

# **EFEITO DA TEMPERATURA NA ESTRUTURA E ESTABILIDADE DE LIGAS Fe - 18 Cr - (0 a 60) Ni**

**Bubani, F. C., Decarli, C. C. M., Brollo, G. L., Barreto, E. H., Diniz, A. E e Mei, P. R.**

Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp, Campinas, SP, Brasil.

[franco@fem.unicamp.br](mailto:franco@fem.unicamp.br), [pmei@fem.unicamp.br](mailto:pmei@fem.unicamp.br)

## **RESUMO**

O material estudado consiste de uma série de ligas com composição base (% em peso): 18Cr - 0,01C - 0,2Si - 0,4Mn, e teores de níquel variando de zero a 60%. Analisou-se a microestrutura por microscopia ótica das ligas no estado recozido e após deformação à temperatura ambiente, 350 e 700°C, de modo a simular as altas temperaturas alcançadas na usinagem dessas ligas. Foram também gerados diagramas de equilíbrio das ligas por termodinâmica computacional (Thermocalc) para se prever o comportamento destas ligas em uma larga faixa de temperaturas. As condições teóricas de equilíbrio termodinâmico do sistema foram comparadas às microestruturas observadas, indicando que a fase CFC nas ligas com teor de níquel entre 10% e 30% em peso está, na realidade, em uma condição metaestável à temperatura ambiente. Foi observada transformação martensítica induzida por trabalho a frio na liga com 10%Ni, validando os cálculos computacionais.

Palavras chave: aços inoxidáveis, ligas à base de níquel, microestrutura, usinabilidade, termodinâmica computacional.

## **ABSTRACT**

The material studied consists of a series of alloys with basic composition (weight %): 18Cr - 0.01 C - 0.2 Si - 0.4 Mn, and levels of nickel varying from zero to 60%. Alloys in the annealed condition and after deformation at room temperature, 350 and 700°C to simulate the high temperatures achieved during machining were observed by optical microscopy. Equilibrium diagrams were generated by computational thermodynamics (Thermocalc) to predict the behavior of these alloys in a wide range of temperatures. The theoretical thermodynamic equilibrium conditions of the system were compared to the observed microstructures, indicating that the CFC phase in alloys with nickel content between 10% and 30% is, in fact, in a metastable condition at room temperature. It was observed martensitic transformation induced by cold work in the alloy with 10% Ni, validating the computer calculations.

Key words: stainless steel, nickel-based alloys, microstructure, machinability, computational thermodynamics.

## INTRODUÇÃO

O sistema Fe-Cr-Ni engloba materiais de alto valor agregado, como alguns aços de alta liga e as ligas especiais à base de níquel [1,2]. Os principais representantes das ligas de composição básica Fe-Cr (sem adição de níquel) são os aços inoxidáveis ferríticos. Os principais representantes das ligas Fe-Cr-Ni são os aços inoxidáveis austeníticos e as superligas à base de níquel. As superligas à base de níquel possuem adições de outros elementos para a obtenção de resistência mecânica satisfatória a temperaturas elevadas. Nas ligas estudadas no presente trabalho, todas com teor de cromo fixo em 18%, a variação do teor de níquel entre 10% e 60% levou a composições base de aços inoxidáveis ferríticos, aços inoxidáveis austeníticos e ligas à base de níquel.

Os diagramas de fases no equilíbrio são valiosas ferramentas no estudo das possíveis fases que ocorrem em um material. Seu uso, entretanto, apresenta algumas limitações importantes. A rigor, na maioria dos sistemas, o equilíbrio não é atingido em uma escala de tempo compatível com o processamento do material. Os diagramas de fase no equilíbrio também ignoram as fases metaestáveis, as quais, freqüentemente, têm propriedades interessantes e importância tecnológica e científica. Por todas essas considerações, o diagrama de fases deve ser usado com cuidado e bom senso para prever o comportamento e a microestrutura de ligas comerciais.

A análise do sistema Fe-Cr-Ni permite observar que o níquel expande o campo austenítico. Na ausência de níquel o sistema não apresentará austenita à temperatura ambiente. Na medida em que o teor de níquel aumenta, passa-se a ter austenita, numa condição metaestável, sendo que a quantidade mínima de níquel necessária para que o material apresente uma estrutura essencialmente austenítica à temperatura ambiente depende, dentre outros fatores, do teor de cromo. É possível induzir transformação martensítica na austenita metaestável tanto por deformação quanto por resfriamento criogênico. Na medida em que se adiciona mais níquel ao sistema, a fase austenítica torna-se progressivamente mais estável, sendo que acima de determinado teor de níquel a fase austenítica não apresentará transformação martensítica [3].

Vários estudos sobre a transformação martensítica no sistema Fe-Cr-Ni estão disponíveis na literatura. Estudos mais antigos focaram principalmente na cristalografia das fases formadas a partir da austenita, nos mecanismos e na ordem da transformação [4-8]. Duas fases martensíticas distintas podem ser formadas a partir da austenita, no sistema Fe-Cr-Ni: a martensita  $\epsilon$ , que possui estrutura hexagonal compacta, e a martensita  $\alpha'$ , que possui estrutura cúbica de faces centradas. Trabalhos mais recentes estudaram a microestrutura submetida a grandes deformações a frio [9], o comportamento termodinâmico do sistema [10], a formação, a morfologia e as propriedades das fases martensíticas [11, 12].

## 2 - MATERIAIS E MÉTODOS

As ligas foram produzidas pela Villares Metals. As ligas foram forjadas e laminadas em temperaturas na faixa de 1150 a 1180 °C, recozidas a 1050 °C por 1 hora e resfriadas em água. O material foi entregue na forma de barras de seção circular, com diâmetro de 54 mm, cuja composição é apresentada na Tabela 1.

Foram preparadas quatro amostras para cada liga: uma no estado recozido e 3 outras retiradas próximas aos locais de ruptura de corpos de prova após ensaios de tração na temperatura ambiente, 350 e 700 °C. As amostras deformadas foram seccionadas em um plano paralelo ao eixo de tração.

Tabela 1: Composição das ligas utilizadas no trabalho (% em peso)

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	P	S	N
<b>10Ni</b>	0,016	0,22	0,4	18,0	10,2	0,11	0,011	0,0035	0,030
<b>20Ni</b>	0,014	0,21	0,41	18,0	20,0	0,09	0,010	0,0031	0,028
<b>30Ni</b>	0,013	0,22	0,44	18	30,2	0,07	0,007	0,0027	0,031
<b>40Ni</b>	0,015	0,21	0,45	18	40,2	0,05	0,007	0,0026	0,005
<b>50Ni</b>	0,012	0,20	0,44	18,1	50,0	0,03	0,006	0,0023	0,005
<b>60Ni</b>	0,010	0,21	0,46	17,8	60,2	0,02	0,006	0,0017	0,005

Os diagramas de equilíbrio foram calculados com o software Thermocalc for Windows, utilizando o banco de dados FEDAT. Para demonstrar os efeitos dos elementos de liga no sistema Fe-Cr-Ni, foi elaborado um diagrama para cada liga, de acordo as composições da tabela 1.

### 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### Simulação por termodinâmica computacional

A simulação realizada pelo programa *Thermocalc* mostrou que as seis ligas contendo níquel poderiam ser adequadamente representadas por apenas três diagramas de equilíbrio, pois a composição das ligas 10Ni e 20Ni levou a diagramas praticamente idênticos, assim como a composição das ligas 40Ni, 50Ni e 60Ni. São apresentados, na figura 1, os 3 diagramas em função da temperatura e da fração de níquel, que possuem diferenças significativas: o diagrama 1 corresponde às ligas 10Ni e 20Ni, o diagrama 2 corresponde à liga 30Ni e o diagrama 3 corresponde às ligas 40Ni, 50Ni e 60Ni, que apresentam menores teores de nitrogênio.

Há a presença, nos três diagramas, de campos de precipitação de carbonetos ( $M_{23}C_6$  e  $M_7C_3$ ) até 900 °C. Todos os diagramas apresentam, também, a fase sigma em temperaturas inferiores a 750 °C. Os diagramas 1 e 2 são muito semelhantes, exceto para temperaturas em torno de 800 °C com teores de níquel acima de 40%, onde há a presença de um campo de austenita +  $M_7C_3$  no diagrama 1 (marcado com o número 15) e a ausência desse campo no diagrama 2. O diagrama 3 apresenta uma diminuição de regiões onde há a ocorrência de nitretos em relação aos diagramas 1 e 2. No diagrama 3 a presença de nitretos está restrita para teores de níquel acima de, aproximadamente, 30% e temperaturas de até 700 °C, enquanto nos diagramas 1 e 2 a presença de nitretos abrange uma maior faixa de temperaturas e teores de níquel, ocorrendo nitretos em temperaturas até cerca de 850 °C, para 50%Ni.

As estruturas previstas no diagrama para temperaturas da ordem de 600 °C dificilmente são obtidas na prática, devido à dificuldade de se atingir as condições de equilíbrio nessas temperaturas, que exigiriam tempos muito longos, incompatíveis com os processos reais de produção.

Em todos os diagramas, observa-se que a  $T_{liquidus}$  diminui ligeiramente com o aumento do teor de níquel, de 1500 °C, em 0%Ni, para, aproximadamente, 1400 °C, para 70%Ni, teor de níquel máximo no diagrama.

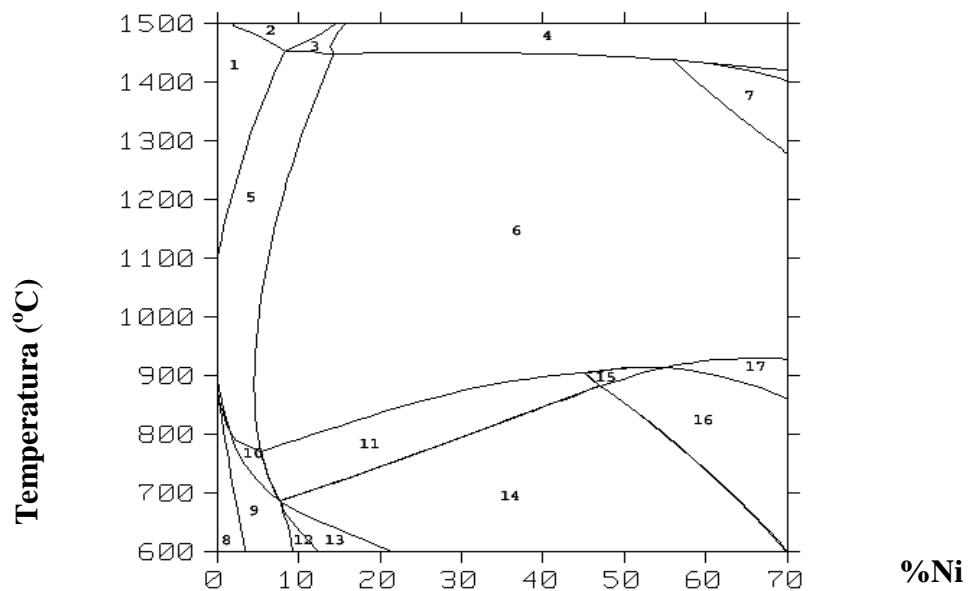


Diagrama 1 - Válido para as ligas 10Ni e 20Ni.

Nº	Fases presentes	Nº	Fases presentes
1	CCC	10	CCC + CFC + $M_{23}C_6$
2	Líquido + CCC	11	CFC + $M_{23}C_6$
3	Líquido + CCC + CFC	12	CCC + CFC + nitreto + $M_{23}C_6$ + sigma
4	Líquido + CFC	13	CFC + nitreto + $M_{23}C_6$ + sigma
5	CCC + CFC	14	CFC + nitreto + $M_{23}C_6$
6	CFC	15	CFC + $M_7C_3$
7	Líquido + CFC	16	CFC + nitreto + $M_7C_3$
8	CCC + nitreto + $M_{23}C_6$	17	CFC + nitreto
9	CCC + CFC + nitreto + $M_{23}C_6$		

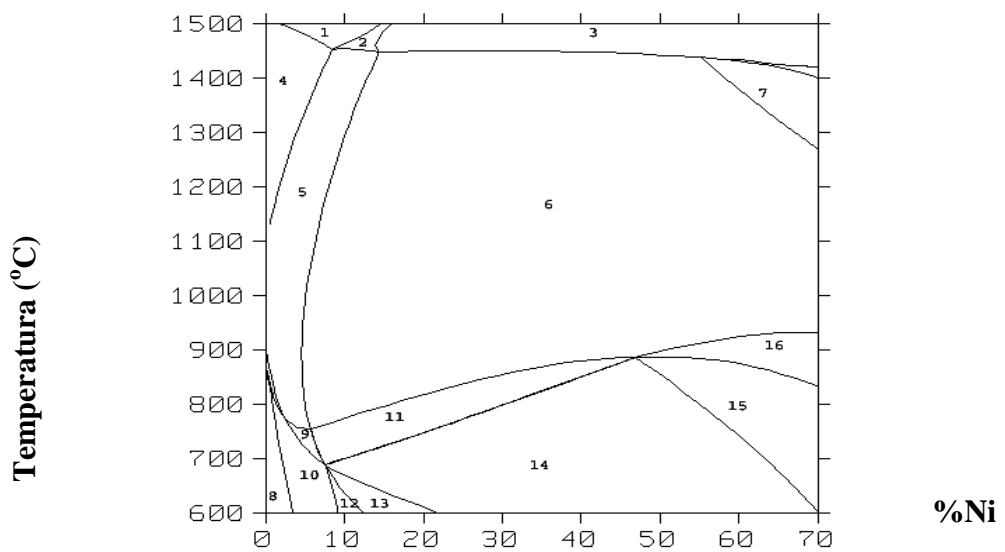


Diagrama 2. Válido para a liga 30Ni.

Nº	Fases presentes	Nº	Fases presentes
1	Líquido + CCC	10	CCC + CFC + nitreto + $M_{23}C_6$
2	Líquido + CCC + CFC	11	CFC + $M_{23}C_6$
3	Líquido	12	CCC + CFC + nitreto + $M_{23}C_6$ + sigma
4	CCC	13	CFC + nitreto + $M_{23}C_6$ + sigma
5	CCC + CFC	14	CFC + nitreto + $M_{23}C_6$
6	CFC	15	CFC + $M_7C_3$
7	Líquido + CFC	16	CFC + nitreto
8	CCC + nitreto + $M_{23}C_6$		
9	CCC + CFC + $M_{23}C_6$		

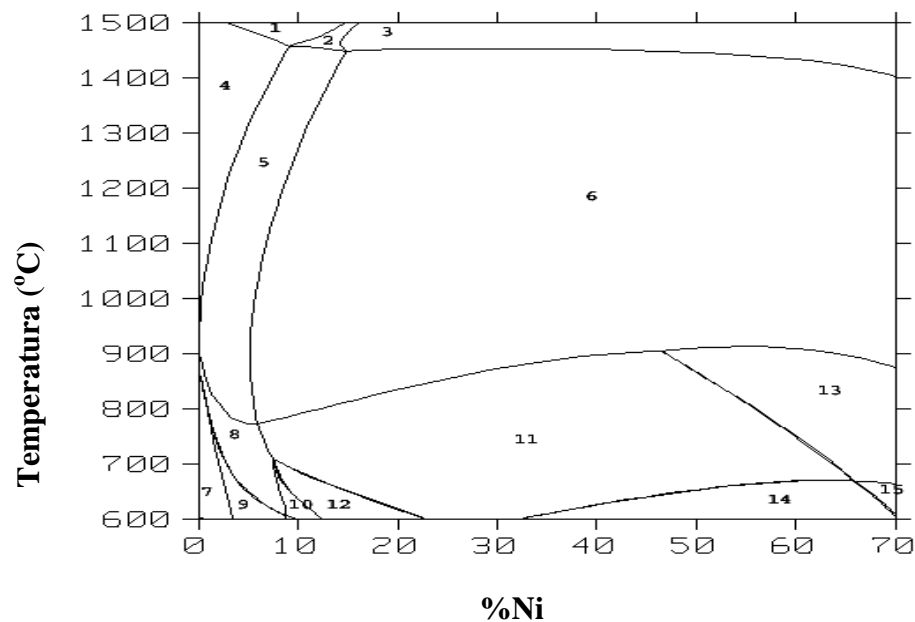


Diagrama 3. Válido para as ligas 40Ni, 50Ni e 60Ni.

Nº	Fases presentes	Nº	Fases presentes
1	Líquido + CCC	10	CCC + CFC + nitreto + $M_{23}C_6$
2	Líquido + CCC + CFC	11	CFC + $M_{23}C_6$
3	Líquido	12	CFC + $M_{23}C_6$ + sigma
4	CCC	13	CFC + $M_7C_3$
5	CCC + CFC	14	CFC + nitreto + $M_{23}C_6$
6	CFC	15	CFC + nitreto + $M_7C_3$
7	Líquido + CFC		
8	CCC + nitreto + $M_{23}C_6$		
9	CCC + CFC + $M_{23}C_6$		

Figura 1 – Diagramas de equilíbrio do sistema Fe-Cr-Ni obtidos por ThermoCalc.

## Microestrutura

**Estado recozido:** a observação da microestrutura das ligas (figura 2) mostrou que, devido à impossibilidade de se atingir o equilíbrio para baixas temperaturas, as estruturas das ligas à temperatura ambiente observadas correspondem, na realidade, às estruturas previstas no diagrama de equilíbrio para temperaturas mais elevadas, da ordem de 900 °C. A liga 0%Ni apresentou estrutura totalmente ferrítica. Todas as demais ligas (10 a 60%Ni) apresentaram estrutura austenítica. Esse resultado demonstra o efeito do níquel como elemento estabilizador da fase CFC nas ligas à temperatura ambiente. Conforme o teor de níquel aumentou, houve arredondamento progressivo dos grãos e diminuição da presença de maclas. A alteração no formato dos grãos e a diferença na presença de maclas estão associadas com a energia de falha de empilhamento que aumenta com a elevação no teor de níquel, para o sistema Fe-Cr-Ni. Não foi possível identificar por microscopia ótica a presença de carbonetos e nitretos, como previsto no diagrama de equilíbrio.

**Após deformação a frio:** A deformação a frio causou o alongamento dos grãos de todas as ligas, no sentido de aplicação da deformação. A liga 10Ni, após a deformação a frio, apresentou austenita e martensita  $\alpha'$ , a qual já tinha sido identificada em trabalho anterior por difração de raios-X [13]. A liga 20Ni também apresentou alterações estruturais após deformação a frio, com o aparecimento de maclas no interior dos grãos, provocadas pela deformação, porém dados anteriores de difração de raios-X não indicaram a presença de martensita. As demais ligas (30Ni, 40Ni, 50Ni e 60Ni) permaneceram com as mesmas estruturas apresentadas no estado recozido, não se observando modificações estruturais significativas. Este resultado indica que a fase CFC está estável nessas ligas. Além disso, a estrutura dessas ligas no estado após deformação a frio é a mesma esperada no equilíbrio, prevista pelos diagramas, sendo composta apenas pela fase CFC, com a presença de carbonetos e nitretos.

**Após deformação a 350 e a 700 °C:** Observa-se precipitação nos contornos de grão de todas as ligas austeníticas ensaiadas a 700 °C e, em algumas ligas, até mesmo separação nos contornos de grão (ligas 30Ni, 40Ni, 50Ni e 60Ni). Isso indica que houve forte precipitação nos contornos de grão durante os ensaios a 700 °C, fragilizando as ligas austeníticas e levando à fratura intergranular. O tempo total de aquecimento no ensaio de tração a 700 °C foi de, aproximadamente, 2 horas, suficiente para provocar esta precipitação em contorno de grão austenítico. Este fenômeno não foi observado na liga ferrítica (0Ni). A 350 °C, a precipitação não pôde ser tão nitidamente observada. As alterações estruturais observadas nas ligas 10Ni e 20Ni após deformação à frio não são observadas após deformação a 350 e a 700 °C, o que sugere que a temperatura de 350 °C já é suficiente para impedir a formação de martensita.

## CONCLUSÕES

No estado recozido a liga 0%Ni apresentou estrutura totalmente ferrítica. Todas as demais ligas (10 a 60%Ni) apresentaram estrutura austenítica. Conforme o teor de níquel aumentou, houve arredondamento progressivo dos grãos e diminuição da presença de maclas. Não foi possível identificar por microscopia ótica a presença de carbonetos e nitretos, como prevista no diagrama de equilíbrio.

A liga 10Ni, após a deformação a frio, apresentou e martensita  $\alpha'$ , a qual já tinha sido identificada em trabalho anterior por difração de raios-X. A liga 20Ni também apresentou alterações estruturais após deformação a frio, com o aparecimento de maclas no interior dos grãos, provocadas pela deformação, porém dados anteriores de difração de raios-X não indicaram a presença de martensita. As demais ligas (30Ni, 40Ni, 50Ni e 60Ni) permaneceram com as mesmas estruturas apresentadas no estado recozido, não se observando modificações estruturais significativas.

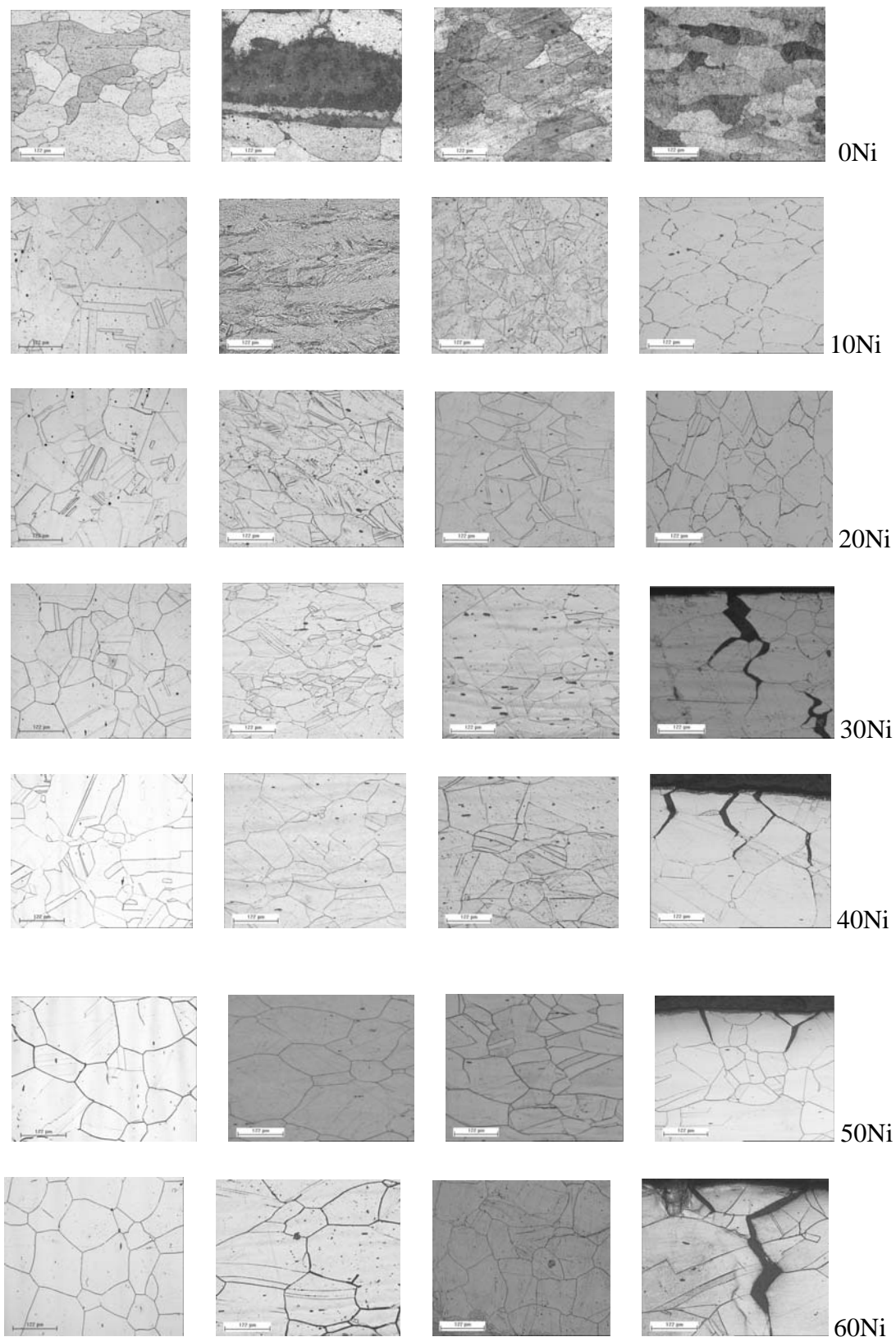


Figura 2 - Microestrutura das ligas nos estados (esquerda para direita): 1) Recozido; 2) Após deformação à frio; 3) Após deformação a 350 °C; 4) Após deformação a 700 °C. Ataque: Liga 0Ni = Marble. Ligas 10 a 60 Ni = eletrolítico com ácido oxálico em água a 10%.

Após deformação a 350 e a 700 °C houve precipitação nos contornos de grão de todas as ligas austeníticas ensaiadas a 700 °C e, em algumas ligas, até mesmo separação nos contornos de grão (ligas 30Ni, 40Ni, 50Ni e 60Ni). Este fenômeno não foi observado na liga ferrítica

(0Ni). A 350 °C, a precipitação não pôde ser tão nitidamente observada. As alterações estruturais observadas nas ligas 10Ni e 20Ni após deformação à frio não foram observadas após deformação a 350 e a 700 °C, o que sugere que a temperatura de 350 °C já é suficiente para impedir a formação de martensita nestas ligas.

## REFERÊNCIAS

1. Dieter, G. E. *Mechanical Metallurgy*. 3ed. New York: McGraw-Hill, 1986, 751p.
2. ASM International Handbook Committee. *Metals Handbook*, vol. 9, Metallography and Microstructures, 9 ed., Metals Park, ASM Intl, 1992, 1627p.
3. ASM International Handbook Committee. *Metals Handbook*, vol. 3, Phase Diagrams, 9 ed. Metals Park, ASM Intl, 1988, 978p.
4. M. Kato and T. Mori, Stress-Induced Martensite in Single Crystals of an Fe-23Ni-5Cr Alloy, *Acta Metallurgica*, vol. 24, pp. 853-860, 1975.
5. A. Sato, H. Kasuga and T. Mori, Effect of External Stress on the  $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$  Martensitic Transformation Examined by a Double Tensile Deformation. *Acta Metallurgica*, vol. 28, pp. 1223-1228, 1980.
6. J. Dash and H. M. Otte, The Martensite Transformation in Stainless Steel. *Acta Metallurgica*, vol. 11, pp. 1169-1178, 1963.
7. M. Umemoto, T. Hyodo, T. Maeda and I. Tamura, Electron Microscopy Studies of Butterfly Martensite, *Acta Metallurgica*, vol. 32, pp. 1191-1203, 1984.
8. T. Suzuki, H. Kojima, K. Suzuki, T. Hashimoto and M. Ichihara, An Experimental Study of the Martensite Nucleation and Growth in 18/8 Stainless Steel. *Acta Metallurgica*, vol. 25, pp. 1151-1162, 1977.
9. H. S. Wang, J. R. Yang and H. K. D. H. Bhadeshia, Characterisation of Severely Deformed Austenitic Stainless Steel Wire. *Materials Science and Technology*, vol. 21, pp. 1323-1328, 2005.
10. J. Tomiska, The System Fe-Ni-Cr: Revision of the Thermodynamic Description, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 379, pp. 176-187, 2004.
11. S. Akturk, T.N. Durlu, Formation and Magnetic Properties of Butterfly-shaped Martensite in an Fe-Ni-Cr alloy. *Materials Science and Engineering A*, vol. 438-440, pp. 292-295, 2006.
12. L. Müller, U. Klemradt, T. R. Finlayson, Time-dependent Phenomena in Anthermal Martensitic Transformations, *Materials Science and Engineering A*, vol. 438-440, pp. 122-125, 2006.
13. Bubani, B.; Decarli, C. C. M.; Marques, D. C.; Barbosa, A. C.; Diniz, A. E. e Mei, P. R.,. Efeitos da adição de níquel em ligas ferro-cromo. Parte I: Propriedades mecânicas. R. Esc. Minas, Ouro Preto, vol. 60(1), jan. mar. 2007, PP. 149-154.