| ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA |
|--|
| TESE DEFENDIDA POR Franco de Bastro |
| Bubanin EAPROVADA |
| PELA COMISSÃO JULGADORA EM 301 10 1 08 |
| Saul Uchell. |
| ORIENTADOR |

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Influência do teor de níquel e da temperatura nas propriedades mecânicas e na microestrutura das ligas Fe-18Cr-Ni

> Autor: Franco de Castro Bubani Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Mei

111/2008

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Influência do teor de níquel e da temperatura nas propriedades mecânicas e na microestrutura das ligas Fe-18Cr-Ni

Autor: Franco de Castro Bubani Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Mei

Curso: Engenharia Mecânica Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Dissertação de mestrado acadêmico apresentada à Comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2008 S.P. – Brasil

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

| B85i | Bubani, Franco de Castro Influência do teor de níquel e da temperatura nas propriedades mecânicas e na microestrutura das ligas Fe- 18Cr-Ni / Franco de Castro BubaniCampinas, SP: [s.n.], 2008. | |
|---------------------------------------|---|-----------------------|
| | Orientador: Paulo Roberto Mei. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica. 1. Ligas de ferro. 2. Níquel. 3. Propriedades mecânicas. 4. Aço inoxidável. I. Mei, Paulo Roberto. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de | |
| | Engenharia Mecânica. III. Título. | |
| Título em Palavras-c Área de co | Inglês: Influence of nickel content and temperature in the r properties and microstructure of Fe-18Cr-Ni alloys chave em Inglês: Fe-Cr-Ni alloys, Nickel, Mechanical prope Stainless steel oncentração: Materiais e Processos de Fabricação | nechanical erties, |

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Anselmo Eduardo Diniz, Álisson Rocha Machado Data da defesa: 30/10/2008

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

Influência do teor de níquel e da temperatura nas propriedades mecânicas e na microestrutura das ligas Fe-18Cr-Ni

Autor: Franco de Castro Bubani Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Mei

and

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

Prof. Dr. Paulo Roberto Mei , Presidente Universidade Estadual de Campinas- UNICAMP

Prof. Dr. Anselmo Eduardo Diniz Universidade Estadual de Campinas- UNICAMP

Prof. Dr. Álisson Rocha Machado Universidade Federal de Uberlândia - UFU

headlad

Campinas, 30 de outubro de 2008

iii

Dedicatória

Dedico este trabalho a Mireya Galindo

Agradecimentos

Este trabalho não poderia ser terminado sem a ajuda de diversas pessoas e organizações às quais presto minha homenagem:

Ao meu orientador, Prof. Paulo Roberto Mei, o agradecimento sincero pela oportunidade, orientação, confiança e apoio.

À Profa. Célia Cristina Moretti Decarli, pela oportunidade e pelo trabalho conjunto.

Ao Prof. Anselmo Eduardo Diniz e à Profa. Isabel Machado, da EPUSP, por suas valiosas contribuições.

Aos alunos de IC Gabriela Lujan Brollo e Danilo da Costa Gomes, pela ajuda com os experimentos.

Ao M.Sc. Daniel Cirillo Marques pelo trabalho conjunto.

Ao Eng. Celso Barbosa, da Villares Metals pelo fornecimento do material.

Ao Igor Grativol Furniel, pelo apoio e pela oportunidade.

À CAPES pelo apoio financeiro.

A todos os professores, técnicos e colegas do DEMA, que ajudaram de forma direta e indireta na conclusão deste trabalho.

Even when all the possible scientific questions have been answered, the problems of life remain completely untouched.

Ludwig Wittgenstein

Resumo

BUBANI, Franco de Castro, Influência do teor de níquel e da temperatura nas propriedades mecânicas e na microestrutura das ligas Fe-18Cr-Ni, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2008. 112 p. Dissertação (Mestrado)

Os efeitos da adição de níquel e da temperatura em ligas ferro-cromo foram estudados. Sete ligas de base ferro, com 18% Cr e teores de níquel variando entre zero e 60%, foram utilizadas no estudo (0, 10, 20, 30, 40, 50 e 60% Ni). Foram realizados ensaios de tração em temperatura ambiente, 350 e 700 °C; simulação por termodinâmica computacional; microscopia ótica no estado recozido, nas amostras de quick stop, após deformação a frio, a 350 e a 700 °C; difração de raios X no estado recozido, após deformação a 350 e a 700 °C; ensaio de dureza a quente a 100, 200, 300 e 400 °C; ensaio de impacto Charpy em temperatura ambiente e a -196 °C; e ensaio de quick stop; análise térmica por DTA; ensaios de dureza no estado recozido, nos cavacos obtidos em torneamento, após deformação a 350 e 700 °C. Os resultados dos ensaios de tração a 350 °C foram correlacionados com os dados obtidos por Marques (2007), visando relacionar propriedades mecânicas e usinabilidade. A tendência geral de redução da usinabilidade com o aumento do teor de níquel foi relacionada com o aumento da resistência mecânica e da ductilidade a quente, proporcionados pelo níquel. A alta usinabilidade observada na liga 30% Ni foi relacionada com a presença de inclusões com cálcio nesta liga, o que proporcionou ganhos muito expressivos em usinabilidade, mas sem prejudicar as propriedades mecânicas avaliadas.

Palavras Chave

- Ligas Fe-Cr-Ni, níquel, propriedades mecânicas, aço inoxidável

Abstract

BUBANI, Franco de Castro, Influence of nickel content and temperature in the mechanical properties and microstructure of Fe-18Cr-Ni alloys, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2008. 112 p. Dissertação (Mestrado)

The effects of nickel addition and temperature in iron-chromium alloys have been studied. Seven iron-base alloys with 18% Cr and nickel content varying from zero to 60% were used in the study (0, 10, 20, 30, 40, 50 and 60% Ni). The alloys were submitted to tension tests at room temperature, 350 and 700 °C; computational thermodynamics simulations; optical metallography observations in annealed state, after deformation at room temperature, 350 and 700 °C, and in quick stop samples; x-ray diffraction, annealed and after deformation at 350 and 700 °C; hot hardness test at 100, 200, 300 and 400 °C; Charpy impact tests at room temperature and at -196 °C; quick stop test; differential thermal analysis tests; Vickers hardness tests: annealed, on chips, after deformation at 350 and 700 °C. The results of the tension tests at 350 °C were correlated with the data obtained by Marques (2007), aiming at reaching a relationship between mechanical properties and machinability. The general tendency of reduction in machinability with the increase of nickel content was related to the increase in mechanical strength and hot ductility provided by nickel. The high machinability observed in the 30% Ni alloy was related with the presence of calcium inclusions in this alloy, which allowed for significant gains in machinability, but without loss to the evaluated mechanical properties.

Key Words

- Fe-Cr-Ni alloys, nickel, mechanical properties, stainless steel

Índice

| Lista de Figuras | X |
|---|-----|
| Lista de Tabelas | xiv |
| Nomenclatura | xvi |
| 1 Introdução | 1 |
| 2 Revisão Bibliográfica | 4 |
| 3 Procedimento Experimental | 45 |
| 4 Resultados e Discussões | 54 |
| 5 Conclusões | 97 |
| Referências Bibliográficas | 100 |
| Trabalhos Publicados pelo Aluno Relativos à Dissertação | 107 |
| Anexo I – Curvas do Ensaio de Tração | 108 |
| Anexo II- Curvas DTA | 109 |

Lista de Figuras

| 1.1 | Vida da ferramenta em tempo efetivo de corte em função do teor de níquel | 3 |
|------|---|----|
| 2.1 | Evolução do preço do níquel no mercado de commodities, em dólares por quilo. | 7 |
| 2.2 | Principais produtores mundiais de aços inoxidáveis no primeiro semestre de 2006 | 9 |
| 2.3 | Evolução da produção mundial de aços inoxidáveis | 10 |
| 2.4 | Diagrama de Equilíbrio do Sistema Fe-Cr | 14 |
| 2.5 | Diagrama de equilíbrio do sistema Fe-Cr-Ni para a temperatura de 650°C | 16 |
| 2.6 | Diagrama de projeções da $T_{Liquidus}$ referente ao sistema Fe-Cr-Ni | 18 |
| 2.7 | Diagrama de Schaeffler com regiões das diferentes famílias de aços indicadas | 29 |
| 2.8 | Relação entre as composições e propriedades das ligas nas famílias dos aços | |
| | inoxidáveis | 31 |
| 2.9 | Célula unitária da fase γ | 42 |
| 2.10 | Célula unitária da fase γ `` | 43 |
| 3.1 | Máquina MTS utilizada para execução do ensaio de tração | 46 |
| 3.2 | Microscópio ótico utilizado para observação das ligas estudadas | 47 |
| 3.3 | Difratômetro utilizado para ensaio de difração de raios X nas ligas estudadas | 48 |
| 3.4 | Equipamento utilizado no ensaio de análise térmica das ligas estudadas | 49 |
| 3.5 | Representação esquemática do corpo-de-prova utilizado no ensaio de tração | 50 |

| 3.6 | Visualização do corpo-de-prova durante a execução do ensaio de tração, com o | |
|-----|--|----|
| | extensômetro para medida da deformação acoplado à parte útil | 50 |
| 3.7 | Corpo-de-prova utilizado no ensaio de dureza a quente | 51 |
| 3.8 | Peça cilíndrica utilizada para a confecção dos corpos-de-prova para o ensaio de | |
| | impacto | 52 |
| 3.9 | Representação do corpo-de-prova utilizado no ensaio de impacto Charpy | 53 |
| 4.1 | Diagrama 1 - Equilíbrio do sistema Fe-Cr-Ni considerando-se a composição da | |
| | liga 10Ni, em função da temperatura e do teor de níquel. Válido para as ligas | |
| | 10Ni e 20Ni – calculado pelo Thermocalc | 55 |
| 4.2 | Diagrama 2 - Equilíbrio do sistema Fe-Cr-Ni considerando-se a composição da | |
| | liga 30Ni, em função da temperatura e do teor de níquel. Válido para a liga | |
| | 30Ni – calculado pelo Thermocalc. | 56 |
| 4.3 | Diagrama 3 - Equilíbrio do sistema Fe-Cr-Ni considerando-se a composição da | |
| | liga 40Ni, em função da temperatura e do teor de níquel. Válido para as ligas | |
| | 40Ni, 50Ni e 60Ni – calculado pelo Thermocalc. | 57 |
| 4.4 | Valores de T _{liquidus} experimentais e fornecidos na literatura | 59 |
| 4.5 | Microestrutura da liga 0Ni. Ataque: Marble. | 64 |
| 4.6 | Microestrutura da liga 10Ni. Ataque: eletrolítico com ácido oxálico em água a 10%. | 65 |
| 4.7 | Microestrutura da liga 20Ni. Ataque: eletrolítico com ácido oxálico em água a 10%. | 66 |
| 4.8 | Microestrutura da liga 30Ni. Ataque: eletrolítico com ácido oxálico em água a 10%. | 67 |

| 4.9 | Microestrutura da liga 40Ni. Ataque: eletrolítico com ácido oxálico em água a 10% | 68 |
|------|---|----|
| 4.10 | Microestrutura da liga 50Ni. Ataque: eletrolítico com ácido oxálico em água a 10% | 69 |
| 4.11 | Microestrutura da liga 60Ni. Ataque: eletrolítico com ácido oxálico em água a 10% | 70 |
| 4.12 | Análise de difração por raios X das ligas no estado recozido | 72 |
| 4.13 | Análise de difração por raios X das ligas após tração a frio | 72 |
| 4.14 | Análise de difração por raios X das ligas após tração a 350°C | 72 |
| 4.15 | Dureza em função do teor de níquel | 74 |
| 4.16 | Dureza em função da temperatura e do teor de níquel | 76 |
| 4.17 | Limite de escoamento em função do teor de níquel | 78 |
| 4.18 | Limite de resistência à tração em função do teor de níquel | 80 |
| 4.19 | Alongamento em função do teor de níquel | 82 |
| 4.20 | Inclusões alongadas na liga 30Ni | 84 |
| 4.21 | Redução de área em função do teor de níquel | 85 |
| 4.22 | Tenacidade em função do teor de níquel | 87 |
| 4.23 | Energia absorvida no impacto em função do teor de níquel. | 89 |
| 4.24 | Efeitos da temperatura na liga 0%Ni. | 90 |
| 4.25 | Efeitos da temperatura na liga 10%Ni. | 91 |
| 4.26 | Efeitos da temperatura na liga 20%Ni. | 92 |
| 4.27 | Efeitos da temperatura na liga 30%Ni. | 92 |
| 4.28 | Efeitos da temperatura na liga 40%Ni. | 93 |

| 4.29 | Efeitos da temperatura na liga 50%Ni | 93 |
|------|--|----|
| 4.30 | Efeitos da temperatura na liga 60%Ni. | 94 |
| 4.31 | Vida da ferramenta em função da resistência à tração a 350°C | 95 |
| 4.32 | Vida da ferramenta em função da resistência à tração a 350°C | 95 |

Lista de Tabelas

| 2.1 | Fornecimento mundial de aços inoxidáveis por região geográfica | 10 |
|------|--|----|
| 2.2 | Principais aços inoxidáveis martensíticos | 33 |
| 2.3 | Principais aços inoxidáveis martensíticos | 34 |
| 2.4 | Principais aços inoxidáveis martensíticos | 34 |
| 2.5 | Principais aços inoxidáveis duplex | 34 |
| 3.1 | Composição das ligas utilizadas no trabalho (% em peso) | 45 |
| 4.4 | T _{liquidus} das ligas estudadas | 60 |
| 4.5 | Valores de dureza em função do teor de níquel | 75 |
| 4.6 | Valores de dureza em função da temperatura e do teor de níquel | 76 |
| 4.7 | Limite de escoamento em função do teor de níquel | 78 |
| 4.8 | Limite de resistência à tração em função do teor de níquel | 80 |
| 4.9 | Alongamento em função do teor de níquel | 82 |
| 4.10 | Redução de área em função do teor de níquel | 85 |
| 4.11 | Tenacidade em função do teor de níquel | 87 |
| 4.12 | Energia absorvida no impacto em função do teor de níquel | 89 |

Nomenclatura

Letras Latinas

| CCC | – Estrutura cúbica de corpo centrado |
|-----|--|
| CFC | – Estrutura cúbica de face centrada |
| HV | – Hardness Vickers – Dureza Vickers |
| LE | - Limite de escoamento |
| LR | - Limite de resistência à tração |
| AL | - Alongamento |
| RA | - Redução de área |
| Т | - Tenacidade |
| С | - Valor do ensaio Charpy |

Abreviações

| AIF | Aços inoxidáveis ferríticos |
|-----|---|
| AIA | - Aços inoxidáveis austeníticos |
| MEV | - Microscópio Eletrônico de Varredura |
| EDS | - Energy Dispersive Spectroscopy - Espectroscopia de Energia Dispersiva |

Siglas

| DEMA | - Departamento de Engenharia de Materiais |
|-------|--|
| ABNT | - Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| AISI | - American Iron and Steel Institute - Instituto Americano do Ferro e Aço |
| NAFTA | - North American Free Trade Agreement (EUA, Canadá e México) |
| | |

Capítulo 1

Introdução

As ligas Fe-Cr-Ni possuem alto valor agregado, sendo utilizadas em diversas aplicações. Os principais representantes das ligas de composição básica Fe-Cr (sem adição de níquel) são os aços inoxidáveis ferríticos e martensíticos, utilizados em diversas aplicações, que vão desde a indústria química e alimentícia até a de cutelaria e utensílios de cozinha. Os principais representantes das ligas Fe-Cr-Ni, são os aços inoxidáveis austeníticos e as superligas à base de níquel, com várias aplicações industriais. As superligas à base de níquel possuem resistência mecânica satisfatória a temperaturas elevadas e, por isso, são utilizadas em turbinas de motores aeronáuticos, turbocompressores, etc. Nas ligas estudadas no presente trabalho, todas com teor de cromo fixo em aproximadamente 18%, a variação do teor de níquel entre zero e 60% levou a composições básicas de aços inoxidáveis ferríticos, aços inoxidáveis austeníticos e superligas, materiais que representam uma parcela importante das ligas usadas principalmente nas indústrias aeronáutica, química, naval, alimentícia e biomecânica (PADILHA e GUEDES, 1994).

Os aços inoxidáveis a cada dia conquistam maior destaque no mercado de materiais, pelas propriedades mecânicas adequadas aliadas à elevada resistência à corrosão. Entretanto, a composição requerida para permitir tais propriedades compromete sua usinabilidade, devido a uma série de fatores relacionados às propriedades mecânicas e à microestrutura dos materiais, em especial as altas taxas de encruamento observadas nessas ligas. Em geral, a usinagem de aços inoxidáveis e ligas à base de níquel é mais difícil que a usinagem de aços comuns, exigindo maior potência, menores velocidades de corte, máquinas e ferramentas mais rígidas e ferramentas com geometrias e revestimentos especiais. Alguns elementos de adição, ainda que em pequenas quantidades, podem ter uma influência significativa na usinabilidade da liga, como é o caso do nitrogênio (TSCHIPTSCHIN et al., 2006).

O cromo e o níquel são os elementos de liga principais presentes na composição dos aços inoxidáveis: a presença do cromo aumenta consideravelmente a resistência à corrosão; o níquel, por sua vez, promove a formação e estabilização da austenita à temperatura ambiente (SILVA E MEI, 2006). Em relação à usinabilidade, a presença de cromo e níquel é prejudicial, pois melhor usinabilidade está associada à baixa dureza (e resistência) e baixa ductilidade (DINIZ et al., 2003), e a adição de cromo e níquel tem efeito contrário na liga (aumento de dureza e ductilidade, respectivamente). Os aços inoxidáveis austeníticos no estado solubilizado apresentam alto coeficiente de encruamento e alta ductilidade.

1.1 Histórico do grupo de pesquisa onde este trabalho está inserido:

Visando estudar o efeito de adições de até 60% de níquel na estrutura e propriedades mecânicas do sistema Fe-18Cr, foi desenvolvido um projeto de pesquisa com suporte do CNPq e das empresas Bosch e Villares Metals dentro da REMAUSME – Rede de Materiais Avançados de Usinabilidade Melhorada. Primeiramente, foi estudado o efeito do níquel no desgaste das ferramentas por Marques (2007). Com o aumento do teor de níquel e conseqüente redução do teor de Fe, Marques observou uma redução contínua na vida de ferramentas de metal duro revestido em ensaios de torneamento com velocidade de corte de 230 m/min, avanço de 0,1 mm/volta e profundidade de usinagem de 0,6 mm. Um único ponto discordante desta tendência ocorreu na liga com 30%Ni. Os resultados dos ensaios estão representados na Figura 1.1. Maiores detalhes estão disponíveis em Marques (2007).

O presente trabalho foi realizado para verificar a influência do teor de níquel nas propriedades mecânicas e na microestrutura das ligas Fe-Cr-Ni, de modo a relacionar tais propriedades com os resultados de usinabilidade obtidos por Marques (2007). As ligas foram ensaiadas em diferentes temperaturas (ambiente, 350 e 700°C), de modo a determinar suas propriedades na faixa de temperatura compatível com o processo de usinagem, de acordo com a literatura (GRZESIK, 1999 e MILLER et al., 2003).



Figura 1.1 - Vida da ferramenta em tempo efetivo de corte em função do teor de níquel (MARQUES, 2007)

1.2 Objetivos do trabalho:

•

O objetivo deste trabalho foi estudar os efeitos da adição de níquel na estrutura e propriedades mecânicas de ligas ferro-cromo com a composição base 18%Cr - 0,01%C - 0,2%Si - 0,4%Mn e variados teores de níquel (0, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 % em peso), nas temperaturas ambiente, 350 e 700°C e correlacionar os dados obtidos com os resultados de usinabilidade destas ligas obtidos por Marques (2007).

Capítulo 2 Revisão Bibliográfica

2.1 Aspectos históricos e econômicos dos aços inoxidáveis

A extração do minério e a transformação do ferro e do aço, nos seus cerca de 5000 anos de história, sofreram um enorme desenvolvimento, com o aparecimento de novos processos e novas ligas com propriedades otimizadas. Entretanto, um problema permaneceu sem solução até o início do século XX: os objetos de ferro e aço não eram suficientemente resistentes à corrosão.

O problema começou a ser solucionado simultaneamente, em vários países. Na Inglaterra, Harry Brearley, em dois trabalhos não publicados datados de fevereiro e de outubro de 1912, descrevia suas experiências em ligas resistentes à corrosão, contendo 12,8% de cromo e 0,24% de carbono. Esses são os primeiros registros da utilização de uma composição química correspondente ao que se conhece hoje como aços inoxidáveis martensíticos (PADILHA e GUEDES, 1994).

Os primeiros registros da utilização de composições químicas correspondentes aos aços inoxidáveis ferríticos datam de setembro de 1911: Christian Dantsizen realizou experiências com ligas contendo 14 a 16% de cromo e com baixo teor de carbono, entre 0,007 e 0,015%, preparadas utilizando-se cromo e ferrocromo obtidos por aluminotermia (PADILHA e GUEDES, 1994).

Os primeiros registros da utilização de composições químicas equivalentes aos aços inoxidáveis austeníticos datam de 1910. Uma liga contendo 35% de níquel e 13 a 14% de cromo foi comercializada pela empresa alemã Krupp. A Krupp foi a primeira empresa a comercializar aços inoxidáveis. Até o fim do primeiro semestre de 1914, ela já havia fornecido à fábrica de anilina e soda da BASF, em Ludwigshafen, 18 toneladas do aço inoxidável austenítico V2A (Fe - 20% Cr, 7% Ni e 0,25% C) (PADILHA e GUEDES, 1994).

O desenvolvimento dos aços inoxidáveis preencheu uma importante lacuna, abrindo um novo campo de possibilidades para a indústria em geral. A indústria química passou a contar com uma nova classe de materiais, mais adequada para suas instalações em meios agressivos. O desenvolvimento dos aços inoxidáveis também facilitou o desenvolvimento de processos envolvendo altas temperaturas. Em 1934, foram produzidas 56.000 toneladas de aço inoxidável. Em 1953, menos de vinte anos depois, a produção mundial ultrapassou um milhão de toneladas por ano. Entre 1950 e 1980, a produção de aços inoxidáveis aumentou cerca de 20 vezes, sendo que aproximadamente 2/3 desta produção era de aços inoxidáveis austeníticos (PADILHA e GUEDES, 1994).

A obtenção de matérias primas mostrou-se um importante problema para o desenvolvimento da indústria mundial, especialmente na década de 1950, quando guerras civis espalhavam-se pela África e Ásia, principais fornecedores de níquel ao bloco capitalista, naquela época. As políticas implementadas na Guerra Fria também tiveram um papel importante, pois países do bloco comunista também eram grandes fornecedores de níquel. Isso levou ao desenvolvimento de uma série de ligas (série AISI 200), nas quais manganês e nitrogênio substituem parcialmente o níquel como elemento estabilizador da austenita. Essas ligas continuam sendo produzidas até hoje.

O desenvolvimento dos aços inoxidáveis foi um grande marco na área de materiais resistentes à corrosão e à oxidação. Mas ainda havia um problema: os aços inoxidáveis austeníticos eram susceptíveis a um tipo especial de corrosão, em regiões próximas aos contornos dos grãos: a corrosão intergranular.

Descobriu-se que a corrosão intergranular ocorre devido à precipitação de carbonetos, especialmente do tipo $M_{23}C_6$, o que causa o empobrecimento em cromo das regiões adjacentes aos contornos de grãos. Para contornar esse problema, tentou-se a redução do teor de carbono e também a adição de elementos de liga com maior afinidade pelo carbono que o cromo, como o nióbio, tântalo, titânio e vanádio. A redução do teor de carbono a níveis muito baixos foi

viabilizada economicamente pelo aprimoramento dos processos de fabricação dos aços inoxidáveis. A adição de outros elementos de liga levou ao desenvolvimento de novas composições químicas para os aços inoxidáveis, com propriedades otimizadas para determinadas aplicações (PECKNER e BERNSTEIN, 1977).

Atualmente, verifica-se uma tendência mundial crescente de utilização de aços inoxidáveis ferríticos em detrimento dos aços inoxidáveis austeníticos, principalmente em função dos altos preços do níquel (Figura 2.1), elemento de liga presente na composição química dos aços inoxidáveis austeníticos, mas não nos aços inoxidáveis ferríticos. Os preços do níquel tiveram altas históricas em 2006 e 2007, e em seguida caíram, como pode ser observado na Figura 2.1; entretanto, apesar da queda, os preços continuam altos, favorecendo a utilização de aços inoxidáveis ferríticos. A substituição de um aço inoxidável austenítico por um ferrítico deve ser cuidadosamente estudada, tanto do ponto de vista econômico quanto do ponto de vista de propriedades, devendo-se avaliar se a liga ferrítica apresenta propriedades mecânicas e resistência à corrosão adequadas para a aplicação.



Figura 2.1 - Evolução do preço do níquel no mercado de commodities, em dólares por quilo. Adaptado de INFOMINE (2008)

A produção de aço inoxidável atingiu seu recorde histórico em 2006, impulsionada pelas obras de infraestrutura e pela produção de bens de consumo na China. Estima-se que a produção total mundial de 2006 ficou em torno de 27,7 milhões de toneladas, cerca de 14% superior à produção de 2005. Além do aumento da demanda, fortemente impulsionado pela China, observa-se também a reposição dos estoques dos distribuidores, que foram esgotados nos dois anos anteriores enquanto esperavam a queda nos preços do material (ISSF, 2008).

Os revendedores de aço inoxidável, que respondem por aproximadamente 60% das vendas mundiais, consumiram cerca de 1 milhão de toneladas que estavam em seus estoques e interromperam as compras, o que causou uma queda de 1% na produção mundial de aço inoxidável em 2004 (ISSF, 2008). Entretanto, como os preços do material não caíram no período, os revendedores foram obrigados a retomar as compras, elevando os estoques em cerca de 100 mil toneladas, em 2006.

As expectativas em relação ao mercado de aços inoxidáveis são de turbulência nos próximos anos (ISSF, 2008), devido ao grande aumento na produção do aço inoxidável na China, atualmente o maior produtor e o maior consumidor mundial de aços inoxidáveis, respondendo por 28% da produção em 2006. Em 2001, a participação da China no mercado era 14%.

Espera-se que a China se torne auto-suficiente, parando de importar e começando a exportar grandes volumes de aços inoxidáveis, reduzindo os preços no mercado asiático. Grandes aportes de capital estão sendo feitos no setor, na China: somente em 2005, US\$ 70 bilhões em investimentos no setor foram feitos no país, sendo que a maior parte dos recursos vem do exterior, com destaque para os Estados Unidos, Taiwan e Japão. O crescimento da produção de aços inoxidáveis na China, em 2005, foi de 22%. O investimento acumulado até 2004 foi de US\$ 562,1 bilhões (ISSF, 2008).

A indústria brasileira possui uma capacidade de produção de aços inoxidáveis em torno de 500 mil toneladas por ano, sendo que a produção real em 2005 ficou em 400 mil toneladas. A principal fabricante brasileira é a Acesita, em Timóteo, MG, atualmente controlada pela ArcelorMittal. Os outros fabricantes são a Gerdau aços especiais Piratini, em Charqueadas, RS, e a Villares Metals, em Sumaré, SP, que produzem aços longos em menor escala, para usos especiais.

A alta dos preços dos aços inoxidáveis é impulsionada pela alta das matérias primas, principalmente do níquel. O consumo do material está sendo prejudicado pelos altos preços, especialmente em aplicações nas quais os aços inoxidáveis podem ser substituídos por materiais menos nobres e mais baratos, como em panelas e esquadrias de janelas. Ligas de alumínio, que custam em torno de US\$ 2.883 por tonelada (METALPRICES, 2008), vêm conquistando espaço nesse tipo de aplicação. Entretanto, os aços inoxidáveis estão sendo cada vez mais usados em aplicações típicas do cobre e suas ligas, como tubulações hidráulicas. O preço do cobre atualmente está em cerca de US\$ 8.105 por tonelada (METALPRICES, 2008), viabilizando sua

substituição por aços inoxidáveis como o 304, que custa cerca de US\$ 4.850 por tonelada (ISSF, 2008).

O preço médio do inox subiu 194% desde 2002, devido a aumentos nos preços das matérias-primas. O preço médio do níquel registrou alta de 407% e o do cromo, 18%, no mesmo período (ISSF, 2008).

Os principais produtores de aços inoxidáveis e sua participação no mercado são mostrados na Figura 2.2. A Figura 2.3 mostra a evolução da produção mundial de aços inoxidáveis. Os dados do fornecimento mundial de aços inoxidáveis são apresentados na tabela 2.1.



Figura 2.2 – Principais produtores mundiais de aços inoxidáveis no primeiro semestre de 2006 (ISSF, 2008)



Figura 2.3 – Evolução da produção mundial de aços inoxidáveis (ISSF, 2008)

| Tabela 2.1 - Fornecimento | o mundial de aq | cos inoxidáveis | por região | geográfica | (ISSF, 2008). |
|---------------------------|-----------------|-----------------|------------|------------|---------------------------------------|
| | | 3 | | 0 0 | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · |

| | Destino | | | | | | | | |
|------------------|----------|-------------------|---------------------|--------------------|------------------|--------|----------|--------|-----------|
| Origem | NAFTA | América Latina | Europa Ocidental | Europa Oriental | Oriente Médio | África | Ásia | Outros | Total |
| NAFTA | 316,10 | 11,60 | 39,90 | 3,10 | 1,40 | 0,80 | 136,60 | 0,70 | 510,20 |
| América Latina | 29,30 | 47,60 | 56,60 | 10,40 | 5,20 | 12,60 | 79,00 | 0,20 | 240,90 |
| Europa Ocidental | 757,40 | 88,50 | 6.855,10 | 204,10 | 74,90 | 84,40 | 949,20 | 46,30 | 9.059,90 |
| Europa Oriental | 6,70 | 0,30 | 157,20 | 53,60 | 1,60 | 0,10 | 8,00 | 0,20 | 227,70 |
| Oriente médio | - | - | - | - | - | - | - | - | 0,00 |
| África | 28,90 | 5,50 | 141,00 | 0,50 | 18,60 | 10,60 | 175,60 | 4,80 | 385,50 |
| Ásia | 267,10 | 21,40 | 288,10 | 23,80 | 74,90 | 25,10 | 4.510,40 | 83,50 | 5.294,30 |
| Outros | 0,20 | 0,10 | 0,40 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 10,20 | 1,60 | 12,50 |
| Total | 1.405,70 | 175,00 | 7.538,30 | 295,50 | 176,60 | 133,60 | 5.869,00 | 137,30 | 15.731,00 |

2.2 Usinagem de ligas Fe-Cr-Ni

A usinagem das ligas do sistema Fe-Cr-Ni é, de maneira geral, difícil. Isso ocorre porque a composição dessas ligas, que leva às propriedades mecânicas e de corrosão desejadas, compromete a sua usinabilidade (EZUGWU et al., 1999 e KÖNIG e GERSCHWILER, 1999). O aumento no teor de níquel geralmente está relacionado à maior potência de máquina e menor velocidade de corte, além de exigir máquinas e ferramentas mais rígidas e ferramentas com geometrias e revestimentos especiais (CHOUDHURY e BARADIE, 1998; WAYNE e BULJIAN, 1990).

A usinabilidade é uma medida empírica da facilidade com que um material pode ser usinado. Vários aspectos da usinagem de um material podem ser considerados na obtenção de sua usinabilidade, sendo que os critérios usados na definição da usinabilidade devem ser especificados para cada caso particular. Os critérios de usinabilidade incluem (DINIZ et al, 2003):

- Vida ou desgaste da ferramenta;
- Acabamento superficial da peça;
- Forças de corte;
- Quebra do cavaco;
- Taxa de remoção de cavaco;
- Produtividade.

As variáveis do processo de usinagem também podem influenciar a usinabilidade, como (TRENT, 2000):

- Rigidez da ferramenta e da fixação;
- Material e geometria da ferramenta;
- Tipo de fluido de corte;
- Tipo de operação de usinagem.

A usinabilidade de aços inoxidáveis varia de baixa a muito alta, dependendo da liga. Os aços inoxidáveis ferríticos, que pertencem ao sistema Fe-Cr, raramente apresentam dificuldades;

já os aços inoxidáveis austeníticos e duplex, que pertencem ao sistema Fe-Cr-Ni, são bem mais difíceis de serem usinados, sendo que quanto maior o teor de elementos de liga, maior é a dificuldade de corte e, conseqüentemente, menor é a usinabilidade (KORKUT et al., 2004 e TESSLER e BARBOSA, 1993). A usinabilidade dos aços inoxidáveis ferríticos é comparável àquela dos aços carbono de baixa liga (AB SANDVIK COROMANT, 1994). A dificuldade de usinar as ligas Fe-Cr-Ni aumenta com o aumento do teor de Ni.

A baixa usinabilidade dos aços inoxidáveis pode, em parte, ser explicada por seu comportamento durante o corte: essas ligas apresentam comportamento "pastoso" durante a usinagem, com tendência à formação de cavacos longos e flexíveis, de difícil remoção, que aderem à ferramenta ou que formam APC (aresta postiça de corte). A vida da ferramenta é reduzida e o acabamento superficial inadequado (ASM V.16, 1995, GENNARI e MACHADO, 1999 e RAMANUJACHAR e SUBRAMANIAN, 1996). As propriedades gerais dos aços inoxidáveis que dificultam e aumentam o custo de usinagem são (MARQUES, 2007):

- Alta tenacidade e ductilidade, o que leva à formação de cavacos longos e grande área de contato entre a ferramenta e o cavaco.

- Baixa condutividade térmica, o que leva ao aumento de temperatura na ferramenta.

As principais dificuldades encontradas na usinagem dos aços inoxidáveis austeníticos são (TESSLER e BARBOSA, 1993):

- Alta taxa de encruamento (maior potência consumida e formação de APC).

- Forte desgaste das ferramentas com baixa qualidade de acabamento superficial.

- Péssima característica da saída de cavaco (quebra), causando congestionamento em centros de usinagem.

- Baixas velocidades de corte levando à baixa produtividade.

Ressalta-se o efeito prejudicial do níquel na usinabilidade das ligas do sistema Fe-Cr-Ni: quanto maior o teor de níquel, pior é a usinabilidade da liga (MARQUES, 2007).

2.3 Diagramas de equilíbrio termodinâmico

A forma mais tradicionalmente utilizada para previsão das fases presentes em materiais metálicos é o diagrama de equilíbrio termodinâmico. Esse método de análise é construído partindo-se das fases apresentadas pelo material quando se encontra em equilíbrio termodinâmico, ou seja, quando apresenta as fases mais estáveis possíveis (com menor energia livre) para as condições às quais o material é submetido (SANTOS, 2006).

Os diagramas de equilíbrio termodinâmico, apesar da indiscutível utilidade, apresentam algumas limitações, como não representar o processo real de formação de fases: o diagrama é construído segundo um processo termodinamicamente ideal, dificilmente alcançado pelos processos reais de produção, que envolvem elevadas taxas de resfriamento. Essas elevadas taxas de resfriamento podem, assim, ocasionar transformações de fases em tempos bem menores do que os previstos para se atingir o equilíbrio.

Outro problema é a não representação de fases metaestáveis, ou seja, fases formadas quando a liga encontra-se fora do equilíbrio termodinâmico. Em várias situações, as fases metaestáveis apresentam grande importância tecnológica, melhorando várias propriedades da liga (DASH e OTTE, 1963).

Há, ainda, a dificuldade de representação de grande quantidade de componentes presentes no aço pelo diagrama de equilíbrio: geralmente as ligas comerciais possuem vários componentes relevantes, que podem alterar totalmente as fases formadas e as propriedades das mesmas.

2.3.1 – Sistemas de equilíbrio das ligas estudadas

Para as ligas estudadas, dois sistemas merecem destaque, por representarem sua composição básica: São os sistemas Fe-Cr e Fe-Cr-Ni.

Sistema Fe-Cr: o sistema Fe-Cr é representado por um diagrama binário cujos eixos relacionam a temperatura com o teor de cromo do aço.

Para este sistema, o cromo, como elemento ferritizante (alfagênico), reduz o campo austenítico e estabiliza a fase ferrítica no diagrama de equilíbrio. Assim, para teores de cromo abaixo de 13% em peso, existe um campo austenítico, também denominado *loop* austenítico, que abrange temperaturas desde 850°C, para aproximadamente 8% Cr, até 1400°C. Para 0%Cr e teores de cromo superiores a 13%, há fase totalmente ferrítica, sem a presença de austenita para todas as faixas de temperatura. Para teores de cromo intermediários aos que definem as regiões austenítica e ferrítica há campos de coexistência das duas fases (ferrita e austenita). A Figura 2.4 ilustra o diagrama de equilíbrio desse sistema.

Os campos de existência das duas fases ($\alpha e \gamma$) podem ser deslocados para maiores teores de cromo se componentes austenitizantes (gamagênicos) forem introduzidos, como os elementos intersticiais carbono e nitrogênio. A temperatura de transformação α/γ também é aumentada com o deslocamento das curvas para maiores teores de cromo (PECKNER e BERNSTEIN, 1977).



Figura 2.4 – Diagrama de Equilíbrio do Sistema Fe-Cr (SILVA E MEI, 2004).

A solidificação no sistema Fe-Cr sempre começa com a formação de ferrita, para qualquer teor de cromo. Durante o resfriamento, pode ocorrer transformação de fase de ferrita para austenita, dependendo do teor de cromo no material (DASH e OTTE, 1963).

Em ligas contendo de 20 a 70% de cromo pode haver a formação de outras fases além da ferrita: a fase sigma (σ) e a fase rica em cromo (α). Os campos de formação dessas fases também podem ser vistos no diagrama da Figura 2.4.

A precipitação da fase sigma ocorre quando as ligas são expostas a temperaturas de aproximadamente 500 a 850°C e a precipitação da fase α' ocorre quando as ligas são expostas a temperaturas de aproximadamente 400 a 500°C, sendo a última associada à fragilização e redução da resistência à corrosão do material devido à exposição, por tempos curtos, a essas temperaturas (GUIMARÃES, 2002).

O sistema Fe-Cr forma dois grupos principais de aços inoxidáveis: os aços inoxidáveis ferríticos, para composições com teores de cromo suficientemente altos para estabilizar a fase α em toda a faixa de temperaturas do estado sólido e os aços inoxidáveis martensíticos, que, com teores menores de cromo, possuem fase austenítica estável em determinada faixa de temperaturas, possibilitando a têmpera da liga.

Sistema Fe-Cr-Ni: A estrutura dos aços pertencentes ao sistema Fe-Cr-Ni pode ser ferrítica e austenítica ou totalmente austenítica, podendo apresentar, também, a fase sigma e muitas outras fases (YEN et al., 2008). Para esse sistema, o níquel atua como elemento gamagênico, estabilizando a fase austenítica (DECARLI et al., 2006).

Os diagramas referentes ao sistema Fe-Cr-Ni são ternários, sendo representados em seções isotérmicas, possuindo três eixos nos quais são relacionadas as porcentagens dos elementos ferro, cromo e níquel da liga.

As faixas ferrítica e austenítica estão localizadas respectivamente nas áreas ricas em cromo e níquel, uma vez que esses elementos são seus respectivos estabilizadores.

Em composições intermediárias de cromo e níquel, há uma faixa de coexistência das duas fases que se amplia com a diminuição da temperatura. A Figura 2.5 ilustra o diagrama de equilíbrio do sistema Fe-Cr-Ni.



Figura 2.5 – Diagrama de equilíbrio do sistema Fe-Cr-Ni para a temperatura de 650°C (ASM V.3, 1988).

Em temperaturas mais baixas (650 a 900°C), para composições aproximadas de 50% Fe e 50% Cr há, além da austenita e da ferrita, a ocorrência da fase sigma na estrutura do aço. A Figura 2.5 mostra a presença dessa fase.

Com o progressivo aumento do teor de níquel, a austenita está, inicialmente, em uma condição metaestável, apresentando-se, a partir de teores mais elevados de níquel, totalmente estável à temperatura ambiente (TOMISKA, 2004). A total estabilização da austenita à

temperatura ambiente depende, além do aumento do teor de níquel, de outros fatores, como a quantidade de cromo na liga.

É possível induzir transformação martensítica na austenita, quando esta se encontra no estado metaestável. Isso pode ser feito tanto por deformação a frio quanto por resfriamento criogênico (WANG et al., 2005).

Para o sistema Fe-Cr-Ni, durante o processo de solidificação, as fases primárias formadas nos aços inoxidáveis austeníticos podem ser a ferrita ou a austenita, dependendo da composição do aço.

No estado sólido, a ferrita pode se decompor em ferrita + austenita (a fase ferrítica permanece devido à presença de elementos alfagênicos), em austenita + carbonetos ou, ainda, em austenita + fase sigma (PADILHA e GUEDES, 1994).

Além de causar a estabilização da fase austenítica, o aumento no teor de níquel no sistema Fe-Cr-Ni causa ligeira diminuição nas temperaturas de início da formação da fase líquida $(T_{liquidus})$ das ligas (RÖSNER-KUHN et al., 1998). Esse efeito pode ser visualizado no diagrama de projeções da $T_{liquidus}$ presente na literatura (ASM V.3, 1988), representado na Figura 2.6.



Figura 2.6 – Diagrama de projeções da $T_{Liquidus}$ referente ao sistema Fe-Cr-Ni (adaptado de ASM V.3, 1988).

O sistema Fe-Cr-Ni forma quatro grupos principais de aços inoxidáveis: os aços inoxidáveis ferríticos, para composições com teores de cromo suficientemente altos e baixos teores de níquel para estabilizar a ferrita em toda a faixa de temperaturas do estado sólido; os aços inoxidáveis austeníticos, que, com menores teores de cromo e quantidades suficientemente altas de níquel, estabilizam a fase austenítica em todas as faixas de temperatura; os aços inoxidáveis martensíticos, que possuem teores de carbono mais altos e teores de cromo e níquel mais baixos, estabilizando a fase austenítica em altas temperaturas, permitindo a têmpera da liga e, finalmente, os aços inoxidáveis duplex, que apresentam estrutura ferrítica e austenítica, para processos de solidificação e teores intermediários de cromo e níquel que possibilitem a coexistência das duas fases. Além dos aços inoxidáveis, o sistema Fe-Cr-Ni também representa a composição-base das superligas à base de níquel.

2.3.2 – Fases presentes nas ligas Fe-Cr-Ni

Devido à presença de outros elementos químicos, outras fases podem ocorrer na microestrutura dessas ligas. Entre essas, há as fases Laves e qui (χ), ferrita δ , carbonetos, fases residuais (nitretos, sulfetos e boretos) e as já citadas fases sigma (σ), α ' e martensitas induzidas por deformação (GUIMARÃES, 2002). A seguir, algumas dessas fases, que são relevantes ao presente estudo, serão explicadas sucintamente.

Fase sigma: a fase sigma está entre as fases intermetálicas mais estudadas para os aços inoxidáveis austeníticos. Ela possui estrutura tetragonal com 30 átomos por célula unitária, é não magnética, muito frágil e dura, prejudicando a tenacidade e a ductilidade do material (GUIMARÃES, 2002). Os átomos em sua estrutura encontram-se "comprimidos", sendo a distância entre os centros de dois átomos menor que a soma das medidas de seus raios. Essa fase é freqüentemente encontrada nos aços inoxidáveis austeníticos, tendo grande importância nos sistemas binários Fe-Cr, Fe-Mo, Fe-Nb e Fe-V (PADILHA e GUEDES, 1994).

A fase sigma apresenta uma cinética de precipitação bastante lenta, devido à sua dificuldade de nucleação, que ocorre sempre incoerentemente com a matriz, em locais de alta energia (contornos de grão, contornos de maclas e junções triplas de grão). Ela é incapaz de dissolver elementos intersticiais como carbono, boro e nitrogênio, havendo necessidade de empobrecimento prévio da matriz nesses elementos (por precipitação de boretos e carbonetos) para sua posterior precipitação.

Sua morfologia e composição são bastante variáveis, sendo dificilmente identificável. A fase sigma causa apenas efeitos negativos nas propriedades do material, como perda de ductilidade e tenacidade, empobrecimento da matriz em molibdênio, titânio e nióbio, (GUIMARÃES, 2002) e elevada fragilização, podendo provocar fratura frágil catastrófica.

19

Devido à sua composição, que contém 50%Cr, ela também compromete a resistência à corrosão do material (SILVA E MEI, 2006), causando empobrecimento desse elemento na matriz para sua precipitação.

Há indícios de que sua formação seja decorrente da formação prévia de outra fase, a ferrita δ , durante o resfriamento da liga, que se decompõe, com a diminuição da temperatura, em austenita e fases intermetálicas, dentre as quais está a fase sigma. Essa suposição vem do fato que, em aços inoxidáveis austeníticos que previamente continham ferrita δ , houve formação significativamente acelerada de fase sigma durante e após o processo de envelhecimento (PADILHA e GUEDES, 1994). Isso possivelmente ocorre, pois a ferrita δ possui maior quantidade de elementos formadores de sigma do que a austenita. A fase sigma pode ser formada em uso, precipitando-se a altas temperaturas.

Ferrita δ : A ferrita δ é uma fase que pode estar presente em ligas Fe-Cr-Ni, mesmo após solubilização e envelhecimento do material. Esta fase é muito freqüente em peças brutas de fundição e componentes soldados, processos em que o material é exposto a essa magnitude de temperatura. Em temperaturas de envelhecimento ou serviço (abaixo de 900°C), ela se decompõe em austenita e fases intermetálicas, dentre as quais está a fase σ , como já comentado anteriormente. Sua quantidade no aço pode ser estimada utilizando-se o diagrama de Shaeffler (PADILHA e GUEDES, 1994) juntamente com equações de cromo e níquel equivalentes, métodos que serão discutidos posteriormente.

Por ser uma fase ferromagnética, a ferrita δ é facilmente identificada por métodos magnéticos. Ela geralmente causa efeitos negativos nas ligas Fe-Cr-Ni, devido às suas propriedades relativas à corrosão e magnetismo. Porém, sua presença na zona de fusão de peças soldadas é desejada, uma vez que ela possui maior facilidade em dissolver elementos formadores de eutéticos de baixo ponto de fusão, como níquel, silício, fósforo e enxofre, do que a austenita e apresenta maior capacidade de acomodar tensões térmicas provenientes do resfriamento.
Fase Laves: a fase Laves é uma fase intermetálica que, apesar de provocar perda de ductilidade e empobrecimento da matriz em molibdênio, titânio e nióbio, promove considerável endurecimento por precipitação no material.

Existem três tipos de fase de Laves: $C_{14}(MgZn_2)$, $C_{15}(Cu_2Mg)$ e $C_{36}(MgNi_2)$. As que ocorrem mais freqüentemente nos aços inoxidáveis austeníticos são as hexagonais do tipo $MgZn_2$, sendo as mais freqüentes: Fe₂Mo, Fe₂Ti e Fe₂Nb ou misturas delas, como Fe₂(Nb,Mo) (ASM V.10, 1992).

Fase qui: a fase qui (χ), Fe₃₆Cr₁₂ Mo₁₀, possui estrutura cúbica, com 58 átomos por célula unitária. Sua ocorrência é determinada por fatores eletrônicos e por relações elétron/átomo entre 6,3 e 7,8 e relação de raios de 1,017 a 1,207 (PADILHA e GUEDES, 1994).

Sua composição é semelhante à da fase sigma, podendo, ao contrário desta, dissolver o carbono e ser coerente com a matriz austenítica.

A fase χ apresenta diversas morfologias e seus efeitos nas propriedades dos aços são considerados negativos: assim como as fases sigma e Laves, provoca fragilização do material e empobrecimento da matriz em molibdênio, titânio e nióbio.

Carbonetos: vários carbonetos podem ocorrer nos diversos sistemas de equilíbrio dos aços inoxidáveis austeníticos. Alguns deles são os carbonetos da forma MC, M_6C , $M_{23}C_6 \in M_7C_3$, onde M=Zr, Ti, Nb e V.

Carbonetos MC: os carbonetos MC, de estrutura CFC, possuem grande solubilidade na matriz austenítica, ou seja, quantidades de M e C são dissolvidas na matriz em temperaturas de solubilização, precipitando-se mais facilmente em temperaturas mais baixas, durante o envelhecimento ou serviço. Esses carbonetos possuem crescimento (coalescimento) lento nas ligas Fe-Cr-Ni, sendo que, quanto mais baixas as difusividades de seus estabilizadores, mais lento fica seu coalescimento (ASM V.1, 1988).

Os carbonetos primários dessa classe são grosseiros, incoerentes com a matriz e possuem efeito muito pequeno ou até mesmo desprezível nas propriedades do aço. Os carbonetos secundários são finos, podem ser coerentes com a matriz, precipitando-se em discordâncias e falhas de empilhamento no interior dos grãos, podendo apresentar grande influência nas propriedades do material.

Carbonetos M₆C: os carbonetos M₆C possuem estrutura CFC e são formados a partir de outro carboneto ($M_{23}C_6$). São freqüentemente encontrados em aços contendo molibdênio e tungstênio. Nas ligas Fe-Cr-Ni, esses dois elementos podem ser parcialmente substituídos por cromo e ferro, o que diminui o parâmetro de rede do carboneto. Sua presença em aços do sistema Fe-Cr-Ni-Mo é favorecida, pois ele possui facilidade de dissolver o nitrogênio em relação ao carboneto $M_{23}C_6$.

Pouca ênfase é dada no estudo do carboneto M_6C nas propriedades dos AIA, pois ele ou está ausente ou apresenta-se em pequenas quantidades nessa classe de aços (PADILHA e GUEDES, 1994).

Carbonetos M₂₃C₆: os carbonetos $M_{23}C_6$ possuem estrutura CFC com 116 átomos por célula unitária, sendo 92 metálicos e 24 de carbono. Os locais prioritários de precipitação desses carbonetos seguem a ordem: em contornos de grão, contornos incoerentes de macla, contornos coerentes de macla e discordâncias no interior dos grãos. Pode também haver nucleação na interface de inclusões, sendo esta simultânea à precipitação em contornos incoerentes de macla (PADILHA e GUEDES, 1994).

A precipitação desses carbonetos no interior dos grãos durante o processo de envelhecimento é favorecida por trabalho a frio aplicado após solubilização e antes do envelhecimento. Há dissolução de carbonetos $M_{23}C_6$ em aços estabilizados ou não estabilizados, sendo que nos aços não estabilizados esta dissolução pode ser apenas parcial. O processo de precipitação e posterior dissolução desses carbonetos são explicados da seguinte forma: abaixo de 900°C os carbonetos $M_{23}C_6$ precipitam-se por razões cinéticas. As fases intermetálicas σ , Laves e

 χ precipitam-se no aço posteriormente à precipitação dos M₂₃C₆, devido à difusão mais lenta de seus elementos constituintes na matriz. O carbono é praticamente insolúvel nessas fases, principalmente no caso da fase sigma, pois sua precipitação só ocorre após empobrecimento quase completo de carbono da matriz. Essas fases causam empobrecimento de cromo e molibdênio na matriz para sua precipitação. Como a solubilidade do carbono na austenita aumenta com o empobrecimento de cromo e molibdênio na matriz, a precipitação dessas fases causa a dissolução dos carbonetos M₂₃C₆.

Os carbonetos $M_{23}C_6$ são normalmente indesejáveis nas ligas Fe-Cr-Ni, pois favorecem a corrosão intergranular. Entretanto, eles possuem efeito positivo na ductilidade em fluência do material, por facilitar o escorregamento de contornos de grão (ASM V.1, 1988).

Carbonetos M₇C₃: os carbonetos M_7C_3 possuem estrutura hexagonal com 80 átomos por célula unitária e podem dissolver ferro, manganês e molibdênio.

Esses carbonetos não estão presentes nas ligas Fe-Cr-Ni para teores usuais de carbono (<0,1%). Para teores crescentes de carbono, ocorrem no sistema Fe-18%Cr-Ni-C num campo trifásico que apresenta as fases γ +M₂₃C₆+M₇C₃ (ASM V.9, 1992).

Fases residuais: as fases residuais são representadas pelos nitretos, sulfetos e boretos, e recebem esse nome porque estão presentes em pequenas quantidades nos aços inoxidáveis austeníticos.

Essas fases são causadas pela baixa solubilidade dos elementos nitrogênio, enxofre e boro na austenita, o que leva à sua precipitação. Esses elementos podem estar presentes como impurezas ou serem adicionados intencionalmente para obtenção de propriedades especiais no material.

Nitretos: a solubilidade do nitrogênio em aços inoxidáveis é bem maior que em aços carbono e depende da temperatura, pressão e composição da liga.

23

Os elementos formadores de nitretos são zircônio, titânio e nióbio, mas, na ausência desses elementos, pode-se formar o nitreto Cr₂N, que possui estrutura hexagonal.

O nitrogênio encontra-se em quantidades muito pequenas em aços inoxidáveis comuns, de 0,025 a 0,045% em peso, estando totalmente dissolvido na matriz austenítica. Em algumas ligas Fe-Cr-Ni, como os aços inoxidáveis austeníticos AISI 304N e 316N, ele é mantido na faixa de 0,10% a 0,16%, havendo a precipitação de Cr_2N . Mesmo assim, a maior parte de N encontra-se em solução sólida mesmo a baixas temperaturas.

O nitrogênio em solução sólida melhora as resistências mecânica e à corrosão do material e ajuda na estabilização da austenita, atrasando a precipitação das fases nas quais ele é pouco solúvel (Laves, χ , σ e M₂₃C₆) e facilitando a precipitação do carboneto M₆C, que pode dissolver consideráveis quantidades desse elemento.

Os nitretos são geralmente puros, ou seja, dissolvem muito pouco os outros elementos da matriz, como ferro, cromo e níquel, mas dissolvem pequenos teores de carbono, o que causa expansão de sua célula unitária.

Sulfetos: normalmente, o enxofre está presente nas ligas Fe-Cr-Ni como impureza, em quantidades em torno de 0,03% em peso. Entretanto, pode ser adicionado intencionalmente para melhorar a usinabilidade do material, como nos aços AISI 303 e 316F, com teor mínimo entre 0,10 e 0,15%. Apesar da melhora na usinabilidade, a adição de enxofre piora a resistência à corrosão desses materiais.

Os elementos formadores de sulfetos, em ordem decrescente de estabilidade termodinâmica, são zircônio, titânio, manganês, nióbio, vanádio, cromo, alumínio, molibdênio, tungstênio, ferro, níquel, cobalto e silício. Para as ligas Fe-Cr-Ni, os maiores formadores de sulfetos são os elementos zircônio e titânio. A alta afinidade do titânio pelo enxofre causa a

formação de sulfetos em aços estabilizados com titânio, mesmo com teores muito baixos de enxofre. As ligas com melhor usinabilidade possuem MnS na forma de precipitados.

Boretos: nas ligas austeníticas do sistema Fe-Cr-Ni, o boro forma um eutético que se situa acima de 1200°C para 2% de B: $L \rightarrow \gamma + (Cr, Fe)_2 B$.

O boro possui efeitos positivos no comportamento mecânico dos aços inoxidáveis austeníticos a quente. Sua adição em pequenas quantidades melhora a resistência à fluência, a ductilidade à fluência e a trabalhabilidade a quente; porém, quantidades acima de 0,015% pode causar liqüação (fusão pontual) e conseqüente perda de ductilidade do material. Os mecanismos responsáveis por esses efeitos são o aumento na resistência dos contornos de grão, dificuldade de escorregamento relativo de grãos, atraso na formação de microtrincas e acentuação na precipitação de carbonetos nos contornos e no interior dos grãos (o boro diminui a solubilidade do carbono na austenita). Outros efeitos do boro são diminuição da energia de interface entre matriz e precipitados, diminuição da energia dos contornos de grão e interação com lacunas.

Martensitas induzidas por deformação: as martensitas induzidas por deformação são fases metaestáveis formadas nos aços inoxidáveis austeníticos do sistema Fe-Cr-Ni, em baixas temperaturas, devido à deformação plástica (SANTOS, 2006).

Após a deformação a frio, aproximadamente 10% da energia utilizada para deformação é armazenada no material na forma de defeitos cristalinos (defeitos puntiformes, discordâncias e defeitos de empilhamentos). Essa energia é utilizada como energia de ativação para formação dessas fases (PADILHA e GUEDES, 1994).

Existem dois tipos de martensita induzida por deformação nestas ligas: a fase α , que possui estrutura CCC e é ferromagnética e a fase ε , com estrutura HCP, paramagnética. Devido aos parâmetros de rede das fases ε , α e γ , as transformações $\gamma \rightarrow \alpha$ e $\gamma \rightarrow \varepsilon$ causam, respectivamente, expansão volumétrica (de 2,57%) e contração volumétrica (de 1,2%).

A ocorrência e quantidade das martensitas induzidas por deformação dependem da composição da liga Fe-Cr-Ni, de sua energia de defeito de empilhamento e da temperatura, velocidade e modo da deformação plástica imposta ao material (DASH e OTTE, 1963; MÜLLER et al., 2006; MURR e STAUDHAMMER, 1982).

Sugere-se que a fase ε seja uma conseqüência da formação de α , mostrando uma relação entre as bandas de formação de ε com o tamanho, forma e distância entre os cristais de α préexistentes no material analisado. Supõe-se, também, que a formação da fase ε na austenita seja uma conseqüência da baixa energia de falha de empilhamento do material no qual essa fase se forma (DASH e OTTE, 1963; KATO e MORI, 1975).

Há evidências de que o hidrogênio também induza a formação das fases α ` e ε (PADILHA e GUEDES, 1994). Os efeitos das martensitas induzidas por deformação nas propriedades mecânicas dos AIA são expostos a seguir:

A fase α ` causa considerável aumento da resistência mecânica, notado no aumento do limite de escoamento, taxa de encruamento e dureza do material. Os efeitos de ε em relação à dureza são muito menos acentuados, sendo desprezados na maioria dos casos.

Os efeitos de ambas as fases na ductilidade e tenacidade são bastante complexos. A transformação martensítica, por absorver energia, contribui para o aumento da tenacidade. Porém, as plaquetas de martensita podem representar locais de concentração de tensões.

2.3.3 – Expressões de cromo e níquel equivalentes

Na tentativa de minimizar as limitações apresentadas pelos diagramas de equilíbrio termodinâmico, algumas alternativas foram utilizadas para prever com maior exatidão o comportamento das fases presentes no sistema Fe-Cr-Ni.

Dentre elas, há as expressões de cromo e níquel equivalentes, uma adaptação na qual a composição da liga é simplificada em apenas cromo e níquel, mesmo que essa possua outros componentes além desses dois elementos.

Essas expressões avaliam os efeitos de todos os elementos que compõem a liga na estrutura formada após a solidificação, dividindo-os em dois grupos: *cromo equivalente*, que engloba os elementos com efeitos ferritizantes e *níquel equivalente*, que engloba os elementos com efeitos austenitizantes. As expressões de Ni e Cr equivalentes são dadas nas equações 2.1 e 2.2, abaixo (PADILHA e GUEDES, 1994).

$$Ni_{eq} = \% Ni + a(\% Mn) + b(\% C) + c(\% N) + d(\% Cu) + e(\% Co)$$
(Eq. 2.1)

$$Cr_{eq} = \% Cr + f(\% Si) + g(\% Mo) + h(\% Al) + i(\% Nb) + j(\% Ti) + k(\% W) + l(\% V)$$
(Eq. 2.2)

Os parâmetros a, b,...,l são constantes definidas experimentalmente.

Os valores das constantes empregadas para um determinado elemento podem ser bastante distintos, variando conforme as técnicas e composições químicas utilizadas para sua determinação.

A partir das expressões de níquel e cromo equivalentes, é possível prever as fases dos AIA para uma determinada composição química, a partir da construção de diagramas de transformação de fase (como o diagrama de Schaeffler) ou a partir de cortes isotérmicos no diagrama ternário Fe-Cr-Ni, utilizando esses valores de cromo e níquel equivalentes. Esses diagramas fornecem dados sobre as fases muito mais próximos da realidade do que os fornecidos pelos diagramas de equilíbrio. Isto porque as expressões de cromo e níquel equivalentes, a partir das quais eles são construídos, prevêem transformações fora do equilíbrio termodinâmico e formação de fases metaestáveis. Além disso, essas expressões também minimizam o problema da representação de grande quantidade de componentes apresentada pelo aço, já que vários elementos além do cromo e níquel têm seus efeitos avaliados, quando representados por cromo e níquel equivalentes.

Diagrama de Shaeffler: no diagrama de Shaeffler, representado na Figura 2.7 (SILVA E MEI, 2006), os sete campos prevêem as fases que as ligas da AIA apresentarão em temperatura ambiente, segundo processos termodinamicamente reais. Na região indicada por "M", presente para composições abaixo de cerca de $10\% N_{eq}$ e teores de Cr_{eq} abaixo de, aproximadamente, 15%, há apenas a presença de martensita, definindo o aço como martensítico. Isto quer dizer que pode haver a formação de martensita, com velocidades adequadas de resfriamento.

Para composições acima de 12% N_{eq} e teores de Cr_{eq} abaixo de, aproximadamente, 29%, na região indicada por "A", há apenas a presença de austenita (CFC) como fase estável, definindo o aço como austenítico.

Finalmente, para composições abaixo de 7% N_{eq} e teores de Cr_{eq} acima de, aproximadamente, 13%, há apenas a ferrita (estrutura CCC – região indicada por "F"), definindo o aço como ferrítico.

Para composições de cromo e níquel equivalentes intermediárias às dos campos citados acima há a presença de mais de uma fase: o campo entre as regiões austenítica e martensítica apresenta martensita e γ em sua estrutura. O campo entre as regiões austenítica e ferrítica apresenta γ e α em sua estrutura, definindo a região de existência do aço duplex. Finalmente, o campo entre as regiões martensítica e ferrítica apresenta α e martensita em sua estrutura.

A quantidade das duas fases presentes nesses campos é definida segundo os teores de cromo e níquel equivalentes que estabilizam, respectivamente, a ferrita e a austenita.

O campo situado no encontro dos campos austenítico, ferrítico e martensítico apresenta uma estrutura com as três fases ($\alpha + \gamma$ +martensita), também com suas quantidades definidas segundo os teores de cromo e níquel equivalentes.



Figura 2.7 – Diagrama de Schaeffler com regiões das diferentes famílias de aços indicadas (SILVA E MEI, 2006).

A utilização das expressões de cromo e níquel equivalentes, apesar da eficácia na aproximação da representação das fases nos aços inoxidáveis austeníticos nos processos reais de fabricação, apresenta, assim como o diagrama de equilíbrio, algumas limitações. Há ligas que apresentam elementos que não entram nas expressões de cromo e níquel equivalentes, mas que influenciam na solidificação das mesmas e, conseqüentemente, nas fases formadas e propriedades

do material. Os resultados obtidos por essas expressões, portanto, devem ser utilizados com cautela.

2.4 Aços inoxidáveis

Aços inoxidáveis são ligas com base ferro que contém, pelo menos, 10,5% Cr. Poucos aços inoxidáveis contêm mais que 30% Cr ou menos que 50% Fe. A resistência à corrosão é obtida pela formação de um filme superficial de óxido, rico em cromo, invisível a olho nu e aderente. O filme de óxido é formado e reparado na presença de oxigênio. Outros elementos adicionados para melhorar características particulares incluem níquel, molibdênio, cobre, titânio, alumínio, silício, nióbio, nitrogênio, enxofre e selênio. Carbono normalmente está presente, em quantidades que vão desde menos que 0,03% até mais que 1,0% em algumas ligas martensíticas.

Os aços inoxidáveis podem ser classificados em quatro categorias: as séries 200 e 300, correspondentes aos aços austeníticos, (Fe-Cr-Ni-Mn), a série 400, correspondente aos aços ferríticos (Fe-Cr), os aços martensíticos (Fe-Cr-C) que também fazem parte da série 400, e as ligas que apresentam endurecimento por precipitação (Fe-Cr-Ni-Cu-Nb), cujas designações começam com S. Uma liga típica do grupo dos aços inoxidáveis austeníticos é a AISI 304: 74% de ferro, 18% de cromo e 8 % níquel, também conhecida como 18-8. Nesta liga, o cromo protege o material pela criação de um filme de Cr_2O_3 em todas as superfícies expostas, e o níquel estabiliza a austenita em temperatura ambiente, dando ductilidade e resistência mecânica em temperaturas altas e baixas. Existem também os aços inoxidáveis duplex, que apresentam, ao mesmo tempo, ferrita e austenita em sua estrutura. Os principais aços inoxidáveis são mostrados na Figura 2.8.



Figura 2.8 – Relação entre as composições e propriedades das ligas nas famílias dos aços inoxidáveis (ASM V. 16, 1995).

Os aços inoxidáveis austeníticos não apresentam comportamento ferromagnético, o que pode ser usado como forma de identificação dessas ligas. Entretanto, cuidado deve ser tomado nessa prática, pois a deformação mecânica a frio pode gerar uma estrutura com presença de martensita α ', de estrutura CCC, fazendo com que o material apresente comportamento ferromagnético nos locais que sofreram deformação.

A combinação de estruturas austeníticas e ferríticas que ocorre nos aços inoxidáveis do tipo duplex faz com que o crescimento de trincas induzido por tensões seja consideravelmente mais lento. Aços inoxidáveis austeníticos com altas porcentagens de molibdênio e cobre têm excelente resistência à corrosão. Aços inoxidáveis austeníticos com altas porcentagens de nitrogênio possuem alta resistência mecânica. Aços inoxidáveis ferríticos com mais de 30% de cromo são muito resistentes à corrosão, mesmo em água contendo cloro (ZUMELZU et al., 2002).

Os aços inoxidáveis são resistentes à corrosão devido a um fenômeno conhecido como passividade (PECKNER e BERNSTEIN, 1977). Os elementos de liga presentes nos aços inoxidáveis reagem com muita facilidade com o meio ambiente e um deles em particular, o cromo, ajuda a formar um filme fino e aderente que protege o material de subseqüentes ataques corrosivos, conhecido como filme passivo. O filme passivo dos aços inoxidáveis resulta da reação entre o material e a água, sempre presente no meio ambiente (a umidade do ar condensa sobre a superfície fria do metal). Os produtos dessa reação são um óxido e um hidróxido de cromo e ferro, sendo que na região mais próxima da superfície metálica predomina um óxido e na região mais próxima ao meio ambiente predomina um hidróxido. Com o decorrer do tempo a camada de óxido aumenta, não acontecendo o mesmo com a de hidróxido e, aparentemente, existe um enriquecimento do filme passivo. Apesar de invisível, estável e com espessura finíssima, essa película é muito aderente ao inox e tem sua resistência aumentada à medida que é adicionado mais cromo à mistura. O filme de óxido é formado e reparado na presença de oxigênio.

Outros elementos, adicionados para melhorar características particulares, incluem: níquel, molibdênio, cobre, titânio, alumínio, silício, nióbio, nitrogênio, enxofre e selênio. O carbono normalmente está presente em quantidades que vão desde menos que 0,03% até mais que 1,0%

em algumas ligas martensíticas. A adição destes elementos visa melhorar propriedades específicas do material, permitindo que seja dobrado, soldado, estampado e trabalhado de forma a poder ser utilizado nos mais variados produtos. Algumas propriedades dos aços inoxidáveis são a elevada resistência à corrosão e a resistência mecânica superior aos aços baixo carbono. Os aços inoxidáveis austeníticos possuem alta conformabilidade e alta soldabilidade, além de serem apropriados para aplicações criogênicas, pois não sofrem grande fragilização nestas temperaturas.

Comercialmente, os aços inoxidáveis também possuem características interessantes: aparência atrativa, não modificam a cor, o sabor ou o aroma dos alimentos e são recicláveis. O custo desses materiais, entretanto, é maior que outros tipos de aço, como os aços-carbono, por exemplo. Com o constante aumento do preço do níquel, os aços inoxidáveis austeníticos tornamse cada vez menos competitivos, sendo substituídos por outros materiais, como os aços inoxidáveis ferríticos e os duplex, com vantagens econômicas. Os aços inoxidáveis devem ser usados de maneira eficiente para justificar seus custos mais elevados, explorando sua resistência mecânica e resistência à corrosão.

Os principais aços inoxidáveis martensíticos são mostrados na tabela 2.2, os ferríticos na tabela 2.3, os austeníticos na tabela 2.4 e os duplex na tabela 2.5.

| Classificação | | | | | | | |
|---------------|-----------|------|------|-----------|----------|------|------|
| AISI | С | Mn | Si | Cr | Мо | Р | S |
| 410 | 0,15 | 1,00 | 0,50 | 11,5-13,0 | - | 0,04 | 0,03 |
| 416 | 0,15 | 1,25 | 1,00 | 12,0-14,0 | 0,6 | 0,04 | 0,15 |
| 420 | 0,15-0,40 | 1,00 | 1,00 | 12,0-14,0 | - | 0,04 | 0,03 |
| 431 | 0,20 | 1,00 | 1,00 | 15,0-17,0 | 1,25-2,0 | 0,04 | 0,03 |
| 440A | 0,60-0,75 | 1,00 | 1,00 | 16,0-18,0 | 0,75 | 0,04 | 0,03 |
| 440B | 0,75-0,95 | 1,00 | 1,00 | 16,0-18,0 | 0,75 | 0,04 | 0,03 |
| 440C | 0,95-1,20 | 1,00 | 1,00 | 16,0-18,0 | 0,75 | 0,04 | 0,03 |

Tabela 2.2: Principais aços inoxidáveis martensíticos (BADHESHIA, 2008)

| Classificação | | | | | | | Outros |
|---------------|------|-----|-----|------------|-------|-------|-----------------|
| AISI | С | Mn | Si | Cr | Р | S | elementos |
| 405 | 0,08 | 1,0 | 1,0 | 11,5-14,5 | 0,040 | 0,030 | 0,1-0,3 Al |
| 409 | 0,08 | 1,0 | 1,0 | 10,5-11,75 | 0,045 | 0,045 | (6xC) Ti mínimo |
| 429 | 0,12 | 1,0 | 1,0 | 14,0-16,0 | 0,040 | 0,030 | |
| 430 | 0,12 | 1,0 | 1,0 | 16,0-18,0 | 0,040 | 0,030 | |
| 446 | 0,20 | 1,5 | 1,0 | 23,0-27,0 | 0,040 | 0,030 | 0,25 N |

Tabela 2.3: Principais aços inoxidáveis ferríticos (BADHESHIA, 2008)

Tabela 2.4: Principais aços inoxidáveis austeníticos (BADHESHIA, 2008)

| Classificação | С | Si | Mn | | | | | | | |
|---------------|------|------|------|-----------|-----------|---------|-----------|------------|-------|------|
| AISI | máx. | máx. | máx. | Cr | Ni | Мо | Ti | Nb | AI | V |
| 301 | 0,15 | 1,00 | 2,00 | 16-18 | 6-8 | | | | | |
| 302 | 0,15 | 1,00 | 2,00 | 17-19 | 8-10 | | | | | |
| 304 | 0,08 | 1,00 | 2,00 | 17,5-20 | 8-10,5 | | | | | |
| 310 | 0,25 | 1,50 | 2,00 | 24-26 | 19-22 | | | | | |
| 316 | 0,08 | 1,00 | 2,00 | 16-18 | 10-14 | 2,0-3,0 | | | | |
| 321 | 0,08 | 1,00 | 2,00 | 17-19 | 9-12 | | 5x%C min, | | | |
| 347 | 0,08 | 1,00 | 2,00 | 17-19 | 9-13 | | | 10x%C min, | | |
| E 1250 | 0,10 | 0,50 | 6,00 | 15 | 10 | | | | | 0.25 |
| 20/25-Nb | 0,05 | 1,00 | 1,00 | 20 | 25 | | | 0,7 | | |
| A 286 | 0,05 | 1,00 | 1,00 | 15 | 26 | 1,2 | ~1,9 | ~0,18 | ~0,25 | |
| 254SMO | 0,02 | 0,80 | 1,00 | 18,5-20,5 | 17,5-18,5 | 6-6,5 | ~1,9 | ~0,18 | ~0,25 | |
| AL-6XN | 0,03 | 1,00 | 2,00 | 20-22 | 23,5-25,5 | 6-7 | | | | |

Tabela 2.5: Principais aços inoxidáveis duplex (BADHESHIA, 2008)

| | | | | | | | | Outros |
|--------------|------|-----|------|------|------|------|------|------------------------------------|
| Nomenclatura | Cr | Ni | С | Mn | Si | Р | S | elementos |
| 329 | 28,0 | 6,0 | 0,10 | 2,00 | 1,00 | 0,04 | 0,03 | 1,5 Mo |
| 326 | 26,0 | 6,5 | 0,05 | 1,00 | 0,60 | 0,01 | 0,01 | 0,25 Ti |
| 2RE60 | 18,5 | 4,5 | 0,02 | 1,50 | 1,60 | 0,01 | 0,01 | 2,5 Mo |
| | | | | | | | | 3,0 Mo 0,18 Cu 0,07 V |
| IC378 | 21,8 | 5,5 | 0,03 | 1,38 | 0,40 | 0,03 | 0,01 | 0,14 N |
| IC381 | 22,1 | 5,8 | 0,02 | 1,92 | 0,48 | 0,03 | 0,01 | 3,2 Mo 0,07 Cu 0,13 V 0,14 N |
| A219 | 25,6 | 9,4 | 0,03 | 0,70 | 0,60 | 0,02 | 0,01 | 4,1 Mo 0,27 N |

2.4.1 Aços inoxidáveis ferríticos

Os aços inoxidáveis ferríticos são ligas com base ferro que contém de 12% a 30% de cromo. O limite inferior no teor de cromo é arbitrário e visa, simplesmente, incluir todas as ligas comercialmente produzidas.

Os aços inoxidáveis ferríticos apresentam boas características mecânicas e são mais baratos que os aços inoxidáveis austeníticos. Entretanto, seu uso é restrito devido a sua baixa ductilidade em relação aos aços inoxidáveis austeníticos, associada a fenômenos de fragilização, como a precipitação da fase σ e de carbonetos, cujo efeito dificulta a aplicação dos aços inoxidáveis ferríticos como material de engenharia.

Com a alta do níquel, o interesse e o estudo dos aços inoxidáveis ferríticos torna-se cada vez mais importante, resultando no desenvolvimento de ligas que apresentam boa soldabilidade e facilidade de fabricação. A maior parte do aumento do consumo dos aços inoxidáveis ferríticos foi para a indústria automobilística, onde os sistemas de exaustão e o escapamento dos automóveis são agora fabricados com os aços inoxidáveis ferríticos (ISSF, 2008). Os aços inoxidáveis ferríticos são aplicados onde os aços inoxidáveis austeníticos são inviáveis economicamente, ou em aplicações onde se precisa de alta resistência à corrosão.

Os aços inoxidáveis ferríticos são classificados em três grupos quanto ao seu período de desenvolvimento: a primeira geração apresenta aços com teores relativamente altos de carbono, devido à dificuldade inicial envolvida na redução do teor deste elemento. O AISI 430 continua sendo o mais produzido deste grupo, o tipo 436 tem composição similar, porém tem nióbio como estabilizador, o qual forma preferencialmente carbonetos, para evitar a formação de carbonetos de cromo. A maioria dos aços deste grupo apresenta estrutura essencialmente ferrítica. Porém, pode haver um pequeno teor de austenita em temperaturas elevadas, dependendo da presença de outros elementos, particularmente o carbono. Sob resfriamento rápido, pode ser formada martensita nesses aços, o que cria pontos duros e frágeis. A martensita pode ser eliminada com outro

tratamento térmico; porém, isso cria novas dificuldades. Por essas razões, à exceção dos aços 439 e 446, os aços inoxidáveis ferríticos da primeira geração não são considerados soldáveis. O 446 possui um alto teor de cromo, podendo ser classificado como de terceira geração (superferrítico). O 439, que é estabilizado com titânio, é, às vezes, classificado como um aço soldável da primeira geração. Entretanto, ele é usualmente colocado entre aqueles da segunda geração.

A segunda geração, obtida com os baixos níveis de nitrogênio e carbono pelo processo AOD (descarbonetação com argônio e oxigênio), permitiu reduzir a um mínimo o cromo necessário para uma resistência à corrosão adequada. O tipo 409 possui o titânio ou nióbio como estabilizador. Estes elementos também facilitam a formação da ferrita, fazendo com que a liga seja ferrítica em todas as temperaturas.

A terceira geração, também chamada de superferríticos, contém os aços que são sempre ferríticos devido ao seu alto teor de cromo. A temperatura de transição dúctil-frágil está bem acima dem temperatura ambiente para esta classe dos aços inoxidáveis ferríticos. Esses aços apresentam elevada resistência à corrosão, mesmo em soluções com cloro. Entretanto, sua aplicação é limitada devido à falta de tenacidade.

Os aços inoxidáveis ferríticos são ferromagnéticos, possuem uma estrutura cúbica de corpo centrado à temperatura ambiente, constituída de uma solução sólida de cromo e ferro. Devido à baixa solubilidade do carbono na estrutura ferrítica, a maioria do carbono aparece na forma de precipitados finos de carboneto de cromo. A liga permanece essencialmente ferrítica até o ponto de fusão, ou seja, os aços inoxidáveis ferríticos se caracterizam pela ausência de transformação alfa-gama a elevadas temperaturas, na faixa de 700 a 900°C, como pode ser observado pelo diagrama de fase Cr-Fe (Figura 2.4). A transformação do ferro puro da fase alfa para gama ocorre a cerca de 910°C. À medida que o cromo aumenta a temperatura de transformação cai até 840°C com 6,5% de cromo e, então, aumenta rapidamente até 1075°C com 11,5% de cromo

2.4.2 Aços inoxidáveis austeníticos

Esses materiais caracterizam-se por manterem-se austeníticos à temperatura ambiente (estrutura CFC). Caso sejam deformados a frio, a estrutura poderá conter também martensita. Esses materiais são muito resistentes à corrosão em vários meios, em especial à corrosão atmosférica (CHURCH et al., 2007). Apesar de serem mais caros que outros tipos de aços inoxidáveis, apresentam propriedades mecânicas muito interessantes, em especial a resistência à fluência (deformação sob cargas constantes a temperaturas relativamente elevadas) nitidamente superior à dos aços inoxidáveis ferríticos e martensíticos (SHAH, 2002). São considerados de usinagem difícil (KORKUT et al., 2004).

Os aços inoxidáveis austeníticos têm um teor de cromo entre 16 e 25% e um teor elevado de níquel, tipicamente acima de 8%. O alto teor de níquel serve, basicamente, para estabilizar a austenita à temperatura ambiente. O teor mínimo de níquel, na ausência de outros elementos estabilizadores da austenita, é observado em torno de 18% de cromo (aço 18-8, ou 304), crescendo à medida que o teor de cromo se afasta desse valor, tanto para mais quanto para menos. O teor de carbono é mantido baixo, já que o carbono pode se ligar com o cromo e precipitar-se na forma de carbonetos no contorno dos grãos, em uma faixa de temperaturas aproximada que vai de 400 a 800 °C. Isso retira cromo das vizinhanças dos contornos de grãos, reduzindo a resistência à corrosão de forma localizada, podendo causar a corrosão intergranular e, conseqüente, a destruição do componente (BEDDOES e PARR, 1999).

Como regra geral, quanto maior o teor de cromo de um aço inoxidável, maior a sua resistência à corrosão. Para atingir a passividade em temperaturas acima da temperatura ambiente, o teor de cromo deve ser elevado para valores tipicamente acima de 20%, fazendo com que o aço deixe de ser totalmente austenítico à temperatura ambiente. Para compensar a ação do cromo, devemos adicionar mais níquel, de modo a manter a estrutura sempre austenítica. O resultado é um aço de propriedades superiores, porém mais caro. Alguns tipos de aços inoxidáveis austeníticos têm manganês em sua composição, com teores de até 16%. A adição desse elemento

permite a redução do teor de níquel, com conseqüente redução de custo, mantendo a estrutura austenítica. Entretanto, a substituição do níquel pelo manganês implica em modificações de algumas propriedades do material, o que deve ser levado em consideração na seleção de materiais.

Molibdênio pode ser adicionado para elevar a resistência à corrosão. Como não ocorre transformação da austenita em ferrita, os aços inoxidáveis austeníticos não podem ser endurecidos por têmpera. Estes materiais, entretanto, são passíveis de endurecimento por encruamento, que por sua vez pode transformar a austenita em martensita, dependendo da composição química da liga e das condições de processamento. O efeito do encruamento sobre as propriedades mecânicas a temperaturas acima da temperatura ambiente depende da temperatura de recristalização da liga, das tensões residuais resultantes do encruamento e do tempo de exposição de aço à temperatura de trabalho.

Existem ainda aços inoxidáveis austeníticos com adição de nitrogênio, tipicamente de 0,14 a 0,32%, com o objetivo de aumentar a resistência mecânica dos tipos-padrão austeníticos.

Os aços inoxidáveis austeníticos, quando expostos a temperaturas entre 500 e 900 °C, estão sujeitos à precipitação de fases intermetálicas e carbonetos. A matriz dos aços inoxidáveis austeníticos consiste, basicamente, de uma estrutura austenítica de ferro-cromo-níquel, com parâmetro de rede por volta de 3,6 Angstroms e energia de defeito de empilhamento na faixa de 50 a 10 mJ.m⁻², dependendo da composição (PADILHA e GUEDES, 1994). As baixas energias de falha de empilhamento causam o aparecimento de numerosas maclas de recozimento, que são facilmente observadas através de microscopia ótica.

Freqüentemente, as matrizes dos aços inoxidáveis austeníticos não são completamente austeníticas, mesmo após a solubilização e antes do envelhecimento. É possível observar ferrita delta na estrutura dos aços inoxidáveis austeníticos, dependendo da composição e da história térmica do aço. A quantidade de ferrita delta em ligas comerciais pode ser estimada por meio do

cálculo dos teores equivalentes de níquel e cromo. Os valores calculados são usados em diagramas de Schaeffler. Através desse método, é possível concluir, por exemplo, que várias ligas austeníticas comerciais, como os AISI 304, 316, 321 e 347, possuem ferrita delta residual. Como a ferrita delta é ferromagnética, ao contrário da austenita, sua presença pode ser facilmente detectada com a utilização de métodos magnéticos.

A ferrita delta é geralmente indesejável em aços inoxidáveis austeníticos, devido às suas características magnéticas e de corrosão. Os aços inoxidáveis austeníticos são também susceptíveis à precipitação de carbonetos, o que pode causar a corrosão intergranular. Além dos carbonetos do tipo $M_{23}C_6$, outros tipos podem precipitar nas ligas austeníticas, como: MC, M_6C e M_7C_3 .

A redução dos teores de carbono na composição das ligas para abaixo de 0,08%, para dificultar a precipitação de carbonetos, levou ao desenvolvimento da série de aços inoxidáveis austeníticos L, como o 304L e o 316L, amplamente utilizados até hoje.

Além da precipitação de carbonetos, os aços inoxidáveis austeníticos estão sujeitos à precipitação de uma série de fases intermetálicas, dependendo de sua composição química. A fase sigma, que possui cinética de precipitação muito lenta, pode ser encontrada em aços inoxidáveis austeníticos, dependendo da composição química e das condições de aplicação do material. Outras fases que podem ser encontradas em aços inoxidáveis são a fase χ , de estrutura cúbica do tipo α Mn, que pode ocorrer em aços com adições de molibdênio ou titânio, e a fase de Laves em aços com adições de molibdênio, titânio, nióbio ou zircônio. A precipitação da fase de Laves Fe₂Nb causa considerável endurecimento por precipitação. As fases σ e χ apresentam efeitos negativos nas propriedades mecânicas dos aços.

Existem fórmulas heurísticas que permitem prever a precipitação destas fases, como:

Cr equivalente (%peso) = %Cr + 0,31%Mn + 1,76%Mo + 0,97%W + 2,02%V + 1,58%Si + 2,44%Ti + 1,70%Nb + 1,22%Ta - 0,226%Ni - 1,777%Co (Eq. 2.3)

Para valores de cromo equivalente acima de 17,8 espera-se a precipitação de σ . Caso o aço contenha adições de molibdênio, espera-se também a precipitação de fase χ . A aplicação da fórmula para os aços inoxidáveis austeníticos comerciais indica que os tipos 304, 316, 321 e 347 são susceptíveis à precipitação das fases σ e/ou χ . Espera-se que, em aços com maiores teores de carbono e molibdênio, a precipitação da fase χ seja favorecida em relação à fase σ , pois a fase χ pode dissolver maiores teores de carbono.

É importante lembrar que o início da precipitação de uma fase intermetálica em um aço inoxidável austenítico pode levar centenas de horas.

Os aços inoxidáveis austeníticos estão sujeitos à formação de martensita induzida por deformação (AKTURK e DURLU, 2006). Aproximadamente 10% da energia de deformação a frio é armazenada no material na forma de defeitos cristalinos (PADILHA e GUEDES, 1994). Nos aços inoxidáveis austeníticos, duas fases martensíticas podem ocorrer, associadas à deformação plástica: a martensita α , de estrutura CCC e comportamento ferromagnético, e a martensita ϵ , de estrutura HCP e comportamento paramagnético (BONTCHEVA et al., 2007).

A transformação martensítica induzida por deformação nos aços inoxidáveis austeníticos depende fortemente da composição química do aço, o que influencia diretamente na energia de falha de empilhamento. Outros fatores importantes são a quantidade, modo e taxa de deformação e temperatura.

A composição do aço é um fator determinante da ocorrência de martensitas induzidas por deformação. Várias fórmulas empíricas para a previsão da transformação martensítica estão disponíveis na literatura. Observa-se que a ocorrência da fase ε é muito dependente da energia de falha de empilhamento, sendo que somente em ligas com energia de falha de empilhamento inferior a 50 mJ/m² ocorre a formação conjunta de α ' e ε . Em ligas com energia de falha de empilhamento superior, ocorre apenas a formação de martensita α '. Os aços inoxidáveis austeníticos possuem baixa energia de falha de empilhamento.

Para ligas Fe-Cr-Ni com 20% Cr à temperatura ambiente, a austenita é metaestável a partir de aproximadamente 8% Ni e estável apenas para teores de níquel superiores a 30% (ASM V.1, 1998).

A transformação martensítica é favorecida pelo aumento da deformação, diminuição da temperatura durante a deformação e aumento da taxa de deformação. Os resultados disponíveis na literatura sugerem que a transformação martensítica nos aços inoxidáveis austeníticos ocorre inicialmente com a formação da fase ε , com baixas deformações e, posteriormente, da fase α ', com deformações maiores.

É importante lembrar que, no sistema Fe-Cr-Ni, a energia de falha de empilhamento aumenta com o aumento do teor de níquel, promovendo a estabilização da austenita em temperatura ambiente e levando a uma distribuição de discordâncias que se aproxima da celular (PADILHA e GUEDES, 1994), o que dificulta ou mesmo impede o aparecimento de martensita induzida por deformação.

Diversos estudos sobre martensitas induzidas por deformação estão disponíveis na literatura, incluindo sua formação (SUZUKI et al., 1977, SHERIFF, 2003 e SATO et al., 1980), caracterização (UMEMOTO et al., 1984; OGAWA e KAJIWARA, 2006), modelagem do fenômeno (POND et al., 2006) e trabalhabilidade de ligas que sofrem esta transformação (TAKUDA et al., 2003).

Os aços inoxidáveis austeníticos normalmente possuem teores residuais de nitrogênio, enxofre e boro. A baixa solubilidade destes elementos na austenita pode dar origem a outras fases na estrutura dos aços.

O nitrogênio em solução sólida aumenta a estabilidade da austenita e melhora a resistência mecânica e à corrosão. Pode ocorrer precipitação de Cr_2N com teores de nitrogênio acima de

0,10%. Nitretos do tipo MN (M=Zr, Ti, Nb, V) podem precipitar durante a solidificação de ligas com adição destes elementos. Enxofre pode ser adicionado deliberadamente aos aços inoxidáveis austeníticos para melhorar sua usinabilidade, como no caso dos aços AISI 303 e 316F. Embora melhore consideravelmente a usinabilidade dos aços, o enxofre prejudica a resistência à corrosão, razão pela qual seu emprego deve ser cuidadosamente analisado. Boro pode ser adicionado para melhorar a resistência à fluência e a trabalhabilidade à quente dos aços inoxidáveis austeníticos.

2.5 Superligas

Uma superliga é um material metálico que pode trabalhar em temperaturas elevadas, às vezes acima de 70% da temperatura absoluta de fusão (BHADESHIA¹, 2008). As superligas são usadas em aplicações nas quais se necessita de resistência à corrosão em altas temperaturas aliada a resistência à fluência. As superligas podem ser baseadas em ferro, cobalto ou níquel, sendo que as baseadas em níquel são as mais utilizadas em componentes de motores aeronáuticos.

As superligas a base de níquel possuem adições de titânio e/ou alumínio, em teores típicos inferiores a 10% da porcentagem atômica. Essas adições fazem com que a microestrutura da liga seja formada por duas fases em equilíbrio, a fase γ e a fase γ '. A elevada resistência mecânica em altas temperaturas e a excelente resistência à fadiga das superligas são atribuídas à presença da fase γ '.



Figura 2.9 - Célula unitária da fase γ `(BHADESHIA¹, 2008)

A estrutura cristalográfica da fase γ ', mostrada na Figura 2.6, é cúbica, com átomos de titânio ou alumínio ocupando os vértices e átomos de níquel nas faces. Outros elementos que podem entrar na estrutura da fase γ ' são nióbio, háfnio e tântalo.

A microestrutura das superligas é formada pela matriz γ , com precipitados γ' . A presença dos precipitados influencia no movimento das discordâncias, endurecendo o material.

Também é possível endurecer ainda mais o material pela precipitação da fase γ ''. Esta fase ocorre em superligas à base de níquel com teores significativos de vanádio ou nióbio. A estrutura cristalográfica da fase γ '' é baseada em uma célula tetragonal de corpo centrado, de acordo com a Figura 2.10. O cromo, apesar de normalmente não ser parte da composição-base das superligas, também pode ser usado como elemento de adição, por formar carbonetos.



Figura 2.10 – Célula unitária da fase γ ~ (BHADESHIA¹, 2008)

Elementos formadores de carbonetos (Cr, Mo, W, Nb, Ta, Ti e Hf) podem ser adicionados às superligas para endurecer ainda mais o material, causando a precipitação de carbonetos nos contornos de grãos e dificultando o mecanismo de deslizamento entre grãos. As superligas devem passar por tratamento térmico adequado e, dependendo da aplicação do componente, técnicas especiais de solidificação direcional ou mesmo de solidificação monocristalina podem ser aplicadas.

Algumas das ligas estudadas no presente trabalho apresentam teores elevados de níquel, próximos aos utilizados em superligas. Entretanto, conforme analisado acima, as superligas possuem outros elementos de liga que causam a precipitação de fases como a γ' e γ'' , responsáveis pelas excelentes propriedades do material em altas temperaturas. Assim sendo, não podemos caracterizar as ligas com alto teor de níquel estudadas no presente trabalho como superligas, pois a microestrutura das mesmas não possui as fases γ' e γ'' , apesar dos altos teores de níquel.

Capítulo 3

Procedimento Experimental

As ligas utilizadas no projeto foram produzidas pela Villares Metals. O material foi entregue na forma de barras de seção circular, com diâmetro de 54 mm, cuja composição é apresentada na tabela 3.1. Observa-se uma redução acentuada dos teores de molibdênio e enxofre com o aumento do teor de níquel, além de diferenças significativas nos teores de nitrogênio das diferentes ligas.

| | С | Si | Mn | Cr | Ni | Mo | Р | S | Ν |
|------|-------|------|------|------|------|------|-------|--------|--------|
| 0Ni | 0,012 | 0,24 | 0,43 | 18,1 | 0 | 0,18 | 0,010 | 0,0100 | 0,0036 |
| 10Ni | 0,016 | 0,22 | 0,40 | 18,0 | 10,2 | 0,11 | 0,011 | 0,0035 | 0,0300 |
| 20Ni | 0,014 | 0,21 | 0,41 | 18,0 | 20,0 | 0,09 | 0,010 | 0,0031 | 0,0280 |
| 30Ni | 0,013 | 0,22 | 0,44 | 18,0 | 30,2 | 0,07 | 0,007 | 0,0027 | 0,0310 |
| 40Ni | 0,015 | 0,21 | 0,45 | 18,0 | 40,2 | 0,05 | 0,007 | 0,0026 | 0,0050 |
| 50Ni | 0,012 | 0,20 | 0,44 | 18,1 | 50,0 | 0,03 | 0,006 | 0,0023 | 0,0050 |
| 60Ni | 0,010 | 0,21 | 0,46 | 17,8 | 60,2 | 0,02 | 0,006 | 0,0017 | 0,0050 |

 Tabela 3.1: Composição das ligas utilizadas no trabalho (% em peso).

As ligas foram forjadas e laminadas em temperaturas na faixa de 1150 a 1180°C. A liga com 0% de níquel foi recozida a 790°C por 1 hora e resfriada rapidamente, com ar soprado. As demais ligas foram recozidas a 1050°C por 1 hora e resfriadas em água. A diferença de temperatura está relacionada às faixas de temperatura de precipitação de outras possíveis fases nessas ligas. A temperatura de 790°C é suficiente para garantir que quaisquer possíveis precipitados se dissolvam na matriz ferrítica da liga 0Ni durante o tempo do recozimento. Já nas ligas austeníticas, é necessário utilizar uma temperatura mais alta para garantir a dissolução de possíveis precipitados na matriz austenítica, no tempo do recozimento.

Aplicou-se deformação a frio de aproximadamente 60% em todas as ligas, através de tração uniaxial monotônica à temperatura ambiente. As amostras deformadas a frio continham comprimento da parte útil de 30 mm, com diâmetro de 4,95± 0,05mm. Foram utilizados cinco corpos de prova para cada liga. Após o ensaio, eles foram seccionados em um plano paralelo ao eixo de tração. O ensaio de tração foi realizado em uma máquina MTS (Figura 3.1) no DEMA-UNICAMP.



Figura 3.1 - Máquina MTS utilizada para execução do ensaio de tração.

As amostras do material, divididas em dois grupos (deformadas a frio e no estado recozido), foram cortadas, embutidas, lixadas e polidas.

A análise do efeito do níquel nas ligas foi feita por construção de diagramas de equilíbrio (utilizando simulação por termodinâmica computacional), por difração de raios X, por observação microestrutural através de microscopia ótica, por análise térmica, ensaio de tração e dureza.

3.1 – Simulação por termodinâmica computacional

Para previsão das fases do sistema em questão no estado recozido utilizou-se o Software Thermocalc for Windows, com o auxílio da base de dados FEDAT, uma ferramenta computacional que, a partir da composição das ligas, fornece seus diagramas de equilíbrio correspondentes.

Assim, elaborou-se um diagrama para cada liga, de acordo com sua composição, considerando-se a presença de manganês, silício, carbono e nitrogênio em proporções correspondentes às apresentadas na tabela 3.1.

3.2 – Microscopia ótica

A microestrutura da liga 0Ni, foi revelada por ataque Marble (100 ml H_2O , 100 ml ácido clorídrico, 20g sulfato de cobre II). Nas demais ligas (10 a 60Ni), tanto no estado recozido como no deformado, foi utilizado 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 (Figura 3.2) do DEMA-UNICAMP, equipado com dispositivo de captura de imagens.



Figura 3.2 – Microscópio ótico utilizado para observação das ligas estudadas.

3.3 – Difração de Raios X

Para obtenção das fases presentes nas ligas e verificação do efeito da deformação a frio, as amostras, lixadas e polidas, foram submetidas ao ensaio de difração de raios X no difratômetro de raios X DMAX2200, Rigaku Co, do DEMA-UNICAMP (Figura 3.3).

Através da comparação entre os resultados obtidos experimentalmente e a base de dados JCPDS (Joint Committe on Powder Diffraction Standards) foi possível realizar-se a identificação das fases e a avaliação dos efeitos da deformação nas ligas.



Figura 3.3 – Difratômetro utilizado para ensaio de difração de raios X nas ligas estudadas.

3.4 – Análise térmica

A temperatura de início de formação da fase líquida nas ligas ($T_{liquidus}$) foi obtida por análise térmica, através do equipamento STA 409 Termische Analyse (Figura 3.4), da Netzsch, do DEMA-UNICAMP. A temperatura máxima que o equipamento atinge é de 1500°C. Esse ensaio foi realizado nas ligas em seu estado recozido.



Figura 3.4 – Equipamento utilizado no ensaio de análise térmica das ligas estudadas.

3.5 Ensaios de tração

Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina MTS, utilizando-se corpos-deprova cilíndricos, com comprimento da parte útil de 30 mm e diâmetro da parte útil de 4,95 \pm 0,05 mm. Foram realizados ensaios de tração à temperatura ambiente, 350 e 700°C, tentando simular o aquecimento que ocorre devido ao processo de usinagem (MARQUES, 2007). Os corpos-de-prova para os ensaios a quente foram usinados nas mesmas dimensões, mas com roscas nas extremidades. O aquecimento foi feito através de um forno de resistências elétricas. Atingida a temperatura de ensaio, o corpo-de-prova era mantido a esta temperatura por 5 minutos e então ensaiado.

A Figura 3.5 mostra a forma e dimensões dos corpos-de-prova utilizados nos ensaios. A Figura 3.6 mostra o detalhe do encaixe do corpo de prova na máquina, com o extensômetro acoplado na parte útil do corpo-de-prova (ensaios realizados à temperatura ambiente).



Figura 3.5: Representação esquemática do corpo-de-prova utilizado no ensaio de tração. Medidas em milímetros.



Figura 3.6: Visualização do corpo-de-prova durante a execução do ensaio de tração, com o extensômetro para medida da deformação acoplado à parte útil.

Os ensaios de tração foram realizados segundo a norma ASTM E 8M-01.

3.6 Ensaios de dureza

Foram realizadas medidas no material recozido (como recebido) e após os ensaios de tração à temperatura ambiente, a 350 e a 700 °C, utilizando-se um Microdurômetro Modelo 1600-6300, marca Buehler, e carga de penetração de 1 kgf. Nos corpos de prova de tração, as medidas foram

feitas em amostras retiradas próximas à região de fratura no sentido longitudinal dos corpos de prova.

Foram também realizadas medidas de dureza nos cavacos provenientes dos ensaios de usinagem realizados em estudo desenvolvido em paralelo (MARQUES, 2007). Estas medidas foram realizadas no laboratório da EPUSP, utilizando um aparelho da marca Buehler, com carga de penetração de 50 gf.

3.7 Ensaios de dureza a quente

Com o intuito de entender o efeito da temperatura sobre a dureza, durante o processamento, foram realizadas medidas de dureza em diferentes temperaturas: temperatura ambiente, 100, 200, 300 e 400°C. O equipamento utilizado foi desenvolvido no próprio departamento (FERRANDINI, 2002). O aquecimento das amostras foi feito por meio de resistências elétricas. Os corpos-de-prova utilizados para as medidas de dureza a quente foram usinados conforme mostrado na Figura 3.7.



Figura 3.7: Corpo-de-prova utilizado no ensaio de dureza a quente (dimensões em mm).

3.8 Ensaios de impacto Charpy

Os ensaios de impacto foram realizados segundo a norma ASTM E 23-02a, utilizando o equipamento Impact Testing Machine, Time Group Inc., China, com capacidade máxima para carga de 800 J. Os corpos-de-prova utilizados foram usinados a partir de uma peça cilíndrica de 54 mm de diâmetro e 110 mm de comprimento, representada na Figura 3.8. As barras foram divididas em quatro (linhas pontilhadas na Figura 3.8); de cada parte originou-se um corpo-de-prova de impacto.



Figura 3.8: Peça cilíndrica utilizada para a confecção dos corpos-de-prova para o ensaio de impacto (dimensões em mm).

A forma e dimensões dos corpos-de-prova utilizados estão representadas na Figura 3.9. Os corpos de prova foram usinados com as características exigidas pelo ensaio de impacto Charpy, segundo a norma utilizada. Foram utilizados corpos-de-prova "subsize", devido aos altos valores de ductilidade apresentados pelas ligas.

Os ensaios de impacto foram realizados nas dependências da Villares Metals, em duas temperaturas diferentes: temperatura ambiente e – 196°C (nitrogênio líquido).

3.9 Ensaios Quick Stop

O dispositivo quick-stop é um mecanismo que interrompe o corte de maneira brusca, removendo a ferramenta a uma velocidade mais alta que a velocidade de corte. Isso permite observar a zona de corte e adjacências, no estado em que se encontravam no momento do corte, pois as condições presentes durante o corte são mantidas, o que não ocorre quando paramos o corte de maneira gradual. Isso é obtido pela remoção brusca da ferramenta, por meio do impacto de um martelo, na mesma direção, mas em sentido contrário ao corte.

O dispositivo quick-stop utilizado foi montado em um torno IMOR MAXII 520, no Laboratório de Ensino e Pesquisa em Usinagem - LEPU da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia. As ligas recozidas foram submetidas a ensaio de quick-stop em processo de usinagem (torneamento) com pastilha de metal duro classe M15 revestidas com TiC/Al₂O₃/TiN, utilizando as seguintes condições de usinagem: Vc = 230,0 m/min, Ap = 1,0 mm e f = 0,103 mm/volta.



Figura 3.9: Representação do corpo-de-prova utilizado no ensaio de impacto Charpy.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 – 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, então, 3 diagramas em função da temperatura e da fração de níquel, que possuem diferenças significativas: o diagrama 1 (Figura 4.1) corresponde às ligas 10Ni e 20Ni, o diagrama 2 (Figura 4.2) corresponde à liga 30Ni e o diagrama 3 (Figura 4.3) corresponde às ligas 40Ni, 50Ni e 60Ni, gue apresentam menor teor de nitrogênio.

Os diagramas foram elaborados levando-se em consideração os teores de manganês, silício, carbono e nitrogênio da liga em questão, ou seja, os teores da liga 10Ni no diagrama 1 (Figura 4.1), da liga 30Ni no diagrama 2 e 40Ni no diagrama 3. Para entender os efeitos das diferenças nos teores dos elementos residuais, cada diagrama foi elaborado com teores de níquel entre 0 e 70%, pois assim, além do equilíbrio termodinâmico da liga em questão, é possível observar quais seriam os efeitos dos elementos residuais de determinada liga no equilíbrio de fases das demais ligas estudadas.

Calcula-se que os tempos para que se atinja o equilíbrio termodinâmico em temperatura ambiente sejam tão grandes que os resultados obtidos teriam valor puramente teórico, pois a prática se afasta muito das condições de equilíbrio. O pacote computacional usado não permite o cálculo das condições de equilíbrio termodinâmico em temperaturas próximas da ambiente, razão pela qual os diagramas são apresentados para valores acima de 600 °C.

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, conforme pode ser observado nas tabelas 4.1, 4.2 e 4.3.



| Número | Fases presentes | Número | 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 | Gás + CFC | 16 | $CFC + nitreto + M_7C_3$ |
| 8 | CCC + nitreto + M ₂₃ C ₆ | 17 | CFC + nitreto |
| 9 | $CCC + CFC + nitreto + M_{23}C_6$ | | |

Figura 4.1 - Diagrama 1 - Equilíbrio do sistema Fe-Cr-Ni considerando-se a composição da liga 10Ni, em função da temperatura e do teor de níquel. Válido para as ligas 10Ni e 20Ni – Calculado pelo Thermocalc.



| Número | Fases presentes | Número | Fases presentes |
|--------|-----------------------------|--------|--|
| 1 | Líquido + CCC | 9 | $CCC + CFC + M_{23}C_6$ |
| 2 | Líquido + CCC + CFC | 10 | CCC + CFC + nitreto + $M_{23}C_6$ |
| 3 | Líquido | 11 | $CFC + M_{23}C_6$ |
| 4 | CCC | 12 | CCC + CFC + nitreto + $M_{23}C_6$ + SIGMA |
| 5 | CCC + CFC | 13 | CFC + nitreto + M ₂₃ C ₆ + SIGMA |
| 6 | CFC | 14 | CFC + nitreto + $M_{23}C_6$ |
| 7 | Gás + CFC | 15 | CFC + nitreto + M_7C_3 |
| 8 | $CCC + nitreto + M_{23}C_6$ | 16 | CFC + nitreto |

Figura 4.2- Diagrama 2 - Equilíbrio do sistema Fe-Cr-Ni considerando-se a composição da liga 30Ni, em função da temperatura e do teor de níquel. Válido para a liga 30Ni – Calculado pelo Thermocalc.


| / U I II |
|----------|
|----------|

| Número | Fases presentes | Número | Fases presentes |
|--------|-----------------------------|--------|--|
| 1 | Líquido + CCC | 9 | $CCC + CFC + nitreto + M_{23}C_6$ |
| 2 | Líquido + CCC + CFC | 10 | $CCC + CFC + M_{23}C_6 + SIGMA$ |
| 3 | Líquido | 11 | $CFC + M_{23}C_6$ |
| 4 | CCC | 12 | CFC + M ₂₃ C ₆ + SIGMA |
| 5 | CCC + CFC | 13 | $CFC + M_7C_3$ |
| 6 | CFC | 14 | CFC + nitreto + $M_{23}C_6$ |
| 7 | $CCC + nitreto + M_{23}C_6$ | 15 | CFC + nitreto + M_7C_3 |
| 8 | $CCC + CFC + M_{23}C_6$ | | |

Figura 4.3- Diagrama 3 - Equilíbrio do sistema Fe-Cr-Ni considerando-se a composição da liga 40Ni, em função da temperatura e do teor de níquel. Válido para as ligas 40Ni, 50Ni e 60Ni – Calculado pelo Thermocalc.

Os diagramas 1 e 2 são muito semelhantes, exceto para temperaturas em torno de 800 °C com teores de níquel acima de 40%, em que há a presença de um campo de austenita + M_7C_3 no diagrama 1 (marcado com o número 15 na Figura 4.1) 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.

Para baixos teores de níquel (até cerca de 8%Ni, para temperaturas em torno de 1450 °C) a estrutura das ligas é integralmente ferrítica (CCC). Com o aumento do teor de níquel, há um campo de coexistência da fase ferrítica e austenítica (CFC), até 12%Ni, em torno de 1450 °C. Para teores mais elevados de níquel (acima de 12%Ni, a 600 °C) há outro campo de coexistência de fases, onde a estrutura prevista é formada por austenita e pela fase σ , com a presença de nitretos e carbonetos. Para teores de níquel acima de, aproximadamente, 23% (a 600 °C) a estrutura é essencialmente austenítica, também com carbonetos e nitretos.

Para 600 °C, temperatura mais próxima à temperatura ambiente nos diagramas simulados, a fase CCC é estável até 4%Ni. Conforme o teor de níquel aumenta, há um campo de coexistência entre as fases CCC e CFC, até aproximadamente 7%Ni, com a presença de nitretos, carbonetos e da fase σ . Para teores mais altos de níquel (entre 7 e 12%) a estrutura é composta pela fase CFC e pela fase σ (com nitretos e carbonetos), e, acima de, aproximadamente, 23%Ni a estrutura estável é essencialmente CFC, com carbonetos e nitretos, até 70%Ni, teor mais alto do elemento presente no diagrama.

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.

4.2 – Análise Térmica

A análise térmica por DTA (Bhadheshia², 2008) realizada nas ligas mostrou que a temperatura de início de fusão do material ($T_{liquidus}$) diminuiu ligeiramente com o aumento do teor de Ni. Esse resultado está de acordo com o diagrama Fe-Cr-Ni presente na literatura (ASM V.3, 1988) e reproduzido na Figura 2.6. Além disso, os valores obtidos para $T_{liquidus}$ experimentalmente corresponderam, de forma aproximada, aos valores fornecidos por esse diagrama. As temperaturas encontradas experimentalmente, comparadas com os valores obtidos pelo diagrama ternário (Figura 2.6), são apresentadas na tabela 4.4 e na Figura 4.4.



Figura 4.4: Valores de T_{liquidus} experimentais e fornecidos na literatura (ASM V.3, 1988)

| Lica | T _{liquidus} (°C) | | | | |
|------|----------------------------|------------|--|--|--|
| -9- | Experimental | Literatura | | | |
| 10Ni | 1473,3 | 1485 | | | |
| 20Ni | 1434,9 | 1450 | | | |
| 30Ni | 1419,6 | 1430 | | | |
| 40Ni | 1412,1 | 1425 | | | |
| 50Ni | 1404,6 | 1415 | | | |
| 60Ni | 1398,4 | 1408 | | | |

Tabela 4.4: T_{liquidus} das ligas estudadas

A liga com 0%Ni não atingiu o ponto de início da fusão até a temperatura de 1500°C (maior temperatura alcançada pelo equipamento no qual o ensaio foi realizado), razão pela qual não foi incluída na Figura 4.4 e na tabela 4.4.. Esse resultado também está de acordo com o diagrama presente na literatura (ASM V.3, 1988), em que a transformação de fase ocorre a, aproximadamente, 1520°C para essa composição.

4.3 – Microscopia Ótica

As micrografias das ligas, no estado recozido e após deformação a frio, a 350 e a 700°C estão representadas nas Figuras 4.5 a 4.11. As amostras de quick stop foram obtidas nas seguintes condições de corte: Vc = 230,0 m/min, Ap = 1,0 mm e f = 0,103 mm/volta.

Estado recozido: a observação da microestrutura das ligas por microscopia ótica mostrou que, devido à impossibilidade de se atingir o equilíbrio para baixas temperaturas, as estruturas das ligas em 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 (Figura 4.5) 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 em temperatura ambiente.

O tamanho e o formato dos grãos das ligas variaram com a mudança do teor de níquel: conforme o teor de níquel aumentou, houve arredondamento progressivo dos grãos e diminuição da presença de maclas. A liga com 10%Ni (Figura 4.6) apresentou grãos poligonais, com muitas maclas. Já a liga com 60%Ni (figura 4.11) apresentou grãos arredondados, sem a presença significativa 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 (ASM V.8, 1995).

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 apresentou modificações relevantes em sua estrutura, após a deformação a frio (Figura 4.6). Além da austenita, apresentou estrutura que sugere a presença de uma ou mais fases martensíticas, o que por sua vez sugere a formação de martensita induzida pela deformação aplicada.

A ocorrência de transformação martensítica indica que a austenita nessa liga estava em condição metaestável no estado recozido. A metaestabilidade da fase austenítica em temperatura ambiente é comprovada pelas simulações termodinâmicas realizadas, uma vez que a estrutura prevista pelo diagrama de equilíbrio para a liga 10Ni, a 600 °C, era composta de várias fases que não foram detectadas na análise por microscopia ótica.

A liga 20Ni também apresentou alterações estruturais após deformação a frio, com o aparecimento de maclas no interior dos grãos, provocadas pela deformação (Figura 4.7). Pela análise por microscopia ótica, não foi possível verificar se essas alterações estruturais foram

devidas apenas à formação de maclas ou se houve, como sugerido pela observação da microestrutura da liga 10Ni, transformação martensítica em pequena escala. A austenita também pode estar em uma condição metaestável na liga 20Ni, uma vez que a estrutura prevista para essa liga no equilíbrio, a 600°C, é uma coexistência das fases CFC e sigma com presença de carbonetos e nitretos.

As demais ligas (30Ni, 40Ni, 50Ni e 60Ni – Figuras 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11) aparentemente permaneceram com as mesmas estruturas apresentadas no estado recozido, não se observando modificações estruturais significativas. Isso sugere que não houve transformação de fase devido à deformação nessas ligas, ou então que qualquer possível transformação de fase induzida por deformação ocorreu em escala muito pequena. Este resultado pode indicar 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.

Pela análise por microscopia ótica não foi possível confirmar o tipo de martensita presente na liga 10Ni nem determinar se houve transformação martensítica na liga 20Ni. Esses resultados podem ser obtidos por outras técnicas diferentes da microscopia ótica, que não foram feitos por fugirem do escopo deste trabalho.

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, com conseqüente redução nos valores de alongamento obtidos nos ensaios de tração. Assim, o tempo total de aquecimento, ensaio de tração a 700 °C e resfriamento, de aproximadamente 2 horas, foi 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 reverter os efeitos da deformação a frio na estrutura dessas ligas.

A fotografia "durante usinagem – interior da peça" na figura 4.5 foi obtida da região adjacente à zona de corte da amostra de quick-stop da liga 0Ni. A fotografia "após deformação a frio", na figura 4.5, apresenta uma zona escura no centro, onde não de distingue sua estrutura. O trabalho experimental mostrou que o ataque utilizado não revela bem a estrutura da liga após deformação a frio, sendo que as regiões mais deformadas apresentam-se com aspecto escuro, impossibilitando a identificação dos contornos de grão. Foram feitas tentativas com outros reagentes, mas os resultados obtidos foram sempre piores que o aqui apresentado. Acredita-se que, na liga 0Ni, o encruamento provocado pelo trabalho a frio altere a sua microestrutura de tal modo que os reagentes normalmente utilizados para sua composição química são incapazes de revelá-la satisfatoriamente. Este fenômeno não ocorreu com as demais ligas estudadas.



Recozida



Após deformação a 350°C



Durante usinagem – interior da peça



Após deformação à frio



Após deformação a 700°C



Durante usinagem – zona de corte

Figura 4.5 - Microestrutura da liga 0Ni. Ataque: Marble.



Recozida



Após deformação à frio



Após deformação a 350°C



Detalhe após deformação a 700°C



Após deformação a 700°C



Durante a usinagem – zona de corte

Figura 4.6 – Microestrutura da liga 10Ni. Ataque: eletrolítico com ácido oxálico em água a 10%.



Recozida



Após deformação a 350°C



Detalhe após deformação a 700°C



Após deformação à frio



Após deformação a 700°C



Durante a usinagem – zona de corte

Figura 4.7– Microestrutura da liga 20Ni. Ataque: eletrolítico com ácido oxálico em água a 10%.



Recozida



Após deformação à frio



Após deformação a 350°C



Após deformação a 700°C



Detalhe após deformação a 700°C



Durante a usinagem – zona de corte

Figura 4.8 – Microestrutura da liga 30Ni. Ataque: eletrolítico com ácido oxálico em água a 10%.



Recozida



Após deformação à frio



Após deformação a 350°C



Detalhe após deformação a 700°C



Após deformação a 700°C



Durante a usinagem – zona de corte

Figura 4.9 – Microestrutura da liga 40Ni. Ataque: eletrolítico com ácido oxálico em água a 10%.



Recozida



Após deformação à frio



Após deformação a 350°C



Detalhe após deformação a 700°C



Após deformação a 700°C



Durante a usinagem – zona de corte

Figura 4.10 – Microestrutura da liga 50Ni. Ataque: eletrolítico com ácido oxálico em água a 10%.



Recozida



Após deformação à frio



Após deformação a 350°C



Detalhe após deformação a 700°C



Após deformação a 700°C



Durante a usinagem – zona de corte



Durante a usinagem (ensaio *quick-stop*): observa-se a zona de corte de todas as ligas nas figuras 4.5 a 4.11. É possível observar claramente o plano de cisalhamento nos cavacos das ligas austeníticas, aproximadamente a 45° com a direção de corte. Na Figura 4.8, observa-se que a quantidade de inclusões na liga 30Ni é maior que nas demais ligas, o que pode ter um efeito significativo na usinabilidade dessa liga (FANG e ZHANG, 1996, BLETTON et al., 1990 e AKASAWA et al., 2003). As condições de corte para todas as amostras foram: Vc = 230,0 m/min, Ap = 1,0 mm e f = 0,103 mm/volta.

4.4 – Difração de Raios X

Estado recozido: a análise das ligas por difração de raios X no estado recozido mostrou que a liga com 0% Ni apresentou estrutura totalmente CCC, característica da ferrita. As ligas com teores de Ni de 10 a 60% apresentaram estrutura totalmente CFC, característica da austenita, independentemente do teor de níquel, sem a presença de outras fases. Esse resultado foi compatível com as observações feitas através de microscopia ótica. Os espectros de raios X das ligas no estado recozido estão representados na Figura 4.12.

Após deformação a frio: as ligas no estado deformado, com exceção da liga com 10%Ni, apresentaram as mesmas estruturas que no estado recozido. Para a liga 10Ni, observou-se uma mudança de intensidade dos picos, principalmente no primeiro pico, referente ao plano $(111)\gamma$. Além disso, houve o surgimento de outros picos, a aproximadamente 28° e 35° (indicados por setas na Figura 4.13), o que sugere a formação de martensita induzida por deformação, com estrutura CCC (martensita α '). As posições dos picos da martensita α ' são praticamente as mesmas dos picos de ferrita, pois essas duas fases possuem estrutura CCC e parâmetro de rede semelhante. Assim, o que diferencia as duas fases, do ponto de vista da difração de raios X, é a maneira como se formaram: a ferrita vem da solidificação da liga (liga 10Ni), conforme pode ser visto no diagrama Fe-Cr (Figura 2.2), enquanto que a fase α ' é formada por uma transformação sem difusão a partir da ferrita ou da fase ε (OTTE, 1964). Esse resultado também foi compatível

com as observações feitas através de microscopia ótica. Os espectros de raios-X das ligas no estado após deformação a frio estão representados na Figura 4.13.



Figura 4.12– Análise de difração por raios X das ligas no estado recozido.



Figura 4.13 – Análise de difração por raios X das ligas após tração a frio.



Figura 4.14 – Análise de difração por raios X das ligas após tração a 350°C.

Após deformação a 350 °C: observa-se, na Figura 4.14, que os picos de martensita a 28 e 35° desaparecem após o aquecimento a 350 °C, mostrando que a mesma era metaestável e transformou-se em austenita.

4.5. Dureza

Os valores de dureza por micro indentação obtidos para as ligas no estado recozido e após ensaio de tração em temperatura ambiente e a 350 °C estão apresentados na Figura 4.15 e na tabela 4.5. Na mesma Figura estão apresentados os valores da dureza por nanoindentação obtidos a partir dos cavacos. Todas as ligas (ferrítica e austeníticas) na condição recozida (como recebida), não apresentaram valores de dureza muito diferentes, mostrando que a variação do teor de níquel não exerceu influência significativa sobre esta propriedade.

Após o ensaio de tração em temperatura ambiente, observou-se uma mudança sensível na dureza das ligas, sendo que as ligas austeníticas apresentaram uma dureza maior que a liga ferrítica. A liga com 10 % de níquel apresentou um valor de dureza bem mais alto que as demais ligas austeníticas, reforçando a hipótese de que o encruamento sofrido pode ter provocado a formação de martensita.

Os valores de dureza obtidos após os ensaios a 350 °C foram menores que os obtidos após os ensaios em temperatura ambiente. Este comportamento era esperado, uma vez que quanto menor a temperatura de trabalho maior a quantidade de encruamento sofrido pelo material durante a deformação.

Como se pode observar, os valores medidos a partir dos cavacos foram bem maiores que os demais valores obtidos. Este resultado também era esperado, uma vez que as condições de deformação na região de formação dos cavacos são bem mais drásticas do que aquelas observadas durante a realização do ensaio de tração, acentuando, portanto, o encruamento e/ou quaisquer outros fenômenos que possam estar ocorrendo, como pode ser observado nas Figuras 4.5 a 4.11.

Novamente a liga com 10 % de níquel apresentou um valor maior do que as demais ligas, indicando a formação de estrutura martensítica pela deformação aplicada. A liga com 40% de níquel apresentou um valor de dureza de cavaco menor que o das outras ligas austeníticas.

As ligas estudadas foram fabricadas especificamente para pesquisa. Elas não passaram por tratamentos termomecânicos e não possuem adições de elementos químicos para melhoria de suas propriedades. Por isso, embora a composição-base em alguns casos possa ser semelhante à composição-base de ligas comerciais (a liga 10Ni e o aço inoxidável AISI 304L, por exemplo), os elementos residuais e as condições de processamento das ligas estudadas são diferentes do que se observa nas ligas comerciais, razão pela qual os valores obtidos não são comparados com ligas comerciais.



Figura 4.15 - Dureza em função do teor de níquel.

| | Reco | ozido | Deformado a Tamb | | Deforma | do a 350°C | Cavaco | |
|------|---------|--------|------------------|--------|---------|------------|---------|--------|
| | | | | | | | | |
| | Dureza | Desvio | Dureza | Desvio | Dureza | Desvio | Dureza | Desvio |
| Liga | Vickers | padrão | Vickers | padrão | Vickers | padrão | Vickers | padrão |
| 0Ni | 158 | 3 | 218 | 9 | 188 | 12 | 347 | 20 |
| 10Ni | 149 | 6 | 337 | 19 | 228 | 9 | 485 | 12 |
| 20Ni | 171 | 21 | 254 | 9 | 222 | 8 | 415 | 20 |
| 30Ni | 154 | 10 | 246 | 8 | 221 | 7 | 389 | 15 |
| 40Ni | 143 | 10 | 233 | 9 | 218 | 6 | 343 | 27 |
| 50Ni | 133 | 7 | 260 | 13 | 222 | 5 | 420 | 11 |
| 60Ni | 151 | 9 | 274 | 13 | 241 | 6 | 438 | 17 |

Tabela 4.5: Valores de dureza em função do teor de níquel.

4.6 Dureza a Quente

.

Os valores de dureza em função da temperatura para as ligas estudadas são apresentados na Figura 4.16 e na tabela 4.6. A dispersão dos dados obtidos é extremamente alta, provavelmente por características do próprio equipamento, o que dificulta análises específicas para cada liga. Entretanto, observou-se uma tendência de diminuição da dureza com o aumento da temperatura. Este comportamento está de acordo com o esperado, pois a resistência ao deslizamento dos planos atômicos das ligas estudadas diminui com o aumento da temperatura, o que significa menores valores de dureza.



Figura 4.16 - Dureza em função da temperatura e do teor de níquel.

| Temperatura | Duroza módia | | | | | | | |
|-------------|--------------|-----------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|--|
| (0) | ONi | ONi 10Ni 20Ni 30Ni 40Ni 50Ni 60Ni | | | | | | |
| 25 | 142 | 221 | 146 | 173 | 166 | 144 | 199 | |
| 100 | 158 | 195 | 158 | 182 | 184 | 188 | 163 | |
| 200 | 148 | 185 | 122 | 162 | 145 | 153 | 196 | |
| 300 | 127 | 155 | 139 | 145 | 147 | 145 | 173 | |
| 400 | 129 | 141 | 109 | 115 | 145 | 115 | 168 | |

Tabela 4.6 – Valores de dureza em função da temperatura e do teor de níquel.

4.7 Ensaio de Tração

Os resultados obtidos nos ensaios de tração estão apresentados nas Figuras 4.17 a 4.22, para todas as condições analisadas. Na Figura 4.17 e na tabela 4.7, observa-se o efeito do teor de níquel no limite de escoamento das ligas estudadas. Como se pode observar, a elevação da temperatura provocou reduções sucessivas no limite de escoamento da liga ferrítica (0%Ni). O fato de a liga ferrítica apresentar valores mais altos que as austeníticas, nas duas condições de ensaio (a Tamb e a 350 °C), pode ser associado à sua estrutura cristalina, uma vez que materiais com estrutura cúbica de corpo centrado, como a ferrita, oferecem maior resistência ao deslizamento de planos cristalinos do que a austenita, que tem estrutura cúbica de face centrada.

Para as ligas austeníticas (10 a 60%Ni) observou-se uma tendência de elevação do limite de escoamento com o aumento do teor de níquel, discreta em temperatura ambiente e a 350 °C, mas bastante acentuada a 700°C.

Da Figura observa-se, ainda, que os valores do limite de escoamento diminuem à medida que aumenta a temperatura de ensaio; esse comportamento é esperado, uma vez que o aumento da temperatura facilita o deslizamento de planos atômicos.



Figura 4.17: Limite de escoamento em função do teor de níquel.

| | Та | mb | 350°C | | 70 | 0°C |
|------|------|------------------|-------|------------------|------|------------------|
| | L.E. | Desvio padrão | L.E. | Desvio padrão | L.E. | Desvio padrão |
| 0Ni | 196 | 86 | 169 | 10 | 85 | 7 |
| 10Ni | 168 | 43 | 113 | 4 | 94 | 8 |
| 20Ni | 136 | 83 | 122 | 9 | 75 | 6 |
| 30Ni | 165 | 47 | 120 | 9 | 99 | 3 |
| 40Ni | 195 | 23 | 124 | 3 | 124 | 6 |
| 50Ni | 167 | 42 | 129 | 8 | 135 | 5 |
| 60Ni | 171 | 30 | 135 | 8 | 143 | 1 |

Tabela 4.7: Limite de escoamento em função do teor de níquel.

Na Figura 4.18 e na tabela 4.8 são apresentados os valores do limite de resistência à tração em função do teor de níquel das ligas. Pode-se observar que o limite de resistência à tração da liga ferrítica é menor que o das ligas austeníticas, para todas as condições estudadas, pois as ligas austeníticas, além de possuírem mais sistemas de escorregamento e deformarem-se com mais facilidade, apresentam maior deformação total antes da fratura. Na curva obtida à temperatura ambiente para as ligas austeníticas, observa-se que o limite de resistência à tração mais alto é o da liga 10N, provavelmente devido à formação de martensita, já descrita anteriormente; as demais ligas austeníticas observa-se nos ensaios realizados a 350°C, um aumento do valor do limite de resistência tração à medida que aumenta o teor de níquel das ligas e a 700°C uma discreta tendência ao aumento do valor do LR em função do aumento do teor de níquel. Nas ligas austeníticas, na medida em que se aumenta a temperatura, ocorre uma redução sensível no limite de resistência à tração, da faixa de 500 a 600 MPa em temperatura ambiente, para a faixa de 400 a 500 MPa a 350 °C e para a faixa 200 a 300 MPa a 700 °C. Observa-se claramente o efeito de aumento de resistência por solução sólida causado pela adição de níquel.



Figura 4.18 - Limite de resistência à tração em função do teor de níquel.

| | Та | mb | 35 | 0°C | 700°C | |
|------|------|--------|------|--------|-------|--------|
| | | Desvio | | Desvio | | Desvio |
| | L.R. | padrão | L.R. | padrão | L.R. | padrão |
| 0Ni | 396 | 5 | 308 | 21 | 102 | 6 |
| 10Ni | 574 | 8 | 381 | 4 | 251 | 1 |
| 20Ni | 530 | 12 | 408 | 3 | 265 | 5 |
| 30Ni | 531 | 6 | 423 | 4 | 276 | 7 |
| 40Ni | 517 | 4 | 409 | 2 | 238 | 7 |
| 50Ni | 531 | 3 | 451 | 6 | 277 | 5 |
| 60Ni | 563 | 7 | 479 | 2 | 289 | 13 |

Tabela 4.8: Limite de resistência à tração em função do teor de níquel.

A Figura 4.19 e a tabela 4.9 apresentam os valores do alongamento na ruptura em função do teor de níquel da liga. Exceto para a liga 10Ni em temperatura ambiente, a variação no teor de níquel não exerce muita influência sobre o comportamento desta propriedade nas ligas austeníticas, à temperatura ambiente. A liga com 10 % de níquel apresentou um valor significativamente mais alto para esta propriedade. Isso pode ser explicado pela transformação martensítica induzida por deformação na liga 10Ni, o que causa um aumento na taxa de deformação durante deformação a frio. Como a instabilidade plástica que leva à estricção e à fratura começa quando a taxa de encruamento se iguala à taxa de aumento de tensão, quanto maior a taxa de encruamento, a condição de instabilidade plástica ocorrerá com maiores valores de tensão e deformação (DIETER, 1986). A 350 °C observa-se uma tendência ao aumento do valor do alongamento à medida que aumenta o teor de níquel nas ligas austeníticas. Tanto em temperatura ambiente quanto a 350 °C, a liga ferrítica (0Ni) apresentou valores mais baixos de alongamento na ruptura que todas as ligas austeníticas, o que pode ser explicado pelo fato que a estrutura CCC, que possui menos sistemas de escorregamento que a estrutura CFC, suporta menos deformação plástica final.



Figura 4.19 Alongamento em função do teor de níquel.

| | Та | mb | 35 | 0°C | 700°C | |
|------|---------------|------------------|---------------|------------------|---------------|------------------|
| | Along. (%) | Desvio padrão | Along. (%) | Desvio padrão | Along. (%) | Desvio padrão |
| 0Ni | 33 | 1 | 22 | 3 | 54 | 4 |
| 10Ni | 77 | 4 | 43 | 1 | 47 | 3 |
| 20Ni | 52 | 2 | 40 | 2 | 43 | 4 |
| 30Ni | 50 | 1 | 43 | 1 | 21 | 1 |
| 40Ni | 50 | 1 | 46 | 2 | 16 | 1 |
| 50Ni | 50 | 2 | 52 | 2 | 18 | 1 |
| 60Ni | 55 | 2 | 55 | 1 | 21 | 4 |

Tabela 4.9: Alongamento em função do teor de níquel.

Os valores de alongamento na ruptura obtidos nos ensaios realizados a 700°C mostraram um comportamento diferente do observado nas outras condições. Para esses ensaios, o alongamento da liga ferrítica foi maior que o das ligas austeníticas. A 700°C observa-se que o alongamento das ligas austeníticas cai drasticamente com o aumento do teor de níquel, a partir de 20%.

Observações microestruturais revelaram a presença de precipitados nos contornos de grão, conforme pode ser observado nas Figuras 4.6 a 4.11. Em algumas ligas, é possível observar que ocorreu separação entre os grãos durante os ensaios de tração a 700 °C, indicando que a precipitação observada fragiliza as ligas austeníticas, levando a fratura intergranular prematura e, conseqüentemente, reduzindo o alongamento.

A composição química dos precipitados não foi analisada em detalhes no presente estudo. Entretanto, observações iniciais da amostra proveniente do ensaio quick-stop da liga 30Ni, com o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) do DEMA – UNICAMP, (Figura 4.20), indicaram um alongamento (distorção) das inclusões na direção da deformação imposta pelo processo de usinagem.

Supõe-se que o alongamento dessas inclusões ocorreu devido à sua baixa resistência mecânica nas condições impostas pelo processo de usinagem, contribuindo para o aumento da usinabilidade da liga 30Ni (BLETTON et al., 1990).

Detectou-se, por análise por EDS da liga 30Ni, a presença de cálcio em algumas das inclusões. O cálcio é um elemento geralmente adicionado a aços para proporcionar usinagem facilitada (AKASAWA et al., 2003 e FANG e ZHANG, 1996). Assim a diferença de composição das inclusões dessa liga, quando comparada com as outras, pode ter causado o aumento da usinabilidade observado por Marques (MARQUES, 2007).



Figura 4.20 – Inclusões alongadas na liga 30Ni

Na Figura 4.21 e na tabela 4.10 observam-se os valores de redução de área em função do teor de níquel para as condições analisadas. A liga sem níquel (ferrítica) apresentou um menor valor de redução de área que as ligas com níquel, tanto no ensaio de tração em temperatura ambiente, como no ensaio a 350 °C, por possuir menor ductilidade. O teor de níquel entre 10 e 60 % não alterou, de maneira significativa, o valor da redução de área das ligas analisadas em temperatura ambiente e a 350 °C. Para o caso dos ensaios realizados a 700 °C, as ligas de 30 a 60 % de níquel apresentaram um valor de redução de área bem abaixo das demais ligas, indicando a intensa fragilização sofrida por essas ligas, conforme já discutido para o alongamento (TOO, 2002, JIVKOV et al., 2006, REMPE e KNUDSON, 2008 e TORIBIO e LANCHA, 1993).



Figura 4.21 Redução de área em função do teor de níquel.

| | Та | mb | 350°C | | 700°C | |
|------|-------------|------------------|-------------|------------------|-------------|------------------|
| | R.A. (%) | Desvio padrão | R.A. (%) | Desvio padrão | R.A. (%) | Desvio padrão |
| 0Ni | 69 | 1 | 71 | 6 | 92 | 2 |
| 10Ni | 83 | 1 | 80 | 1 | 62 | 2 |
| 20Ni | 73 | 4 | 81 | 2 | 56 | 1 |
| 30Ni | 76 | 3 | 81 | 2 | 17 | 2 |
| 40Ni | 79 | 3 | 81 | 2 | 15 | 1 |
| 50Ni | 75 | 1 | 82 | 1 | 19 | 1 |
| 60Ni | 78 | 1 | 79 | 2 | 20 | 4 |

Tabela 4.10 Redução de área em função do teor de níquel.

As curvas da tenacidade em função do teor de níquel, obtidas pela integração numérica das curvas tensão x deformação das ligas estudadas, estão apresentadas na Figura 4.22 e na tabela 4.11. A tenacidade mede a capacidade de um material absorver energia na região plástica, e é calculada como sendo a área sob a curva tensão versus deformação (DIETER, 1986). Desta maneira, o valor da tenacidade reflete o comportamento do material durante a deformação.

Observando-se os valores de tenacidade obtidos nos ensaios realizados em temperatura ambiente, nota-se que o valor máximo ocorre para a liga de 10 %, o que era esperado, uma vez que esta liga apresentou altos valores de alongamento na ruptura e resistência mecânica. É interessante observar que a liga 10Ni, em temperatura ambiente, apresenta as melhores propriedades mecânicas, pois, ao mesmo tempo, possui a maior ductilidade, a maior tenacidade e a maior resistência à tração. Esse comportamento aparentemente ambíguo (maior ductilidade associada à maior resistência mecânica) ocorre devido à transformação martensítica induzida por deformação a frio, conforme anteriormente explicado. Como a transformação martensítica ocorre simultaneamente com a deformação mecânica, observa-se aumento da ductilidade medida em um ensaio de tração, utilizando-se a liga inicialmente no estado recozido (estrutura CFC). Isto não deve ser confundido com a ductilidade da(s) fase(s) martensítica(s), que é menor que a ductilidade da fase CFC. O fenômeno responsável pelo aumento da ductilidade é a transformação de fases durante o trabalho a frio, e não a(s) fase(s) martensítica(s) propriamente dita(s).

Os valores obtidos para os ensaios realizados em 350 °C estão de acordo com o esperado, ou seja, a tenacidade aumentou com o aumento no teor de níquel das ligas. Para os ensaios realizados a 700 °C observa-se uma queda no valor da tenacidade para as ligas com 20 a 60 % de níquel, que é explicado pela intensa fragilização sofrida por essas ligas, observada tanto na redução de área quanto no alongamento (Figuras 4.21 e 4.19, respectivamente). Observa-se que, tanto a 350 °C quanto a 700 °C, a liga 10Ni não apresentou picos de tenacidade, indicando que o fenômeno responsável pela alta tenacidade observada em temperatura ambiente (transformação martensítica induzida por deformação) não ocorreu nessas temperaturas (MATAYA et al., 2003).



Figura 4.22 – Tenacidade em função do teor de níquel.

| | Tenacidade (N.mm) | | | | | |
|------|-------------------|-------|------|--|--|--|
| | Tamb 350°C 700°C | | | | | |
| 0Ni | 11390 | 5633 | 3816 | | | |
| 10Ni | 36380 | 13163 | 9903 | | | |
| 20Ni | 23035 | 13093 | 9945 | | | |
| 30Ni | 21728 | 14081 | 4334 | | | |
| 40Ni | 21443 | 14755 | 2967 | | | |
| 50Ni | 21523 | 18422 | 3893 | | | |
| 60Ni | 24903 | 20808 | 4729 | | | |

Tabela 4.11 Tenacidade em função do teor de níquel.

4.8 Ensaio Charpy

A principal medida obtida em um ensaio de impacto é a energia absorvida para fraturar a amostra (DIETER, 1986). Os valores do ensaio Charpy obtidos para as ligas em estudo são apresentados na Figura 4.23 e na tabela 4.12. Para as ligas em estudo, tanto nos ensaios realizados em temperatura ambiente, como nos realizados à temperatura do nitrogênio líquido, somente sofreram fratura total as amostras da liga 0Ni. Os corpos de prova das demais ligas se deformaram, mas não romperam totalmente, de maneira que os resultados apresentados na Figura 4.23 têm caráter apenas comparativo. Observando-se as curvas obtidas para ambas as condições, nota-se uma tendência ao aumento da energia absorvida para a fratura à medida que aumenta o teor de níquel da amostra.

A observação macroscópica das superfícies de fratura das amostras revela fratura frágil, granular, para a liga com 0 % de níquel (o valor da energia absorvida na fratura foi aproximadamente 0). Para as demais amostras, apesar de não ter ocorrido separação total do corpo de prova, a superfície de fratura apresentou-se fibrosa, indicando fratura dúctil.

É possível observar que todas as ligas austeníticas (10 a 60% Ni) mantém elevada ductilidade e tenacidade mesmo em temperaturas extremamente baixas (nitrogênio líquido).



Figura 4.23 – Energia absorvida no impacto em função do teor de níquel.

Tabela 4.12 Energia absorvida no impacto em função do teor de níquel.

| | Та | mb | Tnitrog. líq. | | |
|------|----------------|------------------|----------------|------------------|--|
| | Energia (J) | Desvio padrão | Energia (J) | Desvio padrão | |
| 0Ni | 5 | 2 | 0 | 0 | |
| 10Ni | 121 | 3 | 90 | 7 | |
| 20Ni | 126 | 4 | 91 | 6 | |
| 30Ni | 161 | 4 | 116 | 3 | |
| 40Ni | 159 | 3 | 130 | 9 | |
| 50Ni | 166 | 4 | 139 | 9 | |
| 60Ni | 157 | 6 | 141 | 11 | |

4.9 Taxa de encruamento

Buscou-se uma relação entre a taxa de encruamento no ensaio de tração em temperatura ambiente e a usinabilidade das ligas estudadas. Entretanto, não foi possível chegar a uma relação satisfatória, razão pela qual os dados não são apresentados.

4.10 Resumo dos efeitos da temperatura nas ligas

O efeito da temperatura nas ligas estudadas é resumido nas Figuras 4.24 a 4.30.



4.10.1 Liga ferrítica (0% Ni)

Figura 4.24 – Efeitos da temperatura na liga 0%Ni.

O aumento da temperatura reduziu a resistência mecânica (L.E., L.R.), a tenacidade (T), aumentando a ductilidade (R.A., Al.) embora a resistência ao choque seja muito baixa à

temperatura ambiente. O valor do ensaio Charpy (C) é próximo de zero para todas as temperaturas.



4.10.2 Liga austenítica metaestável (10% Ni)

Figura 4.25 – Efeitos da temperatura na liga 10%Ni.

O aumento da temperatura reduziu a resistência mecânica (L.E., L.R.), a tenacidade (T) e ductilidade (R.A., Al.). A formação de martensita induzida por deformação à temperatura ambiente causa uma elevação acentuada no alongamento (cerca de 80% a temperatura ambiente). Esse efeito desaparece em temperaturas mais altas (350 e 700°C).



4.10.3 Ligas austeníticas estáveis (20, 30, 40, 50 e 60% Ni)

Figura 4.26 – Efeitos da temperatura na liga 20%Ni.



Figura 4.27 – Efeitos da temperatura na liga 30%Ni.


Figura 4.28 – Efeitos da temperatura na liga 40%Ni.



Figura 4.29 – Efeitos da temperatura na liga 50%Ni.



Figura 4.30 – Efeitos da temperatura na liga 60%Ni.

O aumento da temperatura reduz a resistência mecânica (L.E., L.R.). A tenacidade e a ductilidade não se alteram muito entre em temperatura ambiente e 350 °C, mas a 700 °C há uma queda abrupta nestas propriedades devido à precipitação nos contornos de grão austeníticos, efeito mais pronunciado nas ligas com 30% ou mais de níquel.

4.11 Correlação com a usinabilidade

As Figuras 4.31 e 4.32 mostram a vida da ferramenta (dados de MARQUES, 2007) em função da resistência à tração e alongamento a 350°C. As condições de corte são: (vc = 230 m/min, ap = 0,6 mm e f = 0,1 mm/volta). A liga ferrítica apresentou a maior vida de ferramenta porque ela tem a mais baixa resistência à tração (e, conseqüentemente, a mínima energia necessária para cortar o material) e também por causa de sua baixa ductilidade. A ductilidade é outro fator que explica a redução da vida da ferramenta com o aumento do teor de níquel na liga, pois o aumento do teor de níquel aumenta a deformação que a liga suporta. Assim sendo, a área ocupada pelo material da peça/cavaco na ferramenta (SUN et al., 1998 e QI e MILLS, 2003) e essa adesão ocorreu com maiores forças de adesão (MARQUES, 2007). Esses fenômenos favoreceram

a adesão e o mecanismo de remoção de partículas da ferramenta sendo, portanto, o attrition o principal mecanismo de desgaste da ferramenta. Essa alta capacidade de adesão, aliada à resistência mecânica mais elevada, explica o aumento do desgaste da ferramenta com o aumento do teor de níquel na liga.



Figura 4.31 – Vida da ferramenta em função da resistência à tração a 350 °C



Figura 4.32 – Vida da ferramenta em função da resistência à tração a 350 °C

A liga que não acompanhou essa tendência foi a de 30%Ni, mas como observado nas análises das Figuras 4.5 a 4.11, esta liga é a que tinha o maior volume de inclusões. Estas inclusões eram, basicamente, compostos com cálcio e magnésio e, segundo a literatura (FANG e ZHANG, 1996 e AKASAWA et al., 2003), elas facilitam a usinabilidade de ligas inoxidáveis principalmente porque funcionam como lubrificantes, protegendo a superfície da ferramenta e sem alterar as propriedades mecânicas do material. As curvas apresentadas nas figuras 4.31 e 4.32 foram levantadas sem considerar o ponto correspondente à liga 30Ni, pois esta liga possui inclusões de cálcio que aumentam muito sua usinabilidade, distanciando-a das demais ligas.

A temperatura de 700 °C está mais próxima da temperatura encontrada durante a usinagem. Entretanto, devido ao tempo relativamente longo dos ensaios mecânicos, houve fragilização das ligas estudadas por precipitação nos contornos de grão, fenômeno que não é observado durante o corte, pois não há tempo suficiente para que ocorra. Assim, não se observa uma relação satisfatória com os dados obtidos a 700 °C, pois a precipitação alterou consideravelmente as propriedades do material, distanciando-se muito das condições observadas no corte. A relação obtida com os dados a 350 °C é mais satisfatória.

Capítulo 5

Conclusões

1) Os diagramas de equilíbrio do sistema Fe-18%Cr-(0 a 60%)Ni, obtidos por termodinâmica computacional mostram que, em algumas das ligas contendo níquel (10Ni e 20Ni), a condição de equilíbrio corresponde à coexistência de duas ou três fases em temperaturas abaixo de, aproximadamente, 600°C. Porém, tanto a difração de raios X como a análise metalográfica das microestruturas dessas ligas no estado recozido mostraram que todas as ligas contendo níquel possuem uma microestrutura essencialmente austenítica, o que indica que a fase austenítica, nessas ligas, está em condição metaestável. Observou-se transformação martensítica induzida por deformação na liga 10Ni, o que também evidencia que essa liga está fora do equilíbrio termodinâmico. A liga 20Ni apresentou formação de maclas devido à deformação, mas não foi possível identificar se houve nessa liga, assim como na liga 10Ni, transformação martensítica em pequena escala. Também não foi possível definir, por microscopia ótica, a martensita presente na liga 10Ni (α ', ϵ ou ambas).

2) Observou-se que o principal efeito do níquel é estabilizar a fase CFC no sistema Fe-Cr-Ni. Na ausência desse elemento, 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. Esse efeito é previsto nos diagramas de equilíbrio obtidos por termodinâmica computacional. 3) O aumento da temperatura de 25 para 350 e 700 °C provocou:

-Na liga ferrítica (0%Ni): redução da resistência mecânica (limite de escoamento, limite de resistência à tração e dureza Vickers), da tenacidade (área sob a curva tensão x deformação do ensaio de tração) e aumento da ductilidade (redução de área e alongamento na ruptura).

-Na liga austenítica metaestável (10%Ni): redução de: resistência mecânica, tenacidade e ductilidade. Apresentou valor de alongamento de 80% nem temperatura ambiente, muito maior que a faixa desta propriedade (50 a 55%) para todas as outras ligas de níquel, devido à formação de martensita induzida por deformação.

-Nas ligas austeníticas estáveis (20 a 60%Ni): redução da resistência mecânica. A tenacidade e ductilidade se alteraram muito entre em temperatura ambiente e 350 °C, mas a 700 °C houve queda abrupta destas propriedades devido à precipitação nos contornos de grão austeníticos (WHILLOCK et al., 2000).

4) A liga ferrítica apresentou limite de resistência bem menor que as ligas austeníticas tanto em temperatura ambiente (400 contra 520 a 580 MPa) como a 350 °C (300 contra 380 a 480 MPa) e também menor alongamento tanto em temperatura ambiente (30 % contra 50 a 80%) como a 350 °C (20 contra 40 a 55 %), devido a mesma ter estrutura CCC, com menor quantidade de planos de deslizamento que as austeníticas, com estrutura CFC. Isto explica porque, na usinagem destas ligas, a vida da ferramenta foi muito maior que a vida da ferramenta que usinou as ligas austeníticas (100 contra 20 a 50 minutos, respectivamente).

5) A resistência ao impacto (ensaio Charpy) foi muito baixa nem temperatura ambiente para a liga ferrítica (9J) e desprezível a -196 °C, em ambos com fratura frágil. Nas ligas austeníticas, em temperatura ambiente, a resistência ao impacto ficou em torno de 120J para ligas com 10 e 20% Ni, subindo para 160J para ligas entre 30 e 60%Ni. Para o nitrogênio líquido estes valores foram menores em 30J, aproximadamente. Todas as fraturas foram dúcteis, demonstrando a alta resistência ao impacto das ligas, mesmo em temperaturas criogênicas. 6) Observou-se que, a 350 °C, o aumento do teor de níquel eleva tanto o limite de resistência das ligas austeníticas, o que dificulta a usinagem, como também eleva a ductilidade, facilitando a adesão da liga sobre a ferramenta de corte e exigindo maior esforço na usinagem, com conseqüente redução da vida da ferramenta.

7) A liga com 30%Ni apresentou inclusões que se alongaram no processo de usinagem (figuras 4.6 a 4.11 – zona de corte). Verificou-se a presença de cálcio, elemento que age como lubrificante durante a usinagem, facilitando o processo. Por isso, a vida da ferramenta na liga 30% Ni foi bem maior que nas outras ligas austeníticas (90 contra 20 a 50 minutos, respectivamente).

Referências Bibliográficas

AB SANDVIK COROMANT, Modern Metal Cutting – a pratical handbook. Sweden, ISBN 91-972299-0-3, 1994.

Akasawa, T., Sakurai, H., Nakamura, M., Tanaka, T., Takano, K., Effects of free-cutting additives on the machinability of austenitic stainless steels, Materials Processing Technology, V. 143-144, P. 66-71, 2003.

Akturk, S., Durlu, T.N. 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.

American Society for Testing and Materials International, West Conshohocken. ASTM E8M-01. Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials. West Conshohocken, 2001.

American Society for Testing and Materials International, West Conshohocken. ASTM ASTM E 23-02a. Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials. West Conshohocken, 2002.

ASM International Handbook Committee. Metals Handbook, Vol. 1 – Properties and selection: irons, steels and high performance alloys, 10 Ed. Metals Park, Asm Intl., 1988, 2521p.

ASM International Handbook Committee. Metals Handbook, Vol. 3, Phase diagrams, 9 Ed. Metals Park, Asm Intl., 1988, 978p.

ASM International Handbook Committee. Metals Handbook, Vol. 8, Mechanical testing and evaluation, 10 Ed., Metals Park, Asm Intl, 1995, 2235p.

ASM International Handbook Committee. Metals Handbook, Vol. 9, metallography and microstructures, 9 Ed., Metals Park, Asm Intl, 1992, 1627p.

ASM International Handbook Committee. Metals Handbook, Vol. 10, Materials characterization, 9 Ed., Metals Park, Asm Intl, 1992, 761p.

ASM – International Handbook Committee, Metals Handbook, Vol. 16, Machining, 10 Ed., Metals Park, Asm Intl, 1995.

Beddoes, J. And Parr, J.G. Introduction to stainless steels. ASM International, 3rd Edition, 1999, Chap. 7: Metalurgy And Properties Of Wrought Stainless Steels.

Bhadeshia¹ H.K.D.H. Nickel based superalloys. University Of Cambridge, Material Science And Metallurgy. Www.Msm.Cam.Ac.Uk/Phase-Trans/2002/Thermal1.Pdf. Acessado Em 10/01/2008.

Bhadeshia² H.K.D.H. Thermal analyses techniques. Differential thermal analysis. University Of Cambridge, Material Science And Metallurgy. <u>Www.Msm.Cam.Ac.Uk/Phase-Trans/2002/Thermal1.Pdf</u>. Acessado Em 15/01/2008.

Bletton, O., Duet, R., Pedarre, P., Influence of oxide nature on the machinability of 316L stainless steels, Wear, V. 139, P. 179-193, 1990.

Bontcheva, N., Petrov, P., Petzov, G., Parashkevova, L., Finite element simulation of strain induced austenite-martensite transformation and fine grain production in stainless steel, Computational Materials Science, V.40, P. 90-100, 2007.

Choudhury, I. A., Baradie, M. A. Machinability of nickel-base super alloys: a general review. Journal Of Materials Processing Technology, V.77, P.278-287, 1998.

Church, B. C., Sanders, T.H., Speyer, R.F., Cochran, J.K. Thermal expansion matching and oxidation resistance of Fe-Ni-Cr interconnect alloys. Materials Science and Engineering A, 452-453, P. 334-340, 2007.

Dash, J. and Otte, H. M. The martensite transformation in stainless steel. Acta Metallurgica, Vol. 11, Pp. 1169-1178, 1963.

Decarli, C. C. M., Marques, D. C., Barbosa., A.C., Diniz, A. E. E Mei, P. R. Effect of Ni content on the microstructure and mechanical properties of Fe-Cr alloys. Proc. of International conference on advances in materials and processing technology, AMPT2006, Las Vegas, EUA, 30 de Julho a 03 de Agosto de 2006, (P. 01-04, Publicado Em Cd-Rom).

Dieter, G. E. Mechanical metallurgy. 3ed. New York: Mcgraw-Hill, 1986, 751p.

Diniz, A. E.; Marcondes, F. C.; Coppini, N. L., Tecnologia da usinagem dos materiais, 4. Ed., São Paulo: Artliber Editora, 2003, 248p.

Ezugwu, E. O., Wang, Z. M., Machado, A. R. The machinability of nickel-based alloys: a review. Journal Of Materials Processing Technology, 86, P. 1–16, 1999.

Fang, X. D., Zhang, D., An investigation of adhering layer formation during tool wear progression in turning of free-cutting stainless steel, Wear, V. 197, P. 169-178, 1996.

Ferrandini, P. L. Contribuição ao estudo da microestrutura, comportamento mecânico e estrutura de defeitos cristalinos do composto intermetálico Nb2Al. Doutorado em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual De Campinas, Unicamp, 2002.

Gennari Jr, W. Machado, A. R., Melhorias na usinabilidade dos aços inoxidáveis. Máquinas e Metais, n. 404, p. 84-98, Set. 1999.

Grzesik, W., Experimental investigation of the cutting temperature when turning with coated indexable inserts. International Journal Of Machine Tools & Manufacture, V. 39, P.355-369, 1999.

Guimarães, A. A. Estudo da precipitação de carbonetos e da fase sigma no aço inoxidável tipo AISI 446 sob condições de trabalho em forno de radiação. Campinas: Unicamp, 2002. 154 P. Tese (Doutorado)

Infomine. Http://Www.Infomine.Com/Investment/Metalschart.Asp?C=Nickel&R=15y – Verificado em 26/05/2008.

ISSF – International Stainless Steel Forum. <u>Http://www.worldstainless.org/statistics</u> – Verificado em 26/05/2008.

Jivkov, A.P., Stevens, N.P.C., Marrow, T.J., A three-dimensional computational model for intergranular cracking, Computational Materials Science, V. 38, P. 442-453, 2006.

Kato, M, Mori, T. Stress-induced martensite in single crystals of an Fe-23Ni-5Cr alloy, Acta Metallurgica, Vol. 24, Pp. 853-860, 1975.

König, W., Gerschwiler, K., Machining nickel-based superalloys. Manufacturing Engineering. V. 122, N.3, P.102-108, Mar. 1999.

Korkut, I., Kasap, M., Ciftci, I., Serer, U. Materials and Design, Vol. 25, Pp. 303-305, 2004.

Marques, Daniel Cirilo. Estudo da influência do teor de níquel na usinabilidade de ligas Fe-Cr-Ni. Campinas: Unicamp, 2007, 95 P. Tese (Mestrado).

Mataya, M. C., Nilsson, E.R., Brown, E.L., Krauss, G., Hot working and recrystallization of ascast 317L, Metallurgical and Materials Transactions A, V. 34A, P.3021-3041, 2003.

Metalprices – Current primary and scrap metal prices. <u>http://www.metalprices.com</u>. Verificado em 26/05/2008.

Miller, M.R., Mulholland, G., Anderson, C. experimental cutting tool temperature distributions. J. Manufacturing Science And Engineering, V. 125, 2003, P. 667-673.

Müller, U. Klemradt, T. R. Finlayson, time-dependent phenomena in athermal martensitic transformations, Materials Science And Engineering A, Vol. 438-440, Pp. 122-125, 2006.

Murr Le, Staudhammer Kp. Effects of strain state and strain rate on deformation-induced transformation in 304 stainless steel: Part Ii. Microstructural Study. Metallurgical Transactions, A. V. 13a, Pp. 627-635, April, 1982.

Ogawa, K., Kajiwara, S. Basic differences between martensitic and bainitic transformations revealed by high-resolution electron microscopy. Materials Science and Engineering A 438-440, P. 90-94, 2006.

Padilha, A. F. E Guedes, L. C. Aços inoxidáveis austeníticos: microestrutura e propriedades. São Paulo: Hemus, 1994, 171p.

Peckner, D., Bernstein, I. Handbook of stainless steels. Tokyo: Mc Graw Hill, 1977.

Pond, R.C., Ma, X., Hirth, J.P., Kinematic and topological models of martensitic interfaces. Materials Science and Engineering A 438-440, P. 109-112, 2006.

Qi, H. S., Mills, B., Modelling of the dynamic tool-chip interface in metal cutting. Journal of Materials Processing Technology, Vol. 138, Pp. 201-207, 2003.

Ramanujachar, K., Subramanian, S.V. Micromechanisms of tool wear in machining free cutting steels. Wear, V. 197, Pp. 45-55, 1996.

Rempe, J.L., Knudson, D.L., High temperature thermal properties for metals used in LWR vessels, Journal of Nuclear Materials, V. 372, P. 350-357, 2008.

Rösner-Kuhn, M., Matson, D.M., Drewes, K., Thiedemann, U., Kuppermann, G., Flemings, M. C., Frohberg, M. G. Enthalpies and heat capacities of liquid Fe-Cr-Ni alloys with the focus on pure liquid chromium. Thermochimica acta, V. 314, Pp. 123-129, 1998.

Santos, R. G.. Transformações de fases em materiais metálicos. Campinas: Unicamp, 2006.

Sato, A. Kasuga, H, Mori, T. Effect of external stress on the martensitic transformation examined by a double tensile deformation. Acta Metallurgica, Vol. 28, Pp. 1223-1228, 1980.

Shah, I. Tensile properties of austenitic stainless steel, Cambridge: University of Cambridge, 2002, 90 P. Tese (Mestrado).

Sherif, M. Y., Strain-induced transformation of very strong metal, Cambridge: University of Cambridge, 2003, 48 P. Tese (Mestrado).

Silva, A. L. V. Da C. E, Mei, P. R. Aços e ligas especiais. 2 Ed. Rev. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

Sun, F., Z Li, D Jiang, B Chen., Adhering wear mechanism of cemented carbide cutter in the intervallic cutting of stainless steel, Wear, V. 214, N. 1, P. 79-82, Jan. 1998.

Suzuki, T. Kojima, H. Suzuki, K. Hashimoto, T., Ichihara, M. An experimental study of the martensite nucleation and growth in 18/8 stainless steel. Acta Metallurgica, Vol. 25, Pp. 1151-1162, 1977.

Takuda, H., Mori, K., Masachika, T., Yamazaki, E., Watanabe, Y., Finite element analysis of the formability of an austenitic stainless steel sheet in warm deep drawing, Journal of Materials Processing Technology, V. 143-144, P. 242-248, 2003.

Tessler, M. B.; Barbosa, C. A., A usinabilidade dos aços inoxidáveis. Metalurgia & Materiais. V. 49, N. 413, P. 32-41, 1993.

Tschiptschin, A.P., Garzón, C.M., Lopez, D.M. Efeito do nitrogênio na usinabilidade do aço inoxidável austenítico: uma avaliação utilizando a técnica da esclerometria pendular instrumentada, Revista da Escola de Minas, Ouro Preto, 59. P. 43-50, 2006.

Tomiska, J. The system Fe-Ni-Cr: revision of the thermodynamic description, Journal Of Alloys And Compounds, Vol. 379, Pp. 176-187, 2004.

Too, C. H. Sensitization of austenitic stainless steels, Cambridge: University of Cambridge, 2002, 56 P. Tese (Mestrado)

Toribio, J., Lancha, A.M. Effect of Cold Drawing on Susceptibility to Hydrogen Embrittlement of Prestressing Steel. Materials and Structures, VOI. 26, P. 30-37, 1993.

Trent, E. M., Wright, P. K., Metal Cutting. 4.Ed. Boston: Butterworth Heinemann, 2000,446p.

Umemoto, M. Hyodo, T. Maeda, T., Tamura, I. Electron microscopy studies of butterfly martensite, Acta Metallurgica, Vol. 32, Pp. 1191-1203, 1984.

Wang, H. S., Yang, J. R. Bhadeshia, H. K. D. H.. Characterisation of severely deformed austenitic stainless steel wire. Materials Science And Technology, Vol. 21, Pp. 1323-1328, 2005.

Wayne, S. F., Buljan, S. T., Wear of ceramic cutting tools in Ni-based superalloy Machining. Tribology Transactions, V.33, N.4, P.618-626, 1990. Whillock, R.I.J., Buckley, R.A., Sellars, C.M. The influence of thermomechanical processing on recrystallisation and precipitation in austenitic alloys with particular reference to the effects of deformation and ageing conditions. Materials science and engineering A. V. 276, Pp. 124-132, 2000.

Yen, Y., Su, J., Huang, D., Phase equilibria of the Fe-Cr-Ni ternary systems and interfacial reactions in Fe-Cr alloys with Ni substrate. Journal of Alloys and Compounds, V. 457, P. 270-278, 2008.

Zumelzu, E., Goyos, I., Cabezas, C. Optiz, O., Parada, A. Wear and corrosion behaviour of high chromium (14-30%Cr) cast iron alloys. Journal of Materials Processing Technology, V. 128, Pp. 250-255, 2002.

Trabalhos Publicados pelo Aluno Relativos à Dissertação

BUBANI, F. C., 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". 8º Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável – INOX 2006. São Paulo, SP, 7 a 9 de Novembro de 2006, (p. 01-09, publicado em CD-ROM).

MARQUES, D. C., DECARLI, C. C. M., BUBANI, F. C., BARBOSA., MEI, P. R. e DINIZ, A. E. – "Efeitos da adição de níquel em ligas ferro-cromo. Parte II: tempo de vida da ferramenta em processo de torneamento". 8° Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável – INOX 2006. São Paulo, SP, 7 a 9 de Novembro de 2006, (p. 01-06, publicado em CD-ROM).

BUBANI, F. C., BROLLO, G. L., COSTA, D., DECARLI, C. C. M., BARBOSA, C. A., DINIZ, A. E., COSTA e SILVA, A. L. e MEI, P. R. – "Estudo dos efeitos da adição de níquel em ligas Fe-Cr através de termodinâmica computacional e análise microestrutural". Anales del 8° Congreso Iberoamericano de Ingeniería Mecánica (CIBIM8), Cuzco, Peru, 23 a 25 de Outubro de 2007, nº 15-36, p. 01 a 09 (publicado em CD-ROM).

BUBANI, F. C., DECARLI, C. C. M., BROLLO, G. L., BARRETO, G. L., DINIZ, A. E. e MEI, P. R. – "Efeito da temperatura na estrutura e estabilidade de ligas Fe - 18 Cr - (0 a 60) Ni". 9° Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável – INOX 2008. São Paulo, SP, 12 a 14 de Novembro de 2008, p. 72-79.

BUBANI, F. C., DECARLI, C. C. M., BROLLO, G. L., BARBOSA, C. A., DINIZ, A. E., e MEI, P. R. – "Efeito da temperatura e do teor de níquel nas propriedades mecânicas e a correlação com a usinabilidade em ligas Fe-18Cr-Ni". 9° Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável – INOX 2008. São Paulo, SP, 12 a 14 de Novembro de 2008, p. 319-324.

BUBANI, F. C., 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". REM – Revista da Escola de Minas, vol. 60, n° 01, jan./mar. 2007, p. 149-154.

MARQUES, D. C., DECARLI, C. C. M., BUBANI, F. C., BARBOSA., MEI, P. R. e DINIZ, A. E. – "Efeitos da adição de níquel em ligas ferro-cromo. Parte II: tempo de vida da ferramenta em processo de torneamento". REM – Revista da Escola de Minas, vol. 60, n° 01, jan./mar. 2007, p. 71-74.

MARQUES, D. C.; DECARLI, C. C. M.; BUBANI, F. C.; BARBOSA, C. A.; MEI, P. R.; DINIZ, A. E. e SINATORA, A., "Nickel content effect on coated carbide cutting tools wear in Fe-Cr-Ni alloys". 5° Encontro da SBPMat (Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais), Florianópolis, SC, 08 a 12 de Outubro de 2006, publicado em CR-ROM, p. a597.

MARQUES, D. C., BUBANI, F. C., DECARLI, C. C. M., BUBANI, F. C., DINIZ, A. E. e MEI, P. R. - "Influence of nickel content on the machinability of Fe-Cr-Ni alloys" Materials Science and Engineering A (submetido).





Curvas do Ensaio de Tração

Anexo II - Curvas de DTA







Análise térmica da liga 10%Ni.



Análise térmica da liga 20%Ni.



Análise térmica da liga 30%Ni.







Análise térmica da liga 50%Ni.



Análise térmica da liga 60%Ni.