

O FENÔMENO DE *DELAYED CRACKING* EM AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS AISI 304 COM ADIÇÃO DE NITROGÊNIO¹

Marta Ribeiro dos Santos²
Hélio José Batista Alves³
Robson Guimarães Lopes⁴
Berenice Mendonça Gonzalez⁵

Resumo

Foi avaliado o efeito do gradiente de martensita induzida por deformação sobre o fenômeno de *Delayed Cracking* em um aço inoxidável austenítico com adição de nitrogênio. Foram realizadas operações de embutimento e reembutimento para determinar a Razão Limite de Embutimento do Delayed Cracking (LDR-DC). As trincas características do fenômeno apareceram no topo do copo reembutido do *blank* para o qual o LDR-DC foi calculado. Pastilhas foram cortadas das paredes de copos embutidos e reembutidos para medição da fração volumétrica de martensita induzida por deformação pela técnica de difração de raios-X. A análise dos difratogramas revelou que a quantidade de martensita α' aumentava da base dos copos até o topo, ocorrendo tanto no embutimento quanto no reembutimento. A ocorrência do fenômeno foi associada à formação de uma alta quantidade de martensita α' no topo do copo reembutido, em torno de 60%, ou a um gradiente de martensita acima de 35%.

Palavras-chave: Fenômeno de *Delayed Cracking*; Aços inoxidáveis austeníticos com adição de nitrogênio; Martensita induzida por deformação; Embutimento.

DELAYED CRACKING PHENOMENON IN AISI 304 NITROGEN ADDED AUSTENITIC STAINLESS STEELS

Abstract

The effect of strain induced martensite (α') gradient on the Delayed Cracking Phenomenon in an nitrogen added austenitic stainless steel was examined. Deep drawing and redrawing operations were performed in different blank sizes in order to determine the Limit Drawing Ratio of Delayed Cracking (LDR-DC). The typical cracks appeared in the top of the redrawn cups formed from the blank of the LDR-DC. Round samples were cut from the walls of drawn and redrawn cups to measure the volume fraction of α' martensite, after the forming, by X-ray diffraction. The analysis of X-ray diffraction scans has shown that the amount of α' martensite was found to increase with the cup height for both drawn and redrawn operation. The occurrence of the Delayed Cracking Phenomenon was associated to high amount of martensite formed on the top edge of redrawn cups, close to 60% or a gradient this phase over 35%.

Key words: Delayed cracking phenomenon; Austenitic stainless steels nitrogen added, strain induced martensite; Deep drawing operation.

¹ Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.

² Aluno de doutorado - Pesquisador da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC.

³ Mestre, Pesquisador do Centro de Pesquisa da Acesita S.A.

⁴ Técnico do Centro de Pesquisa da Acesita S.A.

⁵ Doutor, Professor do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG.

1 INTRODUÇÃO

O aumento do teor de nitrogênio nos aços inoxidáveis austeníticos além de estabilizar a austenita também promove o aumento de sua resistência mecânica e melhora a sua ductilidade. A presença de nitrogênio em maior quantidade nesta classe de aços também exerce efeito sobre a energia de falha de empilhamento do material e na estabilidade da fase austenítica em relação à transformação martensítica.⁽¹⁾ Dependendo dos elementos presentes na composição química das ligas inoxidáveis, a adição de nitrogênio pode diminuir ou aumentar a energia de falha de empilhamento. A literatura relata redução da energia de falha de empilhamento em aços Cr21Ni6Mn9 quando o teor de nitrogênio passou de 0,2 para 0,24% em massa e apresentou elevação em aços inoxidáveis austeníticos Cr13Mn19 quando seu teor passou de 0,05 para 0,23% em massa.⁽²⁾ Adições de nitrogênio aos aços inoxidáveis também levam à diminuição da transformação martensítica induzida por deformação, fato que exerce forte influência sobre processos de conformação mecânica, principalmente, no que concerne ao embutimento profundo.

Os aços inoxidáveis austeníticos quando severamente deformados por esta operação ficam sujeitos ao fenômeno de *Delayed Cracking*, caracterizado pela formação de trincas no topo de um copo embutido com sucesso que se desenvolvem, linearmente, em direção à sua base.⁽³⁻⁵⁾ A composição química, o gradiente de fração volumétrica de martensita induzida por deformação, a estrutura de deslocamentos e o teor de hidrogênio são fatores que estão diretamente relacionados ao surgimento do fenômeno.⁽⁴⁻¹²⁾

O efeito da composição química dos aços inoxidáveis austeníticos sobre o fenômeno de *Delayed Cracking* está associado à estabilidade da austenita em relação à transformação martensítica. Segundo Hoshino,⁽⁷⁾ Sumitomo,⁽⁸⁾ Sumitomo *et al.*,⁽⁹⁾ e Kim *et al.*,⁽¹¹⁾ o aumento nos teores de carbono e nitrogênio nos aços inoxidáveis austeníticos eleva a susceptibilidade de ocorrência do fenômeno. Kim *et al.*⁽¹¹⁾ afirmam que a fase martensítica contendo menos intersticiais possui maior quantidade de deslocamentos cujo efeito se reflete na deformação do material e torna o aço mais resistente aos efeitos do hidrogênio. No entanto, o aumento do teor de nitrogênio nos aços inoxidáveis austeníticos reduz a transformação martensítica de maneira semelhante ao ocorrido quando da adição de cobre aos aços AISI 304.⁽⁵⁾ A presença do cobre nestes aços diminuiu a fração volumétrica de martensita induzida por deformação ao longo das paredes de copos embutidos e reembutidos e, praticamente, suprimiu o fenômeno de *Delayed Cracking*.

Neste trabalho, procurou-se avaliar o gradiente de fração volumétrica de martensita induzida por deformação ao longo de paredes de copos embutidos e reembutidos de um aço inoxidável austenítico com teor de nitrogênio mais elevado que o encontrado em um aço AISI 304 tradicional. O efeito deste gradiente sobre o surgimento do fenômeno de *Delayed Cracking* foi estudado na tentativa de se estabelecerem níveis de fração volumétrica de martensita induzida por deformação para os quais o fenômeno se manifestava.

2 MATERIAL E MÉTODO

2.1 Material

Neste estudo foi avaliado um aço inoxidável austenítico de corrida industrial, recebido na forma de chapas de 0,6mm de espessura laminadas a frio e recozidas. A composição química do aço e sua temperatura Md_{30} , calculada de acordo com a equação de Nohara⁽¹³⁾ se encontram na Tabela 1.

Tabela 1: Composição química (% em peso) e temperatura Md_{30} (C°) do aço inoxidável austenítico.

Aço	C	N	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Mo	Nb	Md_{30}
H	0,0538	0,054	0,481	1,089	18,3	8,11	0,084	0,106	0,007	-2,8

A principal diferença existente entre o aço H e o aço austenítico AISI 304 reside no teor de nitrogênio cujo valor no aço deste trabalho aumentou em 0,016% em peso em relação ao aço inoxidável AISI 304 tradicional.

A microestrutura apresentada pelo aço antes da conformação à qual foi submetido foi a de um policristal monofásico 100% austenítico com grãos equiaxiais com tamanho ASTM 8, como se observa na Figura 1. Não se verificou a presença de martensita.

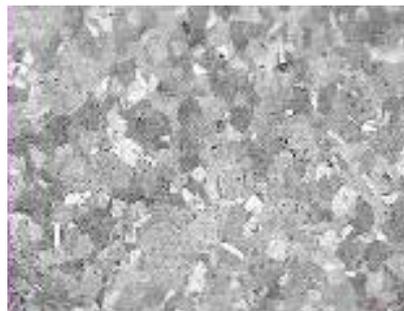


Figura 1: Microestrutura do aço inoxidável austenítico H.

2.2 Testes Mecânicos

Para ser avaliado em relação à susceptibilidade ao fenômeno de *Delayed Cracking*, o aço usado neste trabalho foi submetido às operações de embutimento e reembutimento, usando uma prensa Erichsen modelo 142-40. O aço H foi embutido em vários diâmetros de *blank* (56, 60, 65 e 66mm) usando um punção cilíndrico de base reta de 33mm de diâmetro. O reembutimento foi feito com um punção de 26mm de diâmetro com a mesma geometria do anterior. Todas as operações de conformação foram realizadas à temperatura ambiente e a uma velocidade de embutimento de 600mm/min. O enrugamento das bordas dos copos foi evitado pela aplicação de cargas de 10 a 12kN no prensa-chapa durante o embutimento e de 4 a 6kN no reembutimento. Todo o material foi lubrificado com bissulfato de molibdênio (Molycote) antes da conformação.

O fenômeno de *Delayed Cracking* foi caracterizado pelo parâmetro LDR-DC (Razão Limite de Embutimento do *Delayed Cracking*). Este parâmetro foi definido como sendo o diâmetro de *blank* para o qual o aço, submetido ao embutimento e ao reembutimento, tenha apresentado pelo menos uma trinca até 24h após o fim da

operação de reestampagem. Foi observado um lote contendo 15 copos embutidos e 15 copos reembutidos do aço H.

2.3 Avaliação da Fração Volumétrica de Martensita

Devido à curvatura a parede dos copos conformados, os valores de frações volumétricas de martensita α' (magnética) apresentaram grande dispersão quando medidos com ferritoscópio. Optou-se, então, pela medição por difração de raios-X. A fração volumétrica de martensita induzida por deformação, formada ao longo das paredes dos copos embutidos e reembutidos, foi medida no plano das amostras por difração de raios-X usando a radiação $K\alpha$ (Cu) e um cristal monocromador de grafite de um difratômetro Philips PW70. A determinação da quantidade de martensita por difração de raios-X foi baseada no princípio de que a intensidade integrada total de todos os picos de difração de uma determinada fase em uma mistura é proporcional à fração volumétrica daquela fase.

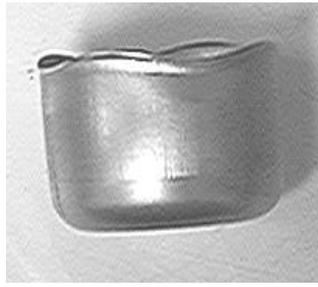
Para a determinação da fração volumétrica de martensita, pastilhas de 5mm de diâmetro foram cortadas ao longo das paredes dos copos em uma máquina de corte por eletroerosão Metals Research Servomet. A eletroerosão remove metal nas vizinhanças da ferramenta de corte, sem contato mecânico, através de uma série de centelhas controladas. Cada centelha promove a formação de uma cratera por fusão e vaporização de metal. Com o intuito de remover impurezas e efeitos do corte sobre o difratograma, cada pastilha foi atacada quimicamente de modo a causar uma redução em sua espessura. A solução usada para o ataque foi uma mistura de ácido clorídrico, ácido nítrico, glicerina e água destilada e em seguida, lavadas com detergente e etanol. As pastilhas foram fixadas no difratômetro através de um porta amostra especialmente desenvolvido para este fim.

A microestrutura do aço como recebido foi obtida por polimento eletrolítico e ataque químico com ácido oxálico.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Susceptibilidade ao Fenômeno de *Delayed Cracking*

Após o final da estampagem, os copos embutidos e reembutidos do aço H foram observados por um período de 24h para verificar a presença de fratura. Os copos embutidos apresentaram altura média de 24,7mm e os reembutidos, 34,3mm. Trincas nas bordas dos copos foram abertas quando o *blank* de 63mm foi reestampado na razão de embutimento de 2,42. Devido à presença das fraturas neste diâmetro de *blank*, esta razão de embutimento se tornou a razão limite de embutimento do *Delayed Cracking* (LDR-DC) para o aço H. As trincas abertas nas bordas dos copos reestampados apresentaram uma profundidade média de 1,0mm e apareceram, inicialmente, na face externa do copo e se desenvolveram em direção à face interna, atravessando a parede. Um exemplar de copo embutido e um reembutido com as trincas abertas após o forjamento podem ser vistos na Figura 2. Na Figura 3 uma das trincas abertas na borda do copo reembutido pode ser vista com maior ampliação.



(a)



(b)

Figura 2: Copo embutido (a) e reembutido (b) do aço inoxidável austenítico H.

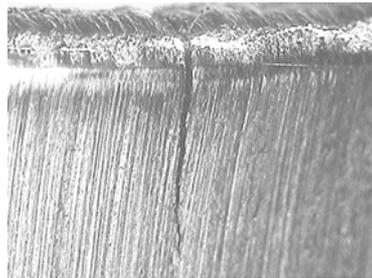


Figura 3: Vista em detalhe de uma das trincas abertas na borda do copo reembutido do aço H. Ampliação: 9x.

3.2 Fração Volumétrica de Martensita Induzida por Deformação

A Figura 4 mostra um difratograma de raios-X de uma das amostras cortadas da parede de um copo reembutido do aço H na razão limite de embutimento do *Delayed Cracking* (LDR-DC). Os planos individuais da austenita CFC e da martensita CCC são claramente identificados na figura. Três picos de cada fase foram utilizados para quantificar a fração volumétrica de cada uma na amostra.

Os resultados de fração volumétrica de martensita induzida por deformação ao longo das paredes dos copos embutidos na razão de embutimento de 1,90 e reembutidos no LDR-DC podem ser vistos nas Figura 5 e 6, respectivamente.

A fração volumétrica de martensita aumenta, gradualmente, da base dos copos até suas bordas. Porém, os valores máximos alcançados foram diferentes para cada operação de conformação. A quantidade máxima de martensita medida no copo embutido foi de aproximadamente 37%. Nos copos reembutidos a maior quantidade de martensita induzida por deformação nos estabilizou-se próximo de 70% e depois, declinou.

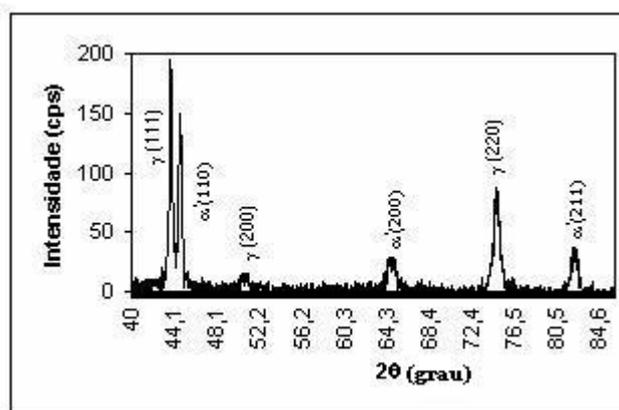


Figura 4: Difratograma de uma amostra extraída do copo reembutido do aço inoxidável austenítico H, usando radiação Cu Ka, mostrando a presença da austenita e da martensita α' .

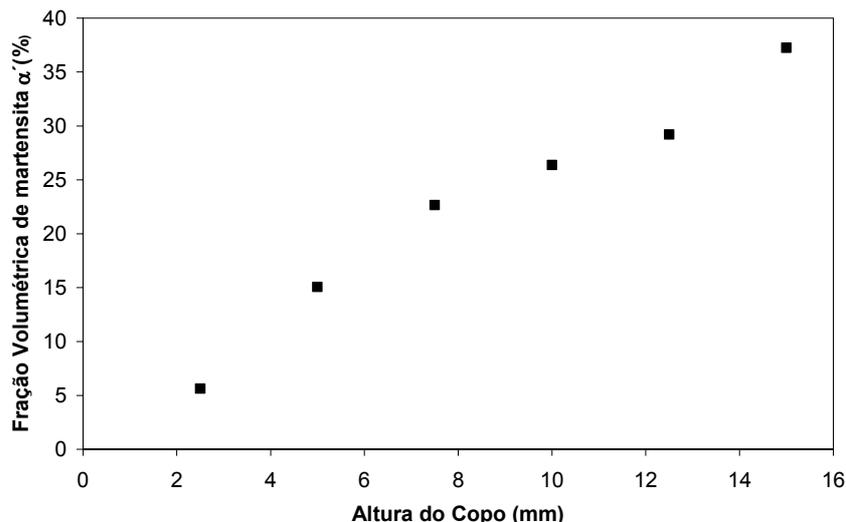


Figura 5: Variação da fração volumétrica de martensita induzida por deformação ao longo da parede de copos embutidos do aço H.

Este mesmo comportamento foi observado por Sumitomo⁽⁸⁾ em aços inoxidáveis austeníticos de composição derivada do AISI 304 com 6,2ppm de hidrogênio. O crescimento da fração volumétrica de martensita ao longo das paredes dos copos está consistente com os diferentes níveis de deformação sofridos pelo *blank* durante as operações de embutimento. Regiões próximas à área do punção (base do copo) necessitam de menores deformações para adentrar à garganta da matriz de embutimento. Já as regiões situadas na borda do *blank* apresentam fluxo metálico mais intenso para formar a parede do copo assim como a deformação requerida para entrar na matriz de embutimento.⁽¹⁴⁾ Como a quantidade de martensita α' depende do nível de deformação, a região mais deformada apresenta maior fração volumétrica desta fase.

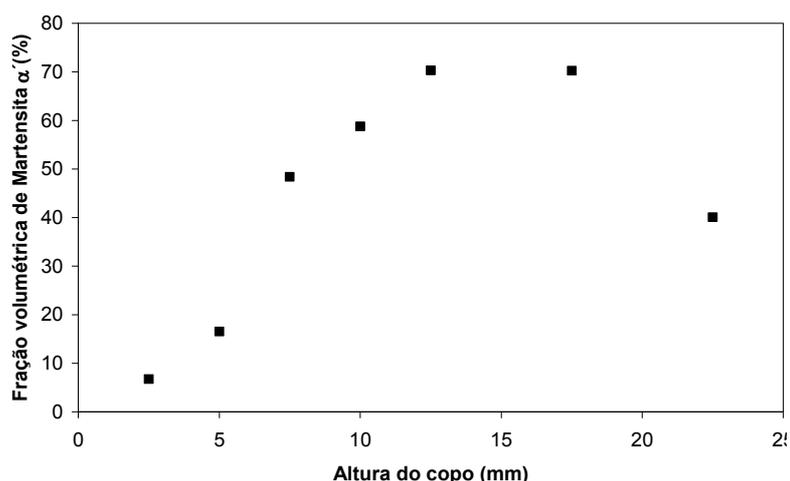


Figura 6: Variação da fração volumétrica de martensita induzida por deformação ao longo da parede de copos reembutidos do aço H.

Frehn e Bleck,⁽⁴⁾ Santos *et al.*⁽⁵⁾ e Berrahmoune *et al.*,⁽¹²⁾ relataram a existência de um gradiente de martensita induzida por deformação nas paredes de copos conformados por embutimento: Frehn e Bleck⁽⁴⁾ mediram quantidades de martensita induzida por deformação de até 5% na base dos copos embutidos e até 40% em

suas bordas, estabelecendo um gradiente de de martensita de 35%. Santos *et al.*⁽⁵⁾ mediram gradiente de martensita de até 64% em copos reembutidos de aços inoxidáveis de composição química tradicional e com adição de cobre, sendo que os primeiros apresentaram o fenômeno de *Delayed Cracking*. Já nos aços com teor mais elevado de cobre o fenômeno, praticamente, não se manifestou. No caso do aço H deste trabalho, que apresenta uma quantidade um pouco mais elevada de nitrogênio que um aço AISI 304 convencional, foram medidos gradientes de 33% de martensita induzida por deformação em copos embutidos e de 65% em copos reembutidos, tendo o fenômeno ocorrido com estes últimos. Estes resultados confirmam os relatos da literatura que afirmam que o surgimento do fenômeno de *Delayed Cracking* é mais propenso em aços que formam grande quantidade de martensita, acima de 60% na borda dos copos e que também apresentam grande variação de fração volumétrica de martensita induzida por deformação ao longo das paredes dos copos conformados (acima de 35%). O copo embutido do aço H não trincou e o que indica que as duas condições para ocorrência do fenômeno não foram satisfeitas.

A comparação dos gradientes de fração volumétrica de martensita induzida por deformação entre o aço H e o aço AISI 304 de permitirá avaliar o efeito da elevação do teor de nitrogênio sobre a formação da martensita. Este estudo já está sendo conduzido pelos autores deste trabalho.

4 CONCLUSÕES

- O fenômeno de *Delayed Cracking* foi observado no aço H cujo teor de nitrogênio foi aumentado em relação ao aço inoxidável AISI 304;
- As trincas características do fenômeno foram abertas quando o aço H foi reembutido a uma razão de embutimento de 2,42, que se tornou o LDR-DC deste aço;
- A fração volumétrica de martensita induzida por deformação variou ao longo das paredes dos copos conformados, aumentando gradualmente desde a base até o topo, confirmando os relatos da literatura;
- O surgimento do fenômeno de *Delayed Cracking* foi associado a gradientes de fração volumétrica de martensita acima de 35% ou a quantidade de martensita, formada na borda dos copos, acima de 60%.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa de doutorado e pela taxa de bancada concedidas a Marta Ribeiro dos Santos, à ACESITA S.A., pela realização dos ensaios de embutimento e a Andréia Bicalho, do departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG, pela realização das Difrações de raios-X.

REFERÊNCIAS

- 1 HENDRY, A., Developments in High Nitrogen Stainless Steels, *Wire Journal International*, pp. 140-144, 1994.
- 2 BRACKE, L., LIEBEHERR, M., AKDUT, N., COOMAN, B.C., *Developments and Characterization of High N, Ni Free Austenitic Stainless Steel*, Proceedings of The 7th International Conference on high Nitrogen Steels, pp. 331-341, 2004.
- 3 HOSFORD, W.F., CADDEL, R.M., *Metal Forming Mechanics and Metallurgy*, Prentice Hall Inc., 1st edition, Englewood Cliffs, 1983.
- 4 FREHN, A., BLECK, W., Effect of Austenite Stability on the Mechanical Properties and *Delayed Cracking* in Metastable Austenitic Steels, *Stainless Steel World (The Netherlands)*, v. 15, no. 1, pp. 40-45 2003.
- 5 SANTOS, M.R., ALVES, H.J.B., LOPES, R.G., GONZALEZ, B.M, Effects of Copper Addition on *Delayed Cracking* Phenomenon of Deep-Drawn and Redrawn Cups of Austenitic Stainless Steels, *Proceedings of COBEM 18th Interantional Congress of Mechanical Engineering*, November 6-11, Ouro Preto, 2005.
- 6 SCHALLER, F.W., SCHIMID, T.E., SNAPE, E., *Delayed Cracking* of Deep Drawn Stainless Steel, *Sheet Metal Industries*, v.10, pp.621-624, 1972.
- 7 HOSHINO, K.; Effect of Chemical Composition on Season Cracking of Metastable Stainless Steel. *Transactions ISIJ*, v. 20, pp. 147-153, 1977.
- 8 SUMITOMO, H., Earing and *Delayed Cracking* of Deep-Drawn Cup of Austenitic Stainless Steel Sheets, *Advanced Technology of Plasticity*, v. II, pp. 1289-1296, 1978.
- 9 SUMITOMO, H., SAWATANI, T., ARAKAWA, M., Effect of Chemical Compositions on *Delayed Cracking* of Deep Drawn Cup of 17%Cr-7%Ni-2%Cu Steel, *ISIJ Meeting*, p. 102, 1981.
- 10 IKEGAMI, Y., FUKUI, T., NISHI, T., Development of an Austenitic Stainless Steel for Deep Drawing, *International congress of Stainless Steel'99*, pp.211-219, 1999.
- 11 KIM, K.Y., CHOI, D. Y., KIM, K. T., *Delayed Cracking* Behaviour of Multi-Stage Deep-Drawn Cup of Austenitic Stainless Steel Sheets After Bright Annealing, *International Congress of Stainless Steel'99*, pp 199-207, 1999.
- 12 BERRAHMOUNE, M.R.,BERVEILLER,S.,INAL, K., PATOOR, E., *Delayed Cracking* in 301LN Austenitic Steel after Deep Drawing: Martensitic Transformation and Residual Stress Analysis, *Materials Science and Engineering A xxx (2006) xxx-xxx (Article in Press)*.
- 13 NOHARA, K. ONO, Y., OHASHI, N., Composition and Grain Size Dependencies of Strain induced Martensite Transformation in Metastable Austenitic Stainless Steels, *Transactions ISIJ*, v. 17, pp. 772-782, 1977.
- 14 ASM Handbook, v. 14 - Forming and Forging, fourth edition, ASM International, USA, 1992.