

ANÁLISE DO TEMPO ENTRE PASSES NA EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL DE AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS DE ALTO NITROGÊNIO, COM E SEM NIÓBIO*

Mariana Beatriz dos Reis Silva¹

Juno Gallego²

José Maria Cabrera Marrero³

Oscar Balancin⁴

Alberto Moreira Jorge Júnior⁵

Resumo

A influência do tempo entre passes na evolução microestrutural de dois aços austeníticos, F138 (sem nióbio) e ISO 5832-9 (com nióbio), foi investigada através ensaios de torção a quente em condições industriais. Análises foram realizadas através de microscopia ótica e eletrônica de transmissão, EBSD e microdureza. Menores tempos entre passes produziram menores tamanhos de grãos e de precipitados. Microestruturas mais refinadas induziram a maiores microdurezas. O aço ISO 5832-9 apresentou maior resistência que o F138. Precipitações de TiNbN, após o encharque, e de NbCrN e NbN (5%), durante o processamento, foram observadas no aço ISO 5832-9. Ambos os materiais sofrem recristalização dinâmica, partículas grosseiras (> 200 nm) atuaram como partículas de reforço e partículas menores (<50 nm) no ancoramento dos contornos de grãos e discordâncias no ISO.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis; Interação recristalização-precipitação; Nióbio.

ANALYSIS OF INTERPASS TIME ON MICROSTRUCTURAL EVOLUTION OF HIGH NITROGEN AUSTENITIC STAINLESS STEELS, WITH AND WITHOUT NIOBIUM

Abstract

The influence of interpass times on the microstructural evolution of two austenitic steels, F138 (without Nb) and ISO 5832-9 (with niobium), was investigated through torsion tests in industrial conditions. Analyses were performed by optical and transmission electron microscopy, EBSD and microhardness. Shorter interpass times produced smaller grain and precipitate sizes. More refined microstructures led to largest microhardness values. The ISO 5832-9 displayed greater strength than the F138. Precipitations of TiNbN, after soaking, and of NbCrN and NbN (5%), during processing, were observed in the ISO 5832-9. Both materials undergo dynamic recrystallization. Coarse particles (> 200 nm) acted as matrix reinforcement, and smaller precipitates (<50 nm) pinned grain boundaries and dislocations in the ISO.

Keywords: Stainless steels; Interaction recrystallization-precipitation; Niobium.

¹ Química, Doutora, Estudante de Pós-Doutorado, Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, SP, Brasil.

² Engenheiro Mecânico, Doutor, Professor, Departamento de Engenharia Mecânica, UNESP, Ilha Solteira, SP, Brasil.

³ Engenheiro Industrial, Doutor, Professor, Departamento de Ciências dos Materiais e Engenharia Metalúrgica, UPC, Barcelona e Fundação CTM Centro de Tecnologia, Manresa, Espanha.

⁴ Físico, Doutor, Professor, Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, SP, Brasil.

⁵ Engenheiro Elétrico, Doutor, Professor, Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Durante processamentos termomecânicos, aços são reaquecidos a temperaturas elevadas, mantidos nestas temperaturas para homogeneização química e microestrutural, em seguida são aplicadas deformações durante o resfriamento contínuo e finalmente resfriados controladamente para a temperatura ambiente. Ao longo de seis décadas, o conhecimento dos processamentos termomecânicos controlados tem permitido as indústrias metalúrgicas melhorar a fabricação de aços, num mercado cada vez mais exigente por materiais mais resistentes e produtos mais leves [1]. No entanto, muito do que se sabe atualmente foi obtido por tentativa e erro. Assim, ainda existe a necessidade do melhor entendimento e controle da cinética de fenômenos que ocorrem durante o processamento a quente (tais como: a recristalização, a precipitação e crescimento de grãos), em processos que envolvem muitas variáveis, tais como: deformação, taxa de deformação, tempo entre passes, temperatura, taxa de resfriamento, entre outras.

O controle destes fenômenos determina o refinamento de grão e, conseqüentemente, as propriedades finais dos materiais. O conhecimento dos mecanismos que atuam durante o processamento torna-se mais difícil conforme aumenta a complexidade da composição e aumenta ainda mais quando os materiais apresentam precipitação. A quantidade, tamanho, distribuição e a morfologia dos precipitados têm influência marcante nas propriedades dos materiais [2]. A presença de pequenos precipitados, com pequeno espaçamento entre eles, tende a ancorar contornos de grãos e inibir a recristalização estática e dinâmica, promovendo o refinamento de grãos. Enquanto que o coalescimento de tais precipitados pode deteriorar as propriedades de resistência à fadiga e à corrosão do material [3].

Grande parte do conhecimento metalúrgico atual é proveniente da fabricação de aços microligados e tem-se um menor conhecimento sobre o controle microestrutural em aços inox austeníticos [4]. Este trabalho concentrou-se na análise da influência do efeito do tempo entre passes na microestrutura de dois aços austeníticos de alto nitrogênio, F138 (sem Nb) e ISO 5832-9 (com Nb), que se mostrou fundamentalmente importante na obtenção de grãos refinados independentemente de alterações em outras variáveis.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os aços inoxidáveis austeníticos investigados neste trabalho, F138 (sem Nb) e ISO 5832-9 (com Nb), foram fornecidos pela Villares Metals e suas composições químicas são apresentadas na Tabela 1. Os aços foram previamente laminados na forma de barras com diâmetro de 20 mm, recozidos a 1030°C por 60 min e resfriados em água. Corpos de prova foram confeccionados a partir destes materiais, com diâmetro e comprimento úteis de 10 mm. Os ensaios mecânicos foram realizados em uma máquina de torção a quente do Laboratório de Tratamentos Termomecânicos do DEMa-UFSCar. As amostras foram aquecidas em um forno de indução acoplado diretamente à máquina. A temperatura foi medida utilizando um pirômetro ótico.

A interação precipitação-recristalização foi estudada através de ensaios de torção a quente com múltiplas deformações em resfriamento contínuo, simulando o processamento industrial. As amostras foram aquecidas até 1250°C (ISO 5832-9) ou 1200°C (F138) com uma taxa de 5,5 °C/s e mantidos nessa temperatura por 300 s. Em seguida, os corpos de prova foram submetidos a sucessivos passes

comdeformação verdadeira (ϵ) de 0,3 e taxa de deformação constante de $1,0 \text{ s}^{-1}$. Os ensaios foram interrompidos após o 2º, 6º e 13º passe e com tempo entre passes de 5, 20 ou 50 s. As taxas de resfriamento foram de 240 (5 s), 60 (20 s) e 24 °C/min(5 s), de modo que em um determinado passe as amostras de um mesmo material, estavam na mesma temperatura, e após a interrupção da última deformação, as amostras foram temperadas em água.

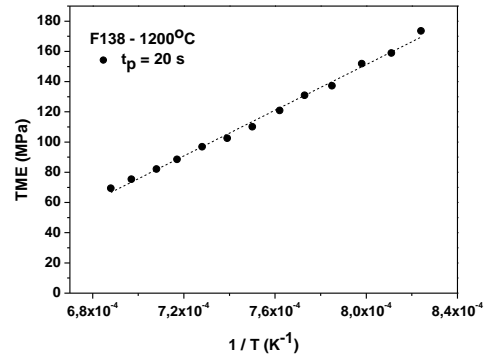
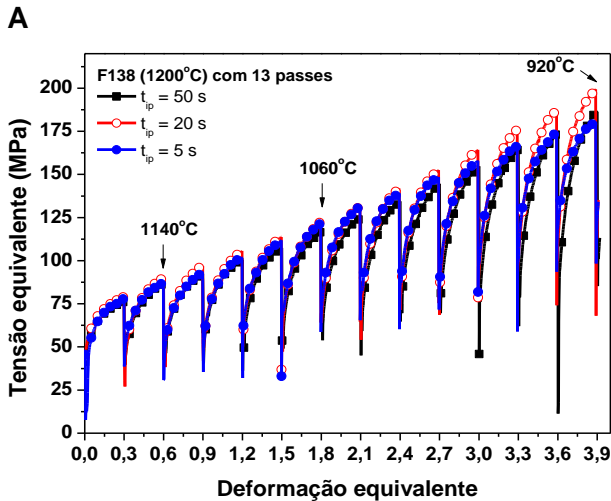
As amostras foram caracterizadas por microscopia ótica, difração de elétrons retroespalhados (EBSD) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), sendo a microestrutura observada no plano longitudinal, abaixo da superfície deformada. As análises de MET foram realizadas em um equipamento FEI TECNAI G2-F20 (200KV) e de MEV e EBSD num equipamento modelo INSPECT S50. As amostras foram polidas e atacadas eletroliticamente com solução de HNO_3 (65%) para as análises óticas e por réplicas de carbono. Amostras de lâminas finas foram preparadas por polimento eletrolítico utilizando uma solução de ácido acético (95%) e ácido perclórico (5%). Medidas de tamanho de grãos levaram em conta ao menos 400 grãos e foi utilizado o software de análise de imagens AnalysisFive. Para a média dos tamanhos dos precipitados foram capturadas imagens de pelo menos 200 precipitados. Medidas de microdureza Vickers foram efetuadas com uma carga de 500 g.

Tabela 1. Composição química dos aços inoxidáveis austeníticos ISO 5832-9 e F138, fornecida pelo fabricante (% em massa)

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	S	P	Cu	N	Nb	V	Ti	Fe
ISO	0,031	0,38	3,98	10,43	20,43	2,46	0,0018	0,022	0,12	0,35	0,28	0,12	0,005	bal.
F138	0,011	0,19	1,75	14,30	17,30	2,77	<0,001	0,019	0,09	0,079	-	-	-	bal.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Curvas de escoamento plástico em resfriamento contínuo das amostras com tempo entre passes de 50, 20 e 5 s para o F138 iniciando o processamento em 1200°C e para o ISO 5832-9 em 1250°C , são apresentadas na Figura 1. Também são apresentadas a evolução da tensão média equivalente (TME) com o inverso da temperatura absoluta ($1/T$). Nota-se que a tensão necessária para deformar ambos os materiais aumenta conforme ocorre a diminuição da temperatura, porém o aço ISO 5832-9 apresenta um encruamento inicial, exigindo maiores tensões para as deformações, seguido por um amaciamento intenso nos dois primeiros passes. Este comportamento diferenciado do ISO 5832-9 deve-se à maior facilidade para atingir a deformação crítica (ϵ_c) para que ocorra recristalização dinâmica (0,11 para o ISO e 0,19 para o F138 [5,6], ambos a 1200°C), e à interação com as partículas de segunda fase não dissolvidas que aumentam o encruamento e antecipam a recristalização nestas condições. Nas curvas de TME observa-se que no F138 não há mudança de inclinação da reta em baixas temperaturas, diferentemente do ISO. Esta mudança está associada à precipitação onde, em maiores temperaturas, tem-se a recristalização completa e, a partir de uma temperatura de transição (análoga à temperatura de não recristalização dos aços microligados), a recristalização torna-se parcial. Nas condições analisadas neste trabalho, as temperaturas de transição ficaram em torno de 1100°C (Fig. 1.D).



D

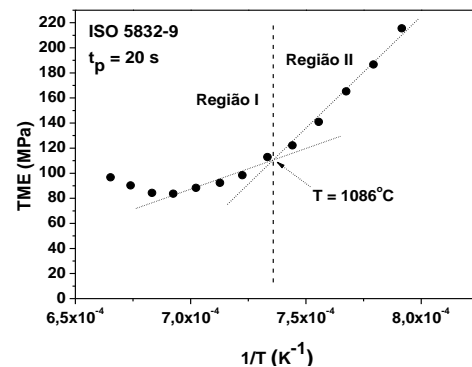
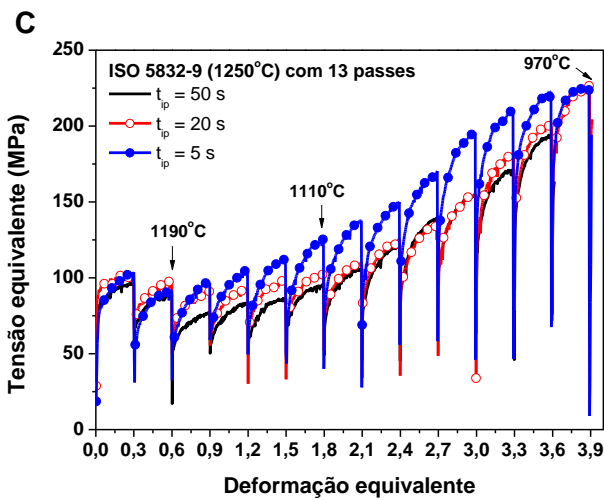


Figura 1. Sobreposição das curvas de escoamento plástico obtidas em resfriamento contínuo com deformações múltiplas de 0,3 e tempo entre passes de 50, 20 e 5 s para os aços inoxidáveis austeníticos F138 (A) e ISO 5832-9 (C). Evolução da tensão média equivalente (TME) com o inverso da temperatura absoluta ($1/T$) para o F138 (B) e ISO 5832-9 (D) para tempo entre passes de 20 s.

A deformação aplicada neste estudo foi de 0,3 e com duas deformações já se nota que ambos os materiais atingiram a ϵ_c para que ocorra a recristalização dinâmica (DRX) como pode ser observado nas imagens de EBSD das Figuras 2.A e 2.C, onde novos grãos (pequenos) estão localizados ao longo dos contornos de grãos antigos, caracterizando o mecanismo de necklace. No entanto, observa-se que o F138 (Fig. 2.B) apresenta maior quantidade de contornos de alto ângulo (linhas azuis) do que o ISO (Fig. 2.D), ou seja, o F138 recristaliza-se mais facilmente. A fração recristalizada para o F138 foi de 0,68 e de 0,37 para o ISO.

O fato da recristalização no ISO ser mais lenta, apesar de atingir a deformação crítica para a recristalização dinâmica mais facilmente, deve-se provavelmente ao efeito de soluto e também à presença de partículas de segunda fase que dificultam a mobilidade de contornos de grãos. A Figura 2.E apresenta a micrografia da amostra do ISO com 2 deformações obtida por elétrons retroespalhados (BSE), que enfatiza o contraste químico, mostrando que algumas partículas grosseiras estão alocadas em contornos de grãos, contribuindo para a interpretação de que, mesmo sendo grosseiras e não ancorarem contornos de grãos, estas partículas podem agir como partículas de reforço da matriz.

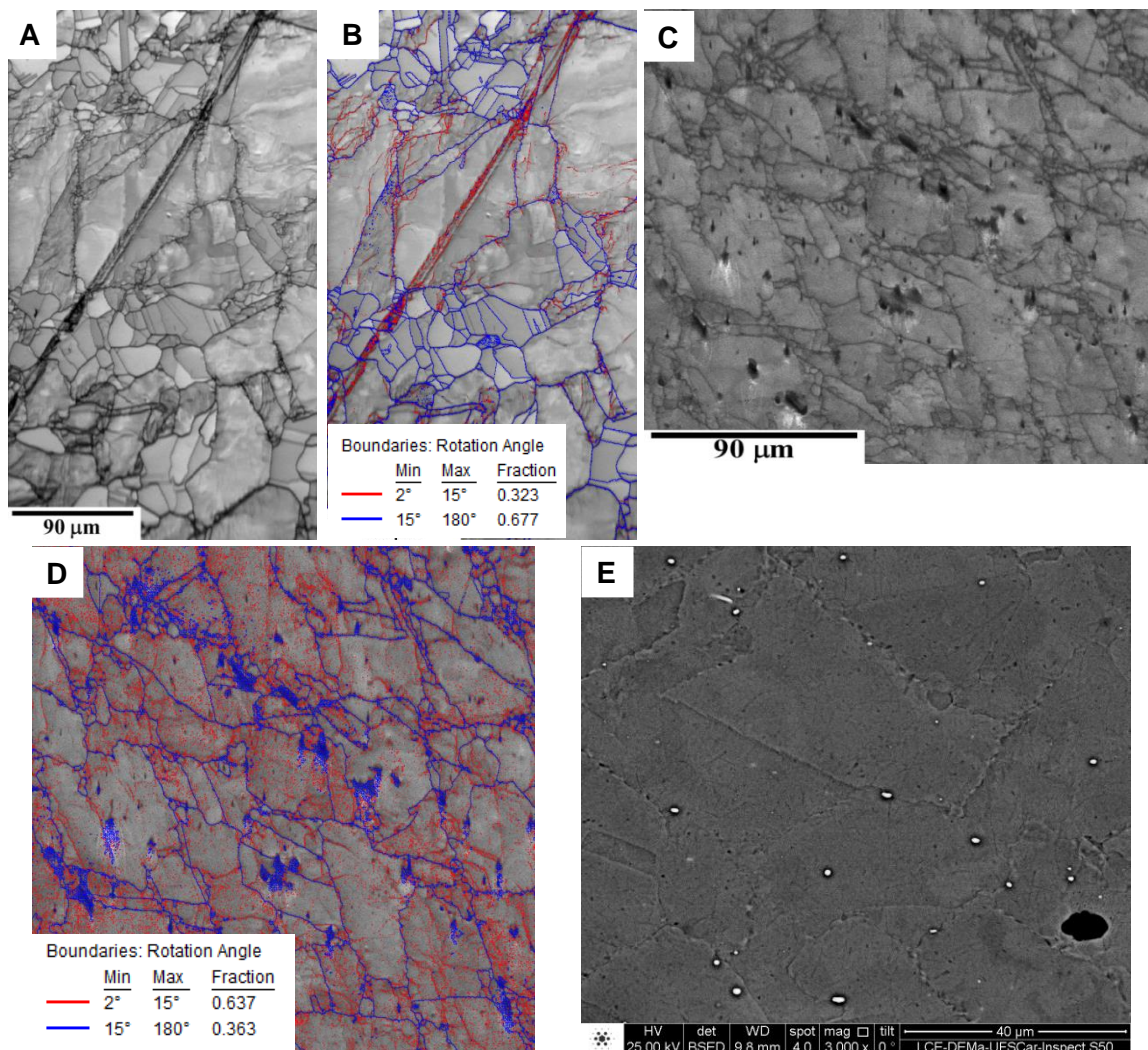


Figura 2. Mapas e dados de EBSD/OIM dos dois aços para a amostra imediatamente após 2 passes de deformação e tempo entre passes de 20 s. Mapa de qualidade de imagem (IQ) (A e C); contornos de grãos de alto ângulo (linhas azuis), $\theta > 15^\circ$ e contornos de subgrãos, $2 < \theta < 15^\circ$ (linhas vermelhas) (B e D).

As micrografias resultantes após os intervalos entre passes para todas as condições de ensaios dos dois aços são apresentadas na Fig. 3. Nota-se que, para ambos os materiais, quanto menor o tempo entre passes, menor é o tamanho de grão, num determinado passe. A diminuição dos tamanhos de grão ocorre também na medida em que as deformações são aplicadas no resfriamento contínuo. Observa-se que as microestruturas do F138 apresentaram maior uniformidade no formato dos grãos do que as microestruturas do ISO. Adicionalmente, percebe-se que ao final de 13 passes somente as amostras do ISO exibiram alguns grãos refinados mais alongados dos que os outros, provavelmente efeito de partículas menores fazendo com que a recristalização ocorra parcialmente.

Medidas de microdureza Vickers foram realizadas para todas as amostras e o gráfico da Fig. 4.A apresenta os valores conforme o número de passes. Nitidamente, nota-se que a microdureza aumenta à medida que o tamanho de grão é reduzido e que os valores obtidos para o ISO são superiores aos obtidos para o F138, mostrando que o primeiro apresenta melhor resistência mecânica e, principalmente, o efeito de partículas de segunda fase (precipitados finos e grosseiros).

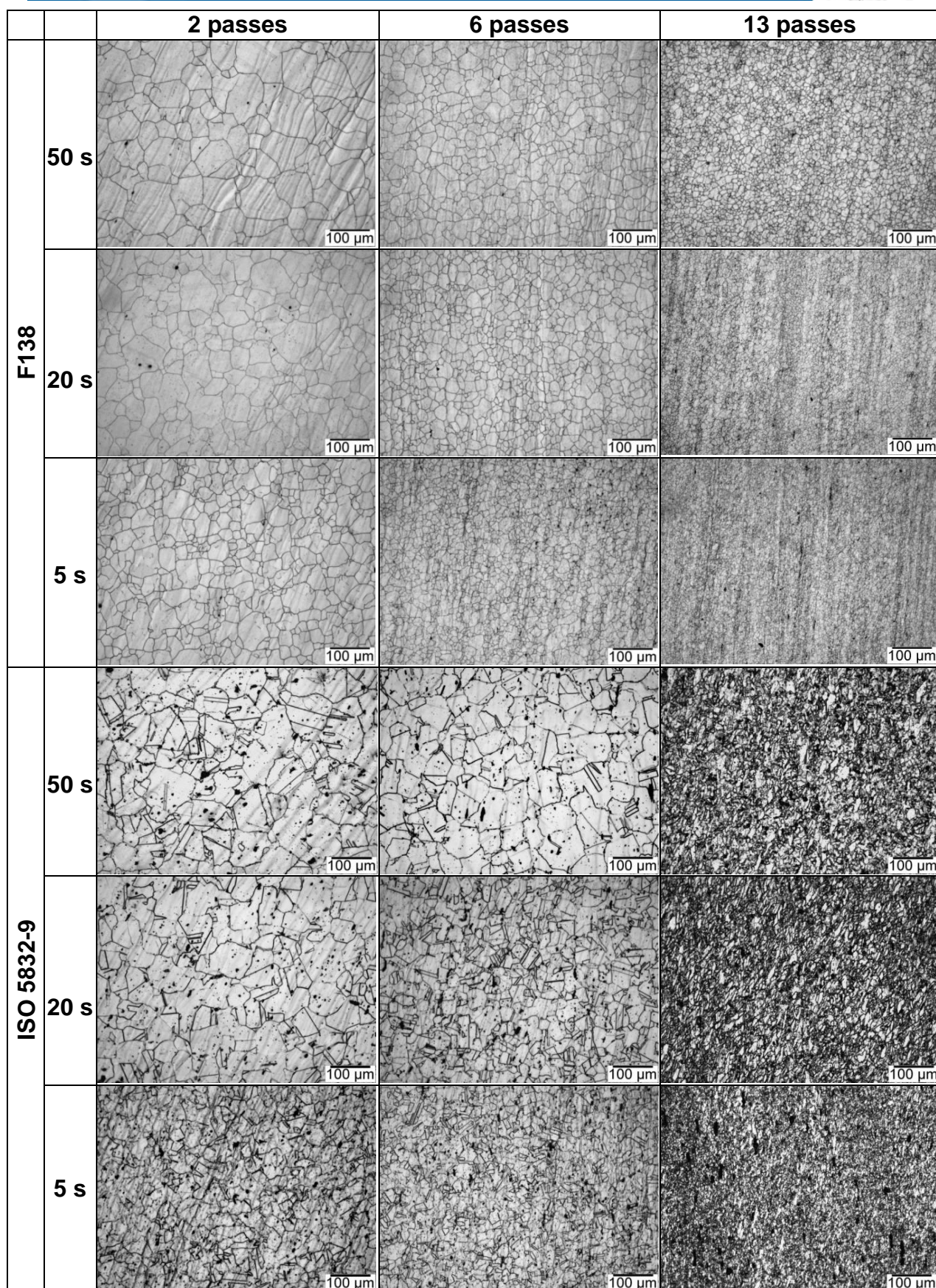


Figura 3. Micrografias óticas do material após 2º, 6º e 13º passes com tempo entre passes de 50, 20 e 5 s para o F138 e para o ISO 5832-9.

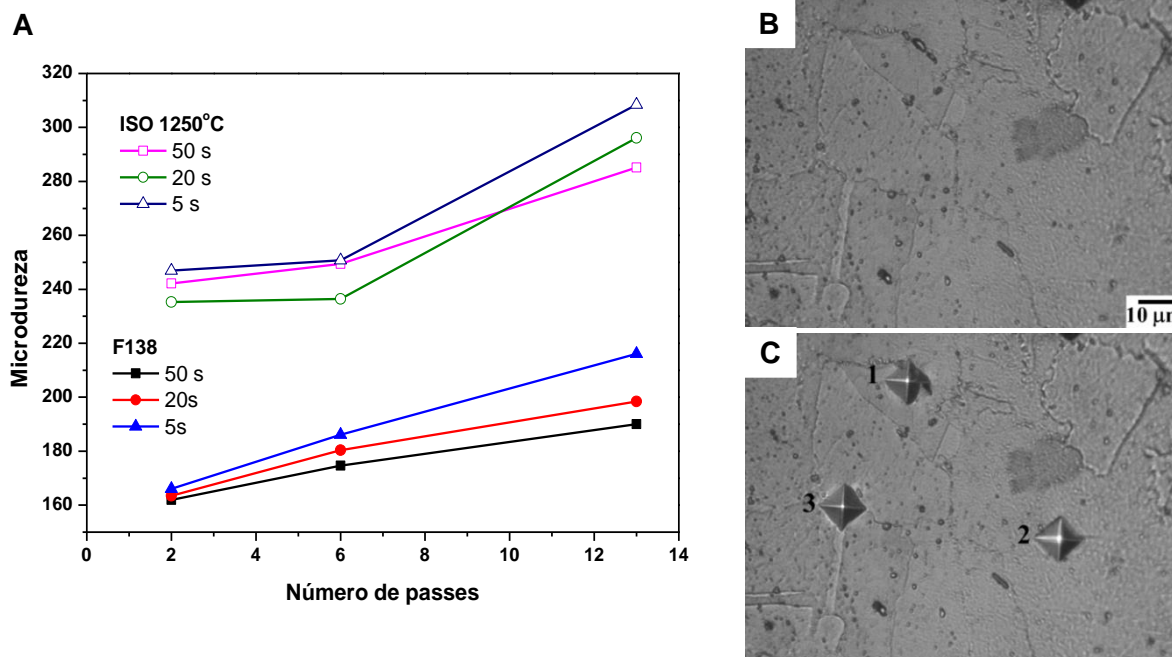


Figura 4. Gráfico das medidas de microdureza para os dois aços conforme o número de passes (A). Micrografia ótica do material ISO 5832-9 antes (B) e depois (C) das medidas de microdureza mostrando a diferença de valores de dureza na matriz, contorno de grão e em partícula+matriz.

Além disso, medidas foram realizadas com uma carga menor (25 g) em regiões específicas do aço ISO. As Fig. 4.B e 4.C (mesma região da Fig. 4.B com as marcas das endentações) mostram uma região em que foram feitas medições e com a média de várias medidas observou-se que a dureza de partículas + matriz (marca 1) foi de 346 HV, no interior dos grãos 293 HV (marca 2) e 271 HV em nos contornos de grãos (marca 3) sem a presença visível de partículas na amplificação utilizada, indicando que o campo de tensões ao redor de partículas grandes é cerca de 27% maior que na matriz e reforçando a hipótese de reforço por parte destas grandes partículas.

Análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas para observar a distribuição dos precipitados nas microestruturas resultantes após os ensaios com o ISO 5832-9. Como o F138 não apresenta precipitação de segunda fase, esta técnica não foi aplicada a este material. A Figura 5.A mostra precipitados de uma região da amostra após o tempo de encharque, sendo que grande parte dos precipitados foi solubilizada e os que permaneceram insolúveis são grosseiros. Nesta condição, a maioria das partículas grandes que foram observadas é de morfologia alongada. Uma imagem representativa da amostra com 6 passes de deformação e tempo entre passes de 5 s é apresentada na Figura 5.B. Observa-se a presença de partículas grandes (> 200 nm), estando algumas delas em contornos de grão. Análises de outras regiões da amostra confirmaram que a precipitação fina ainda não é intensa nesta condição de ensaio.

As Figuras 5.C e 5.D apresentam imagens da amostra com 13 passes e tempo entre passes de 20 s. Na Fig. 5.C, observam-se precipitados interagindo com os contornos de grão. Vale destacar que, na parte central superior, existe um contorno de grão sendo ancorando momentaneamente por partículas com tamanho em torno de 50 nm e que as mesmas apresentam pequenos espaçamentos entre si. A segunda micrografia (Fig.5D) apresenta uma região com alta densidade de discordâncias com precipitados dispersos aleatoriamente na matriz austenítica, onde é possível observar que em algumas regiões os precipitados estão livres e em outras interagindo com discordâncias.

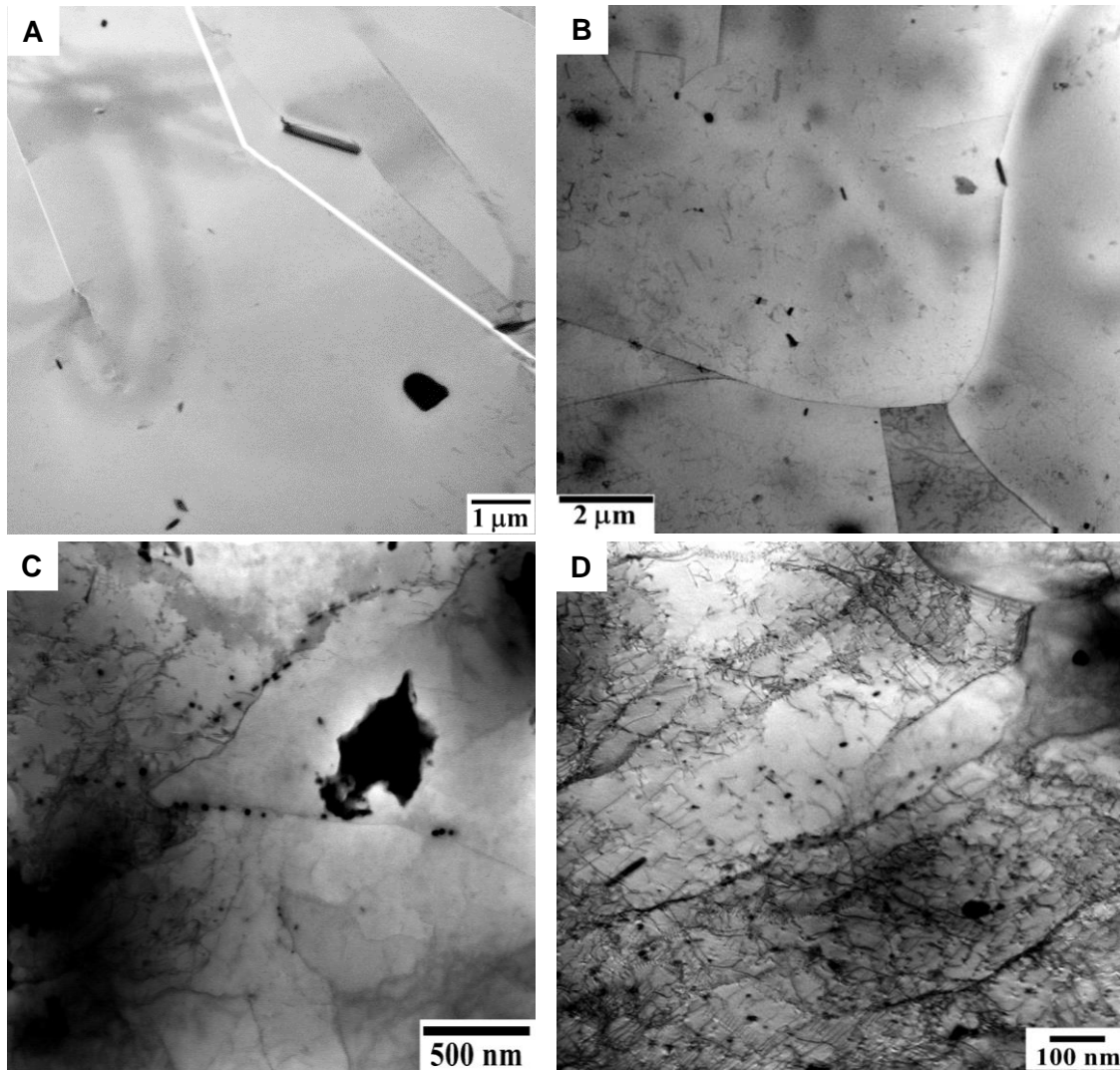


Figura 5. Micrografias no modo STEM (transmissão-varredura) de lâminas finas das amostras do ISO 5832-9 após o encharque (A); após 6 passes com $t_p = 5$ s; e após 13 passes de deformação e $t_p = 20$ s mostrando a interação de precipitados com contornos de grãos (C) e discordâncias (D).

A Tabela 2 resume todos os resultados obtidos para os aços F138 e ISO 5832-9. Inicialmente observa-se que durante o encharque, mesmo com uma temperatura de 50°C menor, o F138 apresenta tamanho de grão médio maior do que ISO. O maior refino apresentado pelo ISO deve-se provavelmente ao efeito de soluto dos microligantes de sua composição e à presença de precipitação fina. Conforme as deformações foram aplicadas observa-se que a redução dos tamanhos de grão ocorre de maneira semelhante para ambos os aços e, ao final de 13 passes, apresentam médias de tamanho de grãos próximas, mas ressaltando que o F138, nas condições analisadas, foi processado com uma temperatura 50°C abaixo daquela para o ISO, favorecendo a obtenção de grãos menores. A decisão de iniciar o processamento termomecânico do F138 em temperatura menor foi motivada pelo fato deste material não apresentar precipitação e, assim, evitando um crescimento excessivo no encharque e consumo de energia. Medidas de microdureza mostraram que, em todas as condições, a dureza do ISO 5832-9 foi superior que a do F138, em média 30%. Esta maior resistência mecânica do ISO também pode ser comprovada pelas curvas de tensão-deformação (Fig. 1) e, novamente, evidencia o efeito de partículas de segunda fase (precipitados finos e grosseiros).

Tabela 2. Dados de tamanhos médios de grãos, medidas de microdureza Vickers, tamanhos médios de precipitados (separados por intervalos de tamanho), densidades de partículas (ρ) e tipo de precipitados para todas as condições analisadas.

		F138		ISO 5832-9					
		Grãos	HV	Grãos	HV	Precipitados			
		d(μ m)		d(μ m)		d (nm)	Distribuições (%)	ρ (part/ μ m ²)	Tipo
Como recebido		9,3 (4,69)	176,7 (3,0)	14,4 (4,7)	246,7 (6,3)	-	-	-	-
Após solubilização		90,7 (43,1)	147,5 (8,2)	61,8 (34,4)	234,5 (10,5)	133,03 (95,84)	< 20 nm – 0,88 20 – 50 nm – 13,72 50 – 100 nm – 29,65 > 100 nm – 55,75	0,32	TiNbN
2 passes	50 s	47,8 (28,7)	161,9 (9,3)	33,3 (21,1)	242,1 (4,9)	153,85 (94,80)	< 20 nm – 0 20 – 50 nm – 7,92 50 – 100 nm – 22,28 > 100 nm – 69,80	0,57	TiNbN Fase Z
	20 s	41,9 (23,3)	163,5 (7,0)	32,6 (20,9)	235,3 (6,5)	102,72 (65,71)	< 20 nm – 2,38 20 – 50 nm – 21,90 50 – 100 nm – 34,29 > 100 nm – 41,43	0,47	TiNbN Fase Z
	5 s	31,9 (16,8)	166,1 (8,4)	25,8 (8,8)	246,9 (4,5)	95,89 (64,17)	< 20 nm – 11,49 20 – 50 nm – 14,47 50 – 100 nm – 32,34 > 100 nm – 41,70	0,77	TiNbN Fase Z
6 passes	50 s	27,4 (11,9)	174,7 (5,0)	33,9 (19,0)	249,4 (5,8)	109,84 (72,65)	< 20 nm – 0,41 20 – 50 nm – 2,48 50 – 100 nm – 43,80 > 100 nm – 41,73	0,95	TiNbN Fase Z
	20 s	21,5 (9,4)	182,8 (8,8)	24,2 (11,2)	236,5 (4,4)	95,67 (109,08)	< 20 nm – 20,96 20 – 50 nm – 26,19 50 – 100 nm – 15,71 > 100 nm – 37,14	0,76	TiNbN Fase Z
	5 s	18,7 (8,4)	186,1 (5,5)	15,0 (6,1)	250,7 (3,4)	78,21 (74,30)	< 20 nm – 15,56 20 – 50 nm – 32,00 50 – 100 nm – 22,22 > 100 nm – 30,22	1,15	TiNbN Fase Z
13 passes	50 s	10,3 (4,8)	190,1 (5,6)	11,1 (4,6)	285,1 (4,1)	48,87 (30,58)	< 20 nm – 8,21 20 – 50 nm – 55,62 50 – 100 nm – 29,18 > 100 nm – 6,99	16,12	TiNbN Fase Z NbN

	20 s	6,8 (3,6)	198,4 (5,1)	9,5 (4,4)	295,2 (7,4)	38,64 (24,12)	< 20 nm – 13,82 20 – 50 nm – 66,55 50 – 100 nm – 16,36 > 100 nm – 3,27	14,18	TiNbN Fase Z NbN
	5 s	4,9 (2,5)	216,1 (4,5)	5,1 (2,1)	308,5 (5,1)	32,19 (25,28)	< 20 nm – 36,82 20 – 50 nm – 45,61 50 – 100 nm – 15,20 > 100 nm – 2,36	13,83	TiNbN Fase Z NbN

() entre parênteses, desvio padrão.

O tamanho dos precipitados foi acompanhado para as amostras do ISO, através das técnicas de extração de réplica e MET. Os dados demonstraram que menores tempos entre passes permitiram obter maior quantidade de precipitados menores e conseqüentemente tamanhos de grãos menores. Observou-se que a densidade de partículas aumenta significativamente após a temperatura de transição (~1100 °C, Fig. 1). Microanálise e análises de difração de elétrons dos precipitados extraídos indicaram que, após a solubilização, havia somente partículas grosseiras de TiNbN ($Ti_3Nb_7N_{10}$, estrutura cristalina cúbica de face centrada e parâmetro de rede de 0,436 m). Durante o processamento ocorreu a precipitação de CrNbN (fase Z) em maior quantidade e de NbN (aproximadamente 5%). A fase Z possui estrutura cristalina tetragonal e parâmetros de rede de $a = 0,304$ e $c = 0,739$ nm e NbN cúbica de face centrada e parâmetro de rede de 0,439 nm.

4 CONCLUSÃO

Os resultados permitem concluir que o tempo entre passes exerce influência significativa nos tamanhos dos grãos de ambos os aços analisados, com ou sem nióbio. O intervalo entre passes atua diretamente nos processos de recristalização, precipitação e crescimento de grãos, sendo que menores intervalos de tempos entre passes proporcionam a obtenção de microestruturas mais refinadas mesmo em temperaturas mais elevadas. No aço com precipitação (ISO 5832-9, com nióbio), quanto menor o tempo entre passes menor é o tamanho dos precipitados e maior é a fração de partículas pequenas (< 50 nm), sendo comprovado por microscopia de transmissão que estas partículas ancoraram contornos de grãos e discordâncias. Partículas grosseiras atuaram como partículas de reforço dificultando a mobilidade dos contornos de grãos. Dados de ensaios de torção e microdurezas mostraram superioridade do ISO 5832-9 em relação ao F138 quanto às propriedades mecânicas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Villares Metals por fornecer os materiais para o estudo e também aos suportes financeiros da CAPES, CNPq e FAPESP.

REFERÊNCIAS

1

Dear do, A. J. Metallurgical basis for thermomechanical processing of microalloyed steels. Ironmaking and Steelmaking, 2001; 28; 2:138-144.

- 2 Vervynckt, S.; Verbeken, K.; Lopez, B.; Jonas, J. J. Modern HSLA steels and role of non-recrystallization temperature. *International Materials Reviews*, 2012; 57; 4:187-207.
- 3 Gladman, T. Precipitation hardening in metals. *Materials Science and Technology* 1999; 15:30-36.
- 4 Maki T. Stainless steel: progress in thermomechanical treatment. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 2. 1997; 3:290-295.
- 5 Silva, E. S. Caracterização e modelagem do comportamento plástico do aço inoxidável austenítico ISO 5832-9, utilizado em implantes ortopédicos. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos; São Carlos. Tese (Doutorado), 211p., 2011.
- 6 Geronimo, F. H. C. Caracterização microestrutural e modelagem do amaciamento dinâmico a quente do aço inoxidável austenítico ASTM F138, utilizado em implantes ortopédicos.– Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos; São Carlos. Tese (Doutorado), 142p., 2014.