

ESTUDO DA QUANTIDADE DE MARTENSITA INDUZIDA POR DEFORMAÇÃO FORMADA EM UM AÇO AUSTENÍTICO AISI 304L¹

Tiago Evangelista Gomes²
Clara Herrera Pulgarin³
Marcio Ferreira Hupaló⁴
Angelo Fernando Padilha⁵

Resumo

Os aços inoxidáveis austeníticos têm aplicações em diversas áreas, tais como nas indústrias químicas, petroquímicas, aeronáutica, naval, alimentícia e de transporte. O aço AISI 304L proporciona excelente combinação de resistência à corrosão, tenacidade, ductilidade e soldabilidade. Por outro lado, o seu limite de escoamento no estado recozido é relativamente baixo, está situado entre 200 MPa e 250 MPa. Uma opção muito utilizada para aumentar a resistência mecânica dos aços inoxidáveis austeníticos é o endurecimento por deformação ou encruamento. O objetivo principal deste trabalho é verificar o efeito do modo, quantidade e temperatura de deformação na quantidade de martensita induzida por deformação formada em diferentes condições. As amostras serão solubilizadas a 1.100°C por uma hora e laminadas em diversas temperaturas, determinando-se curvas de endurecimento por deformação e de formação de martensita induzida por deformação. Foram utilizadas as seguintes técnicas experimentais: microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, medidas magnéticas e difração de raios X.

Palavras-chaves: Aço inoxidável austenítico; Martensita induzida por deformação; AISI 304 L.

THE AMOUNT OF STRAIN INDUCED MARTENSITE FORMED IN THE AUSTENITIC STAINLESS STEEL AISI 304L

Abstract

Austenitic stainless steels have several applications, such as in chemical, petrochemical, aerospace, marine, food and transportation. The AISI 304L provides an excellent combination of corrosion resistance, toughness, ductility and weldability, however, its yield strength in the annealed condition is relatively low; situated between 200 MPa and 250 MPa. One option often used to increase the mechanical strength of austenitic stainless steels is the strain hardening. The main objective of this work is to test the effect of mode, quantity and temperature on the amount of strain induced martensite formed. Samples have been solution annealed at 1,100°C for one hour and rolled at various temperatures, and the strain hardening and the strain induced martensite curves were determined. Optical microscopy, scanning electronic microscopy, magnetic measurements and X-ray diffraction were used.

Key words: Austenitic stainless steel; Strain induced martensite; AISI 304L.

¹ Contribuição técnica ao 48º Seminário de Laminação – Processos e Produtos Laminados e Revestidos, 24 a 27 de outubro de 2011, Santos, SP.

² Engenheiro Metalúrgico de Materiais, Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, SP.

³ Dr. Pós-Doutoranda do Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, MPIE, Düsseldorf, Alemanha.

⁴ Dr. Professor Adjunto da Universidade Estadual de Ponta Grossa, UEPG, PR.

⁵ Dr.-Ing. Professor Titular do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, EPUSP, SP

1 INTRODUÇÃO

O aço inoxidável austenítico 304L possui excelentes resistência à corrosão, tenacidade, ductilidade e soldabilidade. No estado recozido, o seu limite de escoamento é relativamente baixo e uma alternativa para elevar a sua resistência mecânica é o endurecimento por deformação.^(1,2)

Os aços inoxidáveis austeníticos após sofrerem deformação a frio apresentam elevado endurecimento por deformação, devido à baixa energia de defeito de empilhamento (EDE) e também à formação de martensitas induzidas por deformação. Dois tipos de martensita são formados: α' (CCC, ferromagnética) e ε (HC, paramagnética).

A martensita ε é formada como resultado de baixas deformações, transformando-se posteriormente em martensita α' . A seqüência de transformação proposta é $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$, em aços inoxidáveis austeníticos com baixa EDE; enquanto a sequência de transformação para alguns aços inoxidáveis austeníticos com EDE mais alta é, provavelmente, $\gamma \rightarrow \varepsilon + \alpha'$.⁽³⁻⁵⁾ A martensita α' forma-se preferencialmente nas interseções das bandas de martensita ε ou onde a banda de martensita ε encontra-se com um contorno de grão ou de macla.^(3,4,6) A formação e a quantidade de α' dependem principalmente da composição do aço, de sua EDE, assim como da temperatura, quantidade e velocidade de deformação.^(7,8) A EDE tem efeito acentuado na distribuição e na densidade dos defeitos cristalinos, na ocorrência de escorregamento com desvio (*cross-slip*) e de escalagem (*climb*) das discordâncias, mecanismos que exercem grande influência no encruamento. A EDE da austenita das ligas Fe-Cr-Ni depende da composição química e seu valor situa-se entre 10 mJ/m² e 100 mJ/m². A EDE aumenta com as adições de Ni e C, enquanto Cr, Si, Mn e N a diminuem. A relação entre a EDE e a composição química pode ser expressa com auxílio da Equação (1).⁽⁹⁾

$$EDE \text{ (mJ/m}^2\text{)} = -53 + 6,2(\%Ni) + 0,7(\%Cr) + 3,2(\%Mn) + 9,3(\%Mo) \quad (1)$$

A EDE tem efeito significativo no aumento da densidade das discordâncias e no endurecimento por deformação em metais e ligas com estrutura cúbica de faces centradas.⁽¹⁰⁾ Um material com EDE alta tem maior propensão para apresentar distribuição celular das discordâncias, em uma microestrutura isenta de martensita induzida por deformação, enquanto para EDE baixa as discordâncias têm uma distribuição mais homogênea de discordâncias, com a presença de martensita induzida por deformação.⁽³⁾ Além da composição química, a temperatura de deformação tem um forte efeito na EDE. Um incremento na temperatura de deformação resulta em mudanças nos mecanismos de deformação. Em baixas temperaturas (<100°C), a EDE decresce e durante a deformação a austenita se transforma parcialmente em martensita e a maclação mecânica pode ocorrer. Em temperaturas mais altas (>150°C), a EDE aumenta e o escorregamento com desvio (*cross-slip*) passa a ser o principal mecanismo de deformação.⁽¹¹⁾

Este trabalho tem como objetivo estudar as variáveis como o modo, a quantidade e a temperatura de deformação no endurecimento obtido e na quantidade de martensita formada, após deformações em várias temperaturas. Foram utilizados como modos de deformação o ensaio de tração uniaxial e a laminação de chapas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O material utilizado neste trabalho foi o aço inoxidável austenítico AISI 304L, na forma de chapa laminada, com 3 mm de espessura, cuja composição química (% em massa) é apresentada na Tabela 1. O material no estado como recebido apresentou pequeno magnetismo residual, indicando a presença de ferrita δ . Com o objetivo de eliminar a ferrita δ , o material foi submetido a tratamento de solubilização a 1.100°C por uma hora e posterior resfriamento em água.

Tabela 1. Composição química do aço inoxidável austeníticos 304L (% em massa)

AISI	C	Cr	Ni	Mo	S	Mn	Si	P	Ti	N (ppm)
304L	0,025	18,11	8,53	0,04	0,002	1,3	0,53	0,029	0,0056	595

Os aços foram laminados nas temperaturas de -196°C, 25°C, 100°C e 200°C, 250°C e 300°C, com reduções de espessura de 15%, 25% e 34%, em um laminador de laboratório. As amostras obtidas foram usadas para determinar as curvas de endurecimento por deformação e a quantidade de martensita induzida por deformação.

Foram realizados ensaios mecânicos de tração e determinações de dureza Vickers. As medidas de dureza foram realizadas em corpos de prova metalográficos polidos e atacados, usando carga de 1 Kg. Em média, foram feitas 20 medidas por amostra.

Os ensaios de tração nas amostras solubilizadas foram realizados em diferentes temperaturas, -196°C, 25°C e 200°C. Os ensaios foram realizados segundo a Norma ASTM E 8M. Utilizou-se uma velocidade de ensaio de 2 mm/min até o escoamento, sendo a mesma aumentada para 3 mm/min até a ruptura. Os corpos de prova foram preparados por usinagem com comprimento útil de 120 mm, largura de 20 mm e espessura de 3 mm (Figura 1).

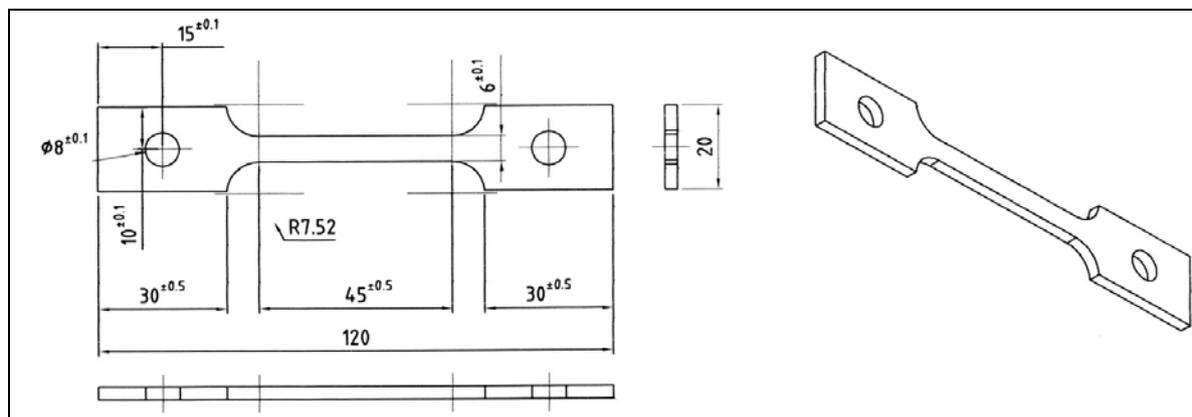


Figura 1. Corpo de prova utilizado no ensaio de tração a 25°C e 200°C.

Os ensaios das amostras no estado solubilizado a -196°C foram realizados em uma máquina universal de ensaios mecânicos com uma velocidade do travessão de 2 mm/min e do papel de 50 mm/min. Os corpos de prova foram preparados por usinagem e tinham comprimento útil de 20 mm e diâmetro de 3 mm.

Várias técnicas de análise microestrutural como microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X (DRX) com radiação Cu K α foram utilizadas para caracterizar as amostras. Para a determinação das fases magnética (ferrita δ e martensita α') foram utilizados um ferritoscópio e a difração de raios X.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, serão apresentados e discutidos os resultados dos ensaios de tração e em seguida os resultados obtidos nas experiências de laminação.

A microestrutura do aço no estado inicial, como recebido, é caracterizada por grãos equiaxiais de austenita com uma grande quantidade de maclas de recozimento (Figura 2a). A chapa apresentou um leve magnetismo devido à presença de ferrita δ . A tabela 2 apresenta a variação da quantidade de ferrita δ ao longo da espessura da chapa. Após tratamento térmico de solubilização, a ferrita δ desapareceu completamente (Figura 2b).

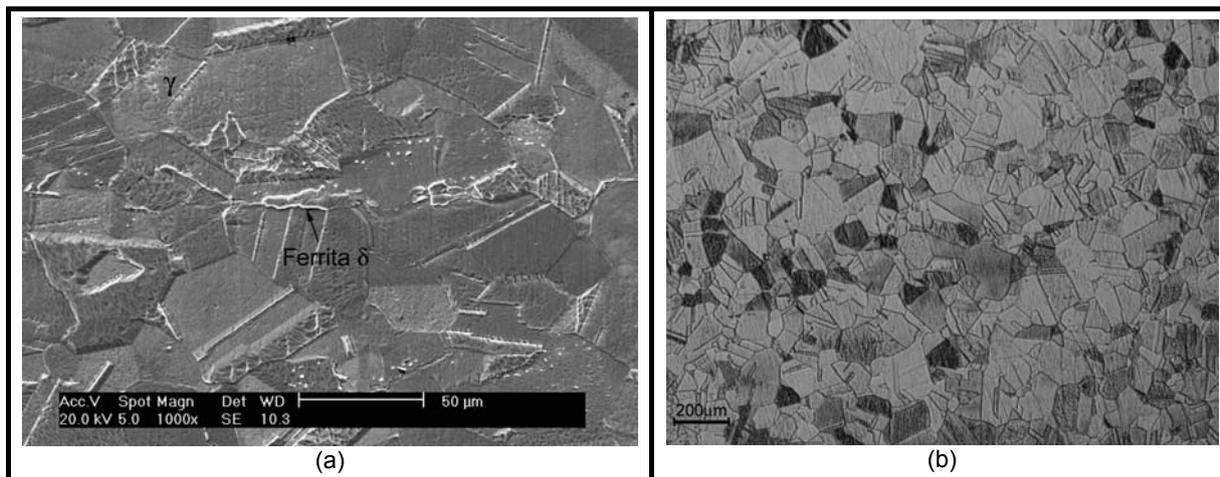


Figura 2. Microestrutura do aço AISI 304L (a) microscopia eletrônica de varredura no estado como recebido; e (b) microscopia óptica após solubilização a 1.100°C.

Tabela 2. Fração volumétrica de ferrita delta (%) na chapa ao longo da espessura

MATERIAL	Superfície	¼ da superfície	½ da superfície
304L	0	0,29	0,80

Para verificar se havia algum tipo de precipitado nos contornos de grão ou até no interior dos grãos, foi feita uma micrografia com o aumento maior, de 10.000x no MEV (Figura 3).

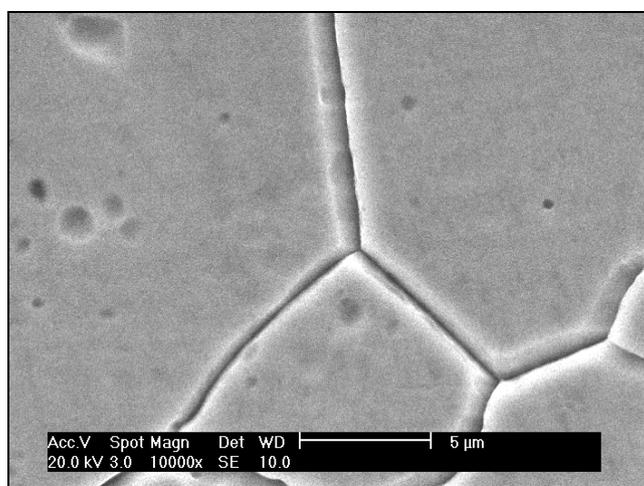


Figura 3. Micrografia do aço AISI 304L no estado como recebido, obtida por microscopia eletrônica de varredura, mostrando a ausência de carbonetos nos contornos de grão.

A Figura 4 apresenta as curvas tensão versus deformação do material no estado solubilizado, obtidas nos ensaios de tração realizados a -196°C, 25°C e 200°C.

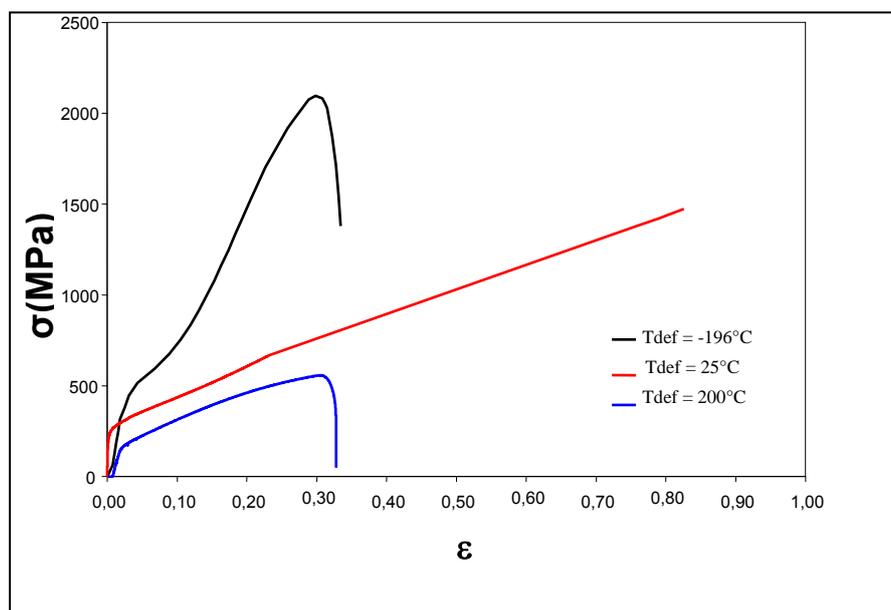


Figura 4. Efeito da temperatura na curva tensão versus deformação do aço AISI 304L, após solubilização a 1.100°C.

Na Tabela 3 são apresentados alguns parâmetros extraídos dos ensaios de tração, assim como as quantidades de fase ferromagnética determinadas com auxílio do ferritoscópio na região de estrição do corpo de prova de tração após a ruptura. É importante destacar que nos ensaios de tração realizados a 200°C não se detectou a presença de fases ferromagnéticas.

Tabela 3. Propriedades mecânicas do aço AISI 304L obtidas em três temperaturas diferentes, no material solubilizado a 1.100°C

T (°C)	LE (MPa)	LR (MPa)	AT (%)	% α'
-196	489	1252,5	29	34
25	224	639	54	31
200	135	405	35	---

LE = Limite de escoamento; LR = Limite de resistência; AT = Alongamento total;
 % α' = fração volumétrica da martensita α' na estrição.

Os resultados apresentados na Figura 4 e na Tabela 3 mostram uma forte influência da temperatura de deformação nas propriedades mecânicas do aço AISI 304L. Este comportamento pode ser explicado pela sinergia de três fatores: baixa energia de defeito de empilhamento da austenita, diminuição da mobilidade de discordâncias com a diminuição da temperatura e aumento da quantidade de martensita α' com a diminuição da temperatura de deformação. Um valor de EDE de 26 mJ/m² foi calculado para o aço AISI 304L, a partir da composição química da Tabela 1, com auxílio da Equação (1). Os resultados obtidos neste trabalho concordam com os apresentados por Byun, Hashimoto e Farrell.⁽¹¹⁾ Os limites de escoamento e de resistência decrescem com o aumento da temperatura, enquanto o alongamento é maior na temperatura ambiente.

A Figura 5 apresenta a evolução da quantidade de fase ferromagnética durante o ensaio de tração realizado na temperatura ambiente. Esta figura evidencia que a formação de martensita é mais acentuada no início da deformação plástica e atinge uma saturação por volta de 0,3 de deformação verdadeira. A boa ductilidade do aço na temperatura ambiente está relacionada com o efeito TRIP (*TRansformation Induced Plasticity – TRIP effect*), o qual atrasa a formação de pescoço (*necking*). A martensita é uma forte barreira para a movimentação das discordâncias e um encruamento local é produzido perto do pescoço (*neck*), dificultando a deformação nesta região, e o pescoço pode começar em outras áreas menos encruadas. A repetição deste processo (*local necking*) aumenta o alongamento e o endurecimento por deformação.

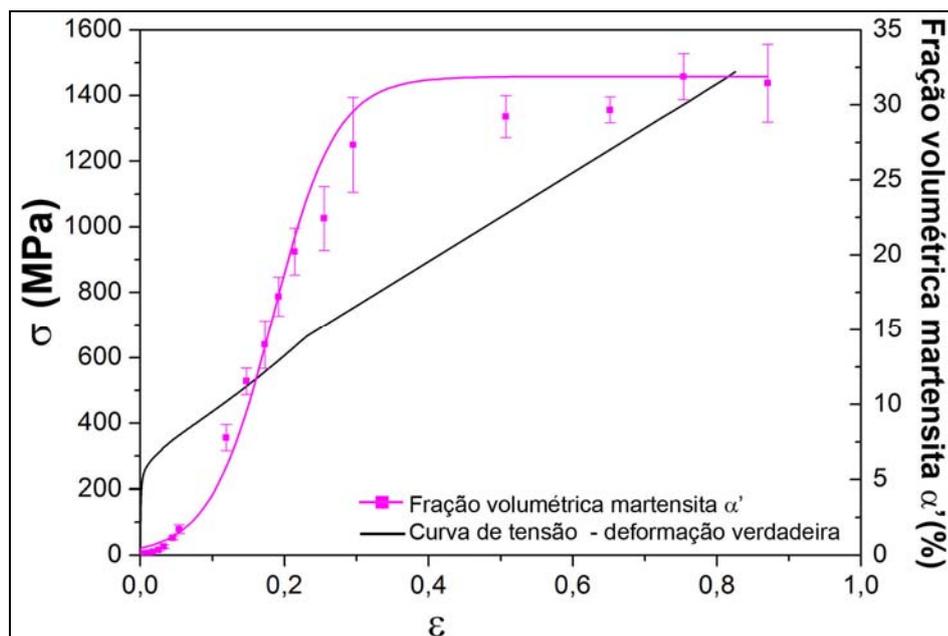


Figura 5. Evolução da quantidade de fase ferromagnética durante o ensaio de tração realizado a 25°C no aço AISI 304 L.

A -196°C, outros mecanismos de deformação atuam durante a deformação, tais como, maclação mecânica e defeitos de empilhamento, produzindo uma redução no alongamento, ou seja, reduzindo o efeito TRIP. A 200°C, o principal mecanismo de deformação é o escorregamento com desvio. O aumento da temperatura aumenta a EDE e a mobilidade das discordâncias, conseqüentemente o efeito TRIP pode não ocorrer.

A Figura 6 apresenta a variação da dureza Vickers com a temperatura de laminação para os três graus de redução utilizados (15%, 25% e 34%). Além da forte dependência da dureza com o grau de redução, observam-se para os três graus de redução pesquisados, quedas acentuadas na dureza entre -196°C e a temperatura ambiente, mas partir de 200°C a dureza permanece praticamente constante até 300°C.

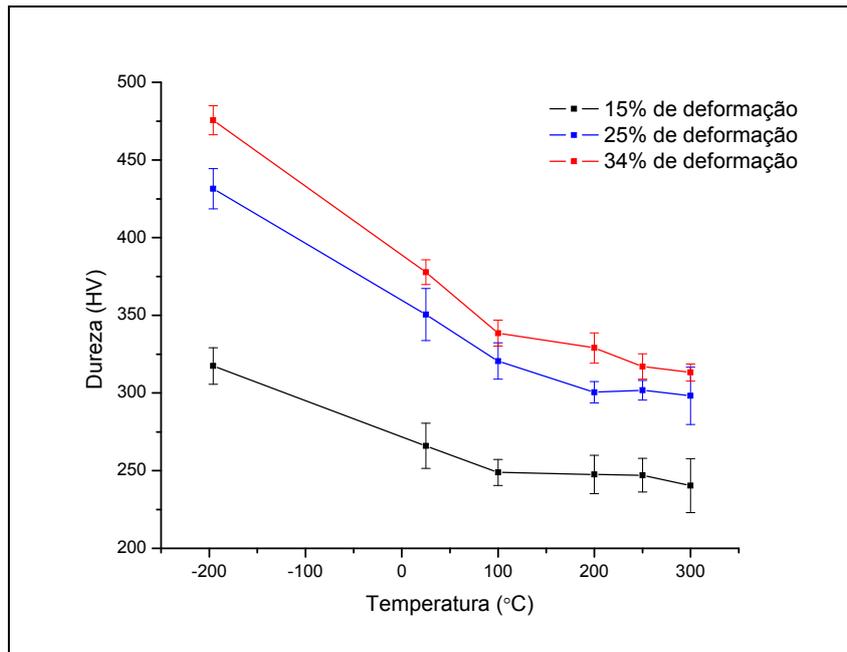


Figura 6. Variação da dureza Vickers em função da temperatura de laminação para os três graus de redução pesquisados (15%, 25% e 34%).

A Figura 7 apresenta a variação da fração volumétrica de martensita α' em função da temperatura de laminação. A quantidade de martensita induzida por deformação depende fortemente do grau de redução e da temperatura de deformação. A fração volumétrica da martensita α' aumenta com o incremento do grau de redução e o decréscimo da temperatura de deformação, mas partir de 100°C a quantidade de martensita α' não apresenta variações significativas para os três graus de redução.

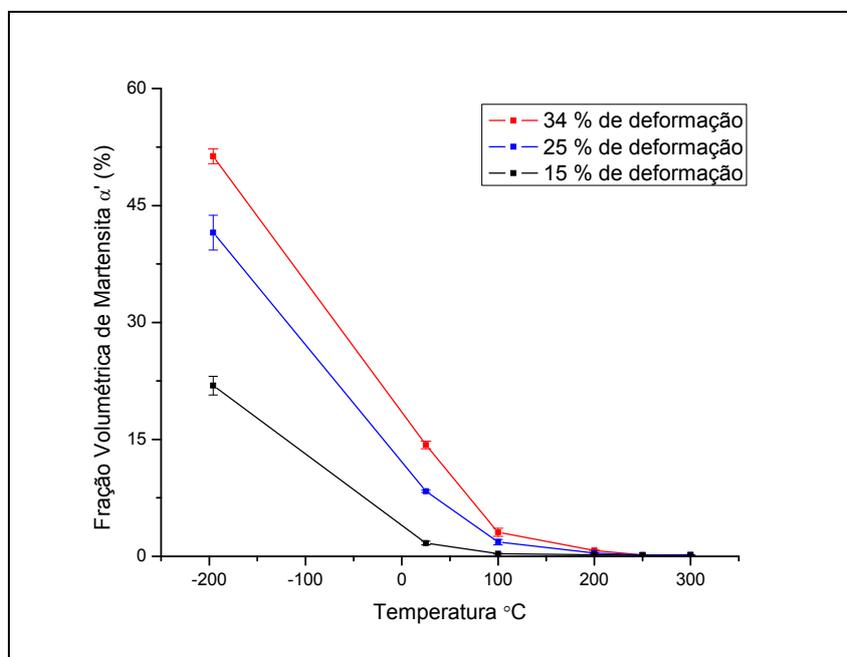


Figura 7. Fração volumétrica da martensita α' em função da temperatura de laminação para os três graus de redução pesquisados (15%, 25% e 34%).

As quantidades de martensita α' formadas durante a laminação são mais elevadas do que as formadas durante o ensaio de tração, evidenciando a influência do modo

de deformação (estado de tensões) nesta transformação de fase.⁽¹²⁾ Os resultados das Figuras 6 e 7 evidenciam também o papel destacado que a martensita α' tem no aumento de resistência mecânica do aço AISI 304L. A fase α' forma uma dispersão muito fina (de dimensões nanométricas) de obstáculos eficientes ao movimento das discordâncias.^(8,12) Com o abaixamento da temperatura de deformação, a mobilidade intrínseca das discordâncias também diminui. Além disto, durante a deformação, a quantidade de obstáculos como defeitos de empilhamento e partículas de martensita α' aumenta com a diminuição da temperatura de deformação plástica,⁽⁸⁾ acarretando um acentuado encruamento.

Finalmente, deve-se mencionar que os valores reais de fase α' no aço AISI 304L são maiores que os valores indicados pelo ferritoscópio, que podem ser corrigidos com auxílio de uma curva de calibração,^(12,13) todavia optou-se neste trabalho por apresentar os valores lidos no ferritoscópio (sem correção).

Com auxílio da técnica de difração de raios X é possível a identificação das fases presentes e a determinação de suas quantidades.⁽¹⁴⁾ A seguir são apresentados quatro difratogramas, no primeiro o material se encontra na condição de “como recebido”, e nos demais as amostras foram deformadas em diferentes temperaturas, 300°C, 100°C e -196°C, respectivamente, mas para a mesma deformação de 34%.

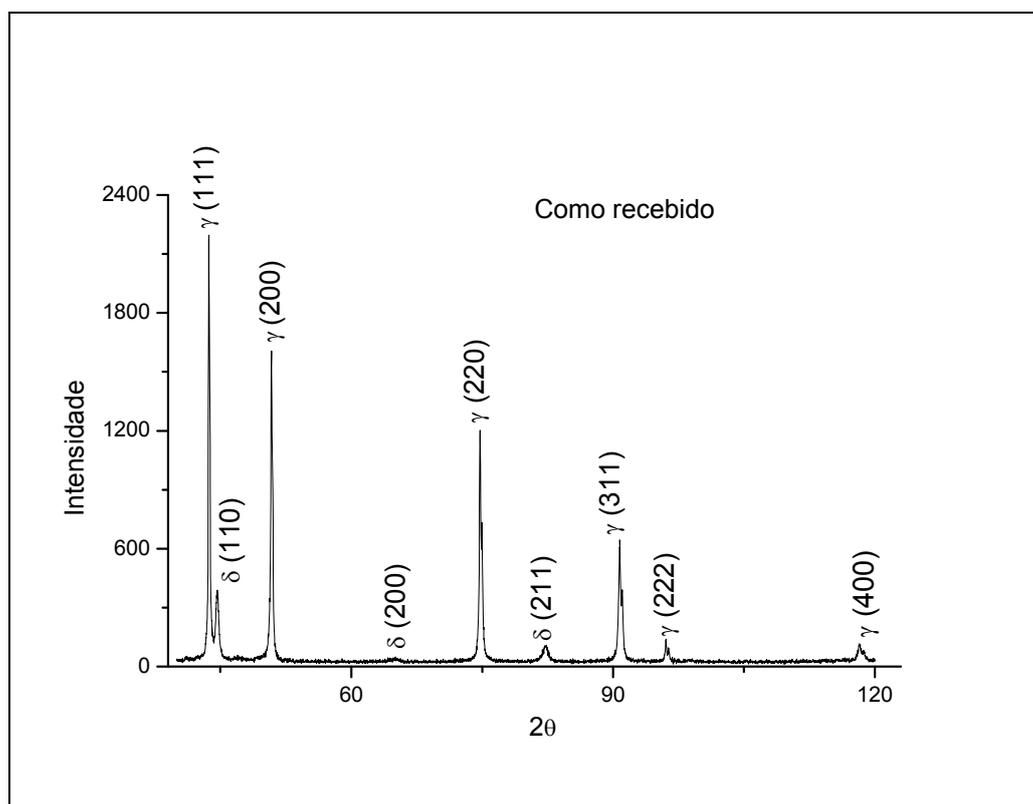


Figura 8. Difratograma do aço AISI 304L no estado “como recebido”, obtido com a radiação Cu K α .

Os próximos difratogramas (Figuras 9, 10 e 11) são de material laminado, neles pode-se observar o aumento da intensidade dos picos da fase CCC, que corresponde a martensita induzida por deformação.

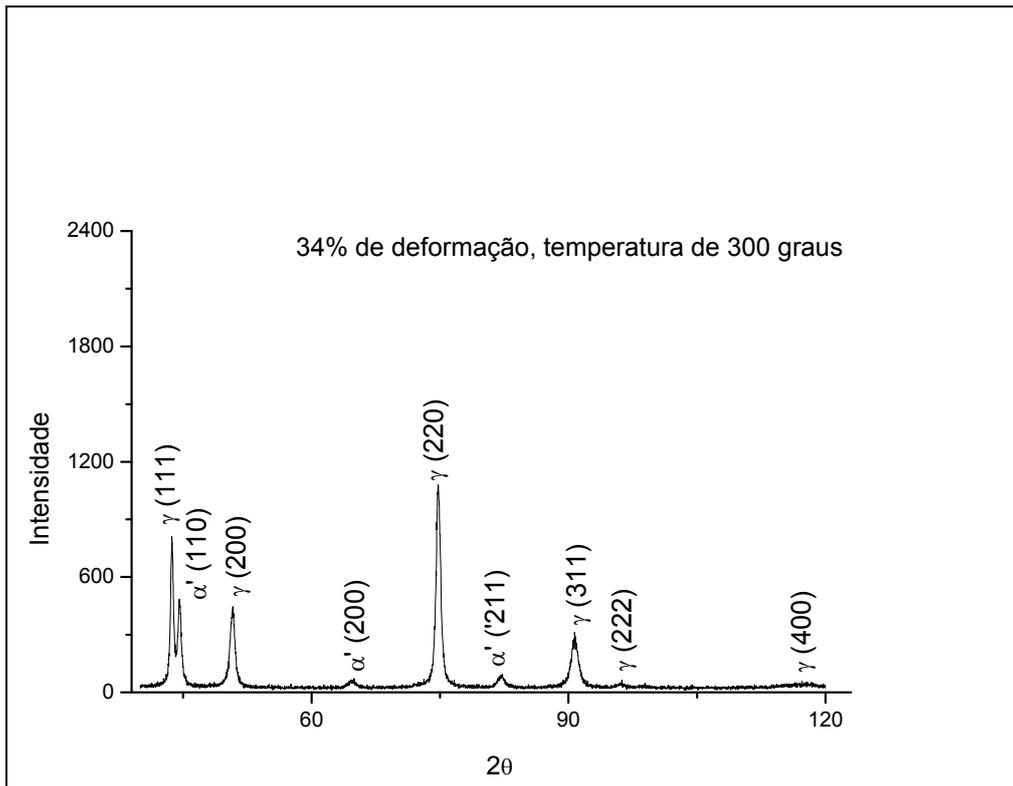


Figura 9. Difratograma do aço AISI 304L após 34% de deformação em 300°C,

Para a temperatura de 100°C, como pode ser visto no difratograma da Figura 10, sugere que a transformação martensítica está neste intervalo, pois há um aumento considerável na fração de martensita, fato este que é comprovado pela intensidade dos picos, pois a fração volumétrica de fase é proporcional a intensidade dos picos.

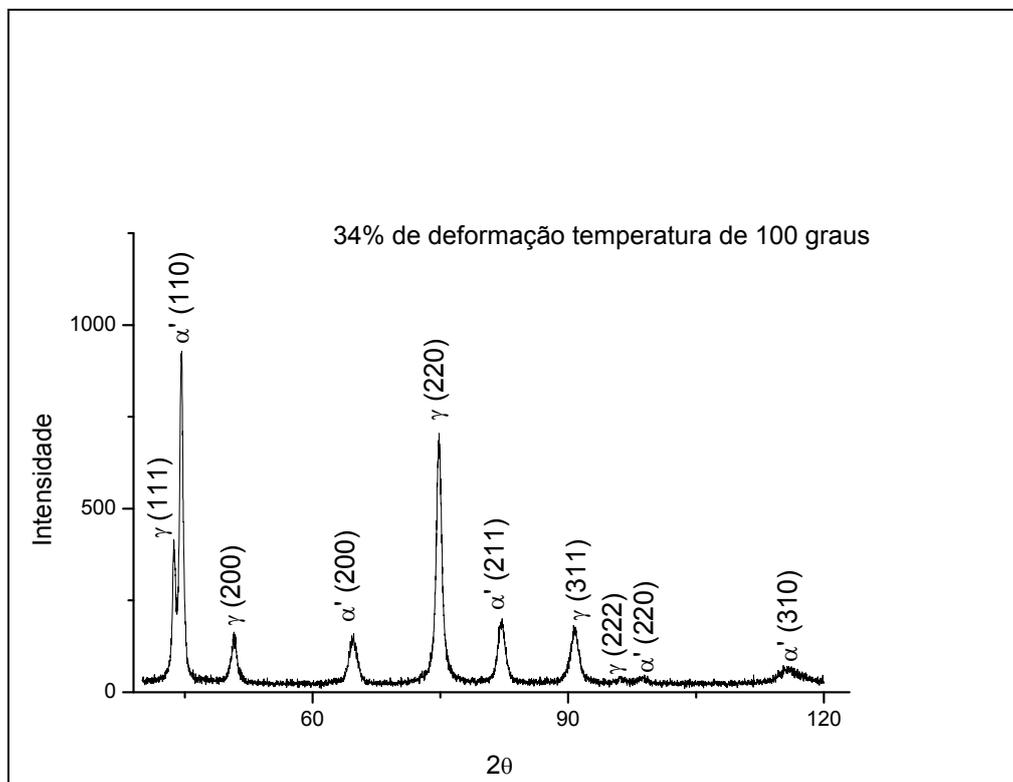


Figura 10. Difratograma do aço AISI após 34% de deformação em 100°C.

O difratograma da Figura 11 há uma redução acentuada da intensidade dos picos da austenita e aumento também acentuado da intensidade dos picos da martensita.

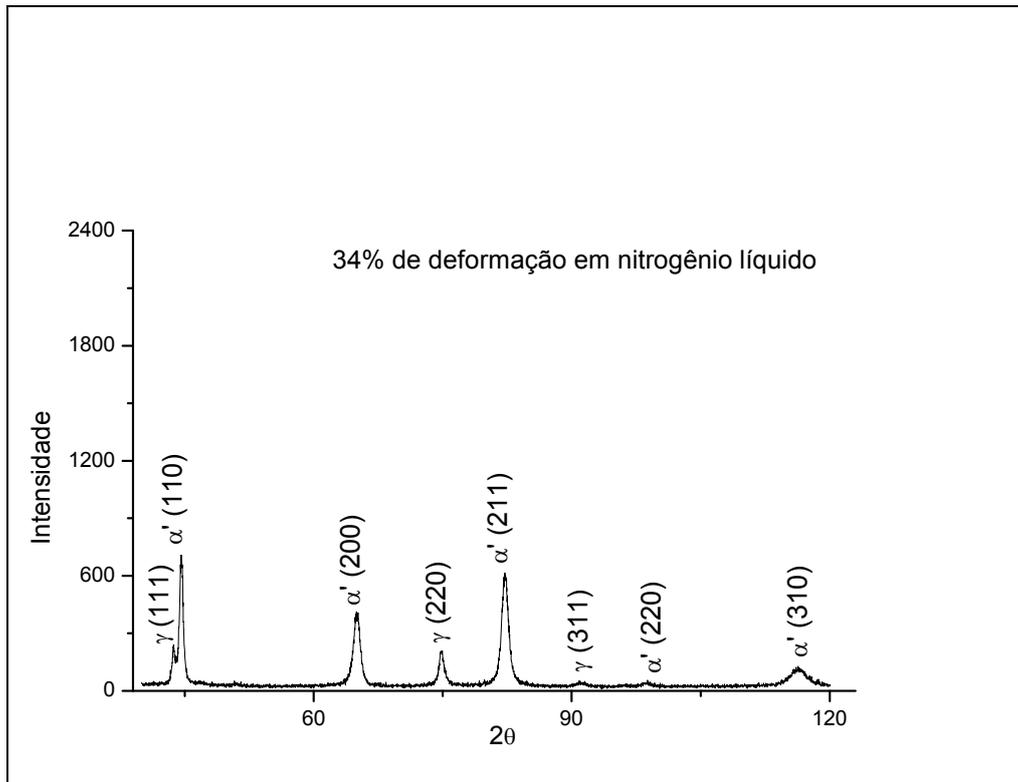


Figura 11. Difratograma do aço AISI 304L após 34% de deformação em -196°C .

Ao comparar as Figuras de 8 a 11 pode-se perceber a evolução das fases com a temperatura. Observa-se um aumento na intensidade dos picos da ferrita com a diminuição da temperatura de deformação e a consequente diminuição da área dos picos da austenita.

4 CONCLUSÕES

As experiências e discussões realizadas no presente trabalho permitem as seguintes conclusões:

- a quantidade de martensita formada é dependente do modo, da quantidade e da temperatura de deformação;
- após a laminação foram detectadas quantidades mais elevadas de martensita, em comparação com o ensaio de tração;
- a formação de martensita é mais acentuada no início da deformação plástica e atinge uma saturação após determinado grau de deformação;
- a temperatura de deformação tem uma influência marcante na quantidade de martensita formada. Para os dois modos de deformação utilizados (ensaio de tração e laminação) e para os diferentes graus de deformação utilizados, a quantidade de martensita formada acima de 100°C é muito baixa; e
- a quantidade de martensita formada tem efeito acentuado nas propriedades mecânicas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à EPUSP, à EESCUSP, à UEPG (PR) e ao CETEC (MG) e pelas facilidades experimentais oferecidas. Tiago Evangelista Gomes agradece a CAPES pela bolsa de mestrado recebida. Angelo Fernando Padilha agradece ao CNPq pelo contínuo apoio recebido nos últimos 40 anos, desde sua primeira bolsa de Iniciação Científica, concedida pelo CNPq em 1971, até a Bolsa de Produtividade em Pesquisa em vigência (Processo nº 301254/2010-9).

REFERÊNCIAS

- 1 PADILHA, A.F.; GUEDES, L. C. Aços inoxidáveis austeníticos, Editora Hemus, São Paulo, 1994, p. 107-119.
- 2 PADILHA, A.F.; PLAUT, R. L.; RIOS, P.R. Stainless steels heat treatment. In: TOTTEN, G.E. (Ed.). Steel heat treatment: metallurgy and technologies. 2nd ed. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 2007. chap. 12, v. 2, p. 695-739.
- 3 ANGEL, T. Formation of martensite in austenitic stainless steels - effects of deformation, temperature, and composition. Journal of the Iron and Steel Institute, v. 177, p.165-174, 1954.
- 4 P. L. MANGONON, Jr.; GARETH, T. The martensite phases in 304 stainless steel. Metallurgical Transactions , v. 1, p.1577-1586, 1970.
- 5 LECROISEY, F.; PINEAU, A. Martensitic transformations induced by plastic deformation in the Fe-Ni-Cr-C system. Metallurgical Transactions, v. 3, p. 387-396, 1972.
- 6 REED, R.P. Austenitic steels at low temperatures, ed. By Reed, R.P. and HORIUCHI, T. Plenum Press, New York, 1983, 41p.
- 7 MARTINS, L. F. M.; PLAUT, R.L.; PADILHA, A.F. Effect of carbon on the cold-worked state and annealing behavior of two 18 wt %Cr – 8 wt % Ni austenitic stainless steel. ISIJ International, v. 38, p. 572-579, 1998.
- 8 PADILHA, A.F.; PLAUT, R.L.; RIOS, P.R. Annealing of cold-worked austenitic stainless steels. ISIJ International, v. 43, p. 135-143, 2003.
- 9 SCHRAMM, R.E.; REED, R.P. Stacking fault energies of seven commercial austenitic stainless steels. Metallurgical Transactions A, v. 6A, p.1345-1351, 1975.
- 10 EL DANAF, E.; KALIDINDI, S.R.; DOHERTY, R.D. Influence of grain size and stacking-fault energy on deformation twinning in FCC metals. Metallurgical Transactions A, v. 30, p.1223-1233, 1999.
- 11 BYUN, T.S.; HASHIMOTO, N.; FARRELL, K. Temperature dependence of strain hardening and plastic instability behaviors in austenitic stainless steel. Acta Materialia, v. 52, p. 3889-3899, 2004.
- 12 HECKER, S.S.; STOUT, M.G.; STAUDHAMMER, K.P.; SMITH, J.L. Effects of strain state and strain rate on deformation-induced transformation in 304 stainless steel. Part I Magnetic measurements and mechanical behavior. Metallurgical Transactions A, v. 13A, p. 619-626, 1982.
- 13 TALONEN, J.; ASPERGREN, P.; HÄNNINEN, H. Comparison of different methods for measuring strain induced α' -martensite content in austenitic steels. Materials Science and Technology, v. 20, p. 1506-1512, 2004.
- 14 B. D. CULLITY and S. R. STOCK: *Elements of X-ray diffraction*. 3rd Ed. Prentice Hall, New Jersey, 2001. chap. 1, p. 1-25.