

## EFEITO DO NITROGÊNIO NA FORMAÇÃO DE MARTENSITAS INDUZIDAS POR DEFORMAÇÃO EM AÇOS INOXIDÁVEIS DO TIPO 25%Cr-5%Ni

Izabel Fernanda Machado<sup>1</sup>, Marjorie Low<sup>2</sup>, Luís Gallego Martinez<sup>3</sup> e Angelo Fernando Padilha<sup>4</sup>

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo<sup>1,4</sup>  
IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares<sup>2,3</sup>

Av. Professor Mello Moraes, 2463 CEP 05508-900 São Paulo S. P.  
E-mail: izabelfm@usp.br, lgallego@ net.ipen.br, padilha@usp.br

### RESUMO

Vários aços inoxidáveis são susceptíveis à formação de martensitas durante o resfriamento. A propensão à formação dessas fases pode ser avaliada preliminarmente utilizando-se diagramas de DeLong ou Espy, os quais são muito utilizados em estudos de soldagem. Martensitas também podem formar-se durante a deformação a frio. Existem na literatura várias fórmulas, que podem ser utilizadas para prever a ocorrência de martensitas de resfriamento e também das induzidas por deformação. Neste trabalho é avaliada a tendência à formação de martensitas durante o resfriamento e induzidas por deformação de dois aços inoxidáveis contendo 25%Cr e 5%Ni e com teores diferentes de nitrogênio. Um contém 0,14% em peso (teor habitual da corrida comercial) e o outro cerca de 0,9% (corrida especial com alto nitrogênio). As microestruturas iniciais de equilíbrio na temperatura ambiente das duas composições também são diferentes. O aço com menor teor de nitrogênio apresenta microestrutura dúplex composta de 60% de ferrita e 40% de austenita. Já o aço contendo 0,9% de nitrogênio é completamente austenítico. A ocorrência de martensitas foi pesquisada com auxílio de difração de raios x e de medidas magnéticas utilizando um ferritoscópio.

### ABSTRACT

Several stainless steels are susceptible to martensite formation during cooling. Preliminary evaluation of martensite formation can be done by using DeLong or Espy diagrams which are very used in welding studies. Martensites also can form during cold work. There are several formulas in the literature that are used to predict martensite formation during cooling and during cold work. In this work the martensite formation during cooling and induced by deformation is evaluated in two stainless steels containing 25%Cr and 5%Ni with different levels of nitrogen and microstructures. One of the steels contain 0.14% nitrogen and the other contain about 0.9%. The steel with lower nitrogen has a duplex ferritic-austenitic microstructure (60% of ferrite and 40% of austenite) and the steel with higher nitrogen content has an austenitic microstructure (100% austenite). Martensite formation was studied by using x ray diffraction and magnetic measurements (ferritoscope).

## INTRODUÇÃO

Muitos trabalhos descrevem as excelentes propriedades adquiridas pelos aços inoxidáveis por meio da adição de nitrogênio [1 a 5]. O nitrogênio causa aumento das resistências à corrosão por pite e à corrosão sob tensão e inibe a sensibilização. Propicia também aumento nas resistências à fluência e à fadiga, além de aumentar os limites de escoamento e de resistência. Tem forte efeito austenitizante inibindo a formação de martensitas, tanto as induzidas por deformação como as formadas durante o resfriamento, além de apresentar menor custo que o níquel, que é um elemento austenitizante tradicionalmente usado.

O efeito austenitizante do nitrogênio chega a ser 20 vezes mais efetivo do que o do níquel [1]. A estabilização da austenita pelo nitrogênio manifesta-se de vários modos, tais como aumento da região austenítica do diagrama Fe-Cr-Ni e maior estabilidade com relação à formação de martensitas. Por exemplo, adições de 0,6% de nitrogênio em peso podem levar um aço ferrítico-austenítico com microestrutura dúplex a tornar-se completamente austenítico [6].

No sistema Fe-Cr-Ni pode tanto ocorrer a formação de martensitas de resfriamento (abaixo de  $M_s$ ) como de martensitas induzidas por deformação (abaixo de  $M_d$ ). Nos aços inoxidáveis austeníticos pode ocorrer a formação de dois tipos de martensitas, a  $\alpha'$  com estrutura CCC e a  $\epsilon$  com estrutura HC [7]. A formação dessas martensitas está fortemente ligada à composição do aço. No caso das martensitas induzidas por deformação, influenciam também a energia de defeito de empilhamento (EDE), a quantidade, a temperatura, a velocidade e modo de deformação, sendo que a velocidade de deformação e a temperatura atuam de maneira oposta [8].

A influência da composição na formação de martensitas durante o resfriamento pode ser apresentada em diagramas de DeLong [9] e de Espy [10]. Esta influência também pode ser expressa por meio de fórmulas [8]. As fórmulas (1) e (2) relacionam a composição química do aço, em porcentagem em peso, com a temperatura  $M_s$ .

$$M_s (\text{°C}) = 1305 - 61,1\text{Ni} - 41,7\text{Cr} - 33,3\text{Mn} - 27,8\text{Si} - 1667(\text{C+N}) \quad \text{fórmula (1)}$$

$$M_s (\text{°C}) = 502 - 30\text{Ni} - 12\text{Cr} - 13\text{Mn} - 810\text{C} - 1230\text{N} - 54\text{Cu} - 46\text{Mo} \quad \text{fórmula (2)}$$

A influência da composição na formação de martensitas induzidas por deformação também pode ser expressa com auxílio de fórmulas [8]. As fórmulas (3) e (4), apresentadas a seguir, relacionam a composição química com a temperatura  $M_d$ .

$$M_d (\text{°C}) = 413 - 9,5\text{Ni} - 13,7\text{Cr} - 8,1\text{Mn} - 9,2\text{Si} - 18,5\text{Mo} - 462(\text{C+N}) \quad \text{fórmula (3)}$$

(Temperatura onde ocorre a formação de 50% de martensita  $\alpha'$  após uma deformação verdadeira de 30% em tração.)

$$M_d (\text{°C}) = 433 - 27,6\text{Ni} - 7,7\text{Cr} - 16,2\text{Mn} - 27,2\text{Si} - 11,3\text{Mo} - 170(\text{C+N}) \quad \text{fórmula (4)}$$

(Temperatura onde ocorre a formação de 10% de martensita  $\alpha'$  após 45% de deformação verdadeira em compressão.)

As quantidades de martensita  $\alpha'$  e  $\varepsilon$  presentes no aço deformado dependem da quantidade de deformação, sendo que a martensita  $\varepsilon$  tende, com o aumento do grau de deformação, a ser substituída pela  $\alpha'$ . Pode-se supor, então, que para intensas deformações a martensita presente seja apenas  $\alpha'$ . No caso dos aços inoxidáveis dúplex, que têm microestrutura ferrítico-austenítica, pode ocorrer durante a deformação a frio transformação parcial da austenita em martensita  $\alpha'$ . Isso pode causar a ocorrência de deformação plástica predominante na ferrita, a qual possui alta energia de defeito de empilhamento e mais sistemas de escorregamento que a austenita [11]. A ocorrência da martensita  $\alpha'$  pode ser verificada facilmente com um auxílio de um ferritoscópio, pois ela é uma fase magnética. Já no caso da martensita  $\varepsilon$ , que não é magnética, para verificar-se sua ocorrência é necessário o uso de técnicas como a difração de raios x.

Neste trabalho, é avaliada a tendência à formação de martensitas durante o resfriamento e induzidas por deformação de dois inoxidáveis contendo 25%Cr e 5%Ni e com teores diferentes de nitrogênio. Um aço contém 0,14% em peso (teor habitual da corrida comercial) e o outro cerca de 0,9% (corrida especial com alto nitrogênio). As microestruturas iniciais de equilíbrio na temperatura ambiente das duas composições também são diferentes. O aço com menor teor de nitrogênio apresenta microestrutura dúplex composta de 60% de ferrita e 40% de austenita. Já o aço contendo 0,9% de nitrogênio é completamente austenítico. A ocorrência de martensitas foi pesquisada com auxílio de difração de raios x e de medidas magnéticas utilizando um ferritoscópio.

## MATERIAIS E MÉTODOS

**Materiais.** Foram utilizados dois aços inoxidáveis, um com microestrutura dúplex ferrítico-austenítica e outro com microestrutura completamente austenítica.

O aço dúplex do tipo DIN 1.4460, com teores habituais de nitrogênio e microestrutura ferrítico-austenítica, tem sua composição química apresentada na tabela I. Na mesma tabela é apresentada a composição química do aço DIN 1.4460 com elevados teores de nitrogênio e microestrutura austenítica.

Tabela I. Composição química em porcentagem em peso do aço dúplex com microestrutura dúplex (ferrítico-austenítica). e do aço com microestrutura austenítica.

	%C	%Si	%Mn	%Cr	%Ni	%Mo	%N
Dúplex	0,05	0,64	1,55	25,9	5,2	1,76	0,14
Austenítico	0,03	1,50	1,20	25,1	5,5	1,90	0,87

**Tratamentos térmicos.** O aço com microestrutura dúplex ferrítico-austenítica foi solubilizado a 1050°C por 1 hora. O aço com microestrutura austenítica e elevados teores de nitrogênio foi solubilizado a 1250°C por 1 hora.

**Deformação das amostras.** A deformação das amostras foi feita apenas utilizando imagem. Por meio de cominuição por imagem é possível introduzir no material uma densidade muito elevada de defeitos cristalinos, muito mais elevada do que as obtidas por métodos convencionais de conformação tais como laminação,

forjamento, extrusão e trefilação. Foi utilizada uma lima para cada material, sendo que as primeiras quantidades de limalha foram descartadas para evitar eventuais problemas com contaminação.

**Difração de raios x.** A difração de raios x foi utilizada para identificação das fases presentes nas ligas estudadas. A determinação da quantidade (fração volumétrica) das fases presentes foi feita a partir das intensidades dos picos de difração, fazendo-se as devidas correções [12]. Em especial, a técnica de difratometria de raios x foi utilizada para detecção e análise da quantidade de austenita residual após o processo de encruamento (limagem) e portanto, da fração volumétrica de martensitas formadas durante este processo. As análises foram feitas após polimento das amostras, quando as mesmas não estavam na forma de limalha.

**Ferritoscópio.** Para a determinação da quantidade de fases ferromagnéticas (ferrita e martensita  $\alpha'$ ) foi utilizado um ferritoscópio, com limite de detecção de 0,1%. Esse equipamento foi calibrado para medidas entre 0 e 100% de fases ferromagnéticas. São feitas 10 medidas em cada amostra para cálculo da média e desvio padrão. As amostras devem ser lixadas até lixa de grana 600. A espessura das amostras deve ser, no mínimo, de 3 mm.

## RESULTADOS

A quantidade de ferrita no aço com microestrutura dúplex e solubilizado a 1050°C por 1 hora, foi medida utilizando-se um ferritoscópio. Foram feitas medidas em cada uma das faces da amostra de geometria paralelepípedica, devido a existência de textura. Os resultados são apresentados na tabela II.

Tabela II. Faces da amostra do aço 25%Cr-5%Ni com microestrutura dúplex solubilizado a 1050°C por 1 hora e suas respectivas porcentagens de ferrita.

Face	% Ferrita
1	48,6±1,9
2	55,0±1,6
3	58,7±2,4

O resultado de difração de raios x da amostra com microestrutura dúplex solubilizada a 1050°C por 1 hora é apresentado na figura 1.

Utilizando o ferritoscópio verificou-se que o aço inoxidável austenítico solubilizado a 1250°C por 1 hora não apresentava nenhum magnetismo antes da limagem. O resultado de difração de raios x na amostra com microestrutura austenítica solubilizada é apresentado na figura 2.

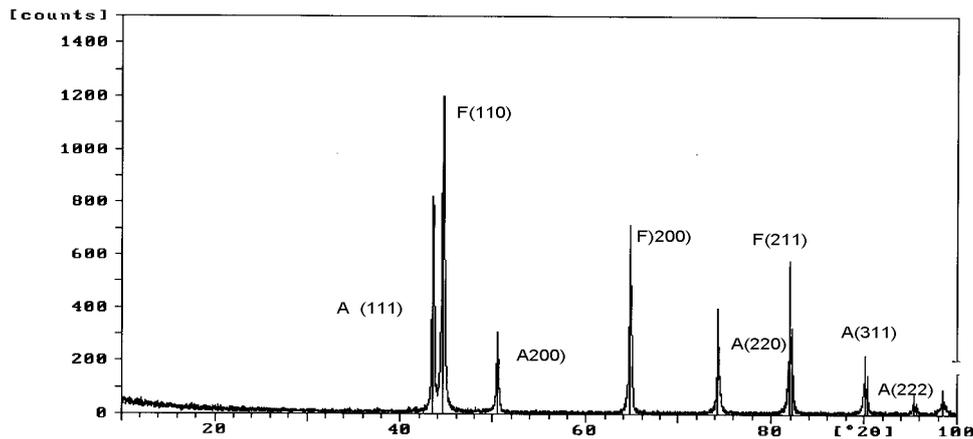


Figura 1. Difração de raios x da amostra com microestrutura ferrítico-austenítica solubilizada a 1050°C por 1 hora. **A** indica austenita e **F** indica ferrita. Radiação  $\text{CuK}\alpha$ .

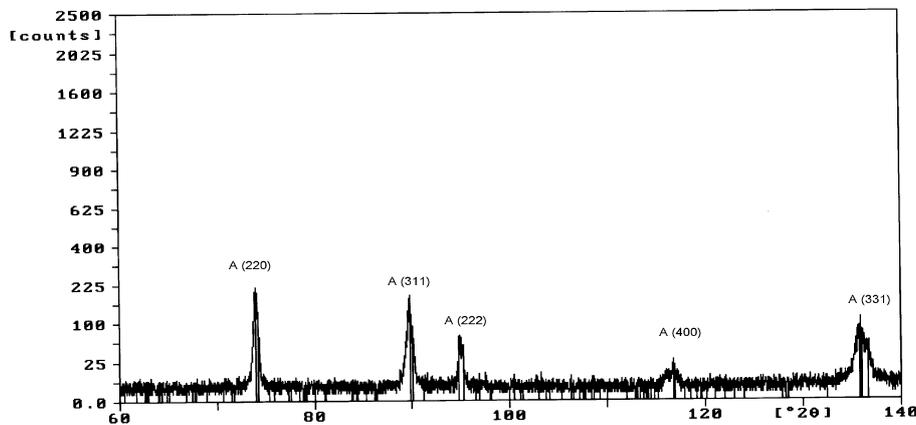


Figura 2. Difração de raios x da amostra com microestrutura austenítica solubilizada a 1250°C por 1 hora. **A** indica austenita. Radiação  $\text{CuK}\alpha$ .

A tendência à formação de martensitas em temperaturas criogênicas também foi avaliada. Amostras dos dois tipos de aço foram imersas em nitrogênio líquido (77K) e em seguida realizadas medidas de magnetismo. Não foi detectado nenhum magnetismo na amostra com microestrutura austenítica. Na amostra com microestrutura dúplex, também não foi observado aumento magnetismo após a imersão. Estas experiências indicaram que não foi formada martensita  $\alpha'$  durante o resfriamento em nenhum dos dois tipos de aços.

Os aços 25%Cr-5%Ni com teores habituais de nitrogênio (microestrutura ferrítico-austenítica) e com alto nitrogênio (microestrutura austenítica) foram cominuidos na temperatura ambiente por meio de limagem. Nesse caso houve formação de martensita  $\alpha'$ . A martensita  $\alpha'$  foi detectada com um ferritoscópio e confirmada utilizando-se difração de raios x. Devido à amostra estar na forma de limalha, não foi possível fazer medidas precisas utilizando o ferritoscópio. Os resultados de difração de raios x para as amostras dos aços limados são apresentados nas figuras 3 e 4.

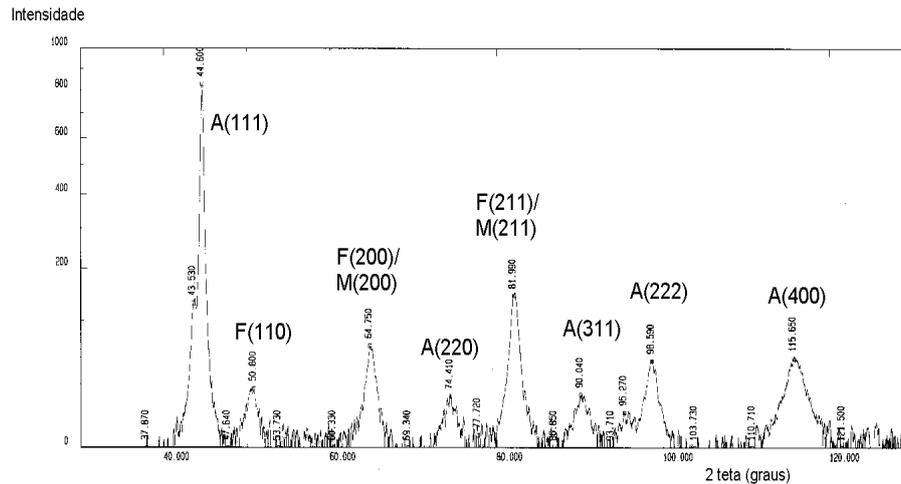


Figura 3. Difração de raios x da amostra com microestrutura austenítica solubilizada a 1050°C por 1 hora cominuida por limagem. **A** indica austenita, **F** indica ferrita e **M** indica martensita. Radiação  $\text{CuK}\alpha$ .

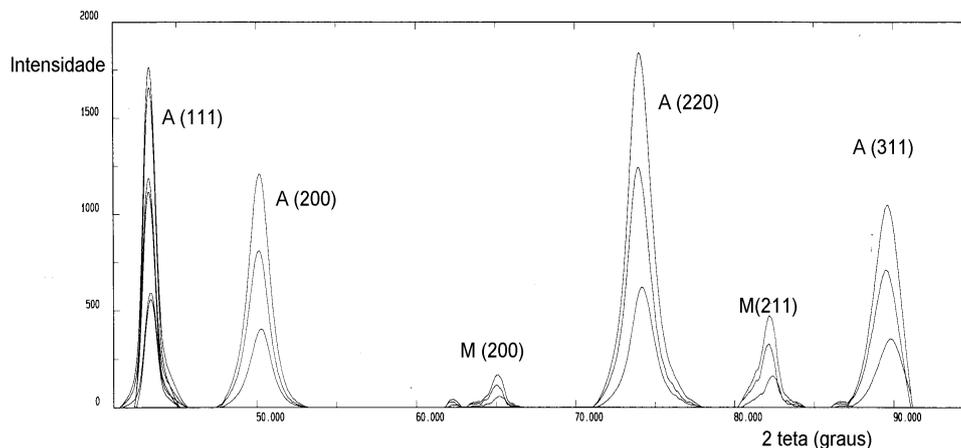


Figura 4. Difração de raios x da amostra com microestrutura austenítica solubilizada a 1250°C por 1 hora cominuida por limagem. **A** indica austenita e **M** indica martensita. Radiação  $\text{CuK}\alpha$ .

Um programa de análise quantitativa, utilizando os resultados de difração de raios x, calculou a quantidade de austenita residual do processo de cominuição por limagem nas amostras dos aços. Os resultados são apresentado na tabela III. A quantidade de austenita é calculada a partir das intensidades dos picos de difração de raios x [12].

Tabela III. Quantidade de austenita nas amostras cominuidas por limagem dos aços com microestruturas ferrítico-austenítica e austenítica.

Aço	% de austenita
Ferrítico-austenítico	15,1±8,0
austenítico	95,4±2,4

## DISCUSSÃO

A tendência à formação de martensitas em temperaturas criogênicas não é prevista nos diagramas de DeLong e Espy. No entanto, estes diagramas indicam as fases presentes na temperatura ambiente no aço 25%Cr-5%Ni com teores habituais de nitrogênio (dúplex com microestrutura ferrítico-austenítica) e com elevado teor de nitrogênio (com microestrutura austenítica) de forma adequada.

Os cálculos de temperatura  $M_s$  realizados utilizando as fórmulas (1) e (2) apresentam valores de temperatura  $M_s$  abaixo de  $-400^\circ\text{C}$  no caso do aço dúplex e inferiores a  $-1000^\circ\text{C}$  no caso do aço austenítico. Os valores calculados têm significado apenas qualitativo, já que essas temperaturas obtidas não existem. Eles sugerem que não existe tendência à formação de martensita  $\alpha'$  durante o resfriamento nesses aços, o que foi comprovado experimentalmente. Portanto, as fórmulas (1) e (2) parecem adequadas para os aços com alto teor de nitrogênio. Para o cálculo da temperatura  $M_s$  do aço dúplex foram levados em conta os fatores ou coeficientes de partição dos elementos na ferrita e na austenita [13].

Os cálculos de temperatura  $M_d$ , realizados utilizando as fórmulas (3) e (4), apresentam valores abaixo de  $-40^\circ\text{C}$  para o aço dúplex e abaixo  $-100^\circ\text{C}$  para o aço austenítico. Portanto, a formação de martensita  $\alpha'$  induzida por deformação na temperatura ambiente não seria possível. No entanto, os resultados experimentais das medidas magnéticas e de difração de raios x mostram a ocorrência de martensita  $\alpha'$ . O modo de deformação e a quantidade de defeitos introduzidos pelo processo de cominuição por limagem são diferentes dos utilizados para estabelecer as fórmulas (3) e (4). Esta é uma provável explicação para as diferenças entre os valores previstos e os experimentais.

No aço com microestrutura austenítica, cerca de 5% da austenita transformou-se em martensita  $\alpha'$ . Já o aço com microestrutura dúplex, que tinha inicialmente cerca de 40% de austenita, cerca de 25% da austenita transformou-se em martensita  $\alpha'$ . As diferenças entre a porcentagem de martensita  $\alpha'$  formadas no caso da austenita do aço dúplex e do aço austenítico podem ser atribuídas às diferenças de composição química. Embora a composição dos dois aços seja próxima, deve-se levar em conta os fatores de partição dos elementos. Além disso, o teor de nitrogênio na austenita do aço dúplex é muito inferior ao do aço austenítico. A austenita do aço com elevado teor de nitrogênio possui cerca de 0,9% de nitrogênio em peso e a austenita do aço dúplex possui apenas cerca de 0,3%. O nitrogênio estabiliza a austenita dificultando a formação de martensitas, mesmo sob intenso encruamento.

A pequena quantidade de martensita não é facilmente detectável. Embora a difração de raios x seja uma técnica muito precisa, seu limite de detecção não é dos melhores, depende de vários fatores e varia de caso para caso. De uma maneira aproximada, pode-se dizer que a detecção de frações volumétricas menores que 1 % nem sempre é possível.

A detecção de martensita  $\varepsilon$  não é esperada nos aços limados. Devido ao intenso encruamento, a martensita  $\varepsilon$  seria substituída pela martensita  $\alpha'$  [11].

## CONCLUSÕES

Não foi detectada a formação de martensita  $\alpha'$  de resfriamento nos dois aços, em concordância com as previsões realizadas utilizando-se as fórmulas empíricas para o cálculo de  $M_s$  em função da temperatura.

Foi constatada a formação de martensitas induzidas por deformação ( $\alpha'$ ) após cominuição por limagem nos dois aços, em discordância com as previsões realizadas utilizando-se fórmulas empíricas para o cálculo de  $M_d$  em função da composição.

Os dois aços apresentam diferentes susceptibilidades quanto à formação de martensitas induzidas por deformação, as quais podem ser atribuídas às diferentes composições químicas das respectivas austenitas.

## REFERÊNCIAS

- [1] Reed, R.P. *JOM (The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society)*, v. 41, p. 16-21, 1989.
- [2] Gunia, R.B.; Woodrow, G.R. *Journal of Materials*.v.5, p.413-30, 1970
- [3] Speidel, M.O.; Pedrazzoli, R.M. *Materials Performance*. v.31, p.59-62, 1992.
- [4] Simmons, J.W. *Materials Science and Engineering*. v. A207, p.159-69, 1996.
- [5] Pickering, F.B. *HNS 88 (High Nitrogen Steels)*.London, Institute of Metals. 1989. p.10-31.
- [6] Machado, I.F.; Padilha, A.F. *steel research*. v.67, n°7, p. 285-90, 1996.
- [7] Marshall, P. *Austenitic stainless steel - Microstructure and mechanical properties*. Elsevier Applied Science Publishers, New York, 1984.
- [8] Padilha, A.F.; Guedes, L.C. *Aços Inoxidáveis austeníticos microestrutura e propriedades*, Hemus, São Paulo, 1994.
- [9] Long, C.J.; DeLong, W.T. *Welding Journal*, v. 52, p. 281s-91s, 1973.
- [10] Espy, R. H. *Welding Journal*. v.61, p. 148s-156s, 1982.
- [11] Reick, W.; Pohl, M.; Padilha, A.F. *steel research*. v.67, p. 253-6, 1996.
- [12] Cullity, B. D. *Elements of x-ray diffraction*, second edition, Addison-Wesley, 1978.
- [13] Charles, J. *Duplex Stainless Steel'94*, Glasgow, K1, 1994.