

CINÉTICA DE REVERSÃO DA MARTENSITA EM AUSTENITA NO RECOZIMENTO DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENITICO 201LN LAMINADO A FRIO*

*Náhrima Chambela Moraes¹
Leandra Carla Aparecida Cordeiro²
Amanda Sanae Maeno Oliveira³
Raysa Riane Gevisiez Reimermendt⁴
Camila Oliveira de Souza⁵
Carolline Serafim da Silva⁶
Andersan dos Santos Paula⁷*

Resumo

O material em estudo é um aço inoxidável austenítico 201LN, na forma de chapa com aproximadamente 5,00 mm de espessura na condição laminada a quente. As etapas de processamento adotadas neste trabalho consistiram em laminação a temperatura ambiente (~25 °C) e tratamento térmico de recozimento a uma temperatura de 750 °C em tempos distintos (0, 1; 2,5; 5, 7,5; 10, 12,5 e 15 minutos), com o objetivo de avaliar a cinética de reversão da martensita em austenita no recozimento desse aço. Foram realizadas análises de Difração de Raio X (DRX) para identificação e quantificação das fases em cada amostra, esta última através dos cálculos de área dos picos, e por fim inferência quanto a modificações estruturais, e orientações consumidas e formadas de cada fase, pelo perfil dos picos (área, intensidade e largura à meia altura). Assim como quantificação de fases por ferritoscopia. Os resultados mostraram uma evolução considerável na fração volumétrica da austenita nos primeiros minutos de recozimento e uma cinética de reversão mais lenta nos últimos tempos de recozimento. Pela técnica de DRX em 15 minutos alcançou-se completa reversão, uma vez que só foram identificados picos associados à austenita, já por ferritoscopia encontrou-se um percentual residual bem baixo de martensita. Ambas as técnicas se mostraram adequadas para identificação e quantificação das duas fases, ainda que existam erros inerentes a estas.

Palavras-chave: Aços Inoxidáveis Austeníticos; Cinética de Reversão, Martensita, Austenita

MARTENSITE TO AUSTENITE REVERSION KINETIC IN THE ANNEALING OF THE 201LN COLD ROLLED STAINLESS STEEL

Abstract

The material under study is 201 LN austenitic stainless steel, in plate form with approximately 5.00 mm of thickness in the hot rolled condition. The work steps consisted of lamination at room temperature (~25 °C), and annealing heat treatment at a temperature of 750 ° C at different times (0, 1; 2,5; 5, 7,5; 10, 12,5 e 15 minutes), with the objective of evaluating the reversion kinetics of martensite in austenite in the annealing of this steel. Was made X-Ray Diffraction (XRD) analysis for identification and quantification of the phases in each sample through the area parameters, intensity and width at half height of the diffraction peaks The Phase quantification was also made by ferritescope. The results showed a considerable evolution in the austenite volumetric fraction in the first minutes of annealing and a slower reversion kinetics in the last annealing times. By the technique of XRD in 15 minutes achieved complete reversion, since only peaks associated with austenite was indentificated. Already by ferritescope, was found a very low residual percentage of martensite. Both techniques

proved to be adequate for identification and quantification of the two phases, although there are inherent errors.

Keywords: Austenitic Stainless Steels; Reversion Kinetics; Martensite; Austenite.

- ¹ Eng. Química, M. Sc., Doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PGCM), Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais (SE/4), Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ² Bacharel em Física, M.Sc., Doutoranda do PGCM, SE/4, IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ³ Tecnóloga em Construção Naval, Mestranda do PGCM, SE/4, IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ⁴ Técnico em mecânica, Graduada em Engenharia Mecânica, Engenharia Mecânica, Universidade Estácio de Sá, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ⁵ Eng. Metalurgista, M.Sc., Doutoranda do PGCM, SE/4, IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ⁶ Eng. Metalurgista, M.Sc., Analista da Garantia da Qualidade Jr., Galvasud, Porto Real, RJ, Brasil.
- ⁷ Eng. Metalurgista, M.Sc., D.Sc., Professora Associada dos cursos de graduação e PGCM, SE/4, IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O aço inoxidável (AI) é uma liga metálica composta basicamente de ferro e cromo, tendo como característica principal a resistência à corrosão, que é obtida por meio da presença de um filme auto-passivante de óxido [1], que é formado quando o metal entra em contato com o oxigênio. A adição de outros elementos de liga pode originar diferentes tipos de aços inoxidáveis, com microestruturas e propriedades distintas, além de alterar o modo e a velocidade na formação de fases no material [2]. Dentre os tipos de AI, se destacam os aços inoxidáveis austeníticos (AIA), que devido à excelente resistência mecânica e à corrosão que possuem, se tornam amplamente aplicados na indústria. Os AIA são divididos em séries de acordo com a composição química, sendo a série 200 uma das mais utilizadas devido ao seu baixo custo. Nesta série tem-se como destaque o aço 201, que possui níquel, cromo e manganês em sua composição. Sendo o Manganês um elemento que favorece a solubilidade do nitrogênio no aço, possibilitando que o teor de níquel seja reduzido e o valor de custo global menor, como mencionado anteriormente referente à série 200 [3,4]. Estes aços, por serem metaestáveis, são passíveis de sofrer transformação martensítica quando são deformados. Este fenômeno é chamado de efeito TRIP (*Transformation Induced Plasticity*), que dependendo da temperatura e solicitação mecânica imposta, confere ao aço uma alta resistência mecânica e alta resistência ao encruamento [5]. Uma das formas de melhorar a resistência mecânica e ductibilidade do aço é através do refinamento dos grãos, que é possível por meio do processo de deformação a frio seguido de tratamento térmico de recozimento, em temperatura inferior à de recristalização. A reversão da martensita em austenita depende expressivamente da composição química dos aços e da temperatura de recozimento, perdendo sua estabilidade a altas temperaturas [6]. Desta forma, neste trabalho foi realizado um estudo da cinética de reversão da martensita em austenita em chapas de aço 201LN, que foram laminadas a frio, em oito passes com redução de 10% a cada passe, e em seguida foram submetidas ao tratamento térmico de recozimento a 750°C em tempos de encharque distintos seguidos de resfriamento ao ar. Por fim, foram obtidas sete amostras tratadas termicamente durante os seguintes tempos de recozimento: 1; 2,5; 5; 7,5; 10; 12,5 e 15 minutos. Também foram realizadas análises de Difração de Raios X (DRX) e ferritoscopia, com o objetivo de avaliar a reversão da martensita em austenita.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Material e métodos

O material em estudo é um aço inoxidável austenítico 201LN, cedido pela APERAM South American na forma de chapas na condição laminada a quente, com espessura de aproximadamente 5 mm. A composição química do material está especificada na tabela 1.

Tabela 1. Composição química (% em peso) do AIA 201LN fornecido pela APERAM South América.

Elemento	% em peso	Elemento	% em peso	Elemento	% em peso
C	0,0300	Ni	4,0093	Nb	0,0224
Mn	6,9078	Mo	0,0188	Pb	0,0073
Si	0,3088	Al	0,0034	B	0,0006
P	0,0381	Cu	0,0239	Ti	0,0058
S	0,0009	Co	0,0463	Sn	0,0029
Cr	17,0043	V	0,0428		
N	0,2000	W	0,0117		

A chapa do AIA 201LN foi cortada e dividida em nove corpos de prova com dimensões iguais a 2,0 x 2,5 cm (Direção de Laminação (DLT) x Direção Transversal (DT)), onde um dos pedaços foi separado para a caracterização no estado como recebido (CR) e os outros oito foram laminados à temperatura ambiente (~ 25 °C) em oito passes com redução de 10% em cada passe para a indução da transformação martensítica através do efeito TRIP. O processo de laminação foi realizado no Laboratório de Tratamento Termomecânico do Instituto Militar de Engenharia (IME) em um laminador piloto FENN MFG, modelo D-51719:1973, o qual foi operado em configuração duo com cilindros de diâmetro 133,70 mm. Após o processo de laminação sete desses pedaços de amostras foram recozidos em um forno mufla a uma temperatura de 750 °C e tempos distintos (1; 2,5; 5, 7,5; 10, 12,5 e 15 minutos) e uma amostra foi deixada na condição somente laminada. Sendo que o recozimento foi feito com a prévio aquecimento do forno na temperatura de encharque, introdução das amostras dos diferentes tempos em momentos distintos e espera do restabelecimento da temperatura de encharque para contagem do tempo de encharque associado até o resfriamento final ao ar.

A fim de identificar e quantificar as fases presentes após o recozimento e, assim, avaliar a cinética de reversão da martensita em austenita no aço estudado, através da análise de Difração de Raio X (DRX), as amostras tiveram que sofrer algumas etapas de preparação, as quais estão descritas na tabela 2. Para análise de ferritoscopia foi necessário apenas a limpeza da superfície das amostras para remoção de óxidos e quaisquer outros resíduos que poderiam estar presentes, somente as amostras recozidas foram analisadas por esta técnica. Esta limpeza foi feita com uso de solução ácida de decapagem (1:1:1 – HNO₃:HCl:H₂O), com posterior lavagem água corrente, álcool e secagem com jato de ar quente.

Tabela 2. Etapas de preparação das amostras para análise de DRX.

Etapas de preparação	Procedimento
Corte	As amostras foram cortadas com dimensões de 2,0 x 2,5 cm (DL x DT), em uma máquina de corte tipo Discotom com disco abrasivo de carbeto de silício com uso de solução lubrificante/refrigerante..
Desbaste e lixamento	As amostras foram desbastadas até 50% da espessura inicial e lixadas para preparar a superfície de análise, utilizando lixas metalográficas de granulometria de 100, 220, 400, 600, 1200, 1500 e 2000 mesh.
Polimento eletrolítico	Para o plimento eletrolítico foi utilizada uma solução 20% de ácido perclórico (concentração 70% P.A) em álcool etílico à temperatura ambiente, com voltagem 25 V e tempo de 16 s.

As análises de DRX foram feitas no laboratório de Difração de Raios X do IME utilizando-se o difratômetro de Raios X, modelo X'PERT PRO MRD da PANalytical, com fonte de radiação de cobalto (Co), step size de 0,0197 e ângulos iniciais e finais de 45 e 130°, respectivamente, para o ângulo de 2 θ acoplado.

As análises de ferritoscopia foram efetuadas nas dependências da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda (EEIMVR) da Universidade Federal Fluminense, com auxílio do ferritoscópio FISCHER - FMP30 de sonda manual cuja sensibilidade de detecção de fases ferromagnéticas varia desde 0,1 a 80%.

2.2 Resultados e discussão

Conforme esperado e informado pela APERAM South American, o difratograma da amostra na condição como recebido apresentou somente picos de difração relacionados aos planos de difração da austenita (figura 1), sendo o pico mais intenso referente ao plano (111).

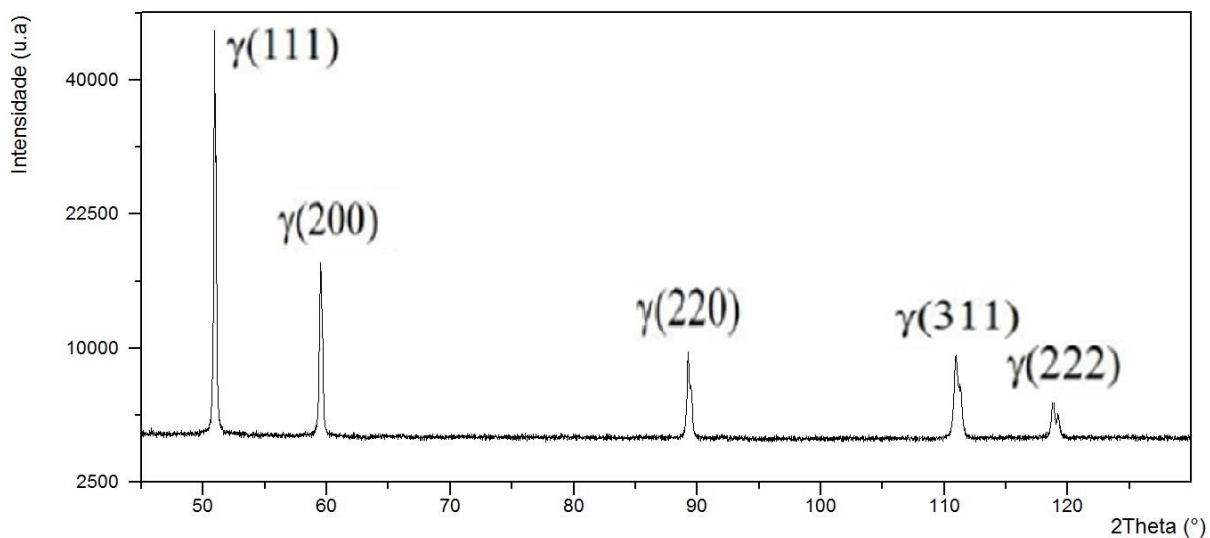


Figura 1. Difratograma da amostra CR.

Os difratogramas da amostra laminada e das amostras recozidas estão apresentados na figura 2.

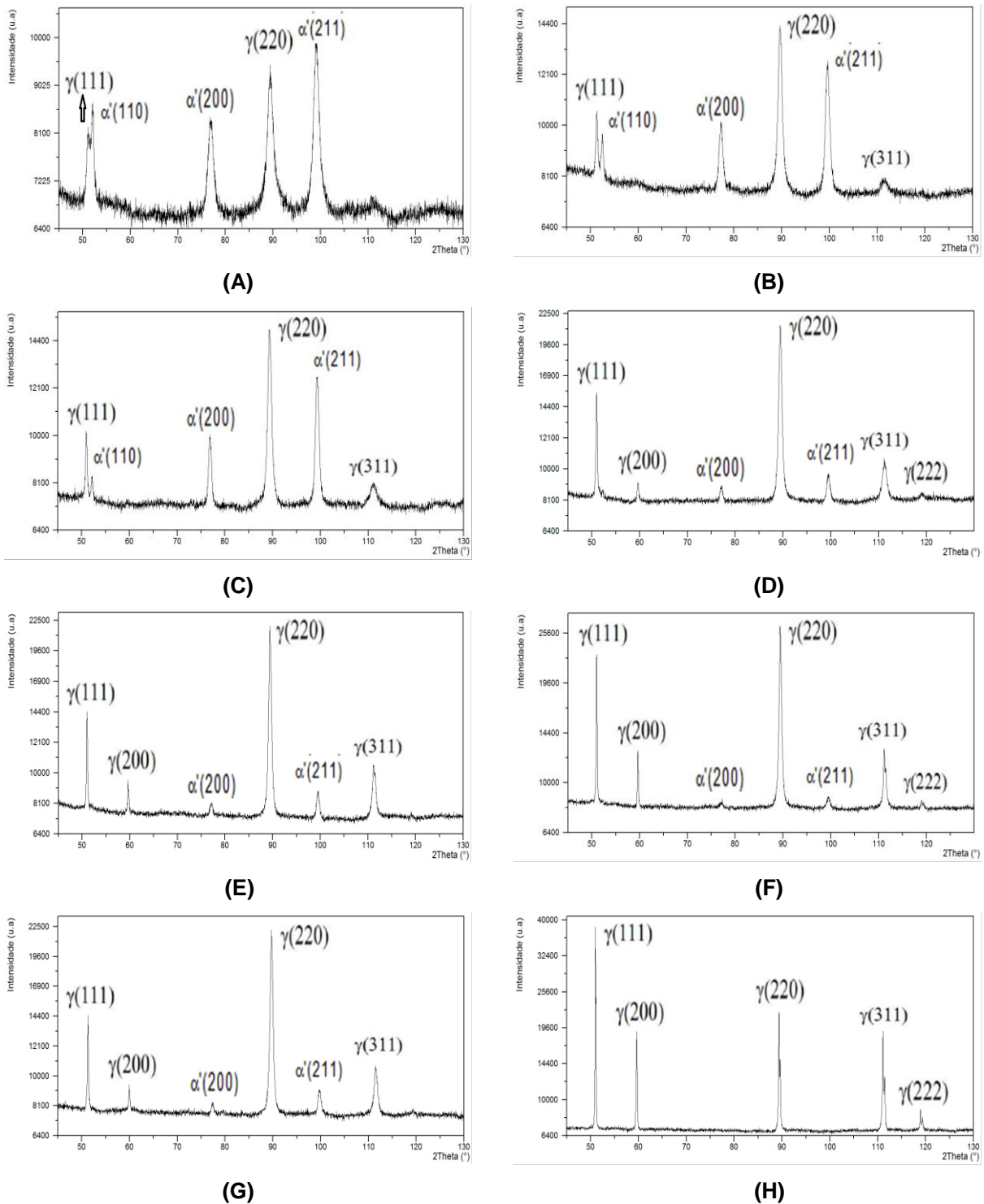


Figura 2. Difratoograma das amostras nas condições: (A) só laminada, laminada com recozimento a 750°C por (B) 1 minuto, (C) 2,5 minutos, (D) 5 minutos, (E) 7,5 minutos, (F) 10 minutos, (G) 12,5 minutos e (H) 15 minutos.

Através de uma comparação com o difratograma da amostra como recebida e da amostra que foi apenas laminada é possível observar que a deformação imposta atingiu o objetivo de transformar parte da austenita em martensita, uma vez que o difratograma da amostra laminada apresentou picos associados à martensita referentes aos planos (110), (200) e (211). Nota-se um decréscimo considerável das intensidades dos picos relativos aos planos de difração (111) e (220) da austenita e

consumo total dos picos referentes aos planos (220), (311) e (222), conforme explicitado na tabela 3.

Tabela 3. Comparação das intensidades dos picos da austenita entre a amostra CR e a amostra laminada.

Picos	Intensidade do pico	
	CR	Laminada
(111)	42380	551
(200)	12459	0
(220)	5052	2465
(311)	4845	0
(222)	2032	0

Comparando os difratogramas das amostras recozidas com o difratograma da amostra laminada foi possível verificar que com 1 minuto de recozimento já ocorre o decréscimo das intensidades dos picos associados à fase martensita e um aumento nos picos (111) e (220) e o aparecimento do pico do plano de difração (311) da austenita. Com a evolução do tempo de recozimento os picos da martensita vão se tornando menos pronunciados e os da austenita incrementam em intensidade. No tempo de 5 minutos o pico (110) da martensita já não é mais detectado e o pico do plano (222) da austenita aparece discretamente e aumenta um pouco de intensidade nos tempos de 10 e 15 minutos de recozimento, nos tempos de 7,5 e 12,5 não foi possível identificar tal pico. No tempo de 15 minutos o consumo dos picos de difração da martensita é completa e todos os picos de difração da austenita estão presentes, indicando total reversão de fase.

Na figura 3 é mostrada a evolução das intensidades dos picos de austenita e diminuição dos picos de martensita com o tempo de recozimento.

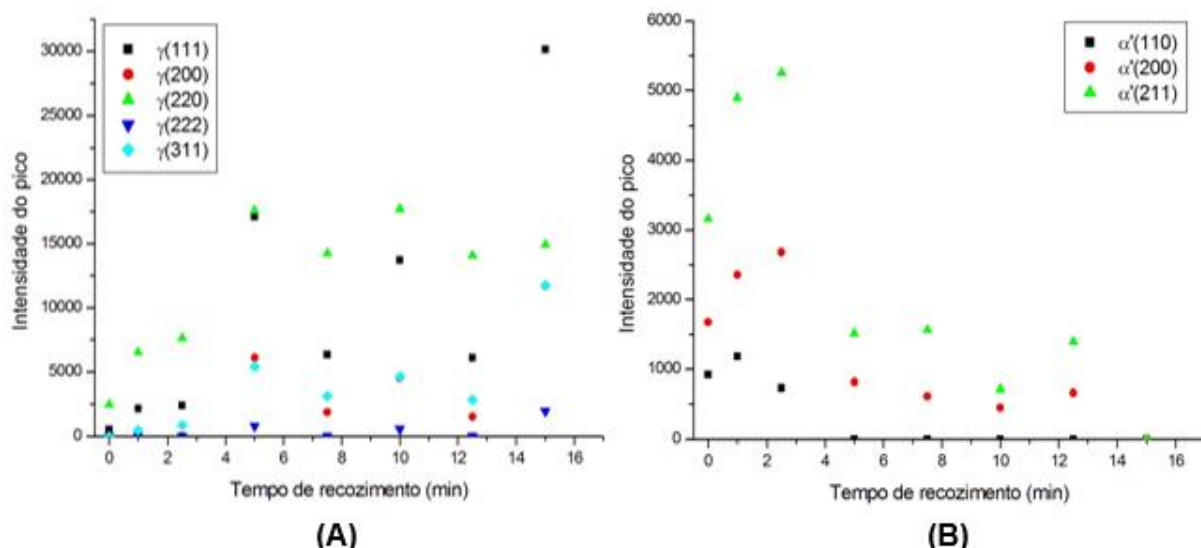


Figura 3. Comparação das intensidades dos picos dos planos de difração da (A) austenita e (B) martensita com o aumento do tempo de recozimento.

Nos primeiros minutos de recozimento as intensidades dos picos de ambas as fases aumentam, mas entre os tempos de 2,5 e 5 min as intensidades dos picos dos planos

de difração da austenita aumentam consideravelmente enquanto os da martensita diminuem de forma brusca também, indicando uma efetiva reversão de fase. É possível perceber uma oscilação nas intensidades dos picos entre os tempos de 5 a 12,5 minutos. Tal tendência também foi observada comparando a área dos picos e largura à meia altura com o tempo de recozimento (figura 4 e figura 5, respectivamente).

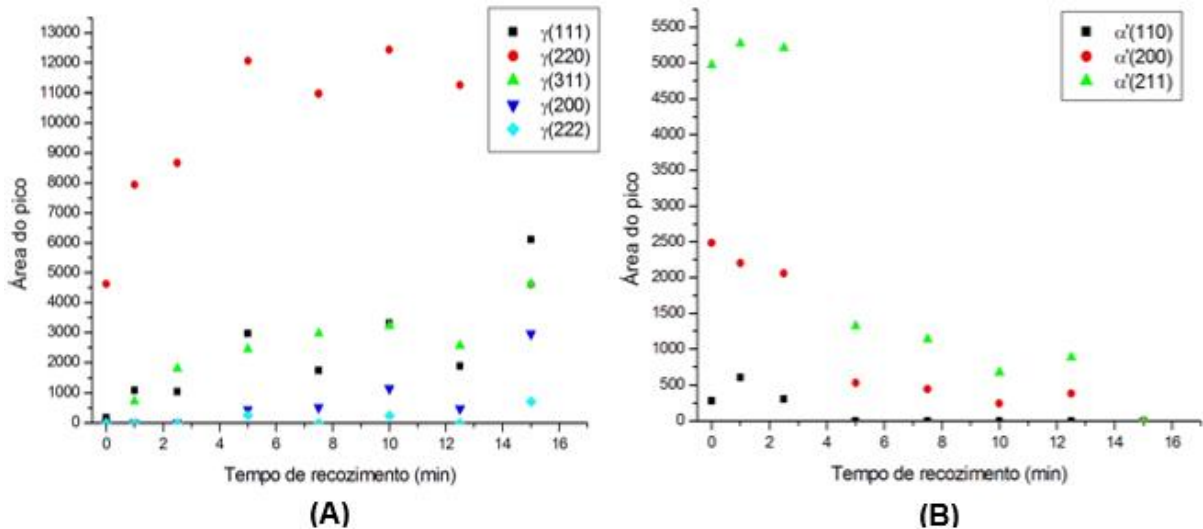


Figura 4. Comparação das áreas dos picos dos planos de difração da (A) austenita e (B) martensita com o aumento do tempo de recozimento.

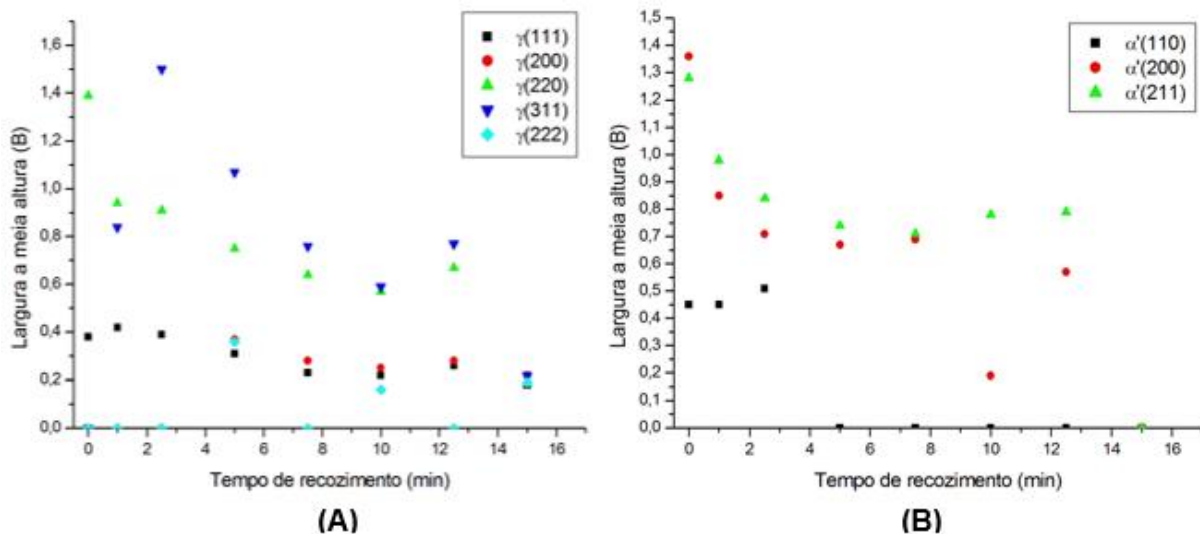


Figura 5. Comparação das larguras à meia altura dos planos de difração da (A) austenita e (B) martensita com o aumento do tempo de recozimento.

Para o tempo de 7 minutos foi observado que a área dos picos planos (111) e (220) da austenita diminuem, em comparação com o tempo de 5 minutos, mas há um aumento dos picos dos planos (200) e (311), talvez nesse tempo de recozimento possa ter ocorrido uma maior textura do material que favoreceu a reversão da martensita nas orientações desses planos.

Já o tempo de 12,5 minutos apresentou uma cinética de reversão não esperada, as áreas e intensidades dos picos referentes à austenita diminuíram quando comparado

com o tempo de recozimento de 10 minutos, ao passo que dos picos relativos à martensita aumentaram. O previsto seria um comportamento inverso.

Ao contrário do que ocorreu com os valores de área e intensidade dos picos da austenita, a largura à meia altura sofreu uma tendência de decaimento gradativo com o progresso do tempo de recozimento, assim como as larguras à meia altura dos picos da martensita. Isso pode ter ocorrido devido à um rearranjo da estrutura cristalina das duas fases, uma vez que a largura à meia altura se correlaciona com o grau de distorção dos cristais. Pode ter acontecido uma diminuição da densidade de discordância que provocou a redução das distâncias interplanares e, conseqüentemente, atenuação da largura à meia altura [7]. O que deve ser o indicativo da presença da reversão da martensita em austenita por difusão, e não por cisalhamento que é esperado em temperaturas de encharque mais baixas [8].

Através dos difratogramas foi possível quantificar as fases presentes em cada amostra pelo método de somatório das áreas dos picos referentes a cada fase. Na Tabela 4 são mostradas as frações volumétricas de austenita e martensita de cada amostra.

Tabela 4. Frações volumétricas de austenita e martensita de cada amostra

Amostra	% martensita	% austenita
Laminada	61,6	38,4
1 minuto	45,3	54,7
2,5 minutos	39,6	60,4
5 minutos	9,3	80,7
7,5 minutos	8,9	91,1
10 minutos	4,3	95,7
12,5 minutos	7,3	92,7
15 minutos	0	100

Os resultados das frações volumétricas apresentam uma reversão da martensita em austenita logo nos primeiros minutos de recozimento. Contudo, há um salto enorme nos valores de porcentagem das fases entre os tempos de 2,5 e 5 minutos. Ainda é possível observar um leve decaimento não esperado do percentual de austenita entre os tempos de 10 e 12,5 minutos, o que pode ser comparado com a oscilação dos valores de área, intensidade e largura à meia altura, discutido anteriormente.

Já na análise de ferritoscopia, esse comportamento cinético de reversão não esperado se deu entre os tempos de 7 e 10 minutos e 12,5 e 15 minutos, onde o tempo de 10 minutos apresentou um percentual de martensita maior que no tempo de 7 minutos de recozimento, assim como o tempo de 15 minutos com relação ao tempo de 12,5 minutos, contudo têm-se que levar em consideração o desvio padrão e erro experimental inerentes à técnica. Foram realizados 6 medições em cada amostra e as médias, desvios padrão e os erros experimentais relativos à uma delas estão dispostos na tabela 5.

Tabela 5. Resultados de ferritoscopia

Amostras	Média (% martensita)	Desvio padrão	Erro experimental
0 min	30,6	0,43	0,35
1 min	29,1	1,05	0,86
2,5 min	12,0	0,75	0,62
5 min	5,6	0,06	0,05
7,5 min	2,0	0,13	0,10
10 min	2,3	0,05	0,04
12,5 min	0,6	0,06	0,05
15 min	1,7	0,08	0,07

Amostras com menos de 2 mm de espessura estão sujeitas a erros inerentes à técnica de ferritoscopia, pois o princípio da técnica baseia-se na determinação da permeabilidade magnética do material. Por isso, uma curva de calibração seria necessária para converter os valores lidos do equipamento para valores reais [9]. Apesar das amostras em estudo (laminadas e recozidas) apresentarem espessura próxima a 2,2 mm de espessura, dois fatores de correção foram utilizados no presente trabalho, o de TALONEN *et. al.* (2004) [9], que utiliza um fator de multiplicação de 1,7, e o de LISCHKA (2013) [10], que utiliza um fator de correção da espessura (FC) multiplicado ao valor lido (FN_{medido}) baseado no manual do ferritoscópio (Equação 1 e 2).

$$FC = -0,158 \times \log(\alpha'_{medido}) + 1,309 \quad (1)$$

$$FN_{final} = \alpha'_{medido} \cdot FC \quad (2)$$

Uma comparação dos valores encontrados através da leitura direta do ferritoscópio, das correções realizadas (com suas respectivas barras de erro) e dos valores obtidos por DRX encontra-se na figura 6.

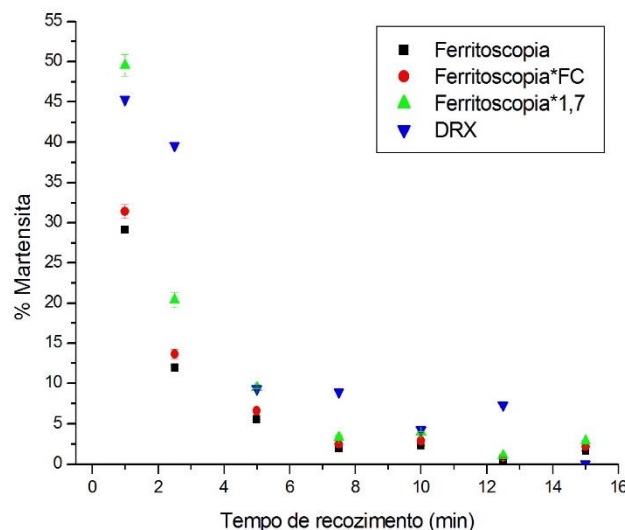


Figura 5. Comparação das porcentagens de martensita das amostras recozidas medidas por ferritoscopia e DRX.

Através de ambas as técnicas foi possível observar a reversão da martensita em austenita com o incremento do tempo de recozimento, sendo mais significativo nos primeiros tempos, entre 1 e 5 minutos.

A diferença de resultados entre as técnicas pode ter sido influenciada pela região avaliada em cada técnica, uma vez que a técnica de ferritoscopia analisa o volume das amostras como um todo enquanto a técnica de DRX se restringe a uma camada superficial de poucos micrômetros, além de haver uma imprecisão deste devido à textura, especialmente após a deformação plástica sofrida pelo material [9]. Uma deformação na rede cristalina da amostra também pode influenciar nas medições de ferritoscopia, pois a deformação afeta a orientação dos spins magnéticos [10]. Na figura 6 é apresentada a correlação linear existente entre os valores obtidos pelas duas técnicas, a fim de se obter uma melhor comparação entre elas.

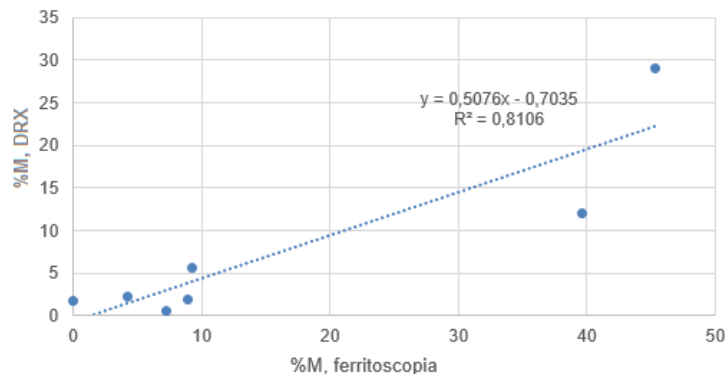


Figura 6. Correlação linear das porcentagens de martensita das amostras recozidas medidas por ferritoscopia e DRX.

Apesar da imprecisão de cada técnica, é possível verificar uma boa correlação entre elas. O que indica que são técnicas capazes de quantificar as fases presentes no material, possibilitando avaliar a cinética de reversão da martensita em austenita no recozimento do AIA 201LN laminado a frio.

3 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos e discussão realizada foi possível concluir que o aço 201LN laminado a frio em estudo apresenta uma acelerada cinética de reversão a 750°C para os menores tempos de encharque adotados (até 5 minutos) e que esta cinética se torna lenta para os tempos superiores até culminar na aparente completa reversão. Apesar dos valores destoantes dos percentuais medidos de martensita pela ferritoscopia e calculados, por DRX pelo método do somatório das áreas dos picos, ambas as técnicas resultam em valores com andamento similar quanto a reversão da martensita em austenita nas condições adotadas para este estudo. Como também o acompanhamento da evolução do perfil dos picos (intensidade, área e largura à meia altura), da fase consumida (martensita) e formada (austenita) com o incremento do tempo de encharque no recozimento para reversão, permitiu verificar que a orientação (211) da martensita é consumida por completa sem alteração significativa de sua largura à meia altura durante o estágio inicial de cinética acelerada para dar origem a orientações selecionadas da austenita ((220), (111) e (311)). Enquanto as outras duas orientações da martensita ((110) e (200)) mantêm-se praticamente presentes com redução significativa da largura à meia altura durante os tempos mais curtos de encharque, e por fim começam a ser consumida nos tempos mais longos onde a cinética de reversão torna-se mais lenta associada a formação das demais orientações observadas para a austenita.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Capes pela bolsa de doutorado de Náhrima C. Moraes, e ao CNPq pela bolsa de mestrado de Amanda S. M. Oliveira, de doutorado de Camila O. Souza, e de Produtividade em Pesquisa PQ-2 (Processo 307798/2015-1) de Andersan S. Paula. A *Aperam South America* pela doação do material em estudo e a Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda (EEIMVR) da Universidade Federal Fluminense (UFF) pela disponibilização do Ferritoscópio.

REFERÊNCIAS

- 1 COSTA E SILVA A.L. e MEI P. R. Aços e Ligas Especiais [Livro], Eletrometal, 2ª ed., 1988.
- 2 SILVA ALVC e MEI PR. Aços e ligas especiais. 2º Edição. Sumaré, SP: Editora Edgard Brucher; 2006.
- 3 CHARLES J. Corrosion Resistance Properties, cap.2, p. 47-99, 2009.
- 4 LO K.H., SHEK C.H. e LAI J.K.L. Materials Science and Engineering, R.65, p.39-104; 2009.
- 5 ANAZAWA, R.M., ABDALLA, A.J., HASHIMOTO, T.M., PEREIRA, M.S., CARRER, G.R., ELISEI, C.C.A., BAPTISTA, C.A.R.P., "Aumento do limite de escoamento de um aço multifásico devido ao envelhecimento por deformação e efeito TRIP", Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, Vol. 27, No. 1, pp. 19-23;2008.
- 6 SHIRDEL M., MIRZADEH H. e PARSA M. H. Materials Characterization, vol.103, pp.150-161; 2015.
- 7 REDDY, Andra **Naresh** Kumar; SAGAR, Dasari Karuna. Half-width at half-maximum, full-width at half-maximum analysis for resolution of asymmetrically apodized optical systems with slit apertures. **Pramana**, [s.l.], v. 84, n. 1, p.117-126, 15 nov. 2014. Springer Nature.
- 8 TOMIMURA K., TAKAKI S. e TOKUNAGA Y., Reversion mechanism from deformation induced martensite to austenite in metastable austenitic stainless steels, ISIJ International, Vol. 12, pp. 1431-1437, 1991.
- 9 TALONEN, J.; ASPEGREN, P.; HÄNNINEN, H. **Comparison of different methods for measuring strain induced α' -martensite content in austenitic steels**. Materials Science and Technology, Vol. 20, pp.1506-1511, 2004.
- 10 LISCHKA, F. T., **Efeito do cobre e da deformação no efeito TRIP de um Aço Inoxidável Austenítico AISI304, avaliado por diversos métodos de análise**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.