

INOX: Metalurgia Física

Efeito da temperatura na estrutura e na estabilidade de ligas Fe - 18 Cr - (0 a 60) Ni

Effect of the temperature on the structure and stability of Fe - 18 Cr - (0 to 60) Ni alloys

Franco de Castro Bubani

Faculdade de Engenharia Mecânica
da UNICAMP, Campinas, SP
E-mail: franco@fem.unicamp.br

Célia Cristina Moretti
Decarli

Faculdade de Engenharia Mecânica
da UNICAMP, Campinas, SP
E-mail: cdecarli@fem.unicamp.br

Gabriela Lujan Brollo

Faculdade de Engenharia Mecânica
da UNICAMP, Campinas, SP
E-mail: gbrolo@fem.unicamp.br

Edison Henrique Barreto

Faculdade de Engenharia Mecânica
da UNICAMP, Campinas, SP
E-mail: edison_qld@yahoo.com.br

Anselmo Eduardo Diniz

Faculdade de Engenharia Mecânica
da UNICAMP, Campinas, SP
E-mail: anselmo@fem.unicamp.br

Paulo Roberto Mei

Faculdade de Engenharia Mecânica
da UNICAMP, Campinas, SP
E-mail: pmei@fem.unicamp.br

Resumo

O material estudado consiste de uma série de ligas com composição base (% em peso) de 18Cr - 0,01C - 0,2Si - 0,4Mn e teores de níquel variando de zero a 60%. Analisou-se a microestrutura por microscopia ótica das ligas no estado recozido e após deformação à temperatura ambiente, 350 e 700°C, de modo a simular as altas temperaturas alcançadas na usinagem dessas ligas. Foram também gerados diagramas de equilíbrio das ligas por termodinâmica computacional (Thermocalc) para se prever o comportamento dessas ligas em uma larga faixa de temperaturas. As condições teóricas de equilíbrio termodinâmico do sistema foram comparadas às microestruturas observadas, indicando que a fase CFC nas ligas com teor de níquel entre 10% e 30% em peso está, na realidade, em uma condição metaestável à temperatura ambiente. Foi observada transformação martensítica induzida por trabalho a frio na liga com 10%Ni, validando os cálculos computacionais.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis, ligas à base de níquel, microestrutura, usinabilidade, termodinâmica computacional.

Abstract

The material studied consists of a series of alloys with a basic composition (weight %): 18Cr - 0.01 C - 0.2 Si - 0.4 Mn, and levels of nickel varying from zero to 60%. Alloys in the annealed condition and after deformation at room temperature, 350 and 700°C to simulate the high temperatures achieved during machining were observed by optical microscopy. Equilibrium diagrams were generated by computational thermodynamics (Thermocalc) to predict the behavior of these alloys in a wide range of temperatures. The theoretical thermodynamic equilibrium conditions of the system were compared to the observed microstructures, indicating that the CFC phase in alloys with nickel content between 10% and 30% is, in fact, in a metastable condition at room temperature. Martensitic transformation induced by cold work in the alloy with 10% Ni was observed, validating the computer calculations.

Keywords: Stainless steel, nickel-based alloys, microstructure, machinability, computational thermodynamics.

1. Introdução

O sistema Fe-Cr-Ni engloba materiais de alto valor agregado, como alguns aços de alta liga e as ligas especiais à base de níquel (Dieter, 1986 e ASM, 1992). Os principais representantes das ligas de composição básica Fe-Cr (sem adição

de níquel) são os aços inoxidáveis ferríticos. Os principais representantes das ligas Fe-Cr-Ni são os aços inoxidáveis austeníticos e as superligas à base de níquel. As superligas à base de níquel possuem adições de outros elementos para a obtenção de resistência mecânica satisfatória a temperaturas elevadas. Nas ligas estudadas no presente trabalho, todas com teor de cromo fixo em 18%, a variação do teor de níquel entre 0% e 60% levou a composições base de aços inoxidáveis ferríticos, aços inoxidáveis austeníticos e ligas à base de níquel.

Os diagramas de fases no equilíbrio são valiosas ferramentas no estudo das possíveis fases que ocorrem em um material. Seu uso, entretanto, apresenta algumas limitações importantes. A rigor, na maioria dos sistemas, o equilíbrio não é atingido em uma escala de tempo compatível com o processamento do material. Os diagramas de fase no equilíbrio também ignoram as fases metaestáveis, as quais, frequentemente, têm propriedades interessantes e importância tecnológica e científica. Por todas essas considerações, o diagrama de fases deve ser usado com cuidado e bom senso para prever o comportamento e a microestrutura de ligas comerciais.

A análise do sistema Fe-Cr-Ni permite observar que o níquel expande o campo austenítico. Na ausência

de níquel, o sistema não apresentará austenita à temperatura ambiente. Na medida em que o teor de níquel aumenta, passa-se a ter austenita, numa condição metaestável, sendo que a quantidade mínima de níquel necessária para que o material apresente uma estrutura essencialmente austenítica à temperatura ambiente depende, entre outros fatores, do teor de cromo. É possível induzir transformação martensítica na austenita metaestável tanto por deformação, quanto por resfriamento criogênico. Na medida em que se adiciona mais níquel ao sistema, a fase austenítica torna-se, progressivamente, mais estável, sendo que acima de determinado teor de níquel a fase austenítica não apresentará transformação martensítica (ASM, 1988).

Vários estudos sobre a transformação martensítica no sistema Fe-Cr-Ni estão disponíveis na literatura. Estudos mais antigos focaram, principalmente, na cristalografia das fases formadas a partir da austenita, nos mecanismos e na ordem da transformação (Kato, 1975; Sato, 1980; Dash, 1963; Suzuki, 1967 e Umamoto, 1984).

Dois fases martensíticas distintas podem ser formadas a partir da austenita, no sistema Fe-Cr-Ni: a martensita ϵ , que possui estrutura hexagonal compacta, e a martensita α' , que possui estrutura cúbica de faces centradas. Trabalhos

mais recentes estudaram a microestrutura submetida a grandes deformações a frio (Wang, 2007), o comportamento termodinâmico do sistema (Tomiska, 2004), a formação, a morfologia e as propriedades das fases martensíticas (Müller, 2006 e Akturk, 2006).

2. Materiais e métodos

As ligas foram produzidas pela Villares Metals. As ligas foram forjadas e laminadas em temperaturas na faixa de 1150 a 1180°C, recozidas a 1050°C por 1 hora e resfriadas em água. O material foi entregue na forma de barras de seção circular, com diâmetro de 54 mm, cuja composição é apresentada na Tabela 1.

Foram preparadas quatro amostras para cada liga: uma no estado recozido e 3 outras retiradas próximas aos locais de ruptura de corpos-de-prova após ensaios de tração na temperatura ambiente, 350 e 700°C. As amostras deformadas foram seccionadas em um plano paralelo ao eixo de tração.

Os diagramas de equilíbrio foram calculados com o software ThermoCalc for Windows, utilizando o banco de dados FEDAT. Para demonstrar os efeitos dos elementos de liga no sistema Fe-Cr-Ni, foi elaborado um diagrama para cada liga, de acordo as composições da Tabela 1.

Tabela 1 - Composição das ligas utilizadas no trabalho (% em peso).

| | C | Si | Mn | Cr | Ni | Mo | P | S | N |
|-------------|-------|------|------|------|------|------|-------|--------|--------|
| 0Ni | 0,012 | 0,24 | 0,43 | 18,1 | 0,0 | 0,18 | 0,100 | 0,0100 | 0,0036 |
| 10Ni | 0,016 | 0,22 | 0,40 | 18,0 | 10,2 | 0,11 | 0,011 | 0,0035 | 0,0300 |
| 20Ni | 0,014 | 0,21 | 0,41 | 18,0 | 20,0 | 0,09 | 0,010 | 0,0031 | 0,0280 |
| 30Ni | 0,013 | 0,22 | 0,44 | 18,0 | 30,2 | 0,07 | 0,007 | 0,0027 | 0,0310 |
| 40Ni | 0,015 | 0,21 | 0,45 | 18,0 | 40,2 | 0,05 | 0,007 | 0,0026 | 0,0050 |
| 50Ni | 0,012 | 0,20 | 0,44 | 18,1 | 50,0 | 0,03 | 0,006 | 0,0023 | 0,0050 |
| 60Ni | 0,01 | 0,21 | 0,46 | 17,8 | 60,2 | 0,02 | 0,006 | 0,0017 | 0,0050 |

3. Resultados e discussão

3.1 Simulação por termodinâmica computacional

A simulação realizada pelo programa *Thermocalc* mostrou que as seis ligas contendo níquel poderiam ser, adequadamente, representadas por apenas três diagramas de equilíbrio, pois a composição das ligas 10Ni e 20Ni levou a diagramas, praticamente, idênticos, assim como à composição das ligas 40Ni, 50Ni e 60Ni. São apresentados, na Figura 1, os 3 diagramas em função da temperatura e da fração de níquel, que possuem diferenças significativas: o diagrama 1 corresponde às ligas 10Ni e 20Ni, o diagrama 2 corresponde à liga 30Ni e o diagrama 3 corresponde às ligas 40Ni, 50Ni e 60Ni, que apresentam menores teores de nitrogênio.

Há a presença, nos três diagramas, de campos de precipitação de carbonetos ($M_{23}C_6$ e M_7C_3) até 900°C. Todos os diagramas apresentam, também, a fase sigma em temperaturas inferiores a 750°C. Os diagramas 1 e 2 são muito semelhantes, exceto para temperaturas em torno de 800°C com teores de níquel acima de 40%, onde há a presença de um campo de austenita + M_7C_3 no diagrama 1 (marcado com o número 15) e a ausência desse campo no diagrama 2. O diagrama 3 apresenta uma diminuição de regiões onde há a ocorrência de nitretos em relação aos diagramas 1 e 2. No diagrama 3, a presença de nitretos está restrita para teores de níquel acima de, aproximadamente, 30% e temperaturas de até 700°C, enquanto nos diagramas 1 e 2 a presença de nitretos abrange uma maior faixa de temperaturas e teores de níquel, ocorrendo nitretos em temperaturas até cerca de 850°C, para 50%Ni.

As estruturas previstas no diagrama para temperaturas da ordem de 600°C dificilmente são obtidas na prática, devido à dificuldade de se atingirem as condições de equilíbrio nessas temperaturas, que exigiriam tempos muito longos, incompatíveis com os processos reais de produção.

Em todos os diagramas, observa-se que a T_{liquidus} diminui, ligeiramente, com o aumento do teor de níquel, de 1500°C, em 0%Ni, para, aproximadamente, 1400°C, para 70%Ni, teor de níquel máximo no diagrama.

3.2 Microestrutura

Estado recozido: a observação da microestrutura das ligas (Figura 2) mostrou que, devido à impossibilidade de se atingir o equilíbrio para baixas temperaturas, as estruturas das ligas à temperatura ambiente observadas correspondem, na realidade, às estruturas previstas no diagrama de equilíbrio para temperaturas mais elevadas, da ordem de 900°C. A liga 0%Ni apresentou estrutura totalmente ferrítica. Todas as demais ligas (10 a 60%Ni) apresentaram estrutura austenítica. Esse resultado demonstra o efeito do níquel como elemento estabilizador da fase CFC nas ligas à temperatura ambiente. Conforme o teor de níquel aumentou, houve arredondamento progressivo dos grãos e diminuição da presença de maclas. A alteração no formato dos grãos e a diferença na presença de maclas estão associadas com a energia de falha de empilhamento, que aumenta com a elevação no teor de níquel, para o sistema Fe-Cr-Ni.

Não foi possível identificar por microscopia ótica a presença de carbonetos e nitretos, como previsto no diagrama de equilíbrio.

Após deformação a frio: A deformação a frio causou o alongamento dos grãos de todas as ligas, no sentido de aplicação da deformação. A liga 10Ni, após a deformação a frio, apresentou austenita e martensita α' , a qual já tinha sido identificada em trabalho anterior por difração de raios X (Bubani, 2007). A liga 20Ni também apresentou alterações estruturais após deformação a frio, com o aparecimento de maclas no interior dos grãos, provocadas pela deformação, porém dados anteriores de difração de raios X não indicaram

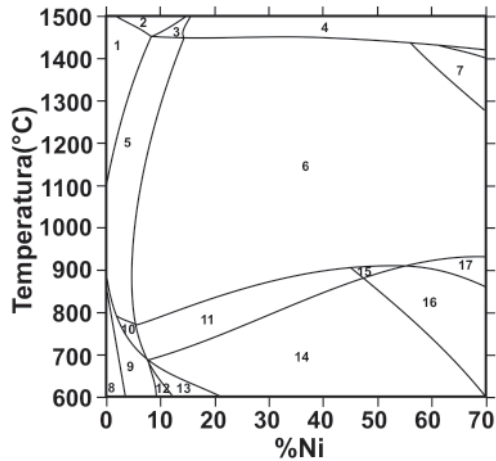
a presença de martensita. As demais ligas (30Ni, 40Ni, 50Ni e 60Ni) permaneceram com as mesmas estruturas apresentadas no estado recozido, não se observando modificações estruturais significativas. Esse resultado indica que a fase CFC está estável nessas ligas. Além disso, a estrutura dessas ligas no estado após deformação a frio é a mesma esperada no equilíbrio, prevista pelos diagramas, sendo composta apenas pela fase CFC, com a presença de carbonetos e nitretos.

Após deformação a 350 e a 700°C: Observa-se precipitação nos contornos de grão de todas as ligas austeníticas ensaiadas a 700°C e, em algumas ligas, até mesmo separação nos contornos de grão (ligas 30Ni, 40Ni, 50Ni e 60Ni). Isso indica que houve forte precipitação nos contornos de grão durante os ensaios a 700°C, fragilizando as ligas austeníticas e levando-as à fratura intergranular. O tempo total de aquecimento no ensaio de tração a 700°C foi de, aproximadamente, 2 horas, suficiente para provocar essa precipitação em contorno de grão austenítico. Esse fenômeno não foi observado na liga ferrítica (0Ni). A 350°C, a precipitação não pôde ser tão nitidamente observada. As alterações estruturais observadas nas ligas 10Ni e 20Ni após deformação a frio não são observadas após deformação a 350 e a 700°C, o que sugere que a temperatura de 350°C já é suficiente para impedir a formação de martensita.

4. Conclusões

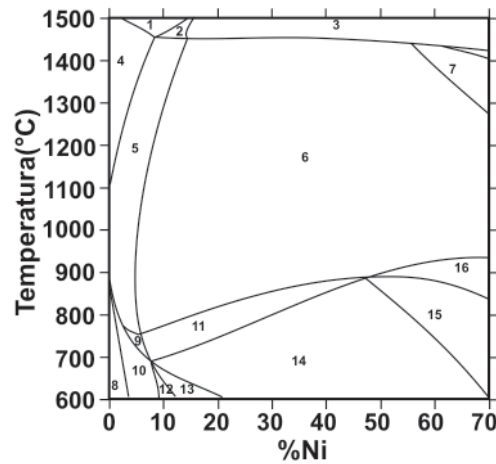
No estado recozido, a liga 0%Ni apresentou estrutura totalmente ferrítica. Todas as demais ligas (10 a 60%Ni) apresentaram estrutura austenítica. Conforme o teor de níquel aumentou, houve arredondamento progressivo dos grãos e diminuição da presença de maclas. Não foi possível identificar por microscopia ótica a presença de carbonetos e nitretos, como previsto no diagrama de equilíbrio.

A liga 10Ni, após a deformação a frio, apresentou martensita α' , a qual



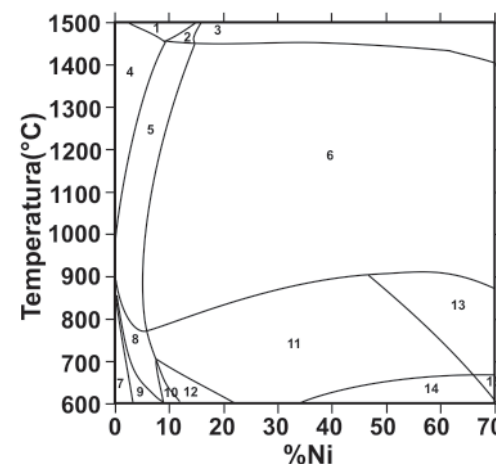
| Nº | Fases presentes | Nº | Fases presentes |
|----|-----------------------------------|----|---|
| 1 | CCC | 10 | CCC + CFC + $M_{23}C_6$ |
| 2 | Líquido + CCC | 11 | CFC + $M_{23}C_6$ |
| 3 | Líquido + CCC + CFC | 12 | CCC + CFC + nitreto + $M_{23}C_6$ + sigma |
| 4 | Líquido + CFC | 13 | CFC + nitreto + $M_{23}C_6$ + sigma |
| 5 | CCC + CFC | 14 | CFC + nitreto + $M_{23}C_6$ |
| 6 | CFC | 15 | CFC + M_7C_3 |
| 7 | Líquido + CFC | 16 | CFC + nitreto + M_7C_3 |
| 8 | CCC + nitreto + $M_{23}C_6$ | 17 | CFC + nitreto |
| 9 | CCC + CFC + nitreto + $M_{23}C_6$ | | |

Diagrama 1 - Válido para as ligas 10Ni e 20Ni.



| Nº | Fases presentes | Nº | Fases presentes |
|----|-----------------------------|----|---|
| 1 | Líquido + CCC | 10 | CCC + CFC + nitreto + $M_{23}C_6$ |
| 2 | Líquido + CCC + CFC | 11 | CFC + $M_{23}C_6$ |
| 3 | Líquido | 12 | CCC + CFC + nitreto + $M_{23}C_6$ + sigma |
| 4 | CCC | 13 | CFC + nitreto + $M_{23}C_6$ + sigma |
| 5 | CCC + CFC | 14 | CFC + nitreto + $M_{23}C_6$ |
| 6 | CFC | 15 | CFC + M_7C_3 |
| 7 | Líquido + CFC | 16 | CFC + nitreto |
| 8 | CCC + nitreto + $M_{23}C_6$ | | |
| 9 | CCC + CFC + $M_{23}C_6$ | | |

Diagrama 2 - Válido para a liga 30Ni.



| Nº | Fases presentes | Nº | Fases presentes |
|----|-----------------------------|----|-----------------------------------|
| 1 | Líquido + CCC | 10 | CCC + CFC + nitreto + $M_{23}C_6$ |
| 2 | Líquido + CCC + CFC | 11 | CFC + $M_{23}C_6$ |
| 3 | Líquido | 12 | CFC + $M_{23}C_6$ + sigma |
| 4 | CCC | 13 | CFC + M_7C_3 |
| 5 | CCC + CFC | 14 | CFC + nitreto + $M_{23}C_6$ |
| 6 | CFC | 15 | CFC + nitreto + M_7C_3 |
| 7 | Líquido + CFC | | |
| 8 | CCC + nitreto + $M_{23}C_6$ | | |
| 9 | CCC + CFC + $M_{23}C_6$ | | |

Diagrama 3 - Válido para as ligas 40Ni, 50Ni e 60Ni.

Figura 1 - Diagramas de equilíbrio do sistema Fe-Cr-Ni obtidos por Thermocalc.

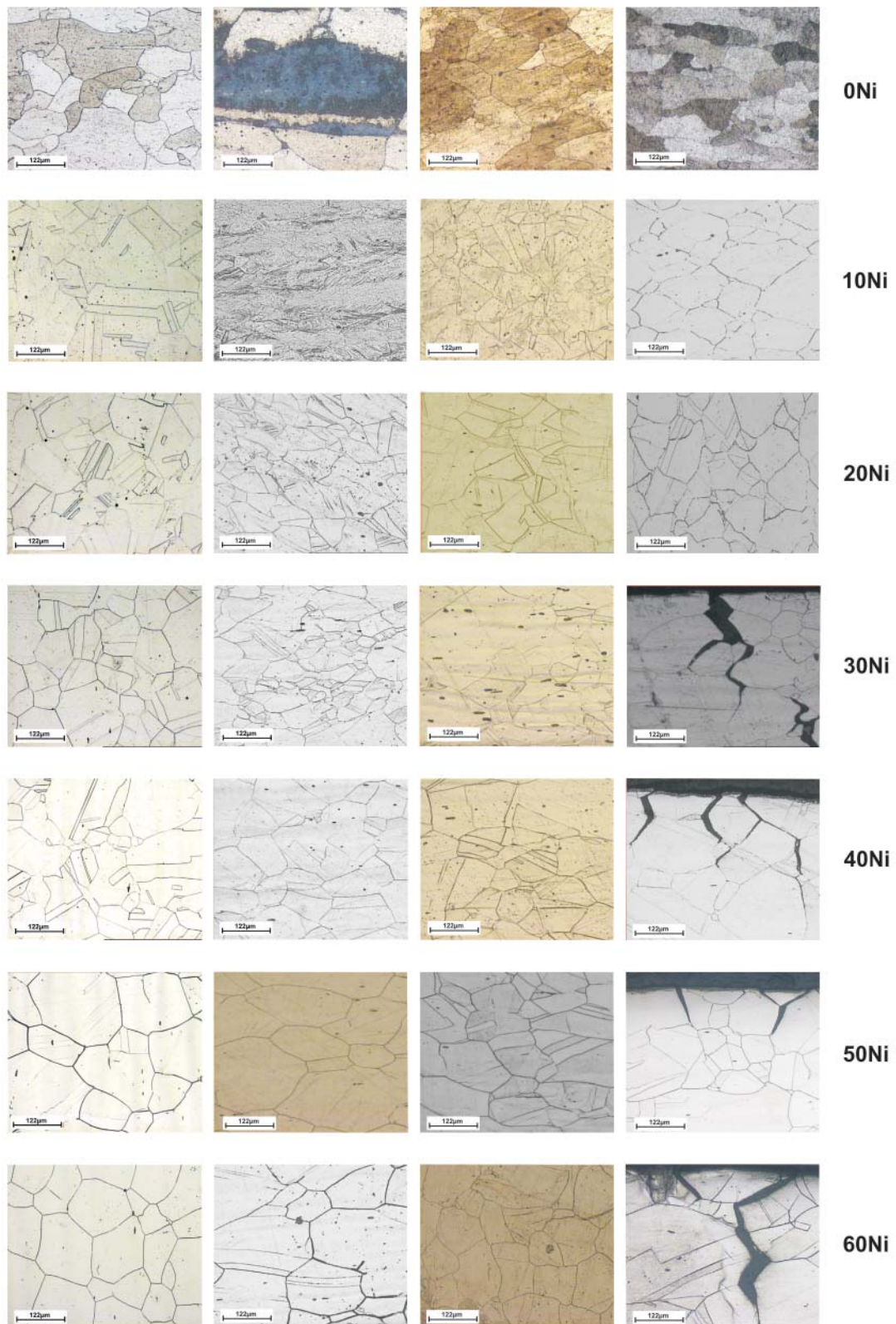


Figura 2 - Microestrutura das ligas nos estados (esquerda para direita): 1) Recozido; 2) Após deformação a frio; 3) Após deformação a 350 °C; 4) Após deformação a 700 °C. Ataque: Liga 0Ni = Marble. Ligas 10 a 60 Ni = eletrolítico com ácido oxálico em água a 10%.

já havia sido identificada em trabalho anterior por difração de raios X. A liga 20Ni também apresentou alterações estruturais após deformação a frio, com o aparecimento de maclas no interior dos grãos, provocadas pela deformação, porém dados anteriores de difração de raios X não indicaram a presença de martensita. As demais ligas (30Ni, 40Ni, 50Ni e 60Ni) permaneceram com as mesmas estruturas apresentadas no estado recozido, não se observando modificações estruturais significativas.

Após deformação a 350 e a 700°C houve precipitação nos contornos de grão de todas as ligas austeníticas ensaiadas a 700°C e, em algumas ligas, até mesmo separação nos contornos de grão (ligas 30Ni, 40Ni, 50Ni e 60Ni). Esse fenômeno não foi observado na liga ferrítica (0Ni). A 350°C, a precipitação não pôde ser tão nitidamente observada. As alterações estruturais observadas nas ligas 10Ni e 20Ni após deformação à frio não foram observadas após deformação a 350 e a 700°C, o que sugere que a temperatura de 350°C já é suficiente para impedir a formação de martensita nessas ligas.

5. Referências bibliográficas

- AKTURK, S., DURLU, T.N. Formation and magnetic properties of butterfly-shaped martensite in an Fe-Ni-Cr alloy. *Materials Science and Engineering A*, v. 438-440, p. 292-295, 2006.
- ASM International Handbook Committee. *Metals Handbook*, v. 9, Metallography and Microstructures, 9 ed., Metals Park, ASM Intl, 1992. 1627p.
- ASM International Handbook Committee. *Metals Handbook*, v. 3, Phase Diagrams, 9 ed. Metals Park, ASM Int., 1988. 978p.
- BUBANI, B., DECARLI, C. C. M., MARQUES, D. C., BARBOSA, A. C., DINIZ, A. E., MEI, P. R.. Efeitos da adição de níquel em ligas ferro-cromo. Parte I: Propriedades mecânicas. *REM- Revista Escola de Minas*, Ouro Preto, v. 60, n.1, p. 149-154, jan. mar. 2007.
- DASH J., OTTE, H. M. The Martensite Transformation in Stainless Steel. *Acta Metallurgica*, v. 11, p. 1169-1178, 1963.
- DIETER, G. E. *Mechanical Metallurgy*. (3. ed.). New York: McGraw-Hill, 1986. 751p.
- KATO M., MORI, T. Stress-Induced Martensite in Single Crystals of an Fe-23Ni-5Cr Alloy, *Acta Metallurgica*, v. 24, p. 853-860, 1975.
- MÜLLER, L., KLEMRADT, U., FINLAYSON, T. R. Time-dependent phenomena in athermal martensitic transformations. *Materials Science and Engineering A*, v. 438-440, p. 122-125, 2006.
- SATO, A., KASUGA, H., MORI, T. Effect of external stress on the $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$ martensitic transformation examined by a double tensile deformation. *Acta Metallurgica*, v. 28, p. 1223-1228, 1980.
- SUZUKI, T., KOJIMA, H., SUZUKI, K., HASHIMOTO, T., ICHIHARA, M. An experimental study of the martensite nucleation and growth in 18/8 stainless steel. *Acta Metallurgica*, v. 25, p. 1151-1162, 1977.
- TOMISKA, J. The system Fe-Ni-Cr: revision of the thermodynamic description. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 379, p. 176-187, 2004.
- UMEMOTO, M., HYODO, T., MAEDA, T., TAMURA, I. Electron microscopy studies of butterfly martensite. *Acta Metallurgica*, v. 32, p. 1191-1203, 1984.
- WANG, H. S., YANG, J. R., BHADESHIA, H. K. D. H. Characterization of severely deformed austenitic stainless steel wire. *Materials Science and Technology*, v. 21, p. 1323-1328, 2007.

Artigo recebido em 22/06/2009 e aprovado em 19/01/2010.

A
Rem
tem novo endereço eletrônico para
submissão de artigos:

<http://submission.scielo.br/index.php/rem/index>

www.rem.com.br