

EFEITO DA FLUÊNCIA E DE TRATAMENTOS MECANOTÉRMICOS NA MICROESTRUTURA DE UM AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO

Jesualdo Luiz Rossi & Paulo Iris Ferreira

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES IPEN-CNEN/SP
CAIXA POSTAL 11049, PINHEIROS. 05422-970 - SÃO PAULO

RESUMO

Estudou-se a influência de tratamentos mecanotérmicos na microestrutura de um aço inoxidável austenítico estabilizado com nióbio, quando submetido à fluência. O efeito dos tratamentos de solubilização, da pré-deformação, da pré-deformação mais envelhecimento e de ciclos de pré-deformação e envelhecimento na microestrutura após à fluência, foi avaliado. Foi mostrado que a microestrutura pode ser alterada pela fluência, com a precipitação de carbonetos de nióbio, fase de Laves e fase sigma-FeCr.

INTRODUÇÃO

Na indústria nuclear, os aços inoxidáveis são utilizados em elementos estruturais. Estes aços foram usados no encamisamento do combustível dos primeiros reatores a água leve. Nessas aplicações, dois tipos de aços foram utilizados: AISI 304 e AISI 348. O uso de aços inoxidáveis em reatores rápidos vem de longa data^[1]. Atualmente determinados aços inoxidáveis em forma de tubos de paredes finas são utilizados como revestimento de varetas de combustível em reatores rápidos refrigerados a sódio líquido^[2].

O propósito do presente trabalho foi o de verificar o efeito de tratamentos mecanotérmicos específicos seguidos por fluência, na microestrutura do aço DIN 1.4981. A escolha deste aço se prende ao fato de ser um aço inoxidável austenítico estabilizado com nióbio. Em 1991, foi mostrado interesse na retomada das pesquisas na área de reatores rápidos pelo Instituto de Estudos Avançados, em colaboração com a Comissão Nacional de Energia Nuclear e universidades^[3].

Efeitos de tratamentos mecanotérmicos. Na procura de materiais cada vez mais resistentes que possam suportar aplicações em serviço cada vez mais severas, um dos procedimentos mais interessantes de aumento na resistência mecânica envolve o endurecimento por deformação e fenômenos associados. O conceito de aumento da resistência via deformação, tem sido aplicado a materiais que não sofrem transformações de fase, sendo que o aumento na resistência é devido ao desenvolvimento de uma subestrutura de discordâncias^[4].

A introdução de uma subestrutura anterior ao uso em alta temperatura, altera o comportamento mecânico de materiais metálicos. A deformação a frio, quando realizada antes do ensaio de fluência, tende a aumentar a resistência à fluência dos metais e ligas até um certo grau de pré-deformação crítico^[4].

Para alguns tipos de aços inoxidáveis, o envelhecimento antes do ensaio de fluência aumenta a taxa de fluência, pois a precipitação de carbonetos anterior ao

ensaio de fluência não é suficiente para bloquear adequadamente o movimento de discordâncias. Segundo a literatura^[5], o melhor comportamento do material solubilizado comprova uma regra prática de que a precipitação durante o ensaio é mais efetiva que a precipitação antes do ensaio.

Na década de 70, interesse foi despertado no uso de tratamentos mecanotérmicos múltiplos como meio de aumentar a resistência mecânica e a tenacidade de aços baixo carbono^[4]. Basicamente estes tratamentos mecanotérmicos múltiplos (TMTM), consistem na aplicação de ciclos de tratamento de deformação a frio, seguido de envelhecimento. Foi aplicado em um aço inoxidável austenítico estabilizado com nióbio, ciclos de tratamentos mecanotérmicos, introduzindo no material uma subestrutura com alta densidade de discordâncias suportadas por precipitados finos, que resultou na melhoria das propriedades em fluência^[6].

Na indústria nuclear, a condição padrão para o fornecimento de tubos de aço inoxidável para serem usados como revestimento de elementos combustíveis de reatores rápidos, geralmente exige uma pré-deformação e subsequente envelhecimento, sendo que suas propriedades mecânicas e resistência a irradiação dependem da microestrutura anterior a irradiação.

Efeito da adição de nióbio na microestrutura. Os aços inoxidáveis austeníticos estabilizados que foram inicialmente desenvolvidos para resistirem à corrosão, também apresentam uma excelente combinação entre resistência à corrosão e à fluência a altas temperaturas. É geralmente aceito, que a precipitação de carbonetos de nióbio é o principal fator que retarda o deslizamento das discordâncias durante a fluência^[7].

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O material utilizado foi um aço inoxidável austenítico estabilizado com nióbio, DIN 1.4981. Na Tabela 1, é apresentado a composição química em peso

Tabela 1. Composição química em peso do aço deste trabalho em comparação à especificação para uso nuclear.

	Cr	Ni	Mo	C	Si	Mn	P	S	Cu	V	Nb
liga	17,50	16,40	2,00	0,06	0,38	1,20	0,014	0,014	0,23	0,06	0,78
especif.	15,50	15,50	1,60	0,04	0,30						10 x C
nuclear	17,50	17,50	2,00	0,10	0,60	1,50					max. 1,2

Fe: balanço

Gases: N₂ = 0,0135; O₂ = 0,0054; H₂ = 0,0003

da corrida utilizada em comparação à especificação para o uso nuclear desta liga^[8].

Tratamentos térmicos e mecanotérmicos. As amostras foram inicialmente solubilizadas a 1150 °C por 0,25 h em forno tubular sob atmosfera de argônio e resfriados rapidamente em água à temperatura ambiente. Elas foram divididas em quatro séries, recebendo diferentes tratamentos mecanotérmicos:

- série S: amostras solubilizadas;
- série D: idem à série S mais 5 % de deformação uniaxial a frio;
- série DE: idem à série S mais 10 % de deformação uniaxial a frio e envelhecimento a 800 °C por 24 h;
- série C: idem à série S seguido de tratamento mecanotérmico múltiplo de 5 ciclos de 2 % de deformação uniaxial a frio seguido de envelhecimento a 800 °C por 1 h.

Os ensaios de fluência foram executados sob condições de carga constante, ao ar, na temperatura de 717 °C. A temperatura foi monitorada por dois termopares tipo K aferidos e amarrados aos corpos de prova.

Caracterização microestrutural. A importância da correlação entre as propriedades dos materiais e as suas respectivas microestruturas, demanda a utilização de várias técnicas de análise microestrutural. As técnicas de análise microestrutural mais utilizadas neste trabalho foram: extração de precipitados; difração de raios-X de precipitados extraídos; e microanálise.

a- Extração de precipitados. Os precipitados foram extraídos através da dissolução da química da matriz^[9]. O solvente utilizado na dissolução da matriz, foi baseado no trabalho de Berzelius para a determinação de carbono e no trabalho de Meineke para a determinação de enxofre^[10]. O reagente de Berzelius foi preparado dissolvendo-se 320 g de cloreto cúprico di-hidratado, 280 g de cloreto de potássio e de 20 g de ácido tartárico em 1,85 litros de água deionizada e 150 ml de ácido clorídrico. Amostras de 2 g a 3 g sofreram extração, sendo o resíduo filtrado em um aparato especial contendo filtro de PTFE (politetrafluoroetileno) com tamanho de poro de 0,2 µm. A porcentagem em peso dos resíduos foi calculada dividindo-se o peso da amostra pelo peso do resíduo. A porcentagem em peso dos resíduos foi calculada dividindo-se o peso da amostra pelo peso do resíduo.

b Difração de raios-X. A técnica de difração de raios-X foi utilizada neste trabalho para a identificação

das fases finas (< 10 µm) e/ou em baixa fração volumétrica (< 5 %), neste trabalho chamadas de resíduo. Os resíduos extraídos foram analisados em um difratômetro com radiação característica Cu K_α e filtro de níquel.

c- Análise química das fases "in situ". O conhecimento da composição química das fases e sua distribuição em um material, ajuda sobremaneira a caracterização de sua microestrutura. As amostras foram preparadas, utilizando-se os procedimentos normais de preparação de amostras metalográficas, sendo as fases de interesse analisadas por espectroscopia de energia dispersiva em um microscópio eletrônico de varredura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

a- Resultados dos ensaios de fluência

Os resultados dos ensaios de fluência já foram apresentados em outras publicações^[11,12].

b- Extração de precipitados e difração de raios-X

Foram realizadas extrações de precipitados de amostras retiradas, na seção útil dos corpos de prova (região de alongamento uniforme), do material tratado mecanotermicamente e ensaiado em diversas tensões, com o objetivo de verificar o efeito dos tratamentos na precipitação em serviço. Foram também retiradas amostras das cabeças de alguns corpos de prova (material que não sofreu o efeito da deformação em fluência), com o objetivo de se verificar o comportamento do material durante o ensaio, na ausência de tensões.

A fração em peso dos precipitados extraídos após a solubilização, foi de 0,40±0,02 %, sendo identificados por difratometria de raios-X somente o carboneto de nióbio em comparação ao cartão 10-181 do arquivo JCPDS^[13], o qual pode conter pequenas quantidades de nitrogênio em solução sólida. A Tabela 2 mostra, a indexação dos picos de difração de raios-X dos precipitados extraídos, utilizados para calcular o parâmetro de rede a₀, do NbC extraído.

A fração em peso dos precipitados extraídos do material de partida da série DE, foi de 0,76 % e verificou-se por difratometria de raios-X, em comparação ao cartão 17-908 do JCPDS, a presença além do carboneto de nióbio já identificado, a presença de um composto intermetálico tipo fase de Laves (Fe₂Nb). A tabela 3 mostra a indexação dos picos de difração de raios-X do composto intermetálico extraído.

Tabela 2. Indexação dos picos de difração de raios-X dos NbC extraídos, estrutura CFC, $a_0 = 0,444$ nm.

hkl	$d_{\text{calculado}}$ nm	d_{medido} nm	I/I ₀
111	0,257	0,257	100
200	0,222	0,223	80
220	0,157	0,157	60
311	0,134	0,134	55
222	0,128	0,128	20
400	0,111	0,111	10
331	0,102	0,101	25
420	0,099	0,099	30

Tabela 3. Indexação dos picos de difração de raios-X dos Fe₂Nb extraídos, estrutura hexagonal, $a_0 = 0,480$ nm, $c_0 = 0,788$ nm.

hkl	$d_{\text{calculado}}$ nm	d_{medido} nm	I/I ₀
110	0,240	0,240	55
103	0,222	0,221	(*)
200	0,208	0,208	30
112	0,205	0,205	100
201	0,201	0,201	70
004	0,197		
213	0,135		
006, 302	0,131		

(*) Sobreposto ao (200)_{NbC}

O aço em estudo, contém um teor de nióbio superior ao necessário para combinar estequiometricamente com o carbono, ou seja, a razão Nb/C deste aço é de 13:1, sendo que a para a razão Nb/C_{0,75} é de 10,3:1, isto será melhor explicado adiante. Portanto, o excesso de Nb que não se precipita na forma de NbC, permanece em solução sólida, ou precipita na forma de fase de Laves drante o envelhecimento.

Os resultados da extração de precipitados do material, das diversas séries ensaiadas em fluência, das cabeças dos corpos de prova e do material de partida, estão apresentados na tabela 4. Nesta tabela encontra-se, a fração total em peso dos precipitados extraídos, as fases identificadas com auxílio da técnica de difratometria de raios-X, o tempo de ensaio de fluência para as diversas séries analisadas. Para o material da série S (partida) é dado o desvio da fração em peso para três extrações.

Da tabela 4 nota-se que, não se levando em conta o efeito da magnitude da tensão na precipitação, para o material da série S, ocorreu um crescente aumento da fração em peso dos precipitados com o tempo à temperatura de ensaio. Esta observação é também válida para o material da série D e DE. No caso da série C, entretanto, a variação da fração em peso do material de partida com o material ensaiado foi pequena, i. e., os tratamentos mecanotérmicos diminuíram muito o potencial para a precipitação em serviço deste aço, na região analisada. Estes dados podem ser melhor visuali-

zados na figura 1 onde foi plotada a fração em peso total em escala linear, contra o tempo de ensaio de fluência em escala logarítmica.

Ainda da tabela 4 observa-se nas amostras onde foram feitas extrações na cabeça e na seção útil do corpo de prova, que os ensaios de fluência aceleram a precipitação tanto da fase de Laves como também da fase sigma, em concordância com os resultados publicados na literatura^[14] para outros materiais. Isto ficou claro na extração executada na amostra da série C ensaiada a 259,3 MPa, onde, na seção útil do corpo de prova ocorreu a precipitação além do NbC, da fase de Laves Fe₂Nb, sendo que na cabeça do corpo de prova somente houve a precipitação do NbC. A fração em peso de precipitados extraídos da seção útil do corpo de prova da série S, ensaiada a 142,6 MPa, foi cerca de 20 % superior à fração extraída de sua cabeça.

Para algumas amostras, além do carboneto de nióbio e fase de Laves já identificados, detectou-se por difratometria de raios-X dos precipitados extraídos, a presença da fase sigma, em comparação ao cartão 7-395 do JCPDS^[13]. A tabela 5 mostra a indexação dos picos de difração de raios-X da fase sigma extraída. Esta fase sigma tem estrutura tetragonal, com parâmetros de rede $a_0=0,885$ nm e $c_0=0,459$ nm.

Não foram feitas tentativas de se avaliar quantitativamente a porcentagem em peso de cada fase nos resíduos extraídos. Para se ter uma idéia da quantidade de cada fase presente e para se verificar se não houve erros nas medidas, pode-se fazer cálculos baseados na estequiometria conhecida de cada fase.

Tabela 4. Resultados de extração de precipitados.

condição do material	tensão real taxamín. fluência (MPa)	fases presentes no resíduo	fração do resíduo em peso (%)	tempo de ensaio (s)
S _{partida}	-	NbC	0,40 ± 0,02	-
S	266	NbC, Fe ₂ Nb, σ	0,65	9,72.10 ³
Scabeça	-	NbC, Fe ₂ Nb, σ	1,03	4,86.10 ⁵
S	142	NbC, Fe ₂ Nb, σ	1,21	4,86.10 ⁵
S	78	NbC, Fe ₂ Nb, σ	1,64	2,16.10 ⁶
D	290	NbC, Fe ₂ Nb(*)	0,68	2,16.10 ⁶
D	173	NbC, Fe ₂ Nb, σ	0,98	1,44.10 ⁵
DE _{partida}	-	NbC, Fe ₂ Nb	0,76	-
DE	269	NbC, Fe ₂ Nb	0,92	4,32.10 ³
DE	171	NbC, Fe ₂ Nb	0,97	1,13.10 ⁵
C _{partida}	-	NbC, Fe ₂ Nb	0,98	-
C	259	NbC, Fe ₂ Nb	0,98	3,17.10 ³
C _{cabeça}	-	NbC	0,65	6,55.10 ⁴
C	173	NbC, Fe ₂ Nb	1,01	6,55.10 ⁴

(*) muito pouco

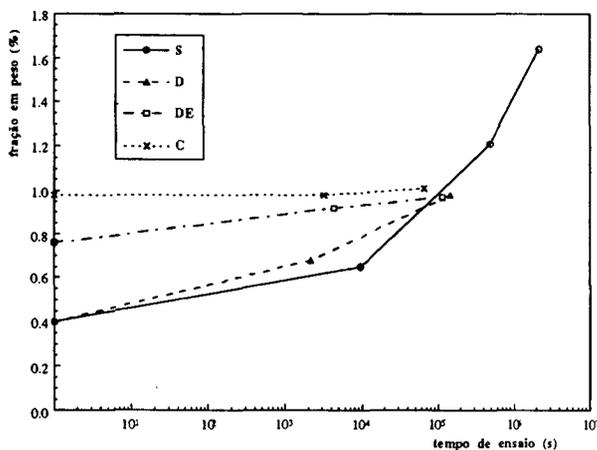


Figura 1. Variação da fração em peso total dos resíduos extraídos em função do tempo de ensaio.

Tabela 5. Indexação dos picos de difração de raios-X da fase sigma extraída.

hkl	d _{calculado} nm	d _{medido} nm	I/I ₀
002	0,230	0,230	30
410	0,215	0,215	95
330	0,209	0,208	30
202	0,204	0,204	(*)
212	0,199	0,199	100
411	0,194	0,195	90
331	0,190	0,190	40
222	0,185	0,185	5

(*) Possivelmente sobreposta ao (100) da fase Fe₂Nb.

Segundo Storms^[15], o NbC é um composto não estequiométrico e pode ser representado como NbC_x, sendo que o parâmetro de rede varia proporcionalmente com a razão C/Nb e com a presença de O₂ e N₂. Este autor baseado em dados da literatura, gerou uma curva de parâmetros de rede versus razão atômica C/Nb. De acordo com esta curva, o NbC extraído do presente aço, com parâmetro de rede a₀=0,444 nm, teria a razão C/Nb da ordem de 0,75, i. e., NbC_{0,75}.

Para o NbC, com estequiometria C/Nb estimada em 0,75 e sabendo-se que o aço contém 0,06 % de C, a fração em peso máxima de NbC possível para precipitação é de 0,68 %. A presença de N₂ pode aumentar esta fração pois o NbC pode dissolver este elemento, bem como pode ocorrer a precipitação de NbN. Observando-se a tabela 4 nota-se que para a amostra da série S ensaiada a 250 MPa e para a amostra da série C_{cabeça}, que a fração em peso é de 0,65 % e que somente o NbC foi identificado. Portanto, para estas amostras, mais de 90 % do C estaria precipitado na forma de NbC.

Assumindo-se que para as outras amostras inicialmente quase todo NbC está precipitado e que somente após a precipitação do NbC ocorre a precipitação do Fe₂Nb, pode-se inferir que, a precipitação de quase todo

NbC possível leva a um consumo de cerca de 0,62 % de Nb. Como o aço em questão contém 0,78 % de Nb, sobram 0,16 % de Nb em solução sólida para a precipitação de 0,35 % em peso da fase Fe₂Nb. Então, a fração em peso para o NbC e Fe₂Nb seria de 1,03 % (0,68% NbC + 0,35% Fe₂Nb). A presença de molibdênio pode aumentar esta fração pois, o Fe₂Nb pode dissolver molibdênio. Nas amostras onde foi detectada a presença da fase σ, pode-se dizer que aproximadamente, a fração do resíduo superior a 1,03 % em peso seria devida basicamente à fase σ, já que esta fase parece não dissolver o Nb.

A análise por energia dispersiva, permitiu constatar que a fase σ detectada pela difração de raios-X do resíduo extraído, continha basicamente Cr e Fe, portanto σ-FeCr.

CONCLUSÕES

As técnicas de análise microestrutural via extração de precipitados e difração de raios-X permitiram a identificação precisa das fases presentes.

Foi mostrado que os tratamentos mecanotérmicos e ensaios de fluência utilizados, mostraram-se capazes de alterar o modo de precipitação dos carbonetos de nióbio, da fase de Laves Fe₂Nb e da fase sigma.

REFERÊNCIAS

- [1] ZAFRA, AA & SCHÖDER, R. *Jil. SPEZ*, 109, 1981, p. 1-15.
- [2] KLUEHL, RL *Metals Handbook*, vol.1, 1990, p. 653-61.
- [3] LINARD, M. Comunicação particular, 1993.
- [4] McELROY, RJ; SZKOPIAK, ZC. *Int. Metall. Rev.*, 17:175-202, 1972.
- [5] GITTS, JH. *Creep viscoelastic and creep fract. in solids*, 1975, p. 448.
- [6] NATEGH, S; GOODHEW, PJ; SZKOPIAK, ZC. *Proc. 5th inter. conf. Aachen*, 27-31 Aug., 1979, p. 477-83.
- [7] KBOW, SR & PICKERING, FB. *Proc. inter. symp., San Francisco*, Nov.8-11, 1981, p. 1113-41.
- [8] SHIMITZ, H. *Stahl-Eisen liste* 1972, p. 80.
- [9] PADILHA, AF. 38^o Cong. Anual. ABM, 1983, p. 299-318.
- [10] BURKE, K. E. *Metallography*, 8:473-88, 1975.
- [11] ROSSI, J. L. & FERREIRA, P. I. 7^o CBECIMAT, 1986, p. 59-62.
- [12] ROSSI, J. L. Dissertação de Mestrado, IPEN, São Paulo, 1987.
- [13] JOINTCOM. CN POWDER DIFFRACTION STAND. JCPDS, 1978.
- [14] WEISS, B. & STICKLER, R. *Metall. Trans.*, 3: 851-66, 1972.
- [15] STORMS, EK. *Therrefractory carbides*. Academic, 1967

ABSTRACT

The influence of mechanical-thermal treatments and creep tests on the microstructure of niobium stabilized stainless steel, was studied. X ray diffraction of extracted precipitates, and microanalysis were used to characterize the microstructure. The results show that the microstructure is dependent on the mechanical-thermal treatment used and on the creep tests. The presence of the following phases, NbC, Fe₂Nb and σ Fe-Cr was detected.