

ESTUDO DOS EFEITOS DA ADIÇÃO DE NÍQUEL EM LIGAS Fe-Cr ATRAVÉS DE TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL E ANÁLISE MICROESTRUTURAL

Bubani, F. C.¹, Brollo, G. L.¹, Costa, D. G.,¹ Decarli, C. C. M.¹, Barbosa, C. A.², Diniz, A. E.¹,
Silva, A. L. C.³, Mei, P. R.¹

¹Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp, Campinas, SP, Brasil.

²Villares Metals, Sumaré, SP, Brasil.

³Universidade Federal Fluminense, RJ, Brasil

e-mail: franco@fem.unicamp.br

RESUMO

Os efeitos da adição de níquel no sistema Fe-Cr-Ni são analisados por meio de termodinâmica computacional e observação da microestrutura das ligas. Seis ligas Fe-Cr-Ni foram preparadas para este propósito, com 18% de cromo e teores de níquel variando de 10 a 60% em peso. Os diagramas de equilíbrio das ligas foram gerados por termodinâmica computacional (Thermocalc) e foram usados para prever o comportamento do sistema em uma larga faixa de temperaturas. Foi considerada a presença de manganês, silício, carbono e nitrogênio no cálculo dos diagramas, de acordo com a análise química das ligas. A observação da microestrutura das ligas, através de microscopia ótica, revelou as inclusões, o tamanho e o tipo de grão. As condições teóricas de equilíbrio termodinâmico do sistema foram comparadas às microestruturas observadas. Os dados metalográficos foram usados em conjunto com os dados computacionais na análise do comportamento do sistema Fe-Cr-Ni na medida em que o teor de Ni aumenta. Foi previsto que a fase cúbica de faces centradas 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 austenita metaestável, validando os cálculos computacionais.

PALAVRAS CHAVE: termodinâmica computacional, equilíbrio, níquel, microestrutura.

INTRODUÇÃO

O estudo do sistema Fe-Cr-Ni, além de melhorar a compreensão de uma série de fenômenos metalúrgicos em diversos materiais de interesse industrial, possibilita o desenvolvimento de novas ligas com propriedades otimizadas para uma determinada aplicação ou processo de fabricação. 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. 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. Estes materiais representam uma parcela importante das ligas usadas principalmente nas indústrias aeronáutica, química, naval, alimentícia e biomecânica [1,2].

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. Um exemplo disso é a precipitação da fase sigma em um aço AISI 304 ou 316, que corresponde à condição de equilíbrio do sistema. O processo completo, indicado no diagrama de fases do sistema Fe-Cr, pode levar centenas de horas, dependendo principalmente da temperatura, da microestrutura e das impurezas do material.

Os diagramas de fase no equilíbrio também ignoram as fases metaestáveis, as quais, freqüentemente, têm propriedades interessantes e importância tecnológica e científica. Outra dificuldade é o fato que ligas comerciais envolvem, na maioria das vezes, vários elementos químicos relevantes nas propriedades do material, que não estão indicados nos diagramas. As ligas estudadas possuem, além do ferro, cromo e níquel, elementos como manganês, silício e carbono. 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. Diferenças entre os diagramas e a prática são freqüentemente observadas, principalmente por questões relativas à cinética das reações de transformação: a escala de tempo e as temperaturas utilizadas não permitem que o material atinja as condições de equilíbrio, indicadas nos diagramas. Por este motivo, não é comum utilizar temperaturas próximas à temperatura ambiente no cálculo das condições de equilíbrio do sistema: o intervalo de tempo necessário para se atingir o equilíbrio nessas condições pode ser tão longo que a condição prevista pode ser completamente diferente da condição observada na prática.

De acordo com o diagrama de fases Fe-Cr disponível na literatura [3], observa-se que a solidificação, independentemente dos teores desses elementos, ocorre com a formação de uma fase CCC, a ferrita. O diagrama Fe-Cr possui um campo austenítico, também denominado *loop* austenítico, dentro do qual a estrutura do material é CFC (γ). Isso ocorre em composições com baixos teores de cromo até, aproximadamente, 13,4%. O aumento no teor de cromo reduz o campo de existência da austenita no sistema Fe-Cr. Com teores de cromo superiores a aproximadamente 13%, é possível estabilizar a ferrita no sistema Fe-Cr em toda a faixa de temperaturas do estado sólido. Observa-se também que, em temperaturas inferiores a 850°C, pode ocorrer a formação da fase σ , para ligas contendo de 20% a 70% Cr, quando expostas à temperaturas entre 500 e 850°C. A fase σ é um intermetálico e sua precipitação tem um grande efeito fragilizante no material.

O campo austenítico no sistema Fe-Cr tem uma grande importância industrial - os aços inoxidáveis de composição base ferro-cromo dividem-se em dois tipos principais: os aços inoxidáveis ferríticos, cujos teores de cromo são altos o suficiente para estabilizar a estrutura ferrítica em toda a faixa de temperaturas do estado sólido e os aços inoxidáveis martensíticos, que apresentam teores de cromo mais baixos, possibilitando a austenitização e a têmpera da liga. Os aços inoxidáveis martensíticos também apresentam teores mais elevados de carbono, para facilitar a têmpera do material.

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].

Um exemplo de liga comercial que apresenta austenita metaestável à temperatura ambiente é o aço inoxidável austenítico AISI 304, muito utilizado em operações de estampagem. Como a transformação martensítica aumenta consideravelmente a taxa de encruamento deste material, é possível impor deformações severas através de processos de fabricação a frio, sem que o material se rompa [4].

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 [5-9]. Duas fases martensíticas distintas podem ser formadas a partir da austenita, no sistema Fe-Cr-Ni: a martensita ϵ , que possui estrutura hexagonal compacta, e a martensita α' , que possui estrutura cúbica de faces centradas. Trabalhos mais recentes estudaram a microestrutura submetida a grandes deformações a frio [10], o comportamento termodinâmico do sistema [11], a formação, a morfologia e as propriedades das fases martensíticas [12, 13].

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:

Tabela 1: composição dos ligas utilizadas no trabalho

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

Foram preparadas duas amostras para cada liga: uma no estado recozido e uma após aproximadamente 60% de deformação a frio, através de tração uniaxial monotônica à temperatura ambiente. As amostras deformadas a frio foram seccionadas em um plano paralelo ao eixo de tração.

As amostras foram cortadas, embutidas, lixadas e polidas. A microestrutura foi revelada por ataque eletrolítico em solução de 10% em peso de ácido oxálico em água. Após o ataque, as amostras foram fotografadas com o microscópio ótico Neophot 32 do DEMA-Unicamp, equipado com dispositivo de captura de imagens.

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. Foram considerados os efeitos do carbono, silício, manganês e nitrogênio no cálculo do equilíbrio do sistema Fe-Cr-Ni. Observou-se que as seis ligas podem ser representadas por três diagramas, apresentados abaixo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os diagramas de equilíbrio que representam as ligas estudadas, considerando a presença dos elementos carbono, silício, manganês e nitrogênio (tabela 1), em função da temperatura e do teor de níquel, são apresentados nas figuras 1-3. O diagrama 1 (figura 1) representa as ligas 10Ni e 20Ni. O diagrama 2 (figura 2) representa a liga 30Ni. O diagrama 3 (figura 3) representa as ligas com menor teor de nitrogênio: 40Ni, 50Ni e 60Ni.

O diagrama 1 é muito semelhante ao diagrama 2, exceto em teores de níquel acima de 40%, em temperaturas da ordem de 800°C. Entretanto, ao se comparar os diagramas 1 e 2 com o diagrama 3, diferenças significativas nas fases em equilíbrio em temperaturas abaixo de aproximadamente 700°C são percebidas. No caso das ligas estudadas, o elemento que exerceu a maior influência no equilíbrio do sistema Fe-Cr-Ni foi o nitrogênio: nas ligas 10Ni, 20Ni e 30Ni, o teor de nitrogênio é cerca de seis vezes maior que nas ligas 40Ni, 50Ni e 60Ni. Todos os outros elementos considerados nos cálculos apresentaram uma variação muito inferior a esse valor.

A maior diferença observada nos diagramas está relacionada à nitretos: Os diagramas 1 e 2 possuem um campo de ocorrência de nitretos em temperaturas até cerca de 850°C, para 50% de níquel em peso. No diagrama 3, a ocorrência

de nitretos é muito reduzida: sua temperatura máxima, para 50% de níquel em peso é cerca de 650°C. Todos os diagramas possuem campos de precipitação de carbonetos.

Observa-se a presença da fase σ em todos os diagramas, em temperaturas abaixo de cerca de 750°C. A estrutura é totalmente CCC para teores baixos de níquel (até cerca de 3%Ni a 600°C). Aumentando-se o teor de níquel, a fase CCC passa a coexistir com uma fase CFC (até cerca de 7%Ni a 600°C). Para valores ainda mais altos de níquel, a estrutura, no equilíbrio, é totalmente CFC (acima de cerca de 27%Ni a 600°C), com carbonetos e nitretos. Acima de, aproximadamente, 750°C, já não existe o campo da fase σ .

Até cerca de 850°C, os diagramas indicam a presença de várias fases no equilíbrio: CFC, CCC, σ , carbonetos e nitretos, dependendo da temperatura e do teor de níquel. É importante ressaltar que as condições de equilíbrio termodinâmico previstas para temperaturas da ordem de 600°C dificilmente são observadas na prática, devido ao enorme tempo necessário para tal. As estruturas observadas em ligas Fe-Cr-Ni à temperatura ambiente, no estado recozido, aproximam-se, na realidade, das condições de equilíbrio previstas para temperaturas mais elevadas, da ordem de 900°C.

A análise microestrutural revelou que todas as ligas analisadas eram, essencialmente, CFC. O formato dos grãos, entretanto, dependeu do teor de níquel: A liga 10Ni (fig. 4), no estado recozido, possui grãos poligonais, com muitas maclas. A liga 60Ni (fig. 9), no estado recozido, apresentou grãos arredondados, sem a presença significativa de maclas.

Na fig. 1 é possível notar que a estrutura da liga 10Ni, no equilíbrio, deveria ser formada por várias fases, abaixo de, aproximadamente, 650°C. Experimentalmente, observou-se que o aspecto da estrutura da liga 10Ni foi totalmente modificado pela deformação a frio. Esta liga sofreu transformação de fase induzida por deformação, sendo possível observar martensita na estrutura da liga, após a deformação a frio. Nas demais ligas, é possível notar o alongamento dos grãos provocado pela deformação elástica.

Na liga 20Ni (fig. 5), percebe-se também a presença de maclas no interior dos grãos, provocadas pela deformação. De acordo com o equilíbrio termodinâmico calculado, a fase CFC da liga 20Ni deveria existir em conjunto com a fase σ em temperaturas da ordem de 600°C. A observação metalográfica por microscopia ótica não permitiu concluir se as alterações estruturais observadas se deveram apenas à presença de maclas ou se o material sofreu transformação martensítica em pequena escala.

Nas demais ligas (30Ni, 40Ni, 50Ni e 60Ni – figs. 6, 7, 8 e 9, respectivamente) a condição de equilíbrio prevista a 600°C é uma estrutura totalmente CFC, com carbonetos e nitretos. Não foram observadas transformações estruturais significativas nessas ligas, o que permite concluir que a transformação martensítica não ocorreu ou então ocorreu em escala desprezível.

Os resultados evidenciam o efeito do níquel de estabilizar a fase CFC a temperatura ambiente. A presença de maclas no estado recozido e a diferença observada no formato dos grãos está associada à energia de falha de empilhamento que, no sistema Fe-Cr-Ni, aumenta com o aumento do teor de níquel. A transformação martensítica observada experimentalmente na liga 10Ni é uma forte evidência que, de acordo com o previsto no diagrama de equilíbrio do sistema, a fase CFC está em uma condição metaestável à temperatura ambiente, pois a estrutura, no equilíbrio, seria composta por outras fases além da fase CFC.

Na liga 20Ni, a ausência de transformação martensítica não necessariamente indica que a fase CFC seja estável à temperatura ambiente. De acordo com o diagrama 1 (fig. 1), a liga 20Ni, no equilíbrio, deveria apresentar uma estrutura composta por fases sigma, fase CFC, carbonetos e nitretos. Técnicas de análise cristalográfica são capazes de indicar se a martensita obtida na liga 10Ni é a martensita α' , a martensita ϵ uma mistura de ambas. Também é possível determinar com grande segurança se a liga 20Ni apresentou transformação martensítica ou não. Entretanto, tal investigação não pode ser feita através de microscopia ótica, estando além do escopo deste trabalho.

Nas demais ligas (30Ni, 40Ni, 50Ni e 60Ni), tanto o cálculo computacional quanto a observação experimental indicam que a estrutura observada é estável e que esta estabilidade cresce com o aumento do teor de Ni.

Não foi possível confirmar, por microscopia ótica, a presença de carbonetos e nitretos nas ligas, conforme previsto pelos diagramas de equilíbrio.

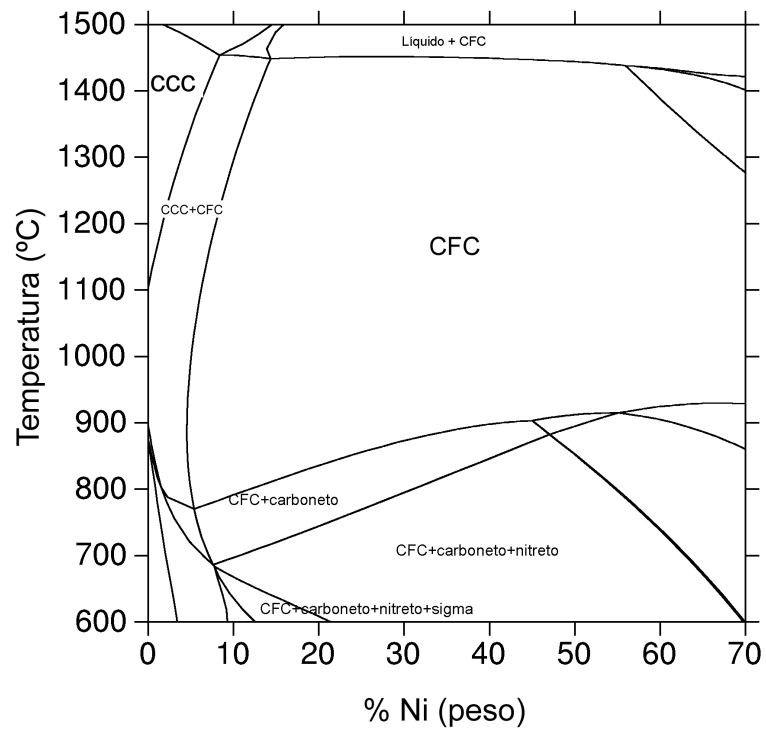


Figura 1: Diagrama 1 - equilíbrio do sistema Fe-Cr-Ni considerando-se a composição da liga 10Ni, em função da temperatura e do teor de Ni. Válido para as ligas 10Ni e 20Ni – calculado pelo Thermocalc

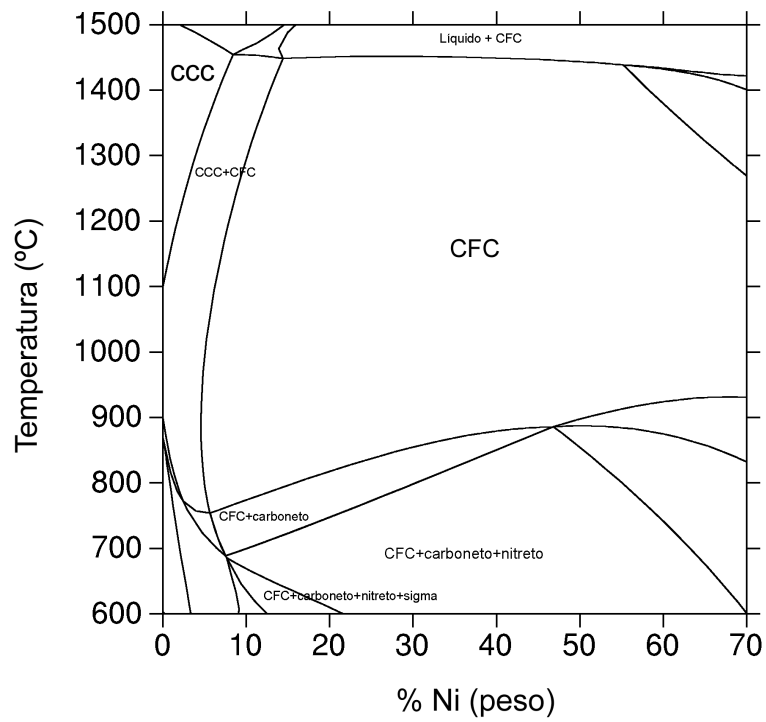


Figura 2: Equilíbrio do sistema Fe-Cr-Ni considerando-se a composição da liga 30Ni, em função da temperatura e do teor de Ni. Válido para a liga 30Ni – calculado pelo Thermocalc

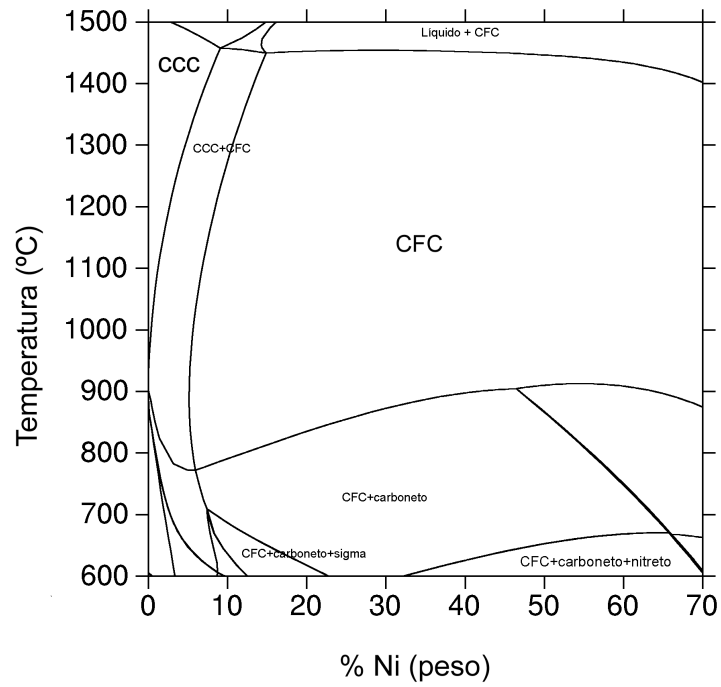


Figura 3: Equilíbrio do sistema Fe-Cr-Ni considerando-se a composição da liga 40Ni, em função da temperatura e do teor de Ni. Válido para as ligas 40Ni, 50Ni e 60Ni – calculado pelo ThermoCalc

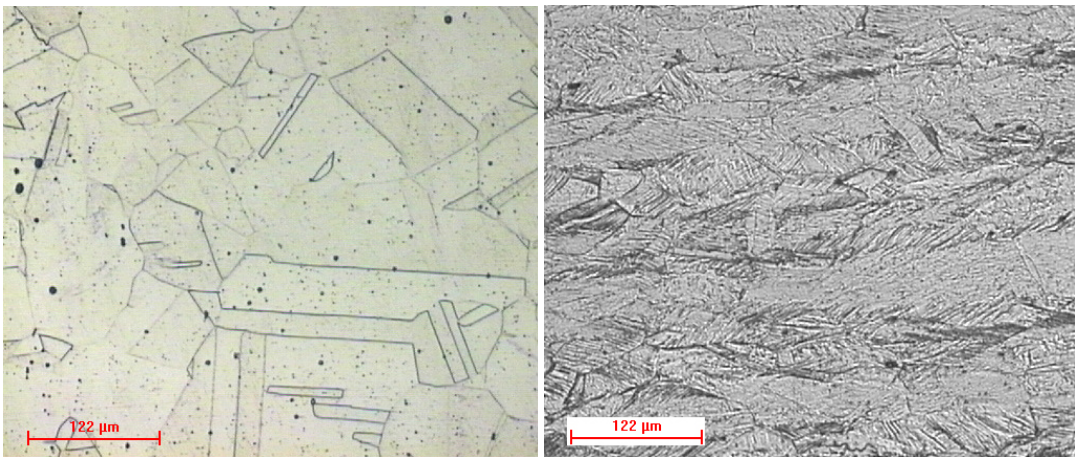


Figura 4: Liga 10Ni, no estado recozido (esquerda) e deformado a frio (direita)

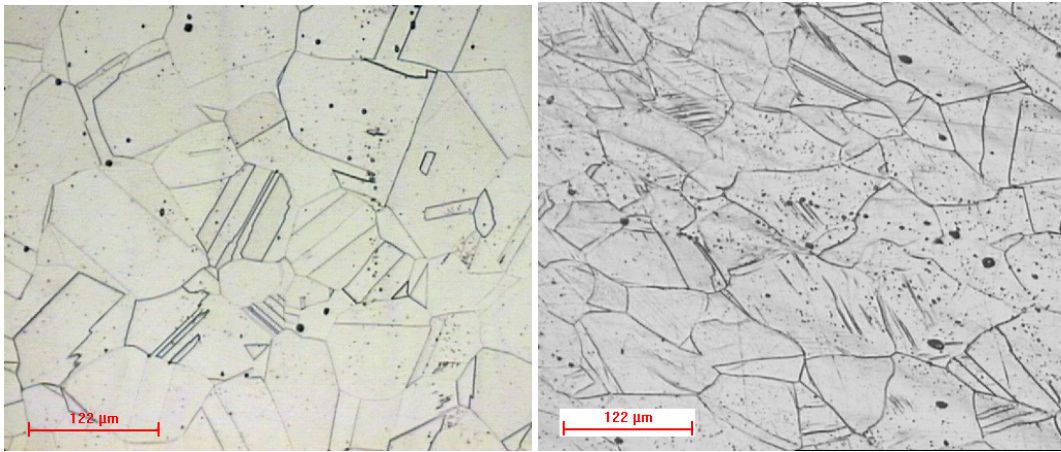


Figura 5: Liga 20Ni, no estado recozido (esquerda) e deformado a frio (direita)

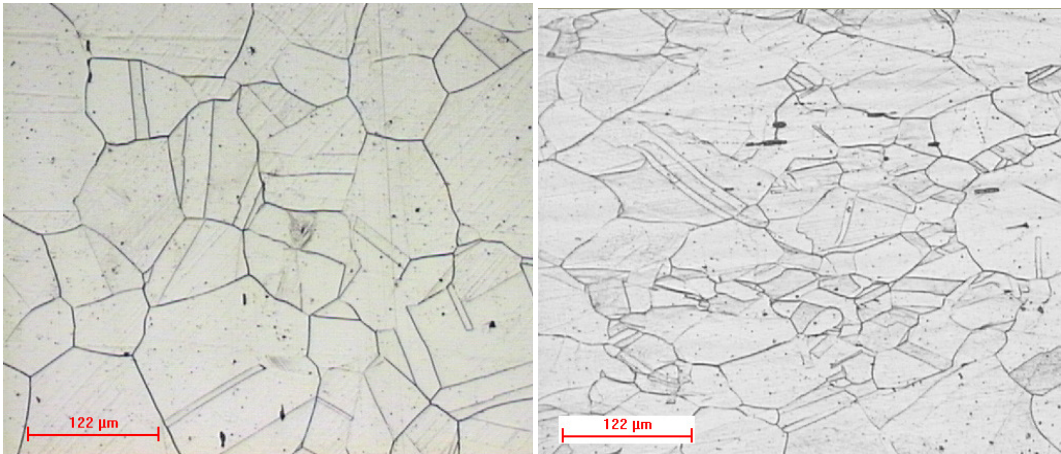


Figura 6: Liga 30Ni, no estado recozido (esquerda) e deformado a frio (direita)

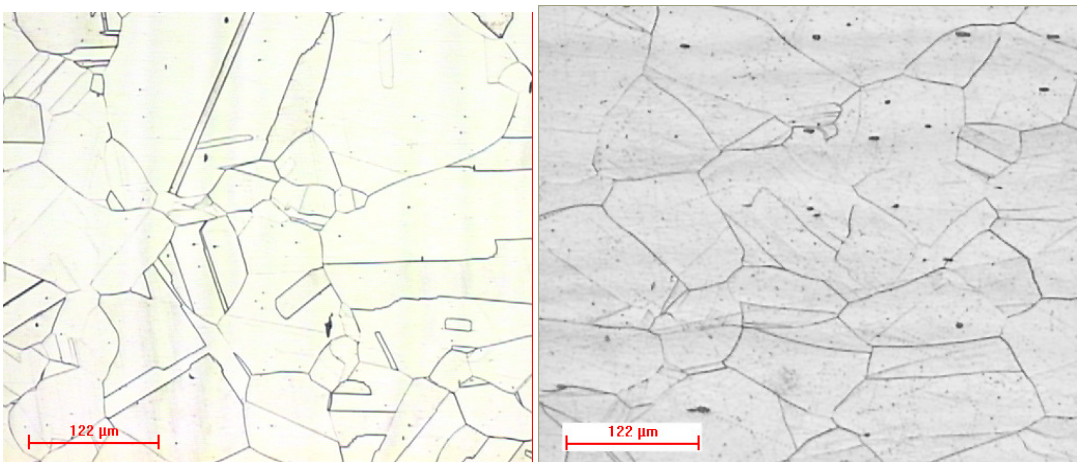


Figura 7: Liga 40Ni, no estado recozido (esquerda) e deformado a frio (direita)

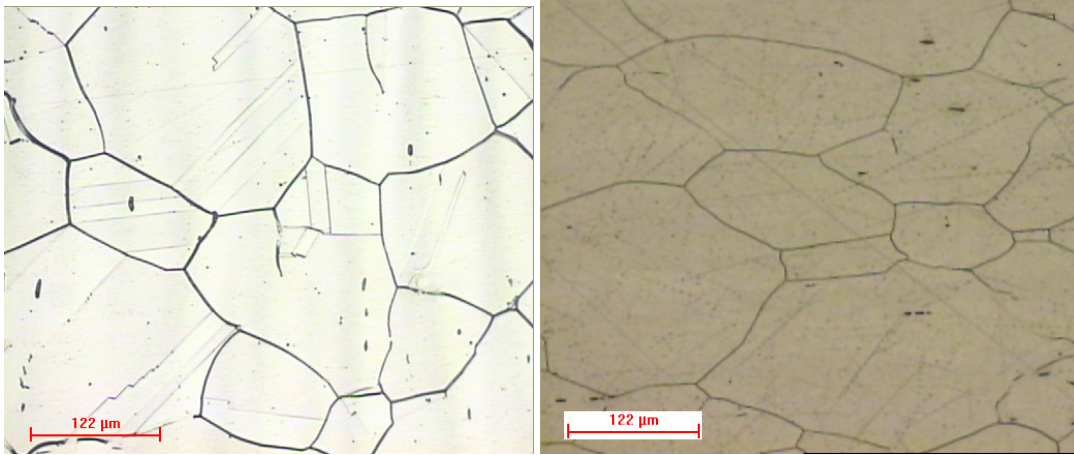


Figura 8: Liga 50Ni, no estado recozido (esquerda) e deformado a frio (direita)

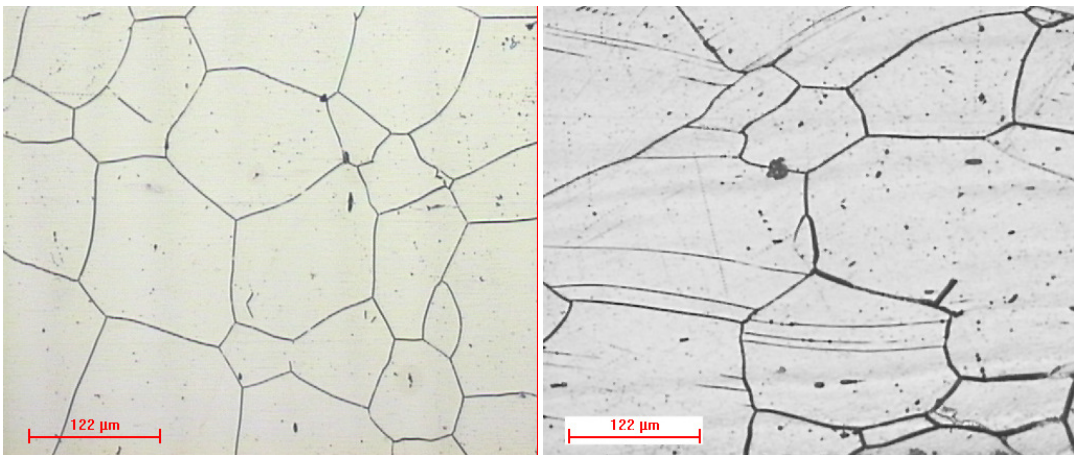


Figura 9: Liga 60Ni, no estado recozido (esquerda) e deformado a frio (direita)

CONCLUSÕES

Os efeitos da adição de níquel em ligas Fe-18%Cr foram estudados. Os resultados previstos por termodinâmica computacional foram comparados com os resultados obtidos na prática. O diagrama de equilíbrio do sistema mostra que, em algumas das ligas estudadas, a condição de equilíbrio corresponde à coexistência de duas ou três fases em temperaturas abaixo de, aproximadamente, 600°C. Entretanto, a análise metalográfica da microestrutura das ligas no estado recozido mostrou que todas possuem uma microestrutura essencialmente austenítica. Observou-se transformação martensítica induzida por deformação na liga 10Ni, o que evidencia que essa liga está fora do equilíbrio termodinâmico.

Observou-se que o principal efeito do níquel é estabilizar a fase CFC no sistema Fe-Cr-Ni. Na ausência de níquel, a estrutura é essencialmente ferrítica à temperatura ambiente. Na medida em que o teor de níquel aumenta, é possível observar a presença de uma fase austenítica que, no entanto, está em uma condição metaestável à temperatura ambiente. Para teores elevados de níquel, a fase CFC torna-se estável à temperatura ambiente, o que é previsto nos diagramas de equilíbrio obtidos por termodinâmica computacional. Observou-se também que a forma dos grãos e a presença de maclas de recozimento estão diretamente relacionados ao teor de Ni. Não foi possível afirmar se houve

transformação martensítica em pequena escala na liga 20Ni e nem identificar, por microscopia ótica, a(s) fase(s) martensítica(s) formada(s) na liga 10Ni (α' , ε ou ambas).

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. Bubani, F.C., et al. Simulação Numérica do Ensaio Erichsen em 2D. 61º Congresso Anual da ABM, julho de 2006, Rio de Janeiro. Anais do Congresso, pp. 1427-1434.
5. 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.
6. A. Sato, H. Kasuga and T. Mori, Effect of External Stress on the $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha$ Martensitic Transformation Examined by a Double Tensile Deformation. *Acta Metallurgica*, vol. 28, pp. 1223-1228, 1980.
7. J. Dash and H. M. Otte, The Martensite Transformation in Stainless Steel. *Acta Metallurgica*, vol. 11, pp. 1169-1178, 1963.
8. M. Umemoto, T. Hyodo, T. Maeda and I. Tamura, Electron Microscopy Studies of Butterfly Martensite, *Acta Metallurgica*, vol. 32, pp. 1191-1203, 1984.
9. 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.
10. 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.
11. J. Tomiska, The System Fe-Ni-Cr: Revision of the Thermodynamic Description, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 379, pp. 176-187, 2004.
12. 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.
13. 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.

UNIDADES E NOMENCLATURA

ε – fase martensítica hexagonal compacta
 α' - fase martensítica cúbica de corpo centrado
 γ – fase austenítica (CFC)
CCC – estrutura cúbica de corpo centrado
CFC – estrutura cúbica de faces centradas
 σ – precipitado intermetálico