

ESTUDO DA FRAGILIZAÇÃO A 475 °C DE UM AÇO AISI 444¹

Jadir Antônio Moreira Lopes²
Waldemar Augusto de Almeida Macedo³

Resumo

A decomposição α/α' em aços inoxidáveis ferríticos resulta numa microestrutura fina, com uma fase rica em ferro e outra rica em cromo, provocando variação nas propriedades mecânicas e físico-químicas destes materiais. Amostras de um aço AISI 444 foram tratadas termicamente a 475 °C em vácuo dinâmico e estático por tempos entre 50 e 1000 horas. Ensaio tradicionais (tração, dureza e microscopia eletrônica) e espectroscopia Mössbauer foram usados para caracterizar as transformações proporcionadas pelos tratamentos térmicos. Os resultados dos ensaios mecânicos indicaram fragilização com cinética segundo uma exponencial decrescente. Observações microscópicas mostraram aumento de superfícies fraturadas de modo frágil com tempo de tratamento. Os resultados de espectroscopia Mössbauer revelaram um crescimento do campo magnético médio do material indicação de segregação de elementos de liga. Tais resultados serão discutidos em detalhe neste trabalho.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis; Espectroscopia Mössbauer; Decomposição α/α' .

STUDY OF 475 °C BRITTLENESS ON AISI 444 STEEL

Abstract

The α/α' decomposition in ferritic stainless steels result in a fine microstructure, with two phase, one iron rich and another chromium rich. This transformation changes mechanical, physical and chemical properties. To study such phenomena, samples of AISI 444 steel were thermal treated at 475 °C in dynamic and static vacuum by time varying between 50 and 1000 hours. Traditional tests (tensile, hardness and electron microscopy) and Mössbauer spectroscopy were used to characterize the changes due the thermal treatments. The mechanical tests results show brittleness with a decreasing exponential kinetic. Microscopic observations indicate increasing brittle fracture surface with thermal treatment time. Mössbauer spectroscopy results also show an increase in mean magnetic field of material indication of alloy elements segregation. These results will be discussed in details in this work.

Key words: Stainless steels; Mössbauer spectroscopy; α/α' decomposition.

¹ Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Mestre e Doutorando em Engenharia de Materiais (CDTN/CNEN).

³ Doutor (CDTN/CNEN).

1 INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis ferríticos são essencialmente ligas Fe/Cr estruturalmente simples constituindo-se, em temperatura ambiente, de uma solução sólida de estrutura cristalina (CCC) cúbica de corpo centrado. Como esta estrutura cristalina tem um nível de solubilidade de elementos intersticiais baixo, a precipitação de segundas fases é bastante facilitada. Estas ligas mostram muito pouco carbono em solução. Em aços produzidos industrialmente as segundas fases de maior importância para as propriedades mecânicas, químicas etc. são: carbonetos, nitretos, óxidos, e fases martensita, sigma, chi e alfa/alfa', estas últimas resultando de um processo de decomposição que promove uma separação entre fase rica em ferro e outra rica em cromo. O papel destes constituintes nas propriedades mecânicas, (limite de resistência, tenacidade, resistência a fluência, etc) dos aços inoxidáveis ferríticos são objetos de inúmeros trabalhos teóricos⁽¹⁾ e práticos.⁽²⁾ Entre as segundas fases que podem existir nos aços inoxidáveis ferríticos as fases alfa (rica em ferro) e alfa' (rica em cromo), resultado da decomposição da ferrita que acontece entre 300°C e 550°C são muito prejudiciais por deteriorar as propriedades mecânicas implicando numa acentuada fragilização do material.^(3,4) Estas precipitações produzem uma heterogeneidade de composição que também afetam as suas características quanto a resistência a corrosão. Sabe-se que a resistência a corrosão dos aços inoxidáveis é garantida pela existência de um filme passivo de óxido de Fe/Cr, fino e aderente. Este filme forma-se espontaneamente quando o material é exposto ao ar. As principais funções dos filmes passivos no comportamento anticorrosivo são: a estabilidade química em um dado ambiente e a habilidade de funcionar como barreira a difusão uma vez que, com a existência de filmes passivos a ocorrência de corrosão se dá pela difusão de cátions metálicos para o meio e anions para o metal através da camada passiva.⁽⁵⁾ A deterioração deste filme expõe metal não protegido, acarretando o aparecimento de corrosão localizada. As características deste filme estão ligadas a composição e morfologia das fases sobre as quais se formam sendo de se esperar que a ocorrência de precipitações modifique estas características.

2 MATERIAL E MÉTODOS

A composição química do material é apresentada na Tabela 1 e a Figura 1 apresenta a microestrutura do material como recebido, no plano de laminação obtida por ataque em solução

Tabela 1- Composição química do aço AISI 444 (% peso).

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	N ₂ (ppm)	Ti	Nb
0,0091	0,14	0,28	0,026	0.004	17,75	0,28	1,84	142	0,14	0,177



Figura 1.— Microestrutura do aço AISI 444 no plano de laminação. Estrutura monofásica com grãos equiaxiais de ferrita com alguns precipitados. (X200)

Os ensaios mecânicos (tração - três corpos de prova por tratamento e dureza) foram realizados numa máquina de ensaio universal servo-motora INSTRON TTDML de 100 kN. As micro-fractografias das superfícies de ruptura dos corpos de prova ensaiados a tração foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL. Tratamentos térmicos foram realizados em vácuo dinâmico (10–5 torr) (50 horas, 100 horas, 150 horas) num forno Heraeus e encapsuladas em vidro (250 horas, 500 horas, 1.000 horas). No encapsulamento foi utilizada esponja metálica que foi aquecida com maçarico para eliminação do oxigênio em contato com a amostra. Espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (CEMS) e RX foram obtidas com fonte de ^{57}Co . Todos os ensaios foram feitos no material como recebido (passivado em banhos ácidos) e nos materiais tratados.

3 RESULTADOS

Os resultados dos ensaios mecânicos e espectroscopia Mössbauer são apresentados a seguir.

3.1 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas utilizadas para caracterizar o estado de fragilização do material foram limite de escoamento, limite de resistência e alongamento obtidos em ensaios de tração e dureza Brinell. A Figura 1 apresenta os valores obtidos.

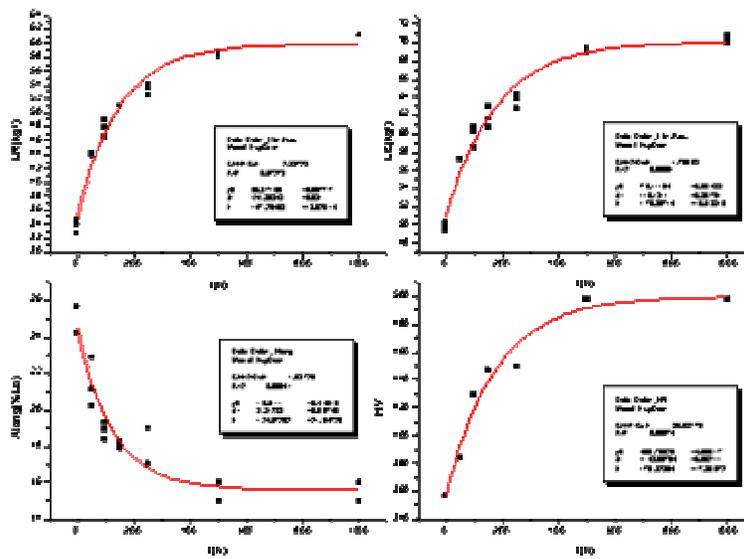


Figura 2. Propriedades mecânicas do aço AISI 444 em função do tempo de tratamento térmico.

A Figura 3 mostra fractografias de corpos de prova ensaiados à tração do material como recebido e tratado termicamente.

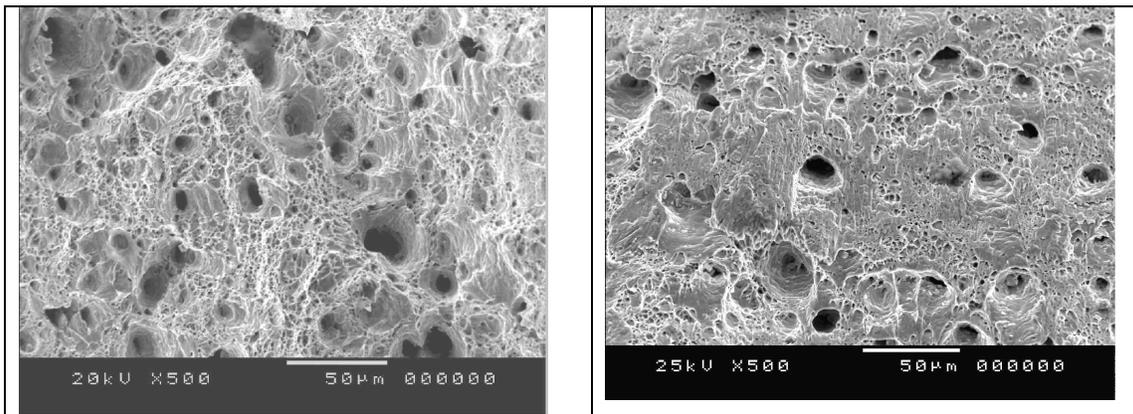


Figura 3. Fractografias do material como recebido e tratado termicamente. mostra mudança no modo de fratura de dúctil para frágil como evidenciado pela inexistência de áreas planas e presença de “dimples” no primeiro caso em contraposição ao que ocorre no segundo.

3.2 Espectroscopia Mössbauer

Para explorar possíveis heterogeneidades estruturais com espessura foram feitas espectroscopias Mössbauer CEMS e Raios-X, procedimentos que amostram volumes diferentes da amostra. Pela diferença de profundidade dos átomos excitados esta técnica permite inferir a espessura de filmes presentes. Análise por decomposição revelou a existência de seis componentes; 5 ferromagnéticos e um paramagnético. Análise por distribuição de campo mostrou evolução positiva do valor do campo magnético médio que variou de 28,1 para 30,1 Teslas, para amostras como recebida e tratada por 1.000 h, dados de espectros de Raios-X e de 26,8 para 29,0 para CEMS. Detectou-se um filme passivo de espessura de ≈ 100 nm

no material como recebido. Este filme, criado por tratamento químico, é destruído pelo tratamento térmico e aqueles formados ao ar têm espessuras <10 nm.

4 DISCUSSÃO

O ajuste dos resultados dos testes de tração para o limite de escoamento e de resistência em função do tempo de tratamento térmico resultou nas equações:

$$\begin{array}{ll} \text{Lim. Res.} = 70 - (19/180) * e^{-x} / 180 & A \\ \text{Lim. Esc.} = 60 - (25/147) * e^{-x} / 147 & B \end{array}$$

As derivadas segundas destas equações mostram que a taxa de crescimento do limite de escoamento é maior que a do limite de resistência, particularmente para os tempos mais curtos. A taxa de variação do limite de escoamento em $t=50h$, é duas vezes maior que aquela do limite de resistência. Este aumento muito diferenciado foi também observado por Pand e Imam,⁽⁶⁾ estudando nucleação e crescimento de precipitados em aços de alta resistência e baixo carbono sem no entanto apresentar análise conclusiva para este comportamento. Estas duas grandezas são indicação de quanto ancoradas estão às discordâncias. Analisando o endurecimento por precipitação em aços ao cobre, Fine e Isheim⁽⁷⁾ apontam quatro micro-mecanismos para a origem deste fenômeno em ligas substitucionais: endurecimento por distorção de rede (precipitados coerentes), por diferença em módulo de cisalhamento das duas fases, por interação discordâncias/precipitados e endurecimento químico. A natureza substitucional da liga ferro/cromo e a temperatura relativamente baixa do tratamento, fatores que restringem a mobilidade atômica na difusão^(8,9) podem ter tornado discordâncias em sítios preferenciais de nucleação de α' e, relevantes, a interação discordância precipitado e a distorção de rede provocada por nucleação coerente. Nossos resultados não nos permitem uma análise conclusiva.

As análises dos dados de espectroscopia Mössbauer foram realizadas por decomposição e distribuição de campo magnético médio. A análise por decomposição permite detectar a existência de diferentes ambientes magnéticos no entorno de átomos de ferro.⁽⁴⁾ Dos seis componentes obtidos nesta análise cinco são ferromagnéticos e um paramagnético. No material como recebido existe uma expressiva camada de óxido não detectado em materiais tratados. A exposição à temperatura de 475 °C destrói esta camada passiva originária do tratamento químico de passivação. O campo magnético médio aumentou de 26,8 para 29,0 Teslas para o material como recebido e tratado termicamente por 1.000 h, indicando segregação de elementos de liga como resultado do tratamento térmico. A linearidade entre campo magnético médio e teor de cromo em ligas binárias é reconhecida por diferentes autores.^(4,10,11) Um balanço de massa aplicado aos resultados tendo como base esta linearidade, considerando os pontos de campo magnético da liga como recebida e ferro puro, apresenta uma incongruência não resolvível significando que a liga ferrítica empobrecida não apresenta uma distribuição aleatória de átomos. Assim não foi possível atribuir aos sextetos resultantes relação com elementos de liga na vizinhança dos átomos de ferro que os originaram.

5 CONCLUSÃO

Análises dos resultados permitem-nos concluir que:

- o processo de decomposição, como representado pelas mudanças nas propriedades mecânicas se dá por nucleação e crescimento;
- a nucleação de α' é rápida e deve ocorrer preferencialmente nas discordâncias;
- a exposição à temperatura de 475° C destrói o filme desenvolvido no tratamento de passivação;
- a relação Fe/Cr do filme desenvolvido com exposição ao ar é praticamente a mesma para todos os tratamentos,
- a liga ferrítica empobrecida apresenta uma distribuição atômica não aleatória .

REFERÊNCIAS

- 1 YIN, Y. F.; FAULKNER, R. G.; Modelling the effects of alloying elements on precipitation in ferritic steels. *Materials Science and Engineering A*, 344, 2003, Pages 92-102.
- 2 SIM, G. M.; AHN, J. C.; HONG, S. C.; LEE, K. J.; LEE, K. S.; *Materials Science and Engineering A*, 396, 2005, Pages 159-165.
- 3 CHEN, T. H.; YANG, J. R.; *Materials Science and Engineering A* 311, 2001, Pages 28-41
- 4 SOLOMON, H. D.; LEVINSON, L. M.; Mössbauer effect study of 475° C embrittlement of duplex and ferritic stainless steels. *Acta Metallurgica*, Vol. 26, 1978, Pages 429-442.
- 5 MARCUS, P.; Surface science approach of corrosion phenomena. *Electrochemical Acta*, Números 1-2, 1998, Pages 109-118.
- 6 PANDE, C.S., IMAM, M.A. Nucleation and growth kinetics in high strength low carbon ferrous alloys. *Materials Science and Engineering: A*, Volume 457, Issues 1-2, 25 May 2007, Pages 69-76.
- 7 FINE, M.E.; ISHEIM, D., Effect of strain rate and temperature on mechanical properties and fracture mode of high strength precipitation hardened ferritic steels. *Scripta Materialia*, Volume 53, Issue 1, July 2005, Pages 115-118.
- 8 RANA, R., BLECK, W., SINGH, S.B., MOHANTY, O.N.; Development of high strength interstitial free steel by copper precipitation hardening. *Materials Letters*, Volume 61, Issues 14-15, June 2007, Pages 2919-2922.
- 9 REED HILL, R., *Physical Metallurgy*, Ed., 1982.
- 10 EMERY, J. P.; AL-KHOURY, W.; GOUDEAU, Ph.; FNIDIKI, A.; Mössbauer investigation of $Fe_{1-x}Cr_x$ films grow by ion-beam sputter deposition. *Physica B* 381, 2006, 297-305.
- 11 CIESLAK, J.; DUBIEL, S. M.; Mössbauer-effect study of local atomic order in bcc $Fe_{100-x}Ti_x$ alloys with $x < 12$. *Journal of Alloys and Compounds* 387, 2005, 36-43.