

AVALIAÇÃO DA FRAÇÃO DE MARTENSITA PRÉ-EXISTENTE EM CHAPA DE AÇO INOXIDÁVEL 304L LAMINADO A FRIO E RECOZIDO¹

*Isabela Santana de Oliveira²
Andersan dos Santos Paula³
Marcelo Costa Cardoso⁴
Jessica Gonçalves Andrade⁵
Thiago Farias Vieira⁶
Guilherme Monteiro Almeida⁷
Luciano Moreira Pessanha⁸
Maria Carolina dos Santos Freitas⁹*

Resumo

A transformação induzida por plasticidade (TRIP) pode estar presente em alguns aços inoxidáveis quando deformados a temperaturas ambientes e mais baixas, a qual promove formação de martensita destes os primeiros estágios da deformação plástica. O objetivo do presente trabalho consiste em avaliar a fração pré-existente de martensita em um aço inoxidável austenítico 304L, laminado a frio e recozido, na superfície e na sub-superfície da chapa, e verificar a eficiência de tratamentos térmicos de recozimento posteriores na remoção da mesma. A presença de martensita e seu percentual foram medidos por meio de Difração de Raios-X e um ferritoscópio, respectivamente, além da associação com os valores de dureza na superfície e sub-superfície da chapa nas distintas condições em estudo.

Palavras-chave: Aço 304L; Martensita; Dureza; Ferritoscópio; Difração de raios-X.

EVALUATION OF MARTENSITE FRACTION PRE-EXISTING IN 304L STAINLESS STEEL SHEET COLD ROLLED AND ANNEALED

Abstract

Transformation induced by plasticity (TRIP) can be present in some austenitic stainless steels when it deformed at room and low temperatures, which promote martensite formation from the first stages of plastic deformation. The aim of this work is to evaluate the pre-existing martensite fraction in a 304L austenitic stainless steel, cold rolled and annealed, in surface and sub-surface of sheet, and verify the efficiency of post annealing heat treatment to removed it. The martensite presence and their percentage were measured by X-Ray Diffraction and a ferritoscope, respectively, and conjunction with the hardness values on surface and sub-surface of the sheet in distinct studies conditions.

Key words: Martensite; Ferritoscope; 304L Steel; X-Ray Diffraction.

¹ *Contribuição técnica ao 50º Seminário de Laminação – Processos e Produtos Laminados e Revestidos, 18 a 21 de novembro de 2013, Ouro Preto, MG, Brasil.*

² *B.Sc. Engenheira, Mestranda do PPGEM / UFF, Volta Redonda, RJ, Brasil.*

³ *D.Sc., Professora do VMT e PPGEM / UFF, Volta Redonda, RJ, Brasil.*

⁴ *M.Sc., Doutorando do PPGEM / UFF, Volta Redonda, RJ, Brasil.*

⁵ *Graduanda em Engenharia Metalúrgica do VMT / UFF, Volta Redonda, RJ, Brasil.*

⁶ *B.Sc. Engenharia Metalúrgica, Estaleiro Brasfels, Angra dos Reis, RJ, Brasil.*

⁷ *Graduando em Engenharia Mecânica do VEM / UFF, Volta Redonda, RJ, Brasil.*

⁸ *D.Sc., Professor do VEM e PPGEM / UFF, Volta Redonda, RJ, Brasil.*

⁹ *D.Sc, Pós-Doc do PPGEM / UFF, Professora da UniFOA, Volta Redonda, RJ, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis austeníticos têm como sua principal característica a retenção da austenita CFC à temperatura ambiente por meio de elementos de liga como o níquel. Não possuem propriedades magnéticas e endurecem apenas por deformação a frio conferindo uma resistência mecânica maior se comparado ao mesmo procedimento aplicado em aços comuns. A diferença é atribuída à instabilidade da austenita quando deformada a frio que se transforma em ferrita supersaturada de carbono. O aço inoxidável austenítico 304L, que foi estudado no presente trabalho, tem o teor de carbono reduzido de 0,08% para 0,03% a fim de evitar o fenômeno da sensitização.⁽¹⁾ Além disso, o aço mencionado é considerado um aço com efeito de transformação de fase induzida por plasticidade (TRIP).

É possível aumentar o campo de estabilidade da austenita, que representam um fator para diminuir as temperaturas de início e término da transformação martensítica, através da adição de elementos de liga tais como Ni, Mn e C. Outros elementos formadores de carboneto, Cr e Mo, também podem ser usados, entretanto, eles acarretam alterações na microestrutura como a formação de carbonetos nos contornos de grão deixando o aço mais sensível à corrosão. Em suma, existe uma relação empírica que combina os cinco elementos que influenciam a temperatura de início da transformação martensítica.⁽²⁾

A transformação martensítica é o resultado da deformação homogênea pertencente à fase austenítica, que no caso dos aços inox austeníticos, suporta essa transformação. O fenômeno acontece em condições de trabalho a frio onde o material é plasticamente deformado gerando o efeito TRIP. Tal efeito é visado porque concede ao aço favoráveis propriedades mecânicas como alta resistência, ductilidade e tenacidade, sendo amplamente empregado como material estrutural.⁽³⁾

Nos aços inoxidáveis austeníticos, o trabalho a frio implica em mudanças na rede cristalina do material, que de cúbica de face centrada (CFC), γ -austenita, passa a ser cúbica de face centrada (CCC), α' -martensita ou hexagonal compacta, ε -martensita, sem difusão. E, a extensão desta última fase possui maior dependência com a composição química, relação que foi publicada pela primeira vez por Angel⁽⁴⁾ que associou a temperatura na qual metade da austenita é transformada com a composição química.

A definição do efeito TRIP pode ser encontrada no trabalho Fischer et al.⁽⁵⁾ como “um aumento significativo da plasticidade durante a mudança de fase”. Ele afirma também que se o carregamento externo corresponder à tensão equivalente do material e for menor que o limite de escoamento do mesmo, a deformação plástica deve ocorrer.

A principal característica da transformação martensítica é seu caráter adifusional, ou seja, ao invés da migração atômica, a austenita resfriada bruscamente se transforma em martensita de forma espontânea. Com relação à estrutura cristalina é possível afirmar que existe uma deformação homogênea da fase na qual suporta a transformação. O trabalho produzido por essa transformação é minimizado pela formação de uma placa fina de martensita em um determinado plano cristalográfico chamado de plano de hábito. Essa proposta foi realizada por Bain em 1924 na qual afirma que a mudança estrutural de CFC para CCC pode ser alcançada por uma transformação homogênea que é suficiente para representar todas as transformações martensíticas. Pode-se dizer que a deformação de Bain representa uma concentração de reticulados no metal base ao longo de um eixo que é normal ao plano em que ocorrem expansões idênticas.⁽⁶⁾

O objetivo desse estudo consistiu em comparar os percentuais de martensita pré-existentes em chapas de aço inoxidável austenítico 304L nas condições laminada a frio e recozido industrialmente e, posteriormente submetido a um segundo tratamento de recozimento em escala laboratorial com o intuito de tentar-se eliminar a martensita pré-existente. As análises foram realizadas com auxílio de uma sonda portátil de um ferritoscópio e por um difratômetro de raios-X (DRX), com o intuito de constatar a presença e percentual de martensita nas condições em estudo na superfície e $\frac{1}{4}$ da espessura de amostras de chapas de 1 mm de espessura. Além disso, com o intuito de verificar se a variação composicional e de propriedades mecânicas ao longo da espessura estariam associadas à fração de martensita pré-existente, foram executadas análises químicas elementares por meio de um Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios-X instalado em um Microscópio Eletrônico de Varredura e medidas de dureza com auxílio de um microdurômetro na superfície da chapa para todas as condições em estudo, e após o desbaste de $\frac{1}{4}$ da espessura para a condição como recebida.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

O material utilizado neste trabalho refere-se a um aço inoxidável austenítico 304L fornecido pela empresa Aperam South America, cuja chapa apresenta 1 mm de espessura. De acordo com o fabricante, o aço foi inicialmente laminado a quente até atingir a espessura de 2,85 mm e, posteriormente laminado a frio até a espessura 1,0 mm e largura de 500 mm. Ao final do processamento, a chapa foi recozida a temperatura de encharque de aproximadamente 1060°C. De acordo com o fabricante, o material possui as propriedades apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Composição Química do Aço Inoxidável Austenítico 304L em estudo

Elementos (% em peso)								
C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Al
0,018	1,2693	0,4786	0,0303	0,0015	18,3639	8,0221	0,0261	0,0032
Cu	Co	V	Nb	Pb	B	Ti	Sn	W
0,0428	0,1015	0,0418	0,0071	0,001	0,006	0,0018	0,0044	0,0146

2.2 Métodos

A amostra como recebida foi inicialmente submetida às análises de DRX e ferritoscopia com uma sonda manual (marca Fischer e modelo FMP30) com o intuito de se avaliar as fases presentes e percentual de martensita pré-existente nesta condição junto a superfície da chapa. Posteriormente esta mesma amostra foi submetida a uma etapa de desbaste de $\frac{1}{4}$ da espessura (via preparação metalográfica através de lixamento e polimento) com o intuito de verificar, novamente, com o auxílio do ferritoscópio e da análise de DRX, se existiria alguma modificação nas fases presentes e percentual de martensita pré-existente. O desbaste de $\frac{1}{4}$ da espessura foi conduzido inicialmente com auxílio de lixas de carbetto de silício (com granulometria de 500, 800, 1000, 1200 e 2500 mesh) e posteriormente polidas com pasta de diamante de granulometrias 6 μm , 3 μm e 1 μm , e ao fim alumina 0,05 μm .

Posteriormente amostras do material em estudo foram submetidas a um tratamento de recozimento em escala laboratorial conduzido nas temperaturas de 850°C, 900°C

e 950°C com tempo de permanência na temperatura de encharque de 60 minutos e posterior resfriamento ao ar até a temperatura ambiente.

As amostras tratadas termicamente foram analisadas via DRX e com auxílio do ferritoscópio, novamente, com o intuito de avaliar as fases presentes e fração de martensita, neste caso, junto a superfície antes e após a remoção da camada de oxidação formada no tratamento térmico. A remoção da camada de óxido se deu por lixamento (com lixas de carbetto de 1200 e 2500 mesh) seguido de polimento usando pasta de diamante de granulometrias 6 μm , 3 μm e 1 μm , e ao fim alumina 0,05 μm . Para análise de DRX foi utilizado um difratômetro da SHIMADZU, modelo XRD-6000-, radiação $\text{Co K}\alpha$ ($\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$) com 30 kV de tensão e 30 mA de corrente na geometria Bragg-Brentano, foi utilizado para identificar as fases contidas no material. Para tal a variação das intensidades dos picos foram medidas com base no acoplamento $\theta/2\theta$, variando 2θ de 40° a 110° com passo de 0,02° num modo de varredura contínuo e, as fases associadas aos planos foram identificadas como:

- Austenita (cúbica de face centrada – CFC - γ - A): (111), (200) e (220);
- Martensita (hexagonal compacta – hc - α' - M): (110), (200) e (211).

Ensaio de microdureza Vickers (HV) também foram feitos em todas as amostras com o uso de um microdurômetro modelo HMV-2T da marca Shimadzu instalado no LMME – EEIMVR/UFF. Este possui penetrador de diamante de forma piramidal com base quadrada da marca, com um ângulo de 136° entre as faces opostas da pirâmide. A carga utilizada foi de 300 g com tempo de manutenção a carga máxima de 20 segundos. Foram realizadas dez medições em cada amostra e, posteriormente, calculou a média aritmética e desvio padrão dos valores encontrados para cada amostra em estudo. De maneira a verificar a influência da linha de segregação central do material (centro da espessura), as medidas foram feitas na superfície da chapa para todas as condições em estudo, e somente a ¼ da espessura e a ½ espessura para amostra como recebida.

A avaliação composicional ao longo da espessura do material em estudo foi avaliada via uma sonda de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) instalada num microscópio eletrônico de varredura modelo EVO MA10, com filamento de W, da marca Carl Zeiss se encontra instalado no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) da EEIMVR/UFF. As análises foram conduzidas com tensão de 20 KV, distancia de trabalho 11 mm e spot size 590, da superfície a ½ espessura com aquisições pontuais a cada 50 μm .

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com auxílio de uma sonda de ferritoscópio, foi possível verificar que existe uma redução de 25% no percentual de martensita na amostra na condição como recebida após o desbaste de ¼ da espessura, com base nos resultados dispostos na Tabela 2. Em contrapartida, os resultados da análise de DRX (Figura 1) somente mostraram evidência de martensita na análise realizada junto a superfície original da chapa associada ao pico do plano (110) da martensita (fase α'). Após o desbaste além da amostra como recebida somente apresentar evidências de austenita (picos dos planos (111), (200) e (220)), estes picos apresentam mais intensos que amostra como recebida e com uma inversão de intensidade para os picos (200) e (220) – como descrito na Tabela 4.

Tabela 2. Percentual de martensita encontrado na amostra como recebida

	Antes do desbaste	Após o desbaste	Varição percentual
Fração de martensita (%)	0,91	0,68	25,27

A Tabela 3 resume os resultados obtidos em cada etapa da preparação metalográfica analisada por difração de raios-X.

Tabela 3. Orientação preferencial das fases contidas em cada amostra deste trabalho

Condição de estudo		Fases / Planos / Intensidade (cps)			
		Martensita	Austenita		
		(1 1 0)	(1 1 1)	(2 0 0)	(2 2 0)
CR-Superfície		254	444	330	412
CR-1/4 espessura (Lixada e Polida)		-	454	830	718
800°C	Superfície Chapa	262	394	542	540
	Lixada	262	394	508	524
	Polida	-	532	1160	1476
850°C	Superfície Chapa	108	352	658	760
	Lixada	292	356	394	524
	Polida	-	666	1106	1278
900°C	Superfície Chapa	-	468	780	736
	Lixada	248	338	488	546
	Polida	-	422	660	912

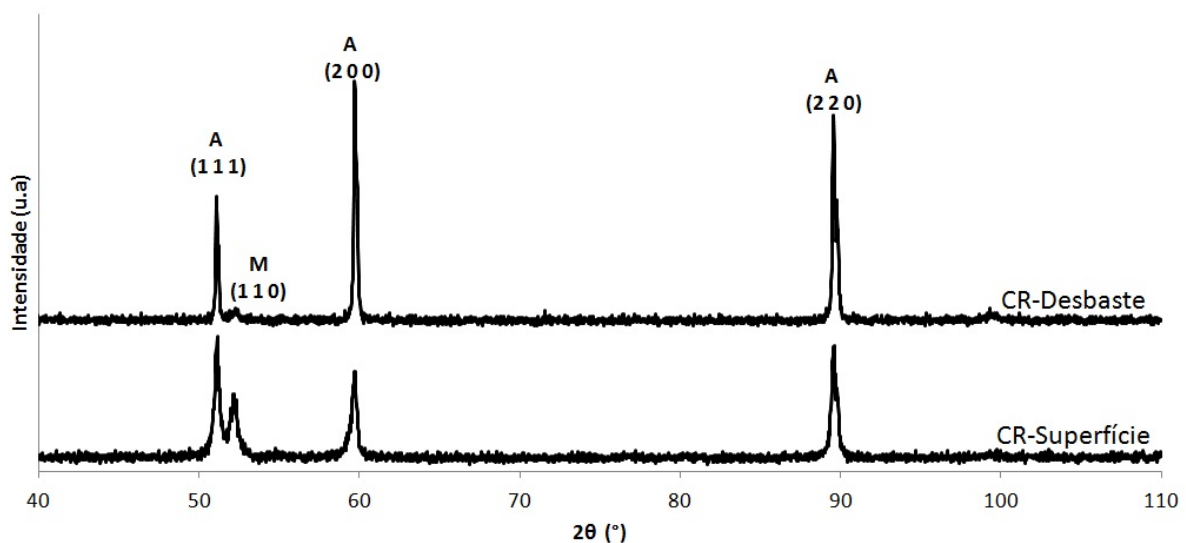


Figura 1. Espectro de difração de raios-x da amostra como recebida na superfície e a ¼ de espessura. A = Austenita. M = Martensita.

As Figuras 2, 3 e 4 apresentam os resultados da análise de DRX nas amostras do aço em estudo nas distintas condições após os tratamentos térmicos de recozimento propostos (encharque a 800, 850 e 900°C). Inicialmente, conforme a Figura 2, são apresentados os espectros de DRX referentes às análises na superfície das chapas sem a remoção da fina camada de óxido formado no tratamento térmico de recozimento, onde pode-se verificar apenas a presença das fases γ (austenita) e α' (martensita). Porém somente as amostras tratadas termicamente a 800 e 850°C apresentam evidências da martensita α' pelo pico do plano (110) da martensita, com

decréscimo da intensidade de difração com aumenta da temperatura de encharque no tratamento de recozimento. Ou seja, a análise de DRX indica que o tratamento térmico de recozimento a 900°C foi 100% eficiente em remover a martensita pré-existente como mostra a Tabela 3 e Figura 2.

Com o intuito de verificar se a presença e fração de martensita se manteria na sub-superfície das amostras da chapa do aço 304L, procedeu-se primeiramente ao desbaste das amostras com auxílio de lixas de carbetto de silício. Resultando na formação de martensita induzida pela deformação promovida na etapa de lixada, como pode ser verificado na Figura 3, comparando-se com a Figura 2. Ou seja, após o lixamento a intensidade do pico (110) da martensita mostrou-se com a mesma intensidade para a amostra tratada a 800°C, mais intenso para a amostra tratada a 850°C e se fez presente na amostra tratada a 900°C, conforma mostra a Tabela 3.

Após o polimento da superfície lixada das amostras com tratamento térmico, verificou-se com análise de DRX que as amostras somente apresentavam picos de difração dos planos da austenita ((111), (200) e (220)) – conforme mostrado na Figura 4 e Tabela 3. Este fato pode ser atribuído, efeitos de uma deformação superior na superfície original da chapa associadas ao atrito do gerado pelo contato da superfície da chapa com os cilindros do laminador a frio empregue na etapa de fabricação.

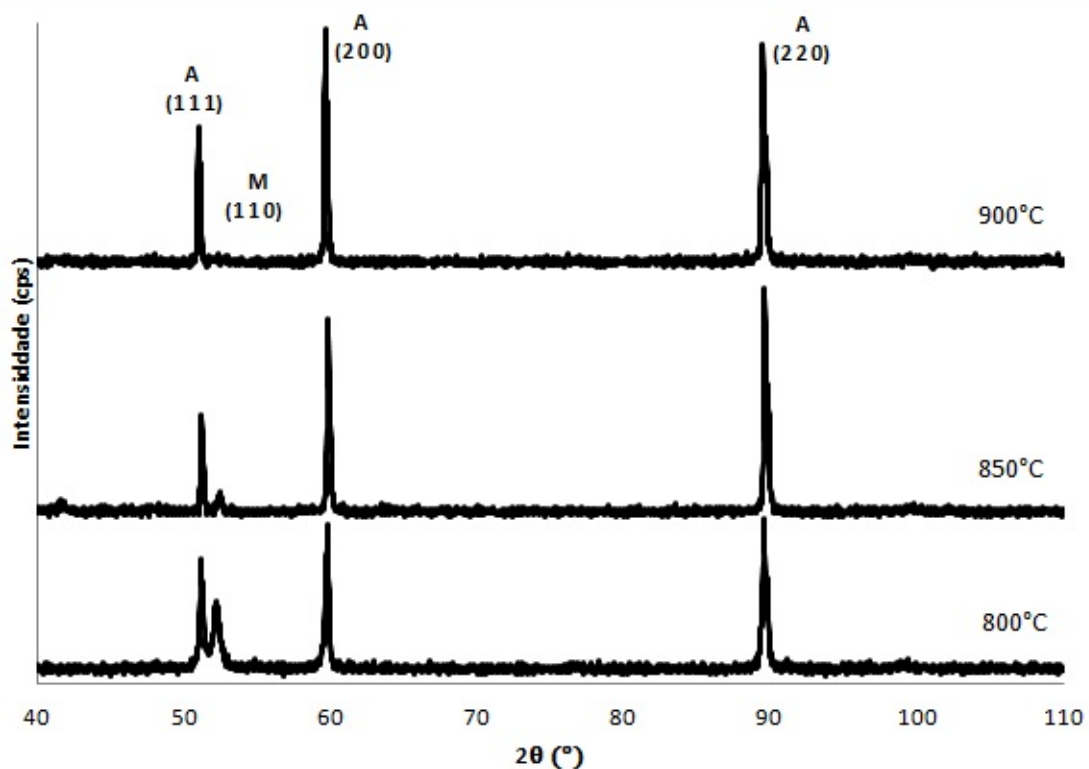


Figura 2. Espectro de difração de raios-x das amostras após de serem tratadas termicamente. A = Austenita. M = Martensita.

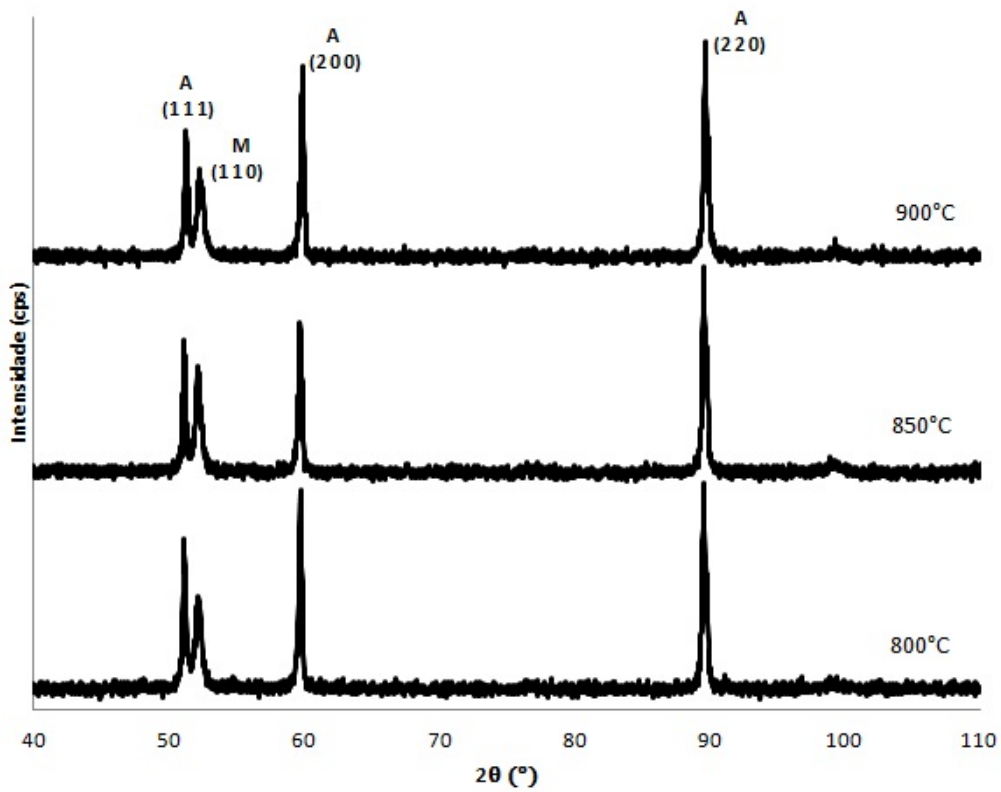


Figura 3. Espectro de difração de raios-x das amostras tratadas termicamente e lixadas. A = Austenita. M = Martensita.

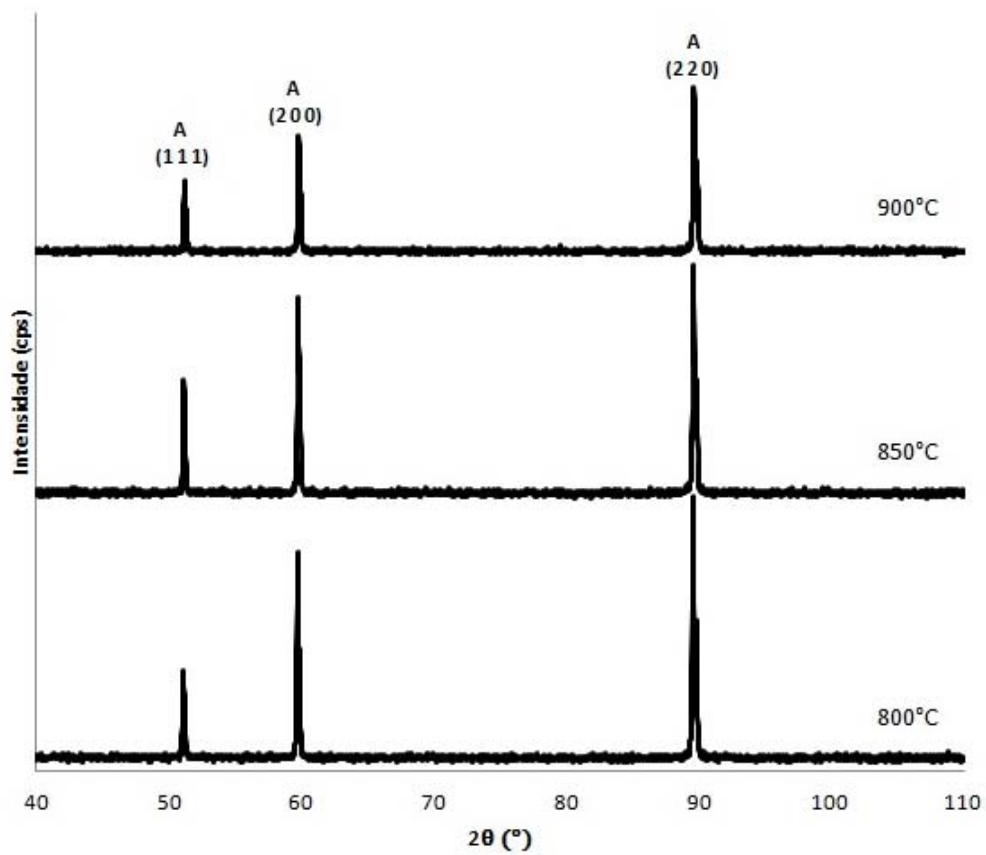


Figura 4. Espectro de difração de raios-x das amostras tratadas termicamente, lixadas e polidas. A = Austenita. M = Martensita.

Resumindo, ao se proceder aos tratamentos térmicos (Figuras 2, 3 e 4) e executar as análises de DRX verificou-se que houve uma intensificação dos picos associadas aos planos (200) e (220) da austenita em detrimento do pico do plano (111), quando comparada à condição como recebida junto à superfície da chapa (Figura 1), como mostrado na Tabela 3. Além disso, ficou claro o limite da camada de detecção da análise de DRX em termos de penetrabilidade na espessura dos materiais.

Além das análises de DRX, foram realizadas medições com o ferritoscópio a fim de averiguar os percentuais de martensita nas amostras após o tratamento térmico e à medida que a temperatura de tratamento foi aumentando, a fração volumétrica de martensita acompanhou a mesma tendência das análises de DRX no que diz respeito a menor fração martensita após o tratamento térmico quando comparada a condição como recebida (junto a superfície e após $\frac{1}{4}$ de desbaste da espessura). Porém a sonda do ferritoscópio detectou percentuais de martensita entre 0,27 e 0,33 nas amostras tratadas termicamente após lixamento e polimento de suas respectivas superfícies, enquanto não foi detectado análise de DRX. O que pode estar associado ao limite de detecção da análise de DRX para percentual muito baixo de uma determinada fase.

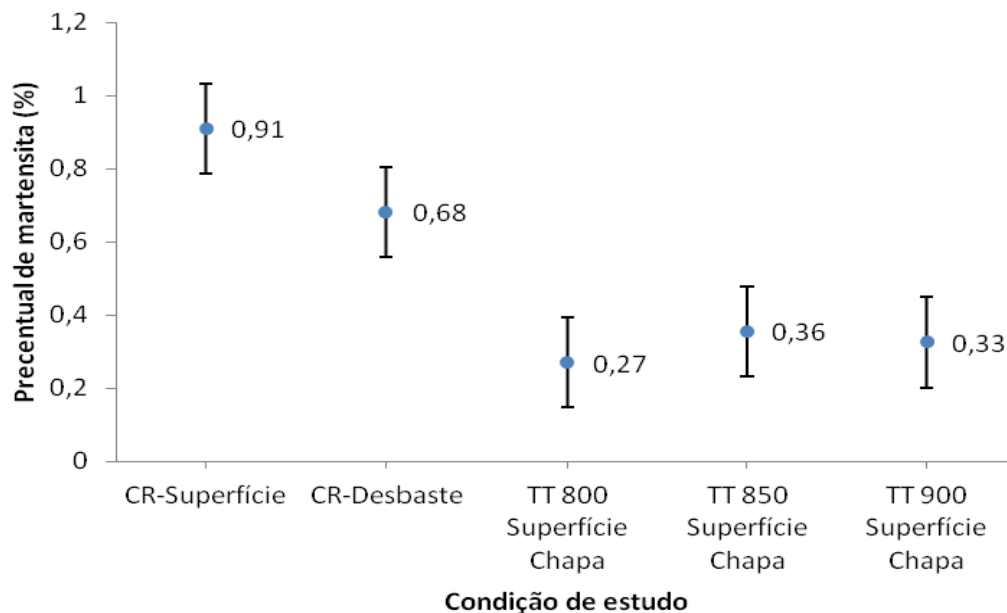


Figura 5. Percentuais de martensita em cada amostra tratada termicamente medidos com o ferritoscópio, após lixamento e polimento das amostras.

A Figura 6 mostra a evolução da dureza Vickers desde a amostra como recebida (junto a superfície e medidas a $\frac{1}{4}$ e a $\frac{1}{2}$ espessura) até as amostras recozidas com distintas temperaturas de encharque nos tratamentos térmicos de recozimento adotados neste trabalho. Através do gráfico é possível perceber que a dureza decresce:

- em camada internas da superfície da chapa;
- com aumento da temperatura de encharque do tratamento térmico de recozimento.

Este comportamento pode estar atribuído primeiramente a variação estrutural em função da posição na espessura. Bem como a um decréscimo no grau de endurecimento com aumento da temperatura de recozimento pelo decréscimo da

fração de martensita pré-existente e um possível crescimento de grão da fase austenita.

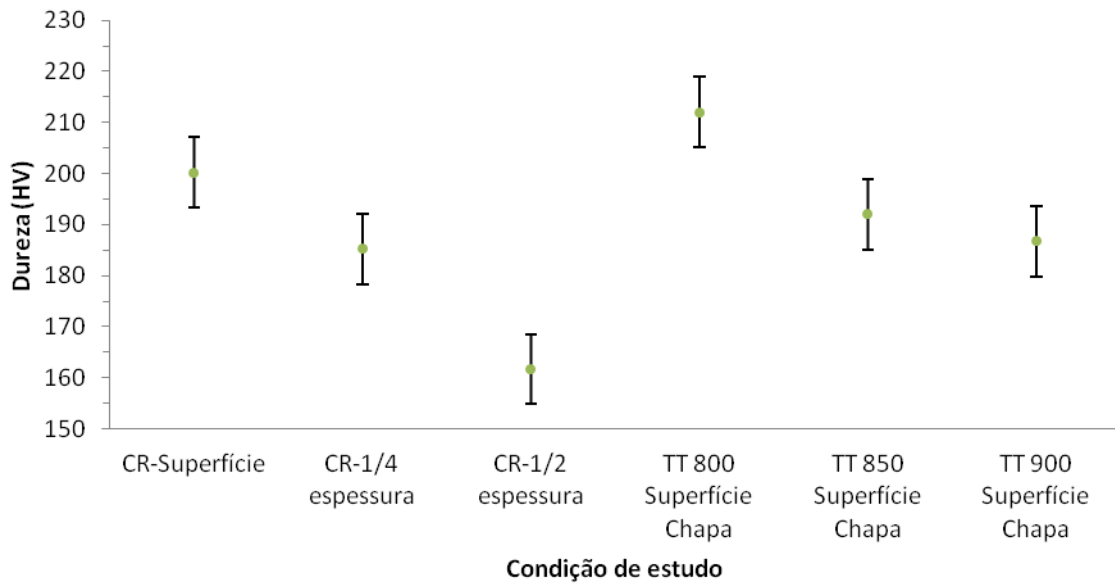


Figura 6. Evolução da dureza em função do aumento da temperatura.

Ao se analisar os resultados da análise química composicional pontual via EDS ao longo da espessura (superfície ao centro) da chapa do aço em estudo na condição como recebida, conforme mostrado na Tabela 4, verifica-se que não existe uma variação significativa em termos dos elementos químicos detectados (C, Si, Cr, Mn, Fe e Ni).

Tabela 4. Análise Química Composicional Pontual via EDS da Superfície ao Centro da Chapa do Aço em Estudo na Condição como Recebida, com espessura de 1 mm

	Distância da Superfície (μm) / Percentual em Peso (%)										Média	Desvio Padrão
	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500		
C	2,38	2,38	2,32	2,26	2,42	2,36	2,23	2,33	2,25	2,34	2,33	0,06
Si	0,73	1,21	1,17	1,15	1,14	1,20	1,10	1,13	1,07	0,80	1,07	0,17
Cr	17,95	18,08	18,02	18,10	18,09	17,63	17,71	17,99	18,06	18,13	17,98	0,17
Mn	1,41	1,54	1,52	1,50	1,49	1,39	1,47	1,52	1,40	1,36	1,46	0,06
Fe	69,91	69,15	69,30	69,45	69,54	69,58	69,49	69,74	70,11	70,48	69,68	0,40
Ni	7,63	7,64	7,68	7,55	7,32	7,84	8,00	7,29	7,10	6,89	7,49	0,34

4 CONCLUSÕES

Baseado em todos os ensaios realizados junto aos seus respectivos resultados conclui-se que:

- Existe um gradiente percentual de martensita em função da posição ao longo da espessura da chapa, tanto antes como após o tratamento térmico proposto;
- Além da redução na fração de martensita, os tratamentos térmicos propostos promoveram um possível crescimento de grão austenítico no material em estudo, evidenciado mudança na intensidade difratada dos picos dos planos da fase austenítica;

- Ocorreu convergência dos resultados provenientes das análises de DRX após o polimento e das medições do ferritoscópio, tal que a intensidade da austenita foi decrescendo à medida que a temperatura de tratamento aumentou. Porém a DRX não foi capaz de detectar a presença de martensita como quando a sonda do ferritoscópio detectou percentuais tão baixos nas amostras tratadas termicamente (inferiores a 0,36%).

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, PQ2, Capes e Faperj pelo suporte financeiro; a Aperam South America pelo material fornecido.

REFERÊNCIAS

- 1 CARBÓ, H. M. Aços Inoxidáveis: aplicações e especificações. ArcelorMittal InoxBrasil, 2008, Disponível em: <ftp://ftp.demec.ufpr.br/disciplinas/EngMec_NOTURO/TM343/artigo_acoinox_aplicacao_especificacao.pdf>. Acesso em: 20 de outubro de 2012.
- 2 CINA, B.; J. Iron Steel Inst. (1954) 791.
- 3 IAWAMOTO, T.; TSUTA, T.; TOMITA, Y. Investigation on Deformation Mode Dependence of Strain-Induced Martensitic Transformation in TRIP Steels and Modelling of Transformation Kinetics. Elsevier Science, v. 40, p. 173-182, 1998.
- 4 ANGEL, T.; Formation of Martensite in Austenitic Steels, J. Iron Steel Inst., 5 (1954) pp. 165-174.
- 5 FISCHER, F. D.; REISNER, G.; WERNER, E.; TANAKA, K.; CAILLETAUD, G.; ANTRETTTER, T. A New View on Transformation Induced Plasticity (TRIP). International Journal of Plasticity, v. 16, p. 723-748, 2000.
- 6 BHADESHIA, H. K. D. H. Martensitic Transformations, Elsevier Science, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, p. 5203-5206, 2001.