

TRANSFORMAÇÕES DE FASES EM AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO ESTUDADAS POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL ⁽¹⁾

*José Mário Carneiro Vilela ⁽²⁾
José Maria Duarte de Moraes ⁽³⁾
Margareth Spangler Andrade ⁽⁴⁾*

Resumo

O objetivo deste trabalho é estudar, por meio de ensaios de calorimetria exploratória diferencial, as diferentes transformações de fase que ocorrem durante o aquecimento de amostras de aço inoxidável austenítico contendo martensita induzida por deformação em tração. Corpos de prova foram submetidos a ensaios de tração em diferentes temperaturas e quantidades de deformação. A fração volumétrica de martensita α' induzida na deformação foi medida utilizando-se um detetor de ferrita. Amostras retiradas dos corpos de prova tracionados foram ensaiadas em um calorímetro exploratório diferencial, nos modos convencional e modulado, no intervalo de temperaturas de 25°C a 700°C. Foram observadas reações exotérmicas relacionadas à redistribuição de carbono e/ou precipitação de carbonetos de ferro e de cromo. Reações endotérmicas foram associadas à transformação reversa de martensita para austenita. As faixas de temperaturas em que ocorrem a reversão das martensitas ϵ (hexagonal compacta) e α' (tetragonal de corpo centrado) para a austenita, são determinadas.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis austeníticos; Calorimetria exploratória diferencial; Reversão de martensita.

¹ *Contribuição técnica ao 60º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais – ABM, Julho de 2005, Belo Horizonte.*

² *Dr., Pesquisador Associado CNPq/CETEC*

³ *M.Sc., Pesquisador Senior – ACESITA S.A. - Associada à ARCELOR.*

⁴ *Dr., Pesquisadora do CETEC, Profª. da REDEMAT/UFOP*

INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis de alta estampabilidade apresentam, usualmente, o efeito de plasticidade induzida por deformação (*transformation induced plasticity - TRIP*) (1). Tratam-se de aços austeníticos que se utilizam da transformação martensítica sofrida pela fase austenítica metaestável (γ , cúbica de face centrada), quando submetida a uma deformação. O produto desta transformação pode ser a martensita do tipo ε e/ou a do tipo α' . Estas martensitas foram matéria de estudo por microscopias de força atômica e de força magnética (2,3). Estes trabalhos objetivaram a identificação e a quantificação destas fases em corpos de prova de tração submetidos a diferentes deformações em temperaturas variadas. Para um aço tipo ABNT 304 verifica-se que a formação da martensita pode ocorrer diretamente $\gamma \rightarrow \alpha'$, ou na seqüência $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$, isto é, a austenita transforma-se primeiro em martensita ε e esta, a seguir, transforma-se em martensita α' .

As transformações reversas das martensitas ε e α' foram estudadas em amostras previamente deformadas, por ensaios dilatométricos, apoiados por análises microestruturais realizadas por microscopias ótica, de força atômica e de força magnética (4,5). Enquanto o mecanismo de cisalhamento foi constatado na transformação reversa $\gamma \rightarrow \varepsilon$, mecanismos concorrentes de difusão e cisalhamento foram observados na transformação $\alpha' \rightarrow \gamma$. Simultaneamente a esta última transformação, foi observada, ainda, a precipitação de carbonetos de cromo (5).

A transformação reversa da martensita α' induzida por deformação em um aço inoxidável austenítico foi recentemente estudada por calorimetria exploratória diferencial (DSC) (6). Uma amostra de aço ABNT 304 contendo 12% de martensita α' induzida por laminação a frio foi analisada durante aquecimento entre 25°C e 100°C com taxa de 20°C/min, em atmosfera de argônio. Três regiões diferentes foram observadas na curva de DSC, correspondendo a um pico endotérmico entre 470°C e 550°C e dois picos exotérmicos, o primeiro com máximo em 590°C e o segundo situado entre 660°C e 850°C. O pico endotérmico foi atribuído à reversão $\alpha' \rightarrow \gamma$. Os picos exotérmicos foram atribuídos à precipitação de carbonetos de cromo ($(Cr, Fe)_{23}C_6$) e à recristalização da austenita deformada, nesta ordem. Não foi observada reversão de martensita ε (6).

No presente trabalho, um aço inoxidável tipo ABNT 304 é estudado por meio de calorimetria exploratória diferencial e calorimetria exploratória diferencial modulada (MDSC). São estudadas amostras contendo martensitas ε e α' . Visando avaliar a contribuição de diferentes quantidades destas fases no comportamento de reversão do aço inoxidável ABNT 304, foram analisadas amostras tracionadas com diferentes deformações verdadeiras e em várias temperaturas.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram utilizadas amostras comerciais de chapas de 0,6mm espessura de aço ABNT 304 com composição apresentada na Tabela I.

Tabela 1. Composição do aço ABNT 304 estudado (% em peso).

C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N	Co	Cu
0,060	0,39	1,31	18,09	8,03	0,040	0,033	0,10	0,07

Martensitas ε e α' induzidas por deformação foram obtidas em duas séries de ensaios de tração. Na primeira, corpos de prova de tração medindo 180x25x0,6mm foram isotermicamente deformados em uma máquina universal de testes mecânicos, com câmara de controle de temperatura, com deformações verdadeiras entre 0,05 e 0,35, na temperatura de -10°C . Na segunda série, corpos de prova idênticos foram deformados com deformação verdadeira de 0,30 em temperaturas no intervalo entre -15°C e 65°C . Desta forma, foi possível obter amostras contendo diferentes teores de martensitas ε e α' , e, ainda, amostras nas quais nenhuma martensita foi observada.

A quantidade de martensita α' induzida por deformação foi medida por técnica magnética utilizando-se um detector de ferrita. A calibração deste detector foi realizada por medidas em balança de saturação magnética. A fração volumétrica de martensita α' obtida variou de 0,1% a 95%.

Amostras, pesando 200mg, retiradas dos corpos de prova tracionados, foram aquecidas em calorímetro exploratório diferencial no intervalo de 50°C a 700°C , com taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, em atmosfera de argônio. Não foram utilizadas amostras de referência uma vez que experimentos utilizando o mesmo material sem deformação como referência apresentaram os mesmos resultados qualitativos. Com o objetivo de se minimizar ruídos nas curvas de DSC, uma segunda corrida com a mesma amostra foi realizada imediatamente após o primeiro ensaio e o resultado obtido subtraído daquele obtido na primeira corrida. Como as reversões das martensitas ε e α' , bem como as reações de precipitação, são processos irreversíveis este procedimento ressalta estas reações e minimiza ruídos do equipamento.

Ensaio de calorimetria exploratória diferencial modulada foram realizados em algumas amostras. Esta técnica utiliza a modulação senoidal da rampa de aquecimento e o sistema separa as componentes reversíveis e irreversíveis dos calores envolvidos nas reações (7). Nas análises de MDSC, foram utilizadas amostras deformadas, pesando 100mg, e amostras de referência não deformadas, do mesmo aço e de mesmo peso. A taxa de aquecimento foi de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e a intensidade de modulação da temperatura foi de $1,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Por limitação do equipamento, a temperatura máxima para estes ensaios é de 600°C . Da mesma forma que nos ensaios anteriores, duas corridas consecutivas foram realizadas e os resultados subtraídos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1(a) mostra a primeira e a segunda corridas de DSC para uma amostra com deformação verdadeira de 0,3 na temperatura de -15°C . Logo após a deformação, a fração volumétrica de martensita α' medida foi de 92%. Após o primeiro ensaio no DSC, esta quantidade caiu para 8,6%, indicando que uma pequena quantidade de fase magnética está ainda presente na amostra depois do aquecimento até 700°C . Corridas realizadas, subseqüentemente, na mesma

amostra, não sofreram alteração na curva e as frações de fase magnética medidas após cada ensaio foram praticamente iguais.

A Figura 1(b) apresenta a curva obtida da subtração dos dois primeiros ensaios. Observam-se duas regiões distintas:

- uma região exotérmica entre 200°C e 450°C ;e
- uma região endotérmica entre 450°C e 600°C.

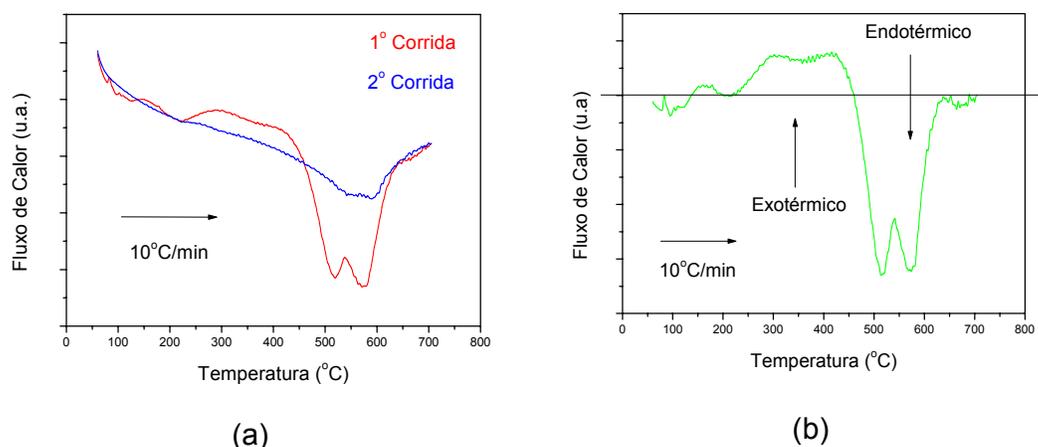


Figura 1. (a) Ensaios consecutivos de DSC realizados em uma amostra com deformação verdadeira de 0,3, na temperatura de -15°C. (b) Subtração do resultado dos dois ensaios.

Para auxiliar a interpretação destes resultados, eles foram comparados com aqueles obtidos anteriormente por ensaios dilatométricos (3,4). A Figura 2 apresenta a curva de DSC e a curva dilatométrica de uma amostra tracionada a -10°C com deformação verdadeira de 0,35. Esta amostra possui aproximadamente 95% de martensita α' , não tendo sido identificada a presença de martensita ε . Sobreposta a esta curva encontra-se a derivada, em relação à temperatura, da curva de dilatação da amostra.

De 50°C a 200°C um pequeno pico é observado dificultando, em alguns casos, a análise das curvas de DSC nesta faixa de temperaturas. Uma larga região exotérmica é aparente entre 200°C e 450°C. Nota-se que, até esta temperatura, não são observadas alterações na curva dilatométrica. Esta região exotérmica é provavelmente composta de vários picos, que corresponderiam a diferentes reações de acomodação e/ou precipitação do carbono que ocorrem na martensita α' a medida que a amostra vai sendo aquecida (7).

A seguir, é identificada uma região endotérmica entre 450°C e 650°C. Esta região pode ser interpretada como duas reações endotérmicas, ocorrendo a primeira entre 450°C e 550°C e a segunda entre 550°C e 650°C. Na primeira reação endotérmica, observa-se na curva dilatométrica uma diminuição na taxa de dilatação no corpo de prova. Nesta faixa de temperaturas predomina a reversão martensítica $\alpha' \rightarrow \gamma$ com componente de cisalhamento (3).

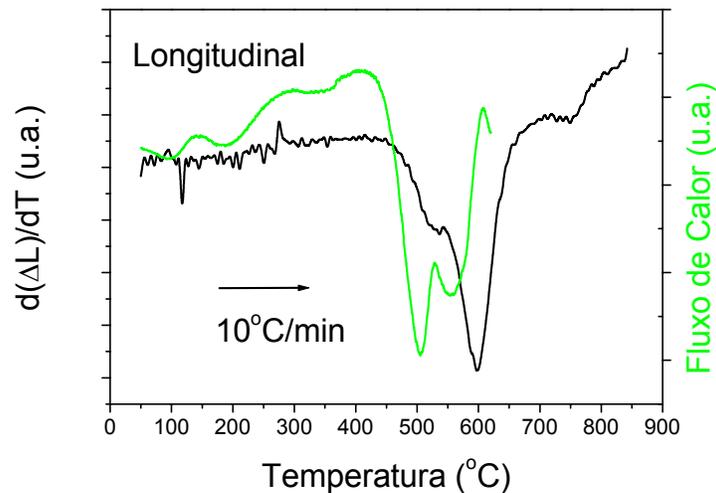


Figura 2. Curvas de derivada da dilatação de corpo de prova (preta) e do fluxo de calor (verde), em função da temperatura, de uma amostra tracionada com deformação verdadeira de 0,35, em -10°C .

A segunda reação endotérmica está associada ao segundo pico da dilatometria, que foi identificado em trabalhos anteriores como relacionada à transformação $\alpha' \rightarrow \gamma$ com forte componente difusional. É possível, ainda, que exista uma terceira reação ocorrendo em torno de 540°C . Esta reação é exotérmica, podendo ser identificada como a precipitação de carbonetos de cromo. A presença de carbonetos formados a partir de 500°C foi observada por microscopia de força atômica (3).

Objetivando separar as reações reversíveis das irreversíveis foram realizados ensaios de MDSC. A figura 3(a) apresenta o fluxo de calor total, enquanto a figura 3(b) apresenta os fluxos de calor reversível e irreversível da mesma amostra. A região exotérmica vista entre 200°C e 450°C é dominada por reações irreversíveis. Uma outra região exotérmica, irreversível, tem início logo a seguir, isto é, acima de 500°C . Ela pode ser atribuída à formação de carbonetos do tipo M_{23}C_6 , como proposto por Haessbner e colaboradores (6).

O fluxo de calor reversível apresenta um reação endotérmica suave, sem temperatura de início definida, que possivelmente está relacionada à desmagnetização da martensita α' com o aumento da temperatura. A primeira descontinuidade na curva de calor reversível, em aproximadamente 520°C , pode ser atribuída à transformação $\alpha' \rightarrow \gamma$, enquanto a segunda, em aproximadamente 580°C , pode ser atribuída a transição ferromagnética \rightarrow paramagnética da martensita α' ainda não transformada ou da ferrita formada pelo revenimento da martensita α' . Esta mesma descontinuidade pode ser observada em todas as curvas de DSC.

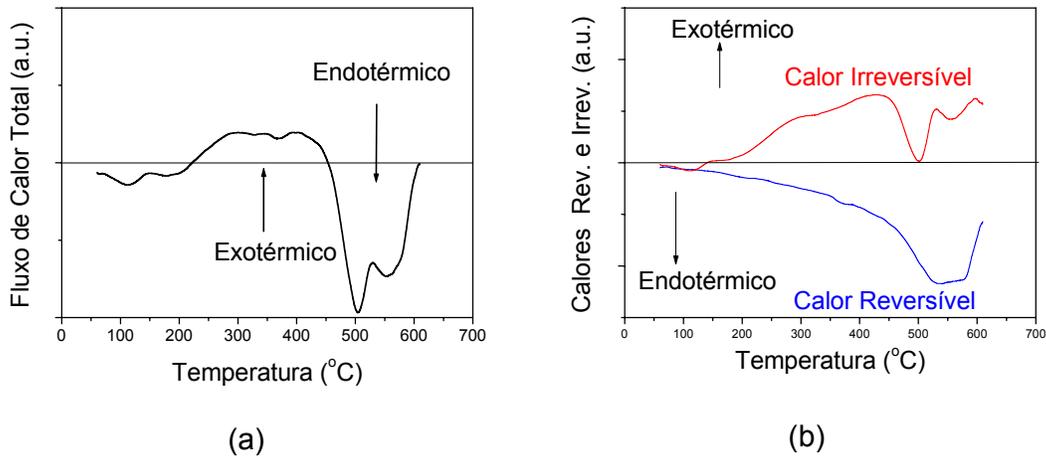


Figura 3. Fluxo de calor total (a) e fluxos de calor reversível e não reversível (b) obtidos na amostra com deformação de 0,3 na temperatura de -15°C .

A separação dos fluxos de calor reversível e não reversível apresenta uma evidência de que a segunda interpretação da região endotérmica entre 450°C e 650°C , deve ser correta, isto é, simultaneamente à reação endotérmica, ocorre uma reação exotérmica. Outro aspecto importante resultante da separação dos fluxos de calor é o fato da descontinuidade na curva de calor reversível atribuída à transformação $\alpha' \rightarrow \gamma$ ocorrer em 520°C , enquanto na interpretação de resultados de dilatométrica (3) e ensaios de difração de raios-X com aquecimento realizado *in situ* esta reação inicia-se por volta de 450°C (10).

As Figuras 4a e 4b apresentam as frações volumétricas de martensita e as curvas de DSC, respectivamente, de amostras de tração com deformações verdadeiras de 0,05 a 0,35, realizadas na temperatura de -10°C . Na Figura 4a é possível ver como a quantidade de martensita α' aumenta com a deformação. Na Figura 4b um pequeno pico endotérmico é observado entre 100°C e 200°C nas amostras com deformações verdadeiras de 0,05 e 0,1. Este pico pode ser atribuído à reversão da martensita ε presente nesta amostras. Esta transformação endotérmica pode ser melhor observada na Figura 5 na qual a curva de DSC da amostra com deformação verdadeira de 0,05 está mostrada em escala ampliada. A presença de martensita ε foi também confirmada por dilatométrica, microscopias de força atômica e força magnética e difração de raios X (2,3,10). Estes resultados evidenciam que a transformação $\varepsilon \rightarrow \gamma$ ocorre no intervalo de $80\text{-}200^{\circ}\text{C}$. Outro aspecto importante é que a presença da martensita ε pode ser detectada por todas estas técnicas apenas nas amostras submetidas a deformações muito baixas, antes que ocorra a transformação $\varepsilon \rightarrow \alpha'$.

Os picos associados à região exotérmica entre 200°C e 450°C , a região endotérmica entre 450°C e 650°C e o pico exotérmico em 540°C aumentam com a quantidade de martensita α' , em concordância com as interpretações de precipitação de carbonetos de ferro, desmagnetização de α' e precipitação de carbonetos de cromo, respectivamente. Todas estas reações ocorrem em regiões martensíticas e devem aumentar com a fração volumétrica desta fase.

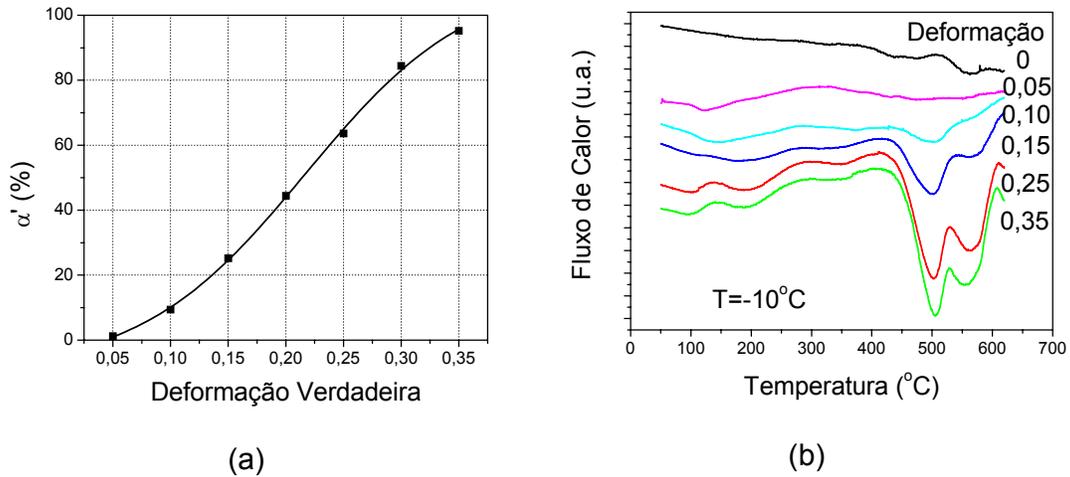


Figura 4. Fração volumétrica de martensita α' em amostras com deformação verdadeira de 0,05 a 0,35 realizada na temperatura de -10°C (a). Curvas de DSC para algumas destas amostras (b).

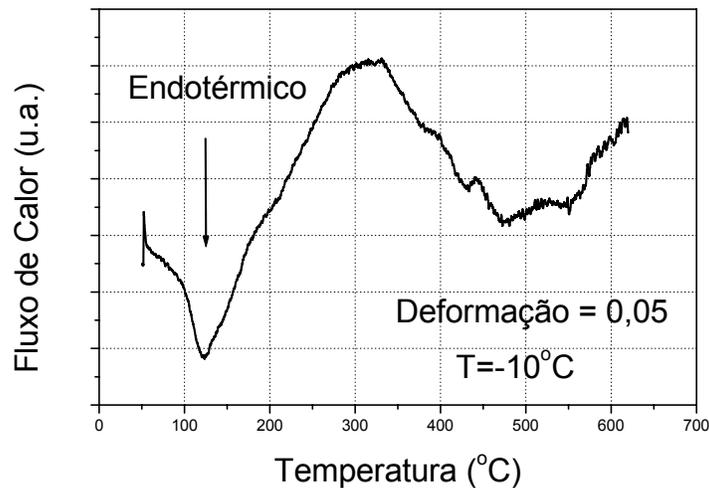
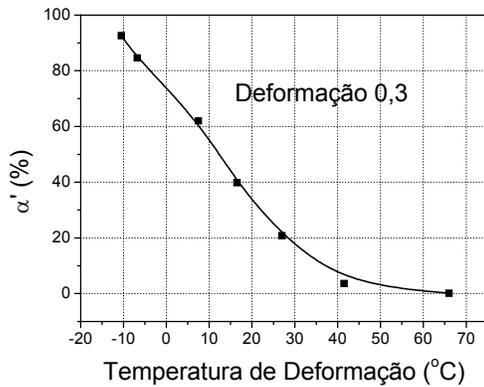
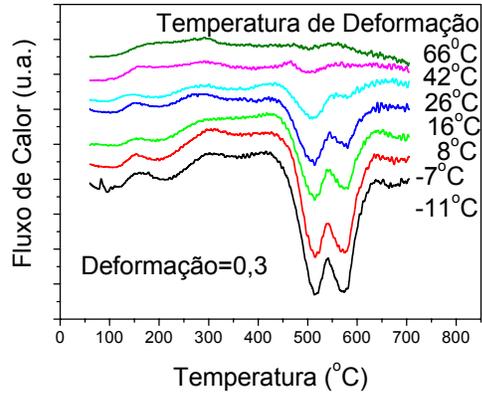


Figura 5. Curva de DSC da amostra com deformação verdadeira de 0,05 realizada na temperatura de -10°C .

As Figuras 6(a) e 6(b) mostram a fração volumétrica de martensita α' e as curvas de DSC, respectivamente, de amostras com deformação verdadeira de 0,3 tracionadas em diferentes temperaturas. Não é observada transformação $\varepsilon \rightarrow \gamma$ nas curvas de DSC. Este fato pode ser explicado pelo elevado grau de deformação destas amostras fazendo com que a maior parte da martensita ε tenha, neste estágio, sofrido a transformação $\varepsilon \rightarrow \alpha'$. Assim sendo, as pequenas frações de martensita ε restantes não foram detectadas por DSC. A larga região exotérmica entre 200°C e 450°C , a região endotérmica entre 450°C e 650°C e o pico exotérmico em 540°C são observados somente nas amostras contendo martensita α' e todas estas reações aumentam com a quantidade desta fase.



(a)



(b)

Figura 6. Fração volumétrica de martensita α' para amostras com deformação verdadeira de 0,3 tracionadas em diferentes temperaturas (a). Curvas de DSC destas amostras (b).

CONCLUSÕES

- A transformação $\varepsilon \rightarrow \gamma$ é observada nas curvas de DSC como uma transformação endotérmica entre 80°C e 200°C. Esta transformação é observada apenas em amostras com pequenas deformações realizadas em baixas temperaturas.
- A reação exotérmica irreversível entre 200°C e 450°C pode ser explicada como redistribuição de carbono e/ou precipitação de carbonetos nas regiões contendo martensita α' .
- A reação exotérmica irreversível que se inicia em torno de 500°C, com máximo em 540°C pode ser atribuída à formação de carbonetos de cromo tipo $M_{23}C_6$.
- A reação endotérmica reversível, observada entre 50°C e 600°C, pode estar relacionada à desmagnetização da amostra.
- A transformação $\alpha' \rightarrow \gamma$ ocorre no intervalo 450-650°C.

Agradecimentos

Ao PADCT/FINEP pelo apoio financeiro, e ao DEMET/UFMG, pela realização dos ensaios de tração.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PECKNER, D.; BERNSTEIN, I.M.; **Handbook of Stainless Steels**, McGraw-Hill, p. 4.1–4.78, 1977.
2. VILELA, J.M.C., OLIVEIRA, N.J.L., ANDRADE, M.S., MORAES, J.M.D., 55º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais - ABM, Rio de Janeiro, Brasil, 2000. **Anais do 55º Congresso Anual da ABM**, 2000.

3. VILELA, J.M.C., OLIVEIRA, N.J.L., ANDRADE, M.S., GONZALEZ, B.M., SANTOS, C.E.R., MORAES, J.M.D., MANTEL, M.J., **Metalurgia e Materiais – Engenharia e Aplicações de Materiais** no 2, v. 58, no 520, p. 25-31, 2002.
4. Andrade, M.S., Vilela, J.M.C., Gomes, O.A., Castro, A.L.R., Pinto, T.B., Oliveira, N.J.L., Serrano, A.T.L., Moraes, J.M.D., “Martensite reversion in AISI 304 austenitic stainless steel” (in portuguese), **Proceedings of the 58° Congress of the Brazilian Association of Metallurgy and Materials-ABM**, p. 3155 – 3164, Rio de Janeiro, July, 2003.
5. Andrade, M.S., Vilela, J.M.C., Castro, A.L.R., Oliveira, N.J.L., Moraes, J.M.D., “Reversion of tensile induced at different temperatures martensite in type AISI 304 steel” (in portuguese), **Proceedings of the 59° Congress of the Brazilian Association of Metallurgy and Materials-ABM**, p. 3224 - 3233, São Paulo, July, 2003.
6. Haessner, F., Plaut, R.L., Padilha, A. F., “Separation of static recrystallization and reverse transformation-induced martensite in an austenitic stainless steel by calorimetric measurements”, **ISIJ International**, 43, 9, p. 1472-1474, 2003.
7. Davis, C., Green, A., “Modulated DSC: Who needs it?”, TA Instruments Technical Note, New Castle, Delaware.
8. CHENG, L., BRAKMAN, C.M., KOREVAAR, B.M., MITTEMEIJER, E.J., **Met. Trans., A**, 19A, p. 2415, 1988.
9. Gomes, O.A., Relatório Interno, Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais - CETEC, 2002.

PHASE TRANSFORMATIONS IN AUSTENITIC STAINLESS STEEL STUDIED BY DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY

*José Mário Carneiro Vilela
José Maria Duarte de Moraes
Margareth Spangler Andrade*

Abstract

The aim of this work is to study, using differential scanning calorimetry, the different phase transformations that occur during heating an ASTM 304 austenitic stainless steel, containing ε (hexagonal compact) and α' (body centered cubic) martensites induced by deformation in tensile tests at different temperatures. The volumetric fraction of α' was measured with a ferrite detector. Samples were taken from deformed specimens and analyzed by differential scanning calorimetry, using the conventional and the modulated operation modes, in the temperature range of 25°C to 700°C. Exothermic reactions related to carbon redistribution and/or iron and chromium carbide precipitations were observed. The $\varepsilon \rightarrow \gamma$ and the $\alpha' \rightarrow \gamma$ reversion temperatures are determined.

Key-words: Austenitic stainless steels; Differential scanning calorimetry; Martensite reversion transformations