 5832-9 apresente o menor tamanho de grão entre os aços analisados.

Os processos de recristalização, crescimento e coalescimento dos precipitados são, direta ou indiretamente, termicamente ativados conforme foi apresentado nos itens 2.2.3 e 2.2.4. Estes processos são dependentes da difusão, e esta está ligada à temperatura. Neste material acredita-se que o processo de precipitação seja controlado pela difusão de átomos de nióbio, já que os átomos de nitrogênio são menores e por isso apresentam maior facilidade de mobilidade. De acordo com a equação proposta por Kurokawa [118] para o cálculo do coeficiente de difusão do nióbio em ferro foi verificado que seus valores nas temperaturas em que os ensaios foram interrompidos neste trabalho são:  $2,53 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  a 1190°C,  $7,13 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  a 1100°C e  $5,24 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  a 970°C, ou seja, a difusão é quase 50 vezes menor entre o 2º e o 13º passe. Estes valores apenas dão uma dimensão de como varia a difusão conforme a temperatura é diminuída e vale ressaltar que o crescimento e coalescimento dos precipitados dependem da difusão e do tempo.

De uma maneira geral, observa-se que, quanto menores os tempos entre passes, menores foram os valores médios de tamanho de grãos e precipitados. Quanto à fração recristalizada, nota-se que com 2 deformações a fração recristalizada é superior à 80% e que com 6 deformações está acima de 67%. Após a  $T_{nr}$ , as recristalizações de todas as amostras não foram completas, mostrando o efeito pronunciado da precipitação.

Nas condições com 2 passes observou-se que com os tempos de 50 e 20 s o tamanho de grão praticamente apresentou o mesmo valor médio. No entanto, notam-se diferenças significativas nos tamanhos médios dos precipitados, densidade de partículas e nas frações volumétricas. Em ambos os casos o material recristaliza-se completamente e o fato de não haver mudança significativas no tamanho de grão provavelmente deve-se ao efeito de soluto, já que esta diferença de tempo, apesar de permitir que uma maior quantidade de partículas seja precipitada, favorece ainda mais o coalescimento delas e assim estas já não exercem mais controle sobre o tamanho de grão.

No entanto, para o tempo entre passes de 5 s observa-se que os grãos eram menores. Apesar de ser menor, observou-se que este tempo entre passes é suficiente para que os grãos se recristalizem, porém o crescimento dos grãos é inibido. Acredita-se que esta inibição foi devida mais ao tempo curto entre passes do que ao efeito de soluto e precipitados, mesmo apesar de apresentar tamanhos de precipitados menores e maior densidade de partículas do que com 50 e 20 s.

Na Tabela 5.3 têm-se as porcentagens dos precipitados divididas em função dos seus tamanhos, para todas as condições analisadas. Nota-se que a quantidade de precipitados menores que 20 nm é pequena para o tempo de 50 s mesmo quando a precipitação é intensa após a  $T_{nr}$ . As maiores porcentagens de precipitados grandes (> 100 nm) foram encontradas para a amostra após a solubilização e para as amostras com tempo de 50 s, sendo que a quantidade dos precipitados grandes diminui somente quando a precipitação é intensa.

Tabela 5.3 Porcentagem dos precipitados que se encontram em determinadas faixas de tamanhos

		< 20 nm	20-50 nm	50-100 nm	>100 nm
<b>1250°C / 5min</b>		0,88	13,72	29,65	55,75
<b>1250 – 1000°C</b>		8,42	46,46	30,64	14,48
<b>2 passes</b>	<b>50 s</b>	0	7,92	22,28	69,80
	<b>20 s</b>	2,38	21,90	34,29	41,43
	<b>5 s</b>	11,49	14,47	32,34	41,70
<b>6 passes</b>	<b>50 s</b>	0,41	2,48	43,80	41,73
	<b>20 s</b>	20,96	26,19	15,71	37,14
	<b>5 s</b>	15,56	32,00	22,22	30,22
<b>12 ou 13 passes</b>	<b>50 s</b>	8,21	55,62	29,18	6,99
	<b>20 s</b>	13,82	66,55	16,36	3,27
	<b>5 s</b>	36,82	45,61	15,20	2,36

O quadro analisado acima, com respeito a tamanho de grão, é bastante complexo, já que o comportamento depende de várias variáveis. O que se observa é que mesmo com tamanhos de precipitados grandes é possível se atingir um refino considerável. Conforme pode ser observado na Figura 5.1, com certeza, no momento, sob o ponto de vista desta complexidade somente é possível afirmar que existe uma relação logarítmica (a que melhor representa os dados com deformação) entre tamanho de precipitados e tamanhos de grão. Entretanto, dois pontos fogem desta relação. Os pontos de 59,20  $\mu\text{m}$  e 61,84  $\mu\text{m}$  são relativos às condições sem deformação (1250-1000°C e 1250°C-5 min) e que representam somente as condições iniciais para as condições com deformação.

Assim, apesar da complexidade e do bom ajuste logarítmico, fica claro que o tamanho de grão depende de vários fatores tais como densidade e fração de precipitados, que por sua vez dependem do número de passes e tempo entre eles. De fato, de uma forma geral, quando os precipitados possuem

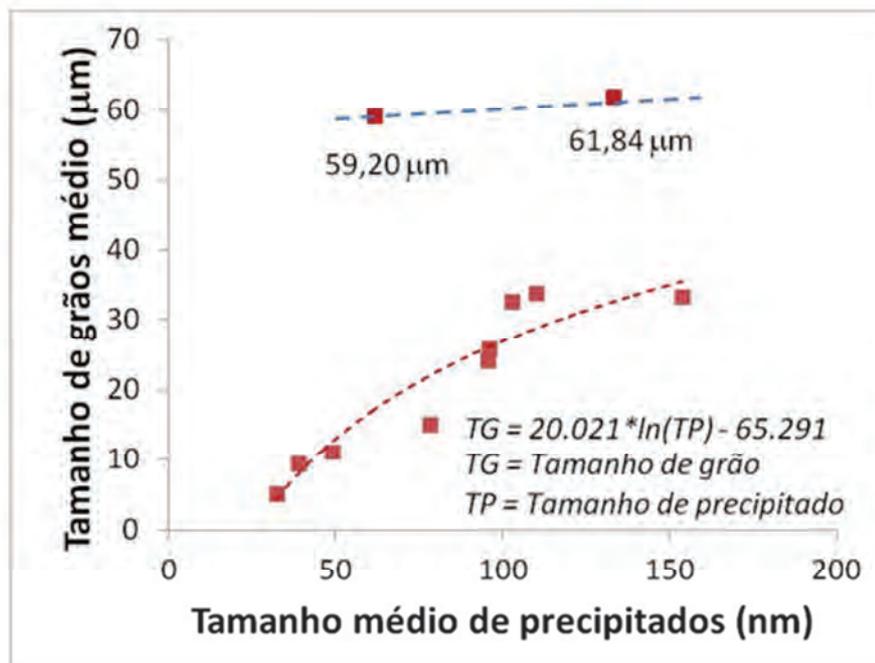


Figura 5.1 Gráfico da dependência do tamanho de grão com o tamanho de precipitados.

tamanhos intermediários (78 a 102 nm), o número de passes é pequeno (2 e 6), altas temperaturas é que favorecem a recristalização mesmo onde a densidade de precipitados é a menor, quando o tempo entre passes varia de 5 a 20 s, tempo é que restringe o crescimento de grão, mas em todas estas condições a fração recristalizada é alta (78 a 81%), mesmo o ponto de 50 s acaba se encaixando nessas condições, ou seja, muito provavelmente estas são condições onde o refino independe do tamanho do precipitado, mas sim da recristalização e das condições da presença de soluto e grandes partículas, conforme mencionado anteriormente, que favorecem o encruamento e aceleram a DRX.

Somente a partir do 7<sup>o</sup> passe, onde os precipitados passam realmente a ser efetivos no retardamento da recristalização é que o tamanho de grão diminui rapidamente e mesmo assim, continuamos com a sinergia precipitação fina-soluto-precipitados grandes, os dois últimos aumentando a  $T_{nr}$  (além da EFE) e o primeiro atuando efetivamente no controle da recristalização e atuando no controle do tamanho de grão

Ainda, analisando-se a Tabela 5.3, pode-se observar que o tamanho dos precipitados decresceu e a quantidade de partículas por área aumentou na medida em que o intervalo entre passes diminui, tendo a densidade de partículas um pequeno aumento em relação à amostra após o encharque. O aumento da fração volumétrica mostra que, após as deformações, ocorre a precipitação induzida por deformação indicando que, mesmo em elevadas temperaturas, existe precipitação. Provavelmente, como pode ser esperado, grande parte dessa precipitação tenha ocorrido ao redor dos grandes precipitados presentes anteriormente à solubilização, já que a difusão de átomos de Nb para longas distâncias é bastante dificultada.

Nas condições pré- $T_{nr}$  não existe uma relação direta entre o aumento da fração recristalizada e a densidade de partículas, após a  $T_{nr}$ , como esperado, a relação é inversamente proporcional, ou seja, o aumento da densidade de partículas pequenas leva a uma redução da fração recristalizada. Este fato é corroborado pela Tabela 5.3, onde nota-se que, até o 6º passe 70% dos precipitados está com o tamanho acima de 50 nm e destes 50% são maiores do que 100 nm, ou seja, exercem pouca influência no ancoramento dos grãos, mas após a  $T_{nr}$  a relação se inverte e a fração de partículas menores que 50 nm corresponde, no mínimo, a 64% (máxima = 82,4%). Entretanto, ainda dentro deste quadro complexo, a densidade de partículas diminui também no sentido inverso e mesmo tendo uma fração maior de partículas a fração recristalizada diminui.

Com 6 passes de deformação, Tabela 5.1, já se observa que o intervalo entre passes torna-se significativo para o tamanho de grão ocorrendo diminuição do diâmetro conforme se reduz o tempo, mas ainda dependente da densidade de precipitados, que acaba influenciando na recristalização. Tempos entre passes 10 vezes menores proporcionam um tamanho de grão com a metade do tamanho, mas lembrando dos fatores já mencionados acima. Quanto aos tamanhos dos precipitados, nota-se que até o 6º passe, a redução no intervalo entre passes produz precipitados menores e a densidade de partículas aumentou, mas a partir da  $T_{nr}$  a diminuição dos precipitados vai na mesma direção da diminuição do tempo entre passes, mas a densidade de partículas

diminui, conforme já mencionado anteriormente. Ainda, a partir da  $T_{nr}$  pode-se observar através da densidade de partículas que a precipitação é intensa e, novamente, a densidade diminui com o tempo entre passes e a maioria desses precipitados possui tamanhos menores 50 nm (Tabela 5.3).

Continuando analisar a Tabela 5.1, nota-se que tempos entre passes grandes em altas temperaturas podem ser prejudiciais para as propriedades finais do aço, visto que ocorre um crescimento exagerado dos precipitados, apesar de não haver mudanças significativas no tamanho de grão. Ocorre um consumo de microligantes diminuindo o efeito do soluto e o potencial de precipitação para os passes seguintes. Entretanto, pelo que se observa dentro deste quadro, o efeito de soluto e precipitados grosseiros advindos da não dissolução total, continua a agir de forma positiva, já que a DRX é acelerada e, provavelmente, o tamanho de grão não seja tão influenciado devido a este efeito cooperativo. Após a  $T_{nr}$ , tempos entre passes grandes produzem os maiores precipitados, entretanto com maiores densidades que, como mencionado acima, acaba levando a uma fração recristalizada menor e, conseqüentemente uma diminuição do tamanho de grão. No entanto, os grãos produzidos ao final da aplicação de tempo entre passes mais curtos proporcionam tamanhos de grão ainda menores e, provavelmente, também diminuem o crescimento de partículas mais grosseiras, que não foram extraídas por réplicas.

Alguns autores [39,89,115] têm mencionado que, com tempo entre passes pequenos (<10 s), não ocorre precipitação em aços microligados. No caso do ISO 5832-9 observa-se que existe precipitação em todas as condições e que a fração volumétrica aumenta consideravelmente se o tempo entre passes é grande em altas temperaturas, mostrando a importância do controle dos processos nas etapas iniciais do processamento e não somente nas etapas de finalização onde a precipitação passa a ser expressiva. O fato de o material sofrer recristalização dinâmica já em altas temperaturas potencializa o refinamento de grão, e um exemplo disso foi observado no trabalho de Pussegoda e Jonas [119] onde menores temperaturas de acabamento da laminação não levaram à redução do tamanho de grão ferrítico de um aço Nb-V.

Alguns artigos abordam que o Mn atrasa a precipitação em ligas metálicas [38,120-122], sendo este efeito analisado principalmente em aços com alto-Mn-alto-Nb. Nestas publicações, onde a razão Mn/Nb está entre 17,1 e 142,5 (para o ISO 5832-9 é de 14,2) foi observado que em média a precipitação é atrasada de 6 a 8 s. Neste trabalho não foi analisado o efeito do Mn na precipitação, mas observa-se que a precipitação é relativamente rápida, sendo que mesmo com um tempo de 5 s ela ocorreu em todas as condições analisadas.

Observou-se que não houve diferenças significativas entre os tamanhos dos precipitados extraídos por réplica de carbono e os observados nas lâminas finas, a não ser para as partículas acima de 1  $\mu\text{m}$  como comentado anteriormente. Com o objetivo de verificar como foram as extrações, foi calculada a densidade de partículas em lâminas finas para a amostra com 12 passes e tempo entre passes de 50 s, e obteve-se um valor de 18,1 part/ $\mu\text{m}^2$ , que pode ser considerado estar em boa concordância devido às limitações da técnica de extração. Quanto à ineficiência do método para a extração de precipitados menores do que 10 nm notaram-se nas lâminas que a maioria dos precipitados estava acima deste valor.

Nos resultados de lâminas finas pode-se observar que os precipitados com tamanhos entre 20-30 nm foram eficientes no ancoramento das discordâncias (Figuras 4.42 e 4.46) e precipitados de 40-60 nm (Figuras 4.41, 4.43 e 4.44) no ancoramento de contornos de grãos. A maioria das pesquisas em aços microligados tem priorizado os precipitados menores que 15 nm afirmando que estes são os realmente efetivos para retardar a recristalização. No entanto, este trabalho, onde a maioria dos precipitados está na faixa de 20 a 50 nm, mostra que eles são eficientes para atrasar os processos de recristalização. Medina et al [59] trabalhando com microligados mostrou que, ao final da precipitação, a maior frequência de precipitados finos corresponde a um tamanho médio de aproximadamente 20 nm, que foi considerado como crítico ou máximo para a inibição da recristalização.

A partir da ideia inicial de Zener, não há dúvidas de que os tamanhos de grãos dos materiais metálicos dependem diretamente da relação entre

tamanho e fração volumétrica dos precipitados, assim têm surgido muitos trabalhos nas tentativas de equacionar os comportamentos destas relações [66,67,84]. Visando comparar os resultados obtidos com informações da literatura, a Tabela 5.4 apresenta os raios críticos calculados utilizando as equações propostas por Zener, Gladman, Hillert e Rios [84] juntamente com os raios médios medidos nas amostras analisadas. Nas equações  $r$  corresponde ao raio médio dos precipitados e  $f$  a fração volumétrica deles e, na equação de Gladman,  $\theta$  é a razão entre o raio máximo dos grãos da matriz e o raio médio deles, e representa a heterogeneidade da distribuição de grão da amostra.

Os resultados desta tabela ajudam a justificar a escolha pelo método de Maniar para os cálculos das frações volumétricas (Item 4.7), sendo que quando se aplica o método de Hansen há uma discrepância muito grande entre os valores obtidos e esperados.

De modo geral, os raios críticos encontrados por meio da equação de Zener são maiores do que os obtidos neste trabalho e utilizando-se a equação proposta por Rios os raios deveriam ser bem menores. Os valores estimados através das equações de Gladman e Hillert foram os que ficaram mais próximos dos raios medidos, mesmo assim, para a maioria, diferentes do esperado. A única condição em que os valores ficaram muito próximos foi para a amostra após o encharque, ou seja, uma condição de equilíbrio.

Tal divergência pode ser justificada pelo fato de que todas as equações foram baseadas em resultados experimentais de materiais puros ou ligas simples, bem diferentes do aço analisado neste trabalho e que apresenta uma composição complexa. O que se pode observar também neste aço é que devido à alta concentração de elementos formadores de precipitados (Nb, V, Ti e N), as partículas crescem e coalescem muito rápido e, com isso, nem sempre as condições que apresentaram alta fração volumétrica propiciaram tamanhos de grãos pequenos. Provavelmente por isso os valores esperados ficaram abaixo dos valores medidos, talvez uma maneira de contornar esta situação fosse dando mais importância para a densidade de partículas do que para a fração volumétrica, porém isto está além do escopo deste trabalho.

Tabela 5.4 Dados obtidos utilizando as fórmulas de Zener, Gladman, Hillert e Rios [84] para o cálculo do tamanho do raio crítico ( $R_c$ ) em  $\mu\text{m}$ , para segurar contorno de grão, conforme os cálculos das frações volumétricas de Maniar e Hansen

		$R_{\text{medido}}$ ( $\mu\text{m}$ )	Zener $R_c = 4r/3f$		Gladman $R_c = r/f[\pi(0,25-0,33/\Theta)]$		Hillert $R_c = 0,44r/f$		Rios $R_c = 0,17r/f$	
			Maniar	Hansen	Maniar	Hansen	Maniar	Hansen	Maniar	Hansen
<b>1250°C / 5 min</b>		30,92	91,64	5265,44	31,90	1833,14	30,24	1737,59	11,68	671,34
<b>1250-1000°C</b>		29,60	34,22	402,30	12,01	141,24	11,29	132,75	4,36	51,29
<b>2 passes</b>	<b>50 s</b>	16,66	25,60	3229,65	11,48	1448,40	8,45	1065,79	3,26	411,78
	<b>20 s</b>	16,32	48,46	3821,20	20,31	1601,33	15,99	1260,99	6,18	487,20
	<b>5 s</b>	15,33	34,21	2296,48	7,66	514,16	11,29	757,84	4,36	292,80
<b>6 passes</b>	<b>50 s</b>	16,99	24,49	1780,75	7,94	577,70	8,08	587,65	3,12	227,05
	<b>20 s</b>	12,09	72,35	1455,07	28,36	570,39	23,88	480,17	9,22	185,52
	<b>5 s</b>	7,50	38,20	1164,23	13,00	396,37	12,60	384,19	4,87	148,44
<b>12 ou 13 passes</b>	<b>50 s</b>	5,53	3,83	113,69	1,59	47,39	1,26	37,52	0,49	14,49
	<b>20 s</b>	4,74	5,65	129,05	2,28	52,04	1,86	42,59	0,72	16,45
	<b>5 s</b>	2,57	7,71	114,14	2,73	40,40	2,54	37,67	0,98	14,55

### 5.3 Microanálises e difratogramas

Conforme o item 4.6, os dados de EDX mostraram que, após a solubilização, somente precipitados de TiNbN estavam presentes e que, durante o processamento, foram formados precipitados de fase Z e NbN, sendo o último em quantidade muito menor do que o primeiro, somente 4,8% dos precipitados corresponderam ao NbN. Como até o presente momento não se tem dados disponíveis do produto de solubilidade da fase Z e do TiNbN, isto inviabilizou os cálculos das frações volumétricas esperadas de cada tipo de precipitado em função da temperatura para cada condição analisada.

Precipitados cujas composições eram compostas principalmente por titânio, nióbio e nitrogênio foram encontrados em outros trabalhos [40,113,123] após o encharque, assim como neste trabalho. Dois destes trabalhos, apenas citaram que os precipitados eram ricos em Ti e Nb (nitretos) e nenhuma informação sobre a relação entre os elementos ou estrutura cristalina. Já Lu et al [40] analisaram 9 aços microligados (tipos X70, X80 e X100) e notaram estes tipos de precipitados em altas temperaturas, com parâmetros de rede entre o TiN (0,4217 nm) e NbN (0,4393 nm) e com maior porcentagem de Ti (> 60%). No caso do ISO 5832-9 observamos, nas quantificações de EDX (item 4.6), que apesar da quantidade de Ti ser alta, a de nióbio foi bem maior, o que certamente deve-se à alta concentração de Nb em relação ao Ti. Com relação à composição química dos aços, a razão Nb/Ti para o ISO 5832-9 é de 56 enquanto que nos nove aços microligados comentados anteriormente ficou entre 1,57 e 8,5, justificando o fato de se ter encontrado precipitados com composições diferentes daqueles presentes em aços microligados.

Todas as amostras, principalmente após a  $T_{nr}$ , apresentaram uma diversidade tanto no formato como no tamanho dos precipitados, porém as microanálises mostraram que não há correlação entre a forma dos precipitados e a composição química. Tem-se observado na literatura a associação da forma quadrada ou cubóide a precipitados de Ti, porém como mostrado na Figura 4.71 (12 passes e  $t_p = 50$  s) os precipitados 1 e 3 (quadrados) são compostos principalmente de Cr e Nb, e apresentaram quase nenhum Ti em sua

composição, sendo confirmado por difração de elétrons que estes correspondiam à fase *Z*. Porém a maioria dos precipitados observados em réplicas de carbono da amostra após o encharque (Figuras 4.5, 4.61, 4.64 e 4.75) apresentaram-se quadrados com os cantos arredondados.

Partículas em forma de bastão (alongadas) têm sido associadas a precipitados de fase *Z* [99,124,125]. No entanto, foi comprovado por microanálises e difração de elétrons que partículas arredondadas e quadradas também corresponderam à fase *Z*, mostrando que tal correlação não se aplica a este aço nas condições em que foi processado.

Ha e Jung [125] avaliaram a evolução das precipitações de fases durante o envelhecimento isotérmico (810°C) de um aço com alto nitrogênio 15Cr-15Ni-4Mn-2,9Cu-1,5Mo-0,46Si-0,41Nb-0,26N-C-Al-B. Após 330 horas de envelhecimento eles encontraram precipitados de Nb(C,N), (Nb,Cr)N, Cr<sub>2</sub>N, fase *Z* e de Cu, sendo que a maioria dos precipitados (> 70%) eram fase *Z*. Mesmo depois 10000 horas de envelhecimento não foram constatadas mudanças significativas nas composições químicas dos precipitados. Eles observaram que os precipitados de fase *Z* e (Nb,Cr)N apresentaram taxas de coalescimento extremamente baixas, diferentemente dos precipitados de Cu. Quanto às estruturas morfológicas mostraram que precipitados em forma de bastão corresponderam à fase *Z* e os arredondados à (Nb,Cr)N, diferentemente do que foi observado neste trabalho.

Acredita-se que o formato das partículas deva-se muito ao tipo processamento que o material sofreu, pois as formações dos precipitados dependem da difusão dos elementos até os pontos de nucleação e crescimento das partículas. A mobilidade dos elementos está sujeita à organização da subestrutura do material, e os caminhos que os átomos percorrem dependem das discordâncias, falha de empilhamento, planos de deslizamentos, contornos e outros. Assim, provavelmente materiais que passam por tratamentos térmicos apresentem maior homogeneidade nos formatos das partículas conforme observado no trabalho citado [125], e assim pode ser feita uma correlação entre formato e tipo de precipitado.

Neste trabalho não foram observadas as fases  $Z$  modificadas que a literatura tem tanto relatado [94-97]. Nas indexações dos difratogramas empregando o software JEMS foram simulados os padrões de difração utilizando os dados de parâmetros de rede disponíveis para as fases  $Z$  modificadas [92,126], e estes não coincidiram com os difratogramas obtidos experimentalmente. Neste tipo de precipitados tem-se verificado primeiro a formação de nitretos de vanádio ou de nióbio e estes com a difusão do cromo se transformam em (Nb,V)CrN. Normalmente este tipo de precipitado tem sido mais encontrado em materiais que apresentam baixa quantidade de nióbio e em aços ferríticos e martensíticos.

Ryu et al. [126] analisaram a precipitação em dois aços revenidos à 750°C por 2 horas, 10%Cr ferrítico/martensítico com 0,2% de V e Nb e N acima de 0,02% e encontraram vários precipitados de diferentes formatos e tipos: CrN, NbN, duas fases  $Z$  modificadas [Cr(V,Nb)N], sendo uma tetragonal e a outra cúbica e a fase  $Z$  original (CrNbN). Eles fizeram as quantificações das frações de V, Cr, Fe, Nb e Mo para uma grande quantidade de precipitados e as fases  $Z$  modificadas tem em média uma proporção de 27,5% de V, 47,5% de Cr e 25% de Nb. Resultados estes que colaboram com os dados obtidos nesta tese, onde a porcentagem de vanádio encontrada ficou em torno de 5% mostrando que para ter as fases  $Z$  modificadas a quantidade de vanádio necessária teria que ser bem maior.

Outro fator que contribui para que no aço ISO 5832-9 tenha formado somente a fase  $Z$ , é que as fases  $Z$  modificadas foram encontradas somente em temperaturas menores que 800°C, após longos tempos de tratamentos isotérmicos, diferentemente das condições aplicadas neste trabalho. As fases  $Z$  modificadas apresentaram altas taxas de coalescimento e assim mostraram que suas formações foram prejudiciais, pois não controlaram o tamanho de grão e deixaram o material mais propício à sensitização.

Com relação às fases Cr<sub>2</sub>N, fase  $\chi$  e fase de Laves (Fe<sub>2</sub>(Mo,Nb)) que Silva Neto [30] notou formarem no ISO 5832-9, em um trabalho envolvendo deformação e recozimento, também não foram observadas neste trabalho.

Provavelmente isto também se deva ao tipo de processamento/tratamento empregado.

Os resultados obtidos, apesar da complexidade dos fenômenos de endurecimento e amaciamento e interações com precipitação durante o processamento industrial, podem estabelecer melhores condições para o refinamento de grãos austeníticos no aço analisado e em aços similares a este. Mesmo com este alto grau de complexidade, onde os processos são dependentes de várias variáveis, observou-se que o comportamento do material, que já sofre recristalização dinâmica nos estágios iniciais, é fortemente influenciado pelo tempo entre passes em todas as etapas do processamento termomecânico, independentemente se a precipitação é ou não intensa. Melhor domínio sobre os processos de recristalização e precipitação, através do controle do intervalo entre as deformações, mesmo sem a análise conjunta de alterações em outras variáveis, mostrou-se fundamentalmente importante na obtenção de grãos mais refinados.



## 6 CONCLUSÕES

A interação recristalização-precipitação do ISO 5832-9 foi investigada neste trabalho por meio de ensaios em múltiplos passes com resfriamento contínuo com tempo entre passes de 50, 20 e 5 s. Com a apresentação dos resultados experimentais, obtidos através das curvas tensão-deformação, análises microestruturais e químicas, e após a discussão dos mesmos, pode-se concluir que:

**6.1** Menores tempos entre passes apresentaram maiores níveis de tensões nas curvas de tensão-deformação.

**6.2** As temperaturas de não-recristalização ( $T_{nr}$ ) deste material foram superiores às dos aços microligados.

**6.3** Tempo entre passes exerce forte influência nos tamanhos de grão e dos precipitados, atuando diretamente nos processos de recristalização e de precipitação, sendo observadas diferenças significativas nos diâmetros dos grãos mesmo em temperaturas elevadas (antes da  $T_{nr}$ ).

**6.4** Quanto menor o intervalo entre passes menor é o diâmetro dos grãos e precipitados e maior é a fração de partículas pequenas (< 50 nm), proporcionando maior refinamento microestrutural.

**6.5** O material analisado apresenta recristalização dinâmica mesmo em temperaturas elevadas, sendo observado que os processos de restauração foram rápidos.

**6.6** Não há correlação entre as morfologias dos precipitados e a composição química.

**6.7** Após o encharque foram encontrados somente precipitados de TiNbN e durante o processamento formaram-se precipitados de fase Z e NbN, sendo o último em quantidade muito menor do que o primeiro (somente 4,8%).

**6.8** Neste aço, precipitados com tamanhos entre 20 e 50 nm foram eficientes para ancorar contornos de grão e discordâncias, sendo que maiores quantidades destes precipitados foram obtidos com menores tempos entre passes.

**6.9** Acima da  $T_{nr}$ , em maiores tempo entre passes foram observados maiores frações volumétricas e menores densidades de partículas mostrando que ocorreu coalescimento dos precipitados. Abaixo da  $T_{nr}$ , com maiores tempo entre passes obtiveram-se maiores frações volumétricas e densidade de partículas, porém maiores tamanhos de grãos.

**6.10** Os tamanhos dos raios críticos para ancorar contornos de grão, calculados por meio de equações propostas por diferentes autores, foram divergentes dos obtidos experimentalmente.

**6.11** O ISO 5832-9 apresentou durante a simulação do processamento termomecânico comportamento um pouco diferente dos aços microligados, onde o controle dos processos de recristalização e precipitação em altas temperaturas, mesmo onde a precipitação ainda não é intensa, foi essencial para um melhor refinamento de grãos.

## 7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Visando incrementar os conhecimentos sobre a interação recristalização-precipitação no processamento de aços inoxidáveis austeníticos com alto teor de nióbio e nitrogênio e aços similares, as seguintes sugestões podem ser indicadas:

**7.1** Analisar o efeito de soluto, principalmente do nióbio, através de um aço inoxidável de composição química similar ao ISO 5832-9, porém com menor quantidade deste elemento, realizando ensaios nas mesmas condições de forma a permitir comparações diretas dos resultados obtidos neste trabalho.

**7.2** Tentar potencializar o efeito sinérgico da recristalização e precipitação, através da verificação da aplicação de tempo entre passes pequenos em altas temperaturas (onde o efeito de soluto é maior e coalescimento dos precipitados é alto) e de tempos um pouco maiores próximos e abaixo da  $T_{nr}$ , já que a precipitação é mais intensa para maiores tempo entre passes. Por exemplo, dar passes com intervalos de 5 s até o 7º passe e depois deste, variar para intervalos maiores entre passes, tentando aumentar fração precipitada já que a temperatura é menor e, assim existe a possibilidade do crescimento e do coalescimento não serem grandes.

**7.3** Analisar o comportamento de material com o abaixamento da temperatura de encharque para 1200°C, buscando uma redução nos gastos com energia e ganho em propriedades finais. Análises deste tipo mostrariam se a quantidade dissolvida já seria suficiente para o controle de grão no processo de re-precipitação e evitariam o crescimento excessivo dos grãos e das partículas iniciais

**7.4** Analisar o efeito da variação nas deformações por passe.

**7.5** Avaliar a influência em conjunto de maiores taxas de resfriamento, maiores deformações e menores tempo entre passes, já que são, em geral, as melhores maneiras de obter refinamento de grão.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PADILHA A. F.; RIOS, P. R. Decomposition of austenite in austenitic stainless steels. **ISIJ International**, v.42, n.4, p.325-337, 2002.
- [2] SILVA, A. L. C.; MEI, P. R. Aços e ligas especiais. 2ª Ed. São Paulo: Villares Metals; Ed. Blucher, p.302-312, 2006.
- [3] MURATA, Y.; OHASHI, S.; UEMATSU, Y. Recent trends in the production and use of high strength stainless steels. **ISIJ International**, v.33, n.7, p.711-720, 1993.
- [4] SHANKAR, P.; SHAIKH, H.; SIVAKUMAR, S.; VENUGOPAL, S.; SUNDARARAMAN, D.; KHATAK, H. S. Effect of thermal aging on the room temperature tensile properties of AISI type 316LN stainless steel. **Journal of Nuclear Materials**, v.264, p.29-34, 1999.
- [5] LO, K. H.; SHEK, C. H.; LAI, J. K. L. Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering R**, v.65, p.39-104, 2009.
- [6] <http://www.worldstainless.org/news/show/1627>, acessado em 17/04/2014.
- [7] [https://www.worldsteel.org/dms/internetDocumentList/statistics-archive/production-archive/steel-archive/steel-annually/steel\\_yearly\\_1980-2012/document/Steel%20annual%201980-2012.pdf](https://www.worldsteel.org/dms/internetDocumentList/statistics-archive/production-archive/steel-archive/steel-annually/steel_yearly_1980-2012/document/Steel%20annual%201980-2012.pdf), acessado em 17/04/2014.
- [8] <http://www.mapsofworld.com/minerals/world-iron-ore-producers.html>, acessado em 17/04/2014.
- [9] DEARDO, A. J. Niobium in modern steels. **International Materials Reviews**, v.48, n.6, p.371-402, 2003.
- [10] NIKISHINA, E. E.; DROBOT, D. V.; LEBEDEVA, E. N. Niobium and tantalum: State of the world market, fields of application, and raw sources - Part I. **Russian Journal of Non-Ferrous Metals**, v.54, n.6, p.446-452, 2013.
- [11] PALMIERE, E. J.; GARCIA, C. I.; DEARDO, A. J. Compositional and microstructural changes which attend reheating and grain coarsening in steel containing niobium. **Metallurgical Transactions A**, v.25A, p.277-286, 1994.

- [12] <http://www.ibram.org.br/sites/1400/1457/00000375.pdf>, acessado em 17/04/2014.
- [13] [http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano\\_duo\\_decenal/a\\_mine\\_racao\\_brasileira/P11\\_RT20\\_Perfil\\_da\\_Minerao\\_do\\_Nixbio.pdf](http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano_duo_decenal/a_mine_racao_brasileira/P11_RT20_Perfil_da_Minerao_do_Nixbio.pdf), acessado em 25/04/2014
- [14] MAKI, T. Stainless steel: progress in thermomechanical treatment. **Current Opinion in Solid State & Materials Science**, v.2, 290-295.
- [15] SAWADA, M.; ADACHI, K.; MAEDA, T. Effect of V, Nb and Ti addition and annealing temperature on microstructure and tensile properties of AISI 301L stainless steel. **ISIJ International**, v.51, n.6, p.991-998, 2011.
- [16] BELYAKOV, A.; SAKAI, T.; MIURA, H.; KAIBYSHEV, R. Grain refinement under multiple warm deformation in 340 type austenitic stainless steel. **ISIJ International**, v.39, n.6, p.592-599, 1999.
- [17] MENZEL, J.; KIRSCHNER, W.; STEIN, G. High nitrogen containing Ni-free austenitic steels for medical applications **ISIJ International**, v.36, n.7, p.893-900, 1996.
- [18] TENDO, M.; TADOKORO, Y.; SUETSUGU, K.; NAKAZAWA, T. Effects of nitrogen, niobium and molybdenum on strengthening of austenitic stainless steel produced by thermo-mechanical control process. **ISIJ International**, v.41, n.3, p.262-267, 2001.
- [19] TSCHIPTSCHIN, A. P.; GARZÓN, C. M.; LOPEZ, D. M. The effect of nitrogen on the scratch resistance of austenitic stainless steels. **Tribology International**, v.39, p.167-174, 2006.
- [20] SIMMONS, J. W. Overview: high-nitrogen alloying of stainless steels. **Materials Science & Engineering A**, v.207, p.159-169, 1996.
- [21] MACHADO, I. F.; PADILHA A. F. Estabilidade microestrutural da austenita Fe-Cr-Ni contendo alto nitrogênio. In: 50<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM, 1995, São Pedro, SP. Anais: São Paulo, v.1, p.515-527, 1995.
- [22] OH, Y. J.; HONG, J. H. Nitrogen effect on precipitation and sensitization in cold-worked type 316L(N) stainless steel. **Journal of Nuclear Materials**, v.278, p.242-250, 2000.

- [23] HANNINEN, H., ROMU, J., ILOLA, R. TERVO, J., LAITINEN, A. Effects of processing and manufacturing of high nitrogen-containing stainless steels on their mechanical, corrosion and wear properties. **Journal of Materials Processing Technology**, v.117, p.424-430, 2001.
- [24] Porter, D. Thermomechanical Processing on Hot Strip and Plate Mills. **Ironmaking and Steelmaking**, v.28, n.2, p.164-169, 2001.
- [25] GIORDANI, E. J.; GUIMARÃES, V. A.; PINTO, T. B.; FERREIRA, I. Effect of precipitates on the corrosion-fatigue crack initiation of ISO 5832-9 stainless biomaterial. **International Journal of Fatigue**, v.26, p.1129-1136, 2004.
- [26] SUMITA, M.; HANAWA T.; TEOH S. H. Development of nitrogen-containing nickel-free austenitic stainlesssteels for metallic biomaterials – review. **Materials Science and Engineering** v.C24, p.753-760, 2004.
- [27] ÖRNHAGEN, C.; NILSSON J-O.; VANNEVIK, H.: Characterization of a nitrogen-rich austenitic stainless steel used for osteosynthesis devices. **Journal of Biomedical Materials Research**, v.31, p.97-103, 1996.
- [28] GIORDANI, E. J., Propriedades e mecanismos de nucleação de trincas por fadiga em meio neutro e meio fisiológico artificial de dois aços inoxidáveis austeníticos utilizados como biomateriais. Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas; Campinas. Tese (Doutorado) 300p. 2001.
- [29] GUIMARÃES, V. A. Influência da microestrutura sobre as propriedades mecânicas e resistência à corrosão de um aço inoxidável ISO 5832-9 - Utilizado na fabricação de implantes ortopédicos. Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Tese (Doutorado), 296p., 2002.
- [30] SILVA NETO, O. V. Efeito do recozimento térmico e da taxa de deformação na microestrutura e precipitação de um aço inoxidável austenítico, com alto teor de nitrogênio, utilizado na fabricação de implantes ortopédicos. – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista “Júlio de mesquita Filho”, Ilha Solteira, Dissertação (Mestrado), 104p. 2001.

- [31] SOKEI, C. R., Influência do envelhecimento na microestrutura e propriedades mecânicas do aço inoxidável ISO 5832-9. Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas; Campinas, Tese (Doutorado), 220p., 2007.
- [32] GIORDANI, E. J.; JORGE JR, A. M.; BALANCIN, O. Proportion of recovery and recrystallization during interpass times at high temperatures on a Nb- and N-bearing austenitic stainless steel biomaterial. **Scripta Materialia**, v.55, p. 743-746, 2006.
- [33] GIORDANI, E. J.; JORGE JR, A. M.; BALANCIN, O. Evidence of strain-induced precipitation on a Nb- and N-bearing austenitic stainless steel biomaterial. **Materials Science Forum**, v.500-501, p. 179-186, 2005.
- [34] SILVA, E. S. Caracterização e modelagem do comportamento plástico do aço inoxidável austenítico ISO 5832-9, utilizado em implantes ortopédicos. Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos; São Carlos. Tese (Doutorado), 211p., 2011.
- [35] SILVA, E. S.; SOUZA, R. C.; JORGE JR, A. M.; BALANCIN, O. Hot deformation behavior of an Nb- and N-bearing austenitic stainless steel biomaterial. **Materials Science and Engineering A**, v.543, p.69-75, 2012.
- [36] SOUZA, R. C.; SILVA, E. S.; JORGE JR, A. M.; CABRERA, J. M.; BALANCIN, O. Dynamic recovery and dynamic recrystallization competition on a Nb- and N-bearing austenitic stainless steel biomaterial: Influence of strain rate and temperature. **Materials Science & Engineering A**, v.582, p.96-107, 2013.
- [37] PALMIERE, E. J.; GARCIA, C. I.; DEARDO, A. J. The influence of niobium supersaturation in austenite on the static recrystallization behavior of low carbon microalloyed steels. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.27A, p.951-959, 1996.
- [38] GUOHUI, Z.; SUBRAMANIAN, S. V.; Effect of Mn on strain accumulation in Nb microalloying steels. **Front. Mater. Sci. China**, v.1, n.3, p.274-279, 2007.

- [39] VERVYNCKT, S.; VERBEKEN, K.; THIBAUX, P.; LIEBEHERR, M.; HOUBAERT, Y. Austenite recrystallization-precipitation interaction in niobium microalloyed steels. **ISIJ International**, v.49, n.6, p.911-920, 2009.
- [40] LU, J.; OMOTOSO, O.; WISKEL, J. B.; IVEY, D. G.; HENEIN, H. Strengthening mechanisms and their relative contributions to the yield strength of microalloyed steels. **Metallurgical Transactions A**, v.43A, p.3043-3061, 2012.
- [41] MCQUEEN, H. J.; YUE, S.; RYAN, N. D.; FRY, E. Hot working characteristics of steels in austenitic state. **Journal of Materials Processing Technology**, v.53, p.293-310, 1995.
- [42] DEARDO, A. J. Modern Thermomechanical Processing of Microalloyed Steel: A Physical Metallurgy Perspective. **Microalloying'95 Conference Proceeding (Pittsburgh)**. TMS-AIME, Warrendale, p. 15-33, 1995.
- [43] DEARDO, A. J. Metallurgical basis for thermomechanical processing of microalloyed steels. **Ironmaking and Steelmaking**, v.28, n.2, p.138-144, 2001.
- [44] MACCAGNO, T. M.; JONAS, J.J.; HODGSON, P. D. Spreadsheet modelling of grain size evolution during rod rolling. **ISIJ International**, v.36, n.6, p.720-728, 1996.
- [45] CHO, S.; KANG K.; JONAS J. J. The dynamic, static and metadynamic recrystallization of a Nb-microalloyed Steel. **ISIJ International**, v.41, n.1, p.63-69, 2001.
- [46] JONAS, J. J. Dynamic recrystallization – scientific curiosity or industrial tool? **Materials Science and Engineering A**, v.184, p.155-165, 1994.
- [47] DUTTA, B.; SELLARS, C. M. Effect of composition and process variables on Nb(C, N) precipitation in niobium microalloyed austenite. **Materials Science and Technology**, v.3, p.197-206, 1987.
- [48] CETLIN, P. R.; YUE, S.; JONAS J.J.; MACCAGNO, T.M.; Influence of strain rate on interpass softening during the simulated warm rolling of interstitial-free steels. **Metallurgical Transactions A**, v.24A, p.1543-1553, 1993.

- [49] WHILLOCK, R. T. J.; BUCKLEY, R. A.; SELLARS, C. M. The influence of thermomechanical processing on recrystallization and precipitation in austenitic alloys with particular reference to the effects of deformation and ageing conditions. **Materials Science & Engineering A**, v.276, p.124-132, 2000.
- [50] VERVYNCKT, S.; VERBEKEN, K.; LOPEZ, B.; JONAS, J. J. Modern HSLA steels and role of non-recrystallization temperature. **International Materials Reviews**, v.57, n.4, p.187-207, 2012.
- [51] HUMPHREYS, F. J.; HATHERLY, M. Recrystallization and related annealing phenomena. 2<sup>a</sup> Ed. Oxford: Elsevier LTD, p.44-65, 2004.
- [52] GLADMAN, T. Precipitation hardening in metals. **Materials Science and Technology**, v.15, p.30-36, 1999.
- [53] CALLISTER, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução, 5<sup>a</sup> Ed. Rio de Janeiro: LTC, p.116-125, 2000.
- [54] PADILHA, A. F.; SICILIANO, F. Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura. 3<sup>a</sup> Ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, p.12-28, 2005.
- [55] IZA-MENDIA, A.; ALTUNA, M. A.; PEREDA, B.; GUTIÉRREZ, I. Precipitation of Nb in ferrite after austenite conditioning. Part I: Microstructural characterization. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.43, n.12 p.4553-4570, 2012.
- [56] SAKAI, T.; BELYAKOV, A.; KAIBYSHEV, R.; MIURA, H.; JONAS, J.J. Dynamic and post-dynamic recrystallization under hot, cold and severe plastic deformation conditions. **Progress in Materials Science**, v.60, p.130-207, 2014.
- [57] KWON, O.; DEARDO, A. J. Interactions between recrystallization and precipitation in hot deformed microalloyed steels. **Acta Materialia**, v.39, n.4, p.529-538, 1991.
- [58] ABAD, R.; FERNÁNDEZ, A. I.; LÓPEZ, B.; RODRIGUEZ-IBABE, J. M. Interaction between recrystallization and precipitation during multipass

- rolling in a low carbon niobium microalloyed steel. **ISIJ International**, v.41, n.11, p.1373-1382, 2001.
- [59] MEDINA, S. F.; QUISPE, A.; VALLES, P.; BAÑOS, J. L. Recrystallization-precipitation interaction study of two medium carbon niobium microalloyed steels. **ISIJ International**, v.39, n.9, p.913-922, 1999.
- [60] DOHERTY, R. D.; HUGHES, D. A.; HUMPHREYS, F. J.; JONAS, J. J.; JUUL JENSEN, D.; KASSNER, M. E.; KING W. E.; MCNELLEY T. R.; MCQUEEN, H. J.; ROLLETT A. D.; Current issues in recrystallization: a review. **Materials Science and Engineering**, v.A238, p.219-274, 1997.
- [61] SELLARS, C.M.; McTEGART, W. J.. On the mechanism of hot deformation. *Acta Metallurgica*. v.14, n.9, p.1136-1138, 1966.
- [62] SAKAI, T.; JONAS, J.J. Dynamic recrystallization: Mechanical and microstructural considerations. **Acta Metallurgica**, v.32, n.2, p.189-209, 1984.
- [63] BEYNON, J. H.; SELLARS, C. M. Modelling microstructure and its effects during multipass hot rolling. **ISIJ International**, v.32, n.3, p.359-367, 1992.
- [64] KESTENBACH, H. Precipitação de carbonitretos em aços microligados. in: *Aços - Perspectivas para os Próximos 10 Anos* (I. Bott, P. R. Rios e R. Paranhos, eds.), Rio de Janeiro, p. 95-108, 2002.
- [65] ANDERSEN, I.; GRONG, O. Analytical modeling of grain growth in metals and alloys in the presence of growing and dissolving precipitates – I Normal grain growth. **Acta Metall. Mater.** v.43, n.7, p.2673-2688, 1995.
- [66] HELLMAN, P.; HILLERT, M. On the effect of second-phase particles on grain growth. **Scandinavian Journal of Metallurgy**, v.4, p.211-219, 1975.
- [67] GLADMAN, T. On the theory of the effect of precipitate particles on grain growth in metals. **Proc. of the Royal Society of London**, v.294, p.298, 1966.
- [68] PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. *Phase Transformations in Metals and Alloys*. 2<sup>a</sup> Edition. Chapman & Hall, p.149-160, 1992.
- [69] GÓMEZ, M.; MEDINA, S. F.; QUISPE, A.; VALLES, P. Static recrystallization and induced precipitation in a low Nb microalloyed steel. **ISIJ International**, v.42, n.4, p.423-431, 2002.

- [70] DUTTA, B.; VALDES, E.; SELLARS, M. Mechanism and kinetics of strain induced precipitation of Nb(C,N) in austenite. **Acta Metall. Mater.**, v.40, n.4, p.653-662, 1992.
- [71] LIU, W. J.; JONAS, J.J. Ti(CN) precipitation in microalloyed austenite during stress relaxation. **Metallurgical Transactions A**, v.19A, p.1415-1424, 1988.
- [72] ARDELL, A. J. The effect of volume fraction on particle coarsening: Theoretical considerations. **Acta Metallurgica**, v.20, p.61-71, 1972.
- [73] SCHWIND, M.; AGREN, J. A random walk approach to Ostwald Ripening. **Acta Materialia**, v.49, p.3821-3828, 2001.
- [74] HANSEN, S. S.; SANDE, J. B. V.; COHEN M. Niobium carbonitride precipitation and austenite recrystallization in hot-rolled microalloyed steels. **Metallurgical Transactions A**, v.11A, p. 387-402, 1980.
- [75] AKBEN, M. G.; WEISS, I.; JONAS, J. J. Dynamic precipitation and solute hardening in a V microalloyed steel and two Nb steels containing high levels of Mn. *Acta Metallurgica*, v. 29, p.111-121, 1980.
- [76] SPEER, J. G.; HANSEN, S. S. Austenite recrystallization and carbonitride precipitation in niobium microalloyed steels. **Metallurgical Transactions A**, v.20, n.1, p.25-38, 1989.
- [77] COLADAS, R.; MASOUNAVE, J.; GUÉRIN, G.; BAILON, J.P. Austenite grain growth in medium- and high-carbon steels microalloyed with niobium. **Metal Science**, p.509-516, 1977.
- [78] ANDRADE, H. L.; AKBEN, M. G.; JONAS, J. J. Effect of molybdenum, niobium and vanadium on static recovery and recrystallization and on solute strengthening in microalloyed steels. **Metallurgical Transactions A**, v.14A, p.1967-1977, 1983.
- [79] FERNÁNDEZ, A. I.; URANGA, P.; LÓPEZ, B.; RODRIGUEZ-IBABE, J. M. Dynamic recrystallization behavior covering a wide austenite grain size range in Nb and Nb-Ti microalloyed steels. **Materials Science and Engineering A**, v.361, p.367-376, 2003.

- [80] LUTON, M. J.; DORVEL, R.; PETKOVIC, R. A. Interaction between deformation, recrystallization and precipitation in niobium steels. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.11, n.3, p. 411-420, 1980.
- [81] YAMAMOTO, S.; SAKIYAMA, T.; OUCHI, C. Effect of alloying elements on recrystallization kinetics after hot deformation in austenitic stainless steel. **Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan**, v.27, n.6, p.446-452, 1987.
- [82] MARUYAMA, N.; UEMORI, R.; SUGIYAMA, M. The role of niobium in the retardation of the early stage of austenite recovery in hot-deformed steels. **Materials Science and Engineering A**, v.250, p.2-7, 1998.
- [83] GÓMEZ, M.; MEDINA, S. F.; VALLES, P. Determination of driving and pinning forces for static recrystallization during hot rolling of a niobium microalloyed steel. **ISIJ International**, v.45, n.11, p.1711-1720, 2005.
- [84] MANOHAR, P. A.; FERRY, M.; CHANDRA, T. Five decades of the Zener equation. **ISIJ International**, v.38, n.9, p.913-924, 1998.
- [85] WEISS, I.; JONAS, J. J. Interaction between recrystallization and precipitation during the high temperature deformation of HSLA steels. **Metallurgical Transactions A**, v.10A, n.7, p.831-840, 1979.
- [86] VEGA, M. I.; MEDINA, S. F.; CHAPA, M.; QUISPE, A. Determination of critical temperatures ( $T_{nr}$ ,  $Ar_3$ ,  $Ar_1$ ) in hot rolling of structural steels with different Ti and N contents. **ISIJ International**, v.39, n.12, p.1304-1310, 1999.
- [87] BORATTO, F.; BARBOSA, R.; YUE, S.; JONAS, J. J. Effect of chemical composition on the critical temperatures of microalloyed steels. **Int. Conf. On Phys. Metall. Of Thermomechanical Processing of Steels and Other Metals (Thermec-88)**, ISIJ, Tokyo, Japan, p.383-390, 1988.
- [88] RADOVIC, N.; DROBNJAK, D. Effect of interpass time and cooling rate on apparent activation energy for hot working and critical recrystallization temperature of Nb-microalloyed steel. **ISIJ International**, v.39, n.6, p.575-582, 1999.

- [89] SUN, W. P.; MILITZER, M.; BAI, D. Q.; JONAS, J.J. Measurement and modeling of the effects of precipitation on recrystallization under multipass deformation conditions. **Acta Metallurgica Et Materialia**, v.41, n.12, p.3595-3604, 1993.
- [90] SOURMAIL, T. Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels. **Materials Science and Technology**, v.17, p.1-14, 2001
- [91] DANIELSEN, H. K.; HALD J.; GRUMSEN, F. B.; SOMERS, M. A. J. On the crystal structures of  $Z$ -phase Cr(V,Nb)N. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.37A, p.2633-2640, 2006.
- [92] DANIELSEN, H. K.; HALD, J. A thermodynamic model of the  $Z$ -phase Cr(V,Nb)N. **Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v.31, p.505-514, 2007.
- [93] ROBINSON, P. W.; JACK, D. H. Precipitation of  $Z$ -phase in a high-nitrogen stainless steel. **J. Heat Treating**, v.4, n.1, p.69-74, 1985.
- [94] DANIELSEN, H. K.; HALD J. On the nucleation and dissolution process of  $Z$ -phase Cr(V,Nb)N in martensitic 12%Cr steels. **Materials Science and Engineering A**, v.505, p.169-177, 2009.
- [95] CIPOLLA, L.; DANIELSEN, H. K.; DI NUNZIO, P. E.; VENDITTI, D.; HALD, J.; SOMERS, M. A. J. On the role of Nb in  $Z$ -phase formation in a 12% Cr steel. **Scripta Materialia**, v.63, p.324-327, 2010.
- [96] GOLPAYEGANI, A.; ANDRÉN, H.; DANIELSEN, H; HALD, J. A study on  $Z$  phase nucleation in martensitic chromium steels. **Materials Science Engineering A**, v.489, p.310-318, 2008.
- [97] CIPOLLA, L.; DANIELSEN, H. K.; VENDITTI, D.; DI NUNZIO, P. E.; HALD, J.; SOMERS, M. A. J. Conversion of MX nitrides to  $Z$ -phase in a martensitic 12% Cr steel. **Acta Materialia**, v.58, p.669-679, 2010.
- [98] SAWADA, K.; KUSHIMA, H.; KIMURA, K.; TABUCHI, M. TTP diagrams of  $Z$ -phase in 9-12% Cr Heat-resistant steels. **ISIJ International**, v.47, n.5, p.733-739, 2007.

- [99] KAIBYSHEV, R. O.; SKOROBOGATYKH, V. N.; SHCHENKOVA, A. Formation of the  $Z$ -phase and prospects of martensitic steels with 11% Cr for operation above 590°C. **Metal Science and Heat Treatment**, v.52, n.3-4, p.90-99, 2010.
- [100] ERNEMAN, J.; SCHWIND, M.; LIU, P.; NILSSON, J.-O.; ANDRÉN, H. – O.; AGREN, J. Precipitation reactions caused by nitrogen uptake during service at high temperatures of niobium stabilised austenitic stainless steel. **Acta Materialia**, v.52, p.4337-4350, 2004.
- [101] VODÁREK, V. Creep behaviour and microstructural evolution in AISI 316LN + Nb steels at 650°C. **Materials Science and Engineering A**, v.528, p.4232-4238, 2011.
- [102] KOCER, C.; ABE, T.; SOON, A. The  $Z$ -phase in 9-12% Cr ferritic steels: A phase stability analysis. **Materials Science and Engineering A**, v.505, p.1-5, 2006.
- [103] PADILHA, A.F., GUEDES, L.C. Aços inoxidáveis austeníticos – Microestrutura e propriedades. São Paulo: Hemus Editora, 170p. 2004.
- [104] CHILUKURU, H.; DURST, K.; WADEKAR, S.; SCHWIENHEER, M.; SCHOLZ, A.; BERGER, C.; MAYER, K. H.; BLUM, W. Coarsening of precipitates and degradation of creep resistance in tempered martensite steels. **Materials Science and Engineering A**, v.510-511, p.81-87, 2009.
- [105] DI NUNZIO, P. E.; CIPOLLA, L.; TIBERI VIPRAIO, S.; MARTELLI, S.; SOMERS, M. A. J. Quantitative X-ray diffraction analysis of development of  $Z$ -phase in 12%Cr-Nb-V-N steel. **Materials Science and Technology**, v.26, n.12, p.1423-1428, 2010.
- [106] International Organization for Standardization, Switzerland, 5832-9; Implants for surgery – Metallic materials – Par 9: Wrought high nitrogen stainless steel. Switzerland, 4p, 1992.
- [107] FIELDS, D. S.; BACKOFEN, W. A. Proc. Am. Soc. Test. Mater. (ASTM) v.57, p.1259-1272, 1957.

- [108] WILLIAMS, D. B., CARTER, C. B. Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science. Plenum Press, New York, p. 185, 2009
- [109] SEHER, R. J.; JAMES, H. M.; MANIAR, G. N. Quantitative metallography of the age hardening precipitate in superalloys by replica electron microscopy. **Symposium: American Society for testing and materials**, p.119-137, 1971.
- [110] <http://cimewww.epfl.ch/people/stadelmann/jemsWebSite/jems.html>
- [111] HUMPHREYS, F. J. Review: Grain and subgrain characterization by electron backscatter diffraction. **Journal of Materials Science**, v.36, p.3833-3854, 2001.
- [112] ASHBY, M. F.; EBELING, R. On the determination of the number, size, spacing and volume fraction of spherical second-phase particles from extraction replicas. **Transactions of the metallurgical society of AIME**, v.236, p.1396-1404, 1966.
- [113] VERVYNCKT, S.; VERBEKEN, K.; THIBAUX, P.; HOUBAERT, Y. Recrystallization-precipitation interaction during austenitic hot deformation of Nb microalloyed steel. **Materials Science and Engineering A**, v.528, p.5519-5528, 2011.
- [114] SIM, G.M.; AHN, J.C.; HONG, S.C.; LEE, K.J.; LEE, K.S. Effect of Nb precipitate coarsening on the high temperature strength in Nb containing ferritic stainless steels. **Materials Science & Engineering A**, v.396, n.1-2, p.159-165, 2005.
- [115] BOWDEN, J. W.; SAMUEL, F. H.; JONAS, J.J. Effect of interpass time on austenite grain refinement by means of dynamic recrystallization of austenite. **Metallurgical Transactions A**, v.22A, p.2947-2956, 1991.
- [116] BAI, D. Q.; YUE, S.; MACCAGNO, T.; JONAS, J. J. Static recrystallization of Nb and Nb-B steels under continuous cooling conditions. **ISIJ International**, v.36, n.8, p.1084-1093, 1996.
- [117] FERNÁNDEZ, A. I.; URANGA, P.; LÓPEZ, B.; RODRIGUEZ-IBABE, J. M. Static recrystallization behaviour of a wide range of austenite grain sizes in microalloyed steels. **ISIJ International**, v.40, n.9, p.893-901, 2000.

- [118] KUROKAWA, S.; RUZZANTE, J. E.; HEY, M.; DYMENT, F. Niobium diffusion in iron and some base alloys. **Proc. 36° Congresso Anual da ABM**, v.1, p.47-63, 1981.
- [119] PUSSEGODA, L. N.; JONAS, J. J. Comparison of dynamic recrystallization and conventional controlled rolling schedules by laboratory simulation. **ISIJ International**, v.31, n.3, p.278-288, 1991.
- [120] MIAO, C. L.; SHANG, C. J.; ZHANG, G. D.; SUBRAMANIAN, S. V. Recrystallization and strain accumulation behaviors of high Nb-bearing line pipe steel in plate and strip rolling. **Materials Science and Engineering A**, v.527, p.4985-4992, 2010.
- [121] ZUROB, H. S.; ZHU, G.; SUBRAMANIAN, S. V.; PURDY, G. R.; HUTCHINSON, C. R.; BRECHET, Y. Analysis of the effect of Mn on the recrystallization kinetics of high Nb steel: An example of physically-based alloy design. **ISIJ International**, v.45, n.5, p.713-722, 2005.
- [122] MIAO, C.L.; SHANG, C. J.; ZUROB H. S.; ZHANG, G. D.; SUBRAMANIAN, S. V. Recrystallization, precipitation behaviors, and refinement of austenite grains in high Mn, high Nb steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.43A, p.665-676, 2012.
- [123] AKHLAGHI, S.; IVEY, D. G. Precipitation behavior of grade 100 structural steel. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v.41, n.1, p.111-119, 2002.
- [124] VODÁREK, V. Stability of  $Z$ -phase and  $M_6X$  in creep-resistant steels. **Scripta Materialia**, v.66, p.678-681, 2012.
- [125] HA, V. T.; JUNG, W. S. Evolution of precipitate phases during long-term isothermal aging at 1083 K (810°C) in a new precipitation-strengthened heat-resistant austenitic stainless steel. **Metallurgical Transactions A**, v.43A, p.3366-3378, 2012.
- [126] SHEN, Y. Z.; KIM, S. H.; CHO, H. D.; HAN, C. H.; RYU, W. S. Precipitates in normalized and tempered 10%Cr ferritic/martensitic steels. **Journal of Nuclear Materials**, v.430, p.264-269, 2012.