

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGEM

CARACTERIZAÇÃO DA ESTABILIDADE DE AÇOS INOXIDÁVEIS
AUSTENITICOS SEM A ADIÇÃO DE NÍQUEL

Júlio Endress Ramos

Dissertação para obtenção do Título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre
Ano 2009

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGEM

CARACTERIZAÇÃO DA ESTABILIDADE DE AÇOS INOXIDÁVEIS
AUSTENITICOS SEM A ADIÇÃO DE NÍQUEL

JÚLIO ENDRESS RAMOS
Engenheiro Metalúrgico

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre
2009

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Banca Examinadora:

Prof. Dra. Cintia Cristiane Petry Mazzaferro, UNISINOS
Dr. Eng. Fabiano Dornelles Ramos, UFRGS
Dr. Eng. Mário Wolfart Junior, STIHL Ferramentas Motorizadas Ltda.

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGEM

Dedico esta dissertação a todos que, de alguma forma, contribuíram para que eu conseguisse realizar todos os meus estudos e que me apoiaram em todas as fases da vida.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Eng. Telmo Roberto Strohaecker, pelo apoio dado a todos os trabalhos e projetos que realizei durante tantos anos no LAMEF e pelas inigualáveis oportunidades que me foram proporcionadas.

Ao professor Dr. Eng. Afonso Reguly, pelos ensinamentos do cotidiano dentro de um laboratório metalúrgico e pela especial colaboração neste trabalho.

Ao CNPq, que proporcionou a bolsa de estudo para a realização deste mestrado.

Ao Arcelor Mittal Research Industry Gent OCAS e ao Departamento de Ciência dos Materiais da Universidade de Gent, ambos na Bélgica, pela possibilidade de realização da parte prática e pela infra-estrutura oferecida para a realização das análises. Ao Eng. Nico De Wispelaere, pelo suporte neste avançado centro de desenvolvimento e pesquisa.

Ao Dr. Eng. Márcio Milititsky, pelo companheirismo durante a realização de todo este projeto, por todas as excelentes discussões técnicas e pela grande amizade durante a estada na Bélgica.

Ao LAMEF – Laboratório de Metalurgia Física, que foi onde aprendi metalurgia.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	
LISTA DE EQUAÇÕES	
LISTA DE TABELAS	
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	
RESUMO	
ABSTRACT	
1 INTRODUÇÃO.....	01
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	03
2.1 Aços Inoxidáveis Austeníticos	03
3 AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS SEM ADIÇÃO DE NÍQUEL	07
3.1 Efeitos dos elementos de liga	11
3.2 Solidificação dos Aços Inoxidáveis Austeníticos	12
3.3 Transformação Martensítica.....	16
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	20
4.1 Materiais Utilizados.....	20
4.2 Ensaio de Tração e de Deformação Controlada	22
4.3 Medição de Saturação Magnética.....	24
4.4 Difração de Raios-X	29
5 RESULTADOS	31
5.1 Ensaio de Tração e de Deformação Controlada	32
5.2 Medição de Saturação Magnética.....	33
5.3 Difração de Raios-X	34

6 DISCUSSÃO	38
7 CONCLUSÕES	41
8 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	43
REFERÊNCIAS.....	44

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Esquema ilustrativo das ligas e como as adições de elementos modificam suas propriedades	04
Figura 2.2	Diagrama de fases Ferro-Cromo	05
Figura 2.3	Segmento do diagrama Fe-Cr mostrando os diferentes caminhos para a solidificação da Ferrita Alfa e Delta	06
Figura 3.1	Variação do preço do Níquel nos últimos 10 anos	07
Figura 3.2	Segmentos do diagrama Fe-Cr mostrando o efeito do Mo e do Ni no campo austenítico	12
Figura 3.3	Diagrama conhecido como WRC-1992 que prevê a microestrutura após a solidificação de aços inoxidáveis austeníticos	13
Figura 3.4	Efeito combinado do Carbono e Nitrogênio no campo austenítico	14
Figura 3.5	Variação da solubilidade de Nitrogênio com a temperatura	15
Figura 4.1	Fluxograma de procedimento usado para avaliação das ligas.....	20
Figura 4.2	Comparativo da curva tensão-deformação dos aços 301 e 304. A maior taxa de encruamento deve-se a formação da Martensita induzida pela deformação	22
Figura 4.3	Máquina de ensaio universal usada no ensaio de tração.....	23
Figura 4.4	Desenho do corpo de prova utilizado para o ensaio de tração e para os ensaios de deformação controlada.....	24
Figura 4.5	Esquema de funcionamento do equipamento de medição de saturação magnética.....	25
Figura 4.6	Equipamento utilizado para medição de saturação magnética dos materiais.....	26
Figura 4.7	Local de retirada do corpo para medição de saturação magnética e de Difração de Raios-X.....	27
Figura 5.1	Micrografia da liga A composta de microestrutura austenítica com a presença de inclusões de Sulfeto de Manganês.....	31
Figura 5.2	Micrografia da liga D composta de Austenita inclusões de Sulfeto de Manganês.....	32
Figura 5.3	Curvas tensão/deformação das ligas.....	33
Figura 5.4	Evolução das medições de saturação magnética das ligas estudadas em diferentes deformações.....	34
Figura 5.5	Espectro de Difração de Raios-X da liga A com notável ruído de medição e grande variação de intensidade das fases presentes.....	35

Figura 5.6	Espectro de Difração de Raios-X da liga B sem alterações significativas no espectro.....	35
Figura 5.7	Espectro de Difração de Raios-X da liga C sem alterações significativas no espectro de difração.	36
Figura 5.8	Espectro de Difração de Raios-X da liga D apresentando pouca mudança nos espectros de difração.....	36
Figura 5.9	Espectro de Difração de Raios-X da liga E não apresentando mudança significativa durante as deformações.....	37
Figura 6.1	Varição das quantidades de fases presentes na liga A medidas via Difração de Raios-X após as deformações.....	40

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	13
Equação 2	13
Equação 3	17
Equação 4	18
Equação 5	25
Equação 6	27
Equação 7	28
Equação 8	28
Equação 9	29

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1	Composição química das ligas utilizadas.....	21
Tabela 5.1	Características das ligas ensaiadas.....	32
Tabela 6.1	Quantidade das fases presentes na liga A via análise dos dados de Difração de Raios-X.....	39

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AISI	American Iron and Steel Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
CCC	Cúbica de corpo centrado
CFC	Cúbica de face centrada
Cr_{eq}	Cromo equivalente
CST	Corrosão Sob Tensão
d	Diâmetro do grão
DRX	Difração de Raios-X
EBSD	Electron Backscattered Diffraction
EFE	Energia de falha de empilhamento
F	Ferrita
G	Gás
HC	Hexagonal compacta
LME	London Metals Exchange
L_0	Comprimento inicial
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
M_s	Martensite Start
Ni_{eq}	Níquel equivalente
PESR	Pressure electroslag remelting
pN_2	Pressão parcial de Nitrogênio
SCC	Stress Corrosion Cracking
T	Temperatura
TCC	Tetragonal de corpo centrado
T_{Curie}	Temperatura de Curie
TG	Tamanho de grão
WRC	Welding Research Council
XRD	X-Ray Diffraction
A	Ferrita Alfa

α'	Martensita Alfa CCC
ε	Martensita HC
γ	Austenita CFC
δ	Ferrita Delta
Δl	Variação do comprimento
ε	Deformação
θ	Taxa de encruamento instantânea
σ	Tensão
σ_0	Tensão de fricção
σ_e	Tensão de escoamento
σ_m	Tensão máxima

RESUMO

O desenvolvimento de novas ligas de aços inoxidáveis austeníticos é cada vez mais importante visto que a redução de custos de fabricação e novas aplicações são fundamentais para a manutenção da competitividade das indústrias.

Uma nova liga que não necessite a adição de Níquel para manter a microestrutura totalmente austenítica a temperatura ambiente é uma proposta muito interessante. A matéria-prima usada na fabricação do aço deve ter o menor custo possível, e o Níquel aparece como o principal responsável pela variação de preço e custo do aço inoxidável austenítico, o que dificulta o planejamento de custos e vendas das grandes empresas.

A substituição do Níquel por Nitrogênio e Manganês é uma ótima opção, já que seus custos e sua flutuação de preço são mais razoáveis e ainda há a chance de usar a combinação dos dois para estabilizar a Austenita e ainda alcançar uma liga com melhores propriedades quando comparados aos aços austeníticos tradicionais.

A possibilidade de haver transformação martensítica pode direcionar a utilização do aço inoxidável para aplicações específicas visto que o aumento da resistência mecânica devido a esta mudança de fase pode resultar em diminuição da resistência frente à corrosão.

A estabilidade microestrutural de cinco diferentes ligas após deformação plástica foi investigada e caracterizada através das técnicas de Difração de Raios-X e medição de saturação magnética do material, possibilitando a identificação e quantificação das fases austenítica, Martensita α' e Martensita ϵ além de suas eventuais transformações.

ABSTRACT

The development of new austenitic stainless steel alloys is becoming more important since new applications and cost reduction are the main targets of the industries.

A new alloy which does not need the addition of Nickel to maintain the microstructure fully austenitic at room temperature in an extremely interesting proposition.

Raw material should be costless as possible, and Nickel comes to the austenitic stainless steels as the main responsible for its high price and cost variation. The variations at the market make the sales planning more difficult.

The substitution of Nickel by Nitrogen and Manganese is interesting since their price are much more reasonable and the opportunity to mix these both elements and reach an alloy with distinguished properties is feasible.

Strain induced martensite can occurs and lead to a strengthening of the alloy while the resistance against corrosion could decrease.

The microstructural stability of five different alloys after mechanical deformation were investigated and characterized by X-Ray Diffraction and magnetic saturation measurements to quantify the evolution of α' martensite and ε martensite.

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novas ligas de aço inoxidável é motivo de atenção das grandes fornecedoras de aço no mundo. Tradicionalmente, os aços inoxidáveis são classificados em cinco diferentes classes: ferríticos, austeníticos, martensíticos, endurecíveis por precipitação e dúplex. Cada classe apresenta características específicas, para uso em determinadas aplicações e, dentre essas, a classe dos aços inoxidáveis austeníticos é a que detém a maior fatia do mercado dos aços inoxidáveis. Além disso, tem o maior custo de produção em virtude da matéria-prima e de seu processamento.

Esses motivos fazem com que novas alternativas sejam desenvolvidas para o a diminuição dos custos de produção. O insumo de maior custo neste material é a adição de Níquel, sendo entre 30 e 40% do custo do total de matérias-primas, elemento que tem sido destacado pela instabilidade de fornecimento e preço, limitando a venda em longo prazo. O Níquel é o tradicional e principal agente estabilizante da Austenita na classe 300 e normalmente é adicionado em teores acima de 8% para manter a microestrutura totalmente austenítica à temperatura ambiente.

Questões ambientais e de saúde também tem sido discutidas para evitar o uso do Níquel, desde a poluição durante a extração e processamento até alergias quando em contato com a pele humana e em implantes ortopédicos. Acredita-se que teores de Níquel abaixo de 0,2% tornam uma liga de aço inoxidável apropriada para o uso em implantes (SUMITA, 1997). A soma destes motivos leva à busca de novas opções para a estabilização da Austenita sem a adição de Níquel.

Uma das alternativas testadas foi o uso da série 200 quando a adição de Níquel foi reduzida e, pela primeira vez, se usou Nitrogênio e Manganês juntos, que somadas às características de ambos, tornam-se um conjunto eficaz, tanto na estabilização da Austenita quanto no aumento da resistência por solução sólida e por encruamento; porém, sem

transformação martensítica que, em algumas situações, induz o material originalmente não magnético a um estado magnético, mudando suas características originais e conseqüentemente mudando seu desempenho em serviço.

Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam complexas mudanças microestruturais quando sofrem deformação plástica além de grandes variações relacionadas à resistência mecânica e em relação à corrosão. Estas mudanças são devido à transformação martensítica induzida pela deformação e da baixa energia de falha de empilhamento (EFE) apresentada por esta classe. A baixa EFE também é fator determinante para a formação de maclas nos aços austeníticos, que também servem como locais de nucleação para a transformação martensítica (FRÉCHARD et al 2006).

Toda esta mudança é extremamente sensível à composição química, temperatura, estado de tensões e tamanho de grão. Normalmente os metais CFC apresentam baixa influência da temperatura na tensão de escoamento; no entanto, a taxa de encruamento é muito afetada pela energia de falha de empilhamento, a qual é muito influenciada pela temperatura (REED-HILL 1992).

Este trabalho buscou caracterizar cinco ligas com combinações distintas de Nitrogênio e Manganês além de outros elementos de liga com funções específicas. Foram usadas combinações para que as ligas fossem mantidas totalmente austeníticas à temperatura ambiente após tratamento térmico.

A estabilidade austenítica de cada liga foi testada através de um ensaio de tração com deformação controlada e com posterior caracterização através de técnicas de medição de saturação magnética do material e Difração de Raios-X.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Aços Inoxidáveis Austeníticos

Esta seção foi baseada no livro *ASM Specialty Handbook Stainless Steel*, editado por J.R. Davis, exceto quando outras citações forem feitas.

A resistência à corrosão, aliada à ductilidade, boa soldabilidade e bom desempenho em uma ampla faixa de temperaturas são algumas das razões para se usar um aço inoxidável austenítico. Com um teor acima de 11%, o Cromo confere ao aço uma camada de óxido superficial e muito aderente, propiciando uma camada passiva. Porém, a cinética de formação dessa camada de óxidos, sua estabilidade e sua capacidade de formar-se novamente após sofrer danos externos, estão intimamente ligadas com a adição de outros elementos de liga como o Nitrogênio, Molibdênio e o próprio Níquel. Adicionalmente, este material tem amplo uso em aplicações criogênicas devido a não apresentar uma transição dúctil-frágil e a queda de tenacidade com a diminuição de temperatura ser muito suave. Destaque, ainda, é o fato dessa classe de aços apresentar boa resistência mecânica à alta temperatura, tornando um material com ampla possibilidades de utilização.

A Figura 2.1 (adaptada de *Metals Handbook Desk Edition 1998*) apresenta as principais variações dos aços inoxidáveis austeníticos, tendo como base o AISI 304, onde, a partir deste, adicionam-se ou retiram-se elementos com objetivos específicos, onde a utilização de N e Mn na série 200 já é aplicada para aumento da resistência; no entanto, ainda com a presença de Ni (aproximadamente 5%).

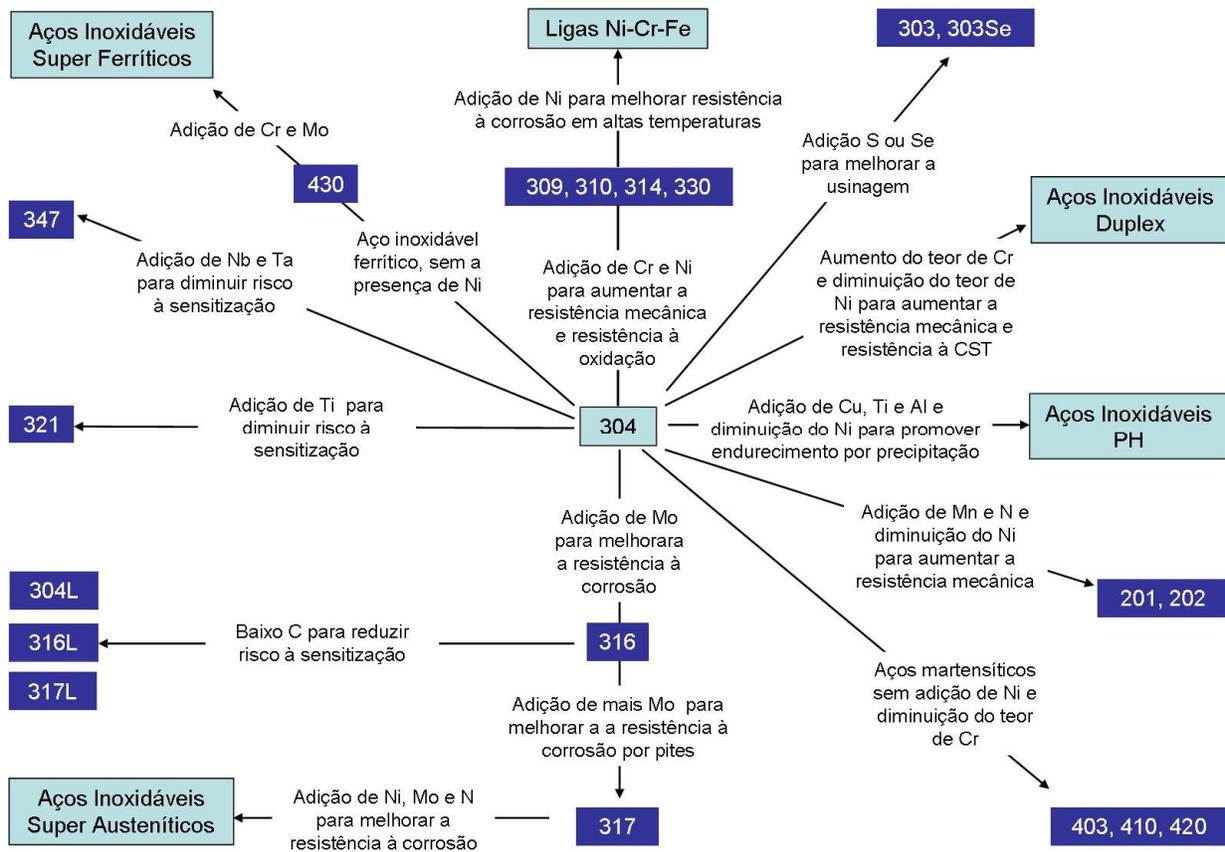


Figura 2.1: Esquema ilustrativo das ligas e como as adições de elementos modificam suas propriedades. (Adaptada de Metals Handbook Desk Edition 1998).

A estrutura cristalina cúbica de faces centradas (CFC) da Austenita propicia uma maior solubilidade em solução sólida dos elementos intersticiais como o Nitrogênio, devido ao maior tamanho dos interstícios em comparação à estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) da Ferrita.

Outra característica desse material é que não são magnéticos quando normalizados; porém, podem sofrer transformação martensítica quando deformados tornando-se magnéticos.

O diagrama de equilíbrio Ferro-Cromo, Figura 2.2, evidencia que, para qualquer concentração de Cromo, a solidificação inicia-se através da fase cúbica de corpo centrado α . O campo austenítico aparece em temperaturas elevadas (maiores do que 830 °C) e em teores de Cromo de até 12,7 % em peso; porém, mesmo resfriando rapidamente a partir deste campo não se tem uma estrutura austenítica estável à temperatura ambiente.

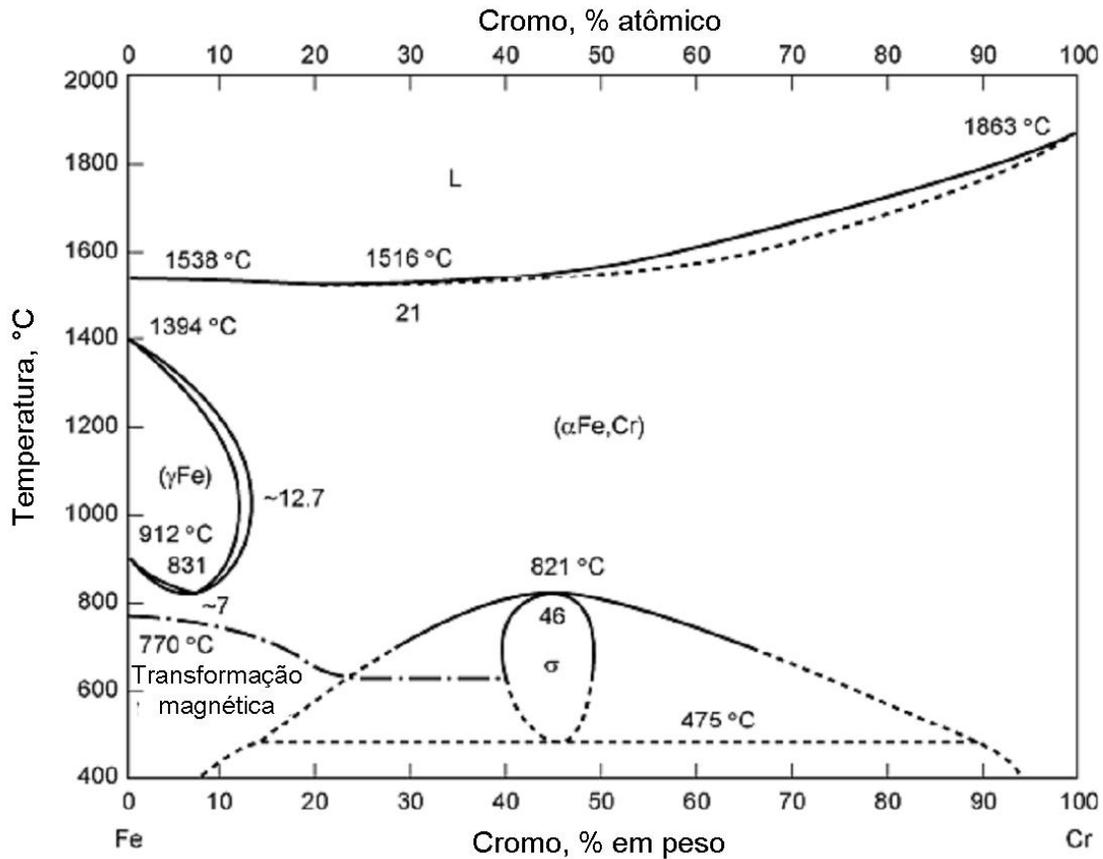


Figura 2.2 Diagrama de fases Ferro-Cromo. (Metals Handbook Volume 20 1997)

A Ferrita apresenta duas nomenclaturas em aços inoxidáveis. Quando formada diretamente da solidificação é conhecida como Delta e quando transformada a partir da Austenita durante o resfriamento é conhecida como Ferrita Alfa. As duas formas apresentam diferentes morfologias, visto que a fase δ normalmente aparece coalescida, enquanto que a fase α apresenta a estrutura bruta da solidificação; no entanto, ambas com mesma estrutura cristalina CCC.

A Figura 2.3 apresenta um segmento do diagrama Fe-Cr onde é possível visualizar as diferentes origens da Ferrita encontradas em temperatura ambiente.

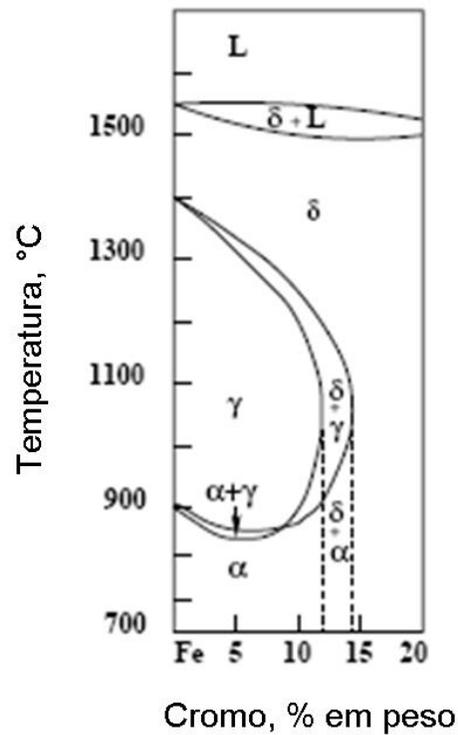


Figura 2.3 Segmento do diagrama Fe-Cr mostrando os diferentes caminhos para a formação da Ferrita Alfa e Delta. (Carrouge, 2002).

A Figura 2.3 apresenta, diferentemente da Figura 2.2, a distinção entre a Ferrita Alfa e a Ferrita Delta, porém no uso prático somente a nomenclatura Delta é utilizada.

A estabilização da Ferrita também tem no Cromo o principal agente. E quando em teores acima de 12%, garante sua estabilidade desde a temperatura de fusão até a temperatura ambiente sem a passagem pelo campo austenítico.

Para promover a estabilização da Austenita, e não somente isso, o Níquel é adicionado, possibilitando a estabilidade microestrutural austenítica à temperatura ambiente, no entanto um brusco resfriamento é necessário.

3 AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS SEM ADIÇÃO DE NÍQUEL

O desenvolvimento de aços inoxidáveis sem a adição de Níquel tem merecido atenção nos últimos 30 anos (GAVRILJUK, 1999). A diminuição do uso de Níquel já foi amplamente utilizada na série 200, onde a adição de Nitrogênio e Manganês para a estabilização da Austenita possibilitou a redução do teor de Ni de 8% para valores de 3% a 6%. No entanto, essa classe não correspondeu ao desempenho do aço inoxidável austenítico mais utilizado, o AISI 304, quando empregados em ambientes que necessitavam maior resistência à corrosão e em aplicações biomédicas.

O alto custo do Níquel aliado a sua variação de preço obrigaram as siderúrgicas a buscar métodos de produção ou elementos alternativos para estabilizar a Austenita. Esta variação de preço, conforme Figura 3.1, prejudica o fechamento de contratos em longo prazo, dificultando o planejamento de produção, logística, vendas, etc. Pode-se notar que depois de grande aumento do preço do Níquel entre 2004 e 2007, ele atualmente encontra-se em valores próximos aos de quase 10 anos atrás.

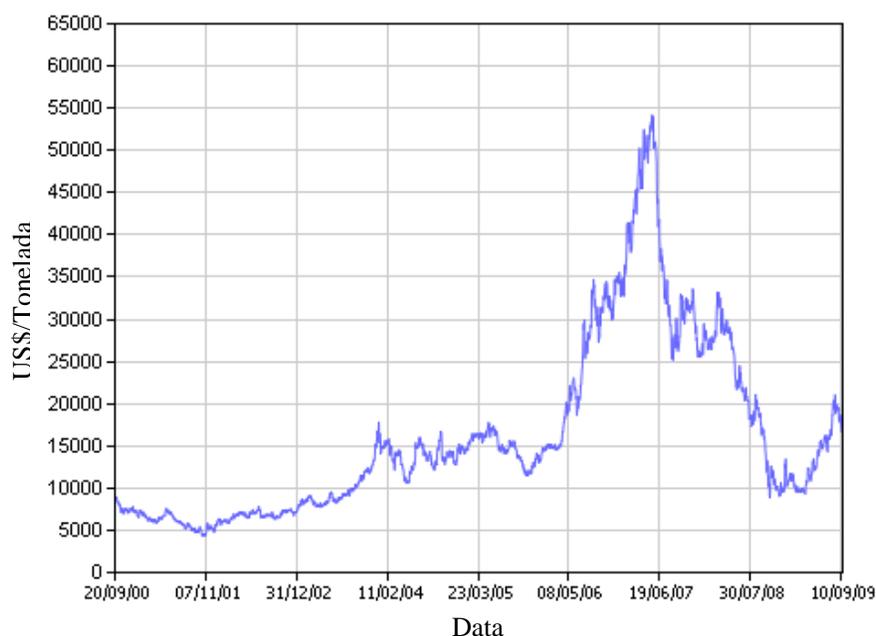


Figura 3.1: Variação do preço do Níquel nos últimos 10 anos. (London Metals Exchange, 2009).

Na parte biomédica, algumas pessoas demonstram alergias de pele quando em contato com aços inoxidáveis austeníticos contendo Níquel, tornando o aço sem Níquel altamente preferencial (SUMITA 1997). A busca por um material sem Níquel impulsionou tanto o desenvolvimento dos aços inoxidáveis austeníticos quanto de materiais não ferrosos biocompatíveis.

As técnicas normais de produção de aços inoxidáveis não permitem a adição de altas concentrações de Nitrogênio devido a sua baixa solubilidade no aço líquido e na fase Delta. Portanto, para poder manter o Nitrogênio em solução sólida, deve-se evitar a solidificação do aço líquido passando pela Ferrita Delta. A adição de até 0,4% em peso de Nitrogênio pode ser alcançada nas aciarias convencionais, ou seja, sem significativas alterações de equipamentos (HANNINEN et al, 2001).

O Nitrogênio em solução sólida é o elemento mais benéfico para o aumento da resistência sem afetar a ductilidade e tenacidade, desde que não seja excedido o limite de solubilidade (para ligas comerciais normalmente menor que 0,9%; porém, este valor é dependente da composição química). Uma vez excedido o limite pode haver a formação de nitretos ou formação de porosidades (HANNINEN et al, 2001).

A resistência à corrosão é notadamente o assunto mais abordado em aços inoxidáveis austeníticos e a adição de Nitrogênio é tida como a alternativa mais promissora para a melhora do desempenho em ambientes agressivos, principalmente por seu efeito repassivador ou estabilizador da camada passiva (BABA et al, 2002). Milititsky et al (2008a) mostraram que ligas que continham N e Mo apresentaram ótimos resultados frente à corrosão por pites, tanto no surgimento do pite quanto no seu crescimento, onde o Nitrogênio apareceu como importante agente repassivador dos pites recém iniciados e o Molibdênio agindo como supressor da iniciação.

Embora a utilização de aços inoxidáveis contendo Nitrogênio esteja tornando-se usual na indústria, sua introdução nestas ligas não é trivial: a solubilidade do Nitrogênio no aço líquido é baixa e, em geral, os processos de fabricação utilizados envolvem altas pressões e requerem equipamentos especialmente projetados de elevado custo.

O principal fator limitante da produção desta classe de aços é a dificuldade de inserir e manter o Nitrogênio na liga durante a solidificação. A composição química através da combinação dos componentes é peça chave na solubilidade do Nitrogênio em cada liga; no entanto, deve estar caminhando ao lado de mais dois principais fatores: a pressão parcial de Nitrogênio na atmosfera do aço líquido e a temperatura do banho. Em

processos comerciais, a adição de Nitrogênio ocorre no momento em que se adicionam ferro-liga ricos em Nitrogênio no aço líquido, como nos processo PESR (*Pressure Electro Slag Remelting*), fusão via indução a ar e forno com arco elétrico. No processo PESR, há uma alta pressão de N na atmosfera do banho; no entanto, não há transferência de massa da atmosfera para o banho, já que a escória usada não tem grande capacidade nitretante, assim ela garante que o N adicionado via Ferro-liga não escape, funcionando como uma membrana. A pressão de N na atmosfera garante que o Nitrogênio fique retido na liga líquida e durante a solidificação (BALACHANDRAN et al, 2000).

A nova família dos aços sem adição de Níquel apresenta variações da combinação entre o Manganês e o Nitrogênio como elementos estabilizadores da Austenita. O Nitrogênio é um forte endurecedor da Austenita por solução sólida intersticial e, conjuntamente com o Mn, baixa intensamente a energia de falha de empilhamento da Austenita, além de estabilizar esta fase, dificultando a formação da Martensita induzida por deformação e aumenta por esta razão a taxa de encruamento.

Este tipo de aço apresenta uma boa capacidade de conformação a frio, alta tenacidade, superior resistência à corrosão devido à melhora das propriedades da camada passiva e baixa suscetibilidade magnética. No entanto, a resistência mecânica ao impacto em baixas temperaturas é muitas vezes questionada com a adição de Nitrogênio e a remoção do Níquel (TOMOTA et al 1998).

As ligas austeníticas tradicionais não apresentam uma brusca transição dúctil frágil, sendo esta classe normalmente escolhida para trabalhos em baixas temperaturas; no entanto, aços com adição de Nitrogênio e sem adição de Níquel não mantêm esta importante característica. Milititsky et al (2008b) estudaram ligas similares às estudadas neste trabalho em diversas temperaturas e mostraram acentuada queda de resistência frente ao impacto. O Nitrogênio retarda o aparecimento de algumas fases intermetálicas fragilizantes (σ , laves (η), R e χ) e reduz a taxa de precipitação de carbonetos de Cromo $M_{23}C_6$ (HÄNNINEN et al 2001). Os átomos de Nitrogênio baixam a energia de falha de empilhamento, o que influencia diretamente nas propriedades de conformação do material.

Como visto, o Nitrogênio apresenta um grande leque de vantagens quando adicionado a esta classe. Por exemplo, o tradicional aço AISI 304 apresenta variações específicas, como a AISI 304LN, onde o Nitrogênio é adicionado para melhorar a resistência mecânica em temperaturas criogênicas. No entanto, os aços do tipo “L” (low

carbon) apresentam problemas quando deformados, já que não contam com o Carbono como agente estabilizante da Austenita.

Comparativamente aos aços tradicionais austeníticos ligados ao Cromo e Níquel, o Nitrogênio pode ser adicionado para elevar a resistência mecânica desde os valores de 275 MPa (aços tradicionais austeníticos) até aproximadamente 760 MPa (ASM Specialty Handbook: Stainless Steels 1994).

Normalmente o aço inoxidável austenítico é utilizado em aplicações criogênicas. Porém alguns autores (DEFILIPPI et al 1969) mostraram que a adição de Manganês e Nitrogênio e a remoção de Níquel acentuam a curva de transição dúctil-frágil; porém, sem uma variação brusca da energia de impacto, sem passar a apresentar uma temperatura definida e sim com a diminuição gradativa da energia de impacto à medida que a temperatura diminui.

Aços inoxidáveis austeníticos sem Ni e com N são indicados quando se necessita Austenita estável a baixas temperaturas; porém quando não há o risco de impacto, como no caso de geradores elétricos e seus componentes.

A solubilidade do Nitrogênio no Ferro é aumentada por adições de Cr e Mn. Assim, um aço contendo 18% de Cr e 15% Mn admite até aproximadamente 0,6% de N em solução à pressão atmosférica normal. Não requer, portanto, técnicas especiais de fabricação. No entanto, a solubilidade varia muito para cada fase e ainda para o aço líquido.

Outra fonte de desenvolvimento e da implantação do uso do aço inoxidável austenítico foi realizada por pesquisadores da área biomédica. O aço vem sendo usado em maior quantidade que os outros metais, principalmente por ser mais barato; no entanto, sem apresentar o mesmo desempenho que as ligas de Cromo-Cobalto e ligas de Titânio. Por exemplo, o AISI 316L, quando usado em implantes ortopédicos, é atacado pelo organismo, onde o produto de corrosão são íons de Ferro, Cromo e Níquel (SUMITA 1997).

Organizações de saúde consideram o Níquel e suas ligas como possivelmente cancerígenas ao corpo humano (IARC 1999); porém, teores abaixo de 0,2% são considerados aceitáveis. Sumita (1997) em sua revisão sobre o desenvolvimento de aços inoxidáveis austeníticos sem adição de Níquel para uso como biomaterial, resumiu os problemas e as vantagens do uso do Nitrogênio e dos riscos do uso do Níquel. Foi

mostrado que a resistência à corrosão geral, corrosão por pites e resistência mecânica são melhorados quando o Nitrogênio é adicionado entre 0,1% e 0,16%.

3.1 Efeitos dos elementos de liga

Os elementos de liga são adicionados aos aços inoxidáveis com o objetivo específicos. Neste estudo, um fator importante não tradicionalmente citado é o efeito dos elementos de liga na solubilidade do Nitrogênio. A camada de valência do Ferro combinada com a de cada elemento dita quais elementos são favoráveis (aumentando a solubilidade) ao Nitrogênio. Elementos pobres em elétrons como Cromo, Manganês e Vanádio aumentam a solubilidade; enquanto que elementos que apresentam excesso de elétrons, diminuem (MILITITSKY, 2008c).

O Manganês foi originalmente introduzido como substituto ao Níquel devido a seus problemas de fornecimento ou instabilidade de preço. Para estabilizar a Austenita, o teor de Níquel pôde ser reduzido à aproximadamente 4% em peso através da adição de 2-6% de Mn. No entanto, com essa substituição, os aços não apresentam o mesmo desempenho quando em ambientes agressivos.

Atualmente, um balanço deve ser feito quando o Nitrogênio é adicionado concomitantemente, já que o Manganês aumenta muito a solubilidade do Nitrogênio na Austenita, como no caso dos aços estudados neste trabalho. O Nitrogênio é um dos mais fortes estabilizadores da Austenita, atuando junto com o Carbono para evitar a Martensita induzida por deformação plástica. Também age aumentando a vida em fluência dos aços austeníticos. Ele pode agir como o Carbono em aços estabilizados que precipita carbonetos de Titânio ou Nióbio; porém, com poder de aumento da resistência muito maior do que o do Carbono. Seu efeito é benéfico na camada passiva, mas seu mecanismo de ação ainda não foi bem identificado.

O molibdênio é um estabilizador da Ferrita, aumentando o desempenho em fluência através do aumento da resistência mecânica por solução sólida, melhorando a resistência à corrosão por pites e facilitando a precipitação de carbonetos (evitando a precipitação de carbonetos de Cromo que leva a sensitização). Como propriedade deletéria, promove a formação da fase Sigma e da fase Laves quando em longo tempo a temperaturas elevadas.

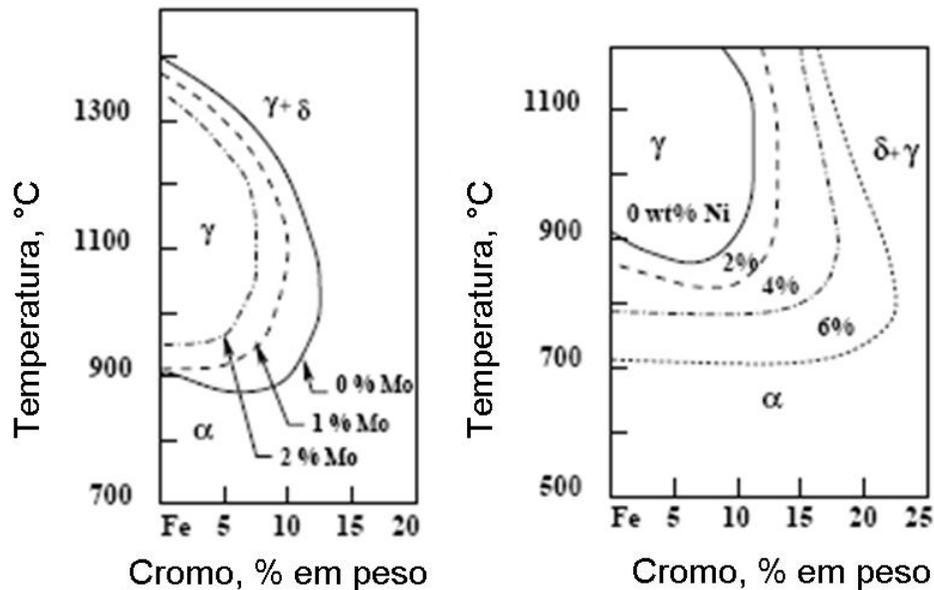


Figura 3.1: Segmentos do diagrama Fe-Cr mostrando o efeito do Mo e do Ni no campo austenítico. (Folkhard 1988).

Sempre motivo de preocupação em aços inoxidáveis austeníticos, o Carbono age aumentando a resistência mecânica via solução sólida em classes não austeníticas e aumentando a resistência via precipitação quando o Nb, Ti ou V estão presentes (aços PH). Nos aços austeníticos, deve ser muito bem controlado para evitar a sensitização do material; porém inibe a formação da Martensita induzida por deformação plástica.

O Titânio, o Níbio e o Vanádio são elementos presentes nos chamados aços estabilizados, já que têm grande afinidade pelo Carbono, evitando a sensitização. Além disso têm grande efeito no aumento da resistência à fluência em aços austeníticos devido à precipitação de carbonetos refinados na região intergranular; no entanto, reduzindo a ductilidade quando já submetido à fluência. As adições destes elementos devem estar de acordo com o percentual de Carbono, e com muito cuidado quando o Nitrogênio está presente já que também tendem à formação de nitretos.

3.2 Solidificação dos Aços Inoxidáveis Austeníticos

Tradicionalmente elementos de liga, intersticiais como C ou N, ou substitucionais como Mo, Ti, Nb, V, W, Cu e Al, são usados para conseguir que esse material alcance as propriedades desejadas. As interações de todos os elementos influenciam no modo de solidificação. Isto é possível quando se separa os elementos em coeficientes estabilizadores da Ferrita, chamado Cromo equivalente ou da Austenita chamado de Níquel equivalente.

Estes coeficientes foram desenvolvidos inicialmente para prever a microestrutura formada após um processo de soldagem ou lingotamento contínuo, onde há resfriamento rápido e a proporção e sequência das fases formadas durante a solidificação indicam a tendência do material a sofrer a chamada trinca à quente.

O diagrama apresentado pelo Welding Research Council em 1992 (Figura 3.3) como um diagrama de Schaeffler revisado é o mais aceito atualmente para prever a solidificação de aços inoxidáveis austeníticos e duplex; no entanto, o poder austenitizante do Nitrogênio ainda é subestimado. Muitos diagramas foram elaborados a partir deste; porém, ajustando a influência de cada elemento para a liga estudada.

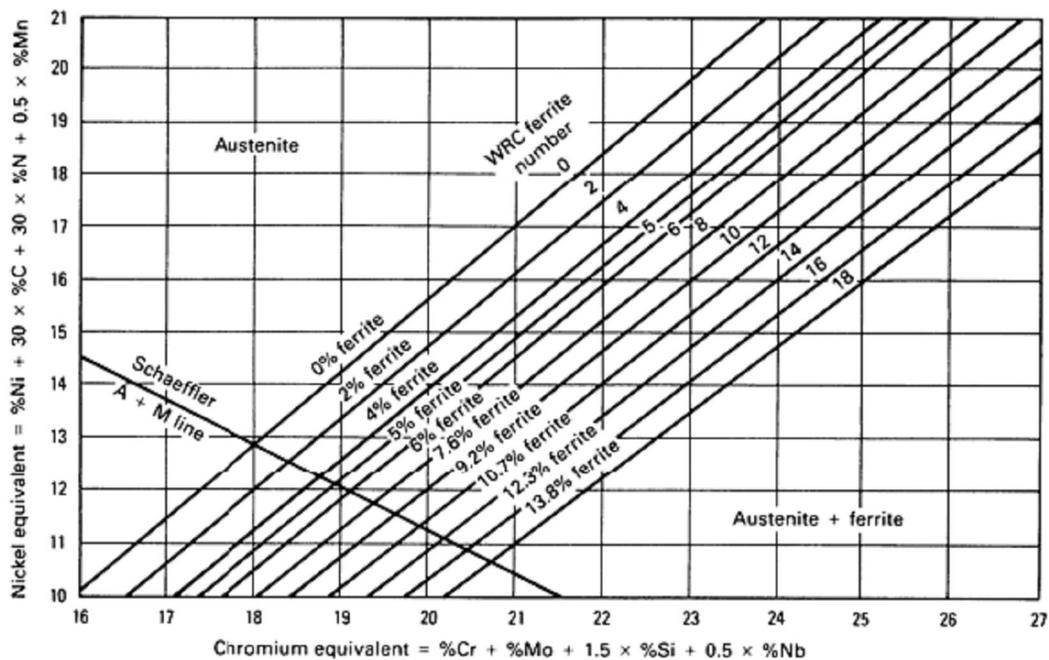


Figura 3.3: Diagrama conhecido como WRC-1992 que prevê a microestrutura após a solidificação de aços inoxidáveis austeníticos. (Kotecki, 1992.)

As equações 1 e 2 foram propostas por Kotecki (1992):

$$Ni_{eq} = \%Ni + 35\%C + 20\%N + 0.25\%Cu$$

Equação 1

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 0.7\%Nb$$

Equação 2

Onde todas as porcentagens dos elementos são dadas em peso. O uso deste tipo de Equação não é totalmente exato, visto que essa relação pode ser modificada por várias reações de precipitação envolvendo estes elementos e que foi originalmente prevista para o

uso em soldagem. Muitas equações como estas foram empiricamente desenvolvidas para a adequação a cada elemento de liga adicionado; porém, as equações acima são aceitas como as mais adequadas para as ligas estudadas neste trabalho.

O grande efeito do C e do N pode ser ainda maior quando ambos são adicionados juntos, visto que são os maiores agentes estabilizantes. A Figura 3.4 quantifica este efeito.

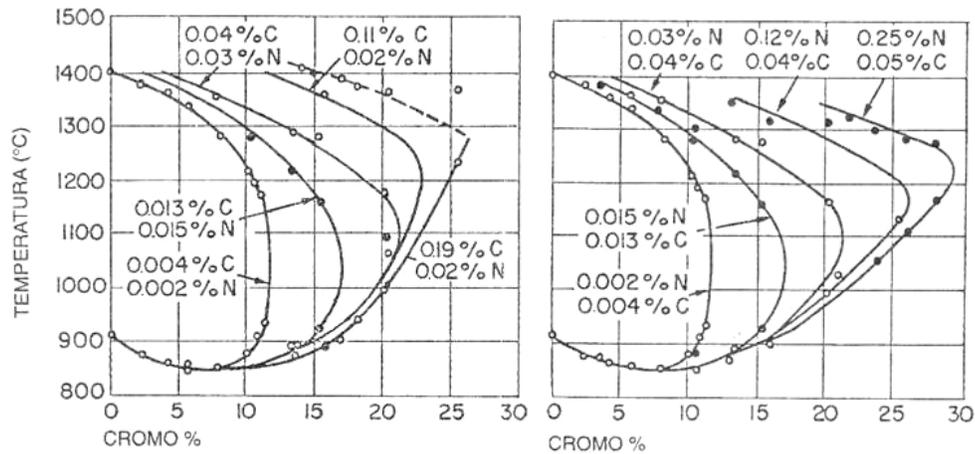


Figura 3.4: Efeito combinado do Carbono e Nitrogênio no campo austenítico. (Padilha 1994).

Estas equações e a Figura 3.4 permitem visualizar o poder austenitizante do Nitrogênio comparado aos demais, perdendo apenas para o Carbono que, por seus problemas associados principalmente à corrosão intergranular, através da sensitização, deve ser mantido em teores menores que os elementos muitas vezes considerados impurezas como o Fósforo e o Enxofre.

A solidificação de um aço inoxidável austenítico tem tradicionalmente quatro modos possíveis:

- Tipo A: Formação de dendritas de Austenita e solidificação completa apenas com esta fase;
- Tipo AF: Dendritas de Austenita e formação de Ferrita entre os braços dendríticos, já que os elementos estabilizadores da Ferrita segregam para esta região;
- Tipo FA: Solidificação ferrítica com a formação da Austenita nos últimos estágios de solidificação e também na fase sólida;
- Tipo F: Solidificação totalmente ferrítica.

O modo de solidificação desejado, e usado normalmente nos aços tradicionais AISI 304 e 316, é o modo em que a Ferrita formou-se inicialmente e posteriormente se transforma para Austenita. Normalmente um teor entre 3 e 6% de Ferrita Delta é desejável para evitar o risco de trincas à quente (PADILHA 1994).

A solubilidade do Nitrogênio melhora à medida que a temperatura da liga aproxima-se da fase sólida. No entanto, a passagem pelo campo Delta é o fator crítico para o aprisionamento do N na liga, visto que a solubilidade do Nitrogênio é baixa nesta fase.

Quando há formação de Ferrita Delta durante a solidificação, a solubilidade do Nitrogênio cai drasticamente para valores muito abaixo da solubilidade no aço líquido. No entanto, no estado sólido, assim que se atravessa o campo ferrítico e chega-se ao campo austenítico, a solubilidade do Nitrogênio aumenta novamente.

A Figura 3.5 apresenta a variação da solubilidade do Nitrogênio durante a solidificação. A diminuição da solubilidade do N quando passa pela região Delta é um dos maiores desafios enfrentados na produção de um aço inoxidável austenítico sem a adição de Níquel.

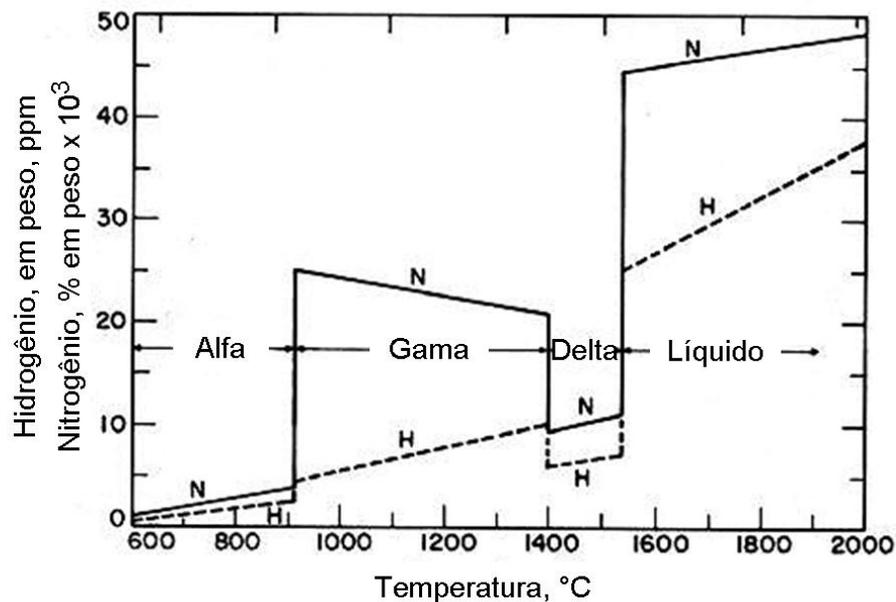


Figura 3.5: Variação da solubilidade de Nitrogênio com a temperatura. (Feichtinger 1999).

A mudança da atmosfera para um ambiente rico em Nitrogênio garante uma maior tendência à retenção dele, porém ainda hoje se torna um processo inviável em uma aciaria convencional.

3.3 Transformação Martensítica

A microestrutura CFC em aços inoxidáveis austeníticos é alcançada pela combinação da adição de Cromo e Níquel, onde a liga mais comum é a contendo 18% de Cromo e 8% de Níquel (AISI 304). Na série 200, o Níquel foi parcialmente substituído pelo Manganês. Como já visto, os átomos intersticiais favorecem a estabilização da estrutura CFC além de aumentar, significativamente, o endurecimento por solução sólida. O uso do Carbono, também intersticial, no entanto, é evitado por sua tendência a formar carbonetos e promover a sensitização.

A energia de falha de empilhamento dos aços inoxidáveis austeníticos é baixa, aproximadamente 20 mJ/m^2 e geralmente tende a aumentar com a adição dos elementos de liga; porém, a influência direta do Nitrogênio na EFE é ainda bastante discutida (GAVRILJUK 1999).

A maioria dos aços inoxidáveis austeníticos não é termodinamicamente estável à temperatura ambiente. Por isso, quando é aplicada tensão ou quando há uma deformação plástica localizada, acontece a transformação da Austenita metaestável em Martensita, que é termodinamicamente mais estável.

A Martensita pode ser formada em aços inoxidáveis austeníticos através de dois processos:

- Processo termicamente ativado: através da têmpera abaixo da temperatura ambiente (onde esta temperatura pode ser calculada de acordo com a composição química da liga);
- Processo mecânico: pode haver formação de Martensita abaixo da tensão de escoamento do material sendo conhecida como Martensita induzida pela tensão e também quando o material é encruado, isto é, sofre deformação plástica a frio, esta sendo conhecida como Martensita induzida pela deformação, ou seja, acima da tensão de escoamento, sendo esta a mais comum.

À medida que o material é deformado, criam-se cada vez mais locais preferenciais para a nucleação martensítica. Os pontos preferenciais de transformação são as bandas de cisalhamento, locais com falha de empilhamentos, Martensita ϵ e maclas de origem mecânica (OLSON 1972).

Um modo de verificar a estabilidade da Austenita, tanto frente à temperatura ambiente quanto em relação a sua composição química, é através do cálculo da temperatura de início da formação de Martensita M_S (Martensite Start). Muitas fórmulas foram desenvolvidas empiricamente para descrever o efeito da composição química em relação à temperatura de início da transformação martensítica ativada pela temperatura. Pickering (1984), em seu estudo, apresentou uma fórmula bastante aceita e usada até hoje. No entanto, devido ao seu desenvolvimento através de testes, estas fórmulas não contemplam, subestimam ou superestimam elementos tidos como não tradicionais, como no caso do Nitrogênio. A Equação 3 mostra os resultados encontrados por Pickering (1984):

$$M_S(^{\circ}\text{C}) = 502 - 810(\text{C}) - 1230(\text{N}) - 13(\text{Mn}) - 30(\text{Ni}) - 12(\text{Cr}) - 54(\text{Cu}) - 6(\text{Mo})$$

Equação 3

Um aço tipo AISI 304 tem sua M_S abaixo da temperatura ambiente; no entanto, deve-se observar que a transformação martensítica via deformação plástica pode ocorrer bem acima de M_S .

A temperatura M_S não é tão afetada por elementos substitucionais como Níquel e Cromo quanto pelos intersticiais Carbono e Nitrogênio. A precipitação de carbonetos M_{23}C_6 nos contornos de grão austeníticos ou nas maclas reduz o teor de Cromo e Carbono localmente, resultando em um aumento pontual de M_S nesta região, facilitando a transformação martensítica. Este artifício é usado para transformar a Austenita em Martensita em aços inoxidáveis tipo PH.

Outro parâmetro também utilizado para caracterizar a transformação martensítica induzida por deformação é chamado M_{d30} . Ele representa a temperatura em que há a formação de 50% de Martensita quando aplicada uma deformação verdadeira de 0.3 (ANGEL 1954). A Equação 4 apresenta cada elemento e sua respectiva influência na temperatura:

$$M_{d30} (\text{°C}) = 413 - 462 (\text{C+N}) - 9,2\text{Si} - 8,1 \text{Mn} - 13,7 \text{Cr} - 9,5 \text{Ni} - 18,5 \text{Mo}$$

Equação 4

O resfriamento abaixo da temperatura ambiente ou a deformação plástica possibilitam a formação de dois tipos de Martensita, a tipo α' e a tipo ε .

A Martensita ε tem estrutura cristalina hexagonal compacta HC, não é magnética, é formada nos planos compactos (111) da Austenita, e é muito similar a maclas de deformação em regiões com alta energia de falha de empilhamento, também formadas nos mesmos planos.

A martensita tipo α' tem estrutura cúbica de corpo centrado CCC com morfologia tipo placas, cercada também por placas de Austenita dos planos (111), além da grande diferença de ser ferromagnética, enquanto que a fase ε continua sendo paramagnética como a Austenita. Normalmente a fase α' é formada diretamente da Austenita, enquanto que a fase ε é considerada uma fase intermediária; porém, a transformação direta é possível (MANGONON, 1970).

O aparecimento de cada um destes tipos depende de vários fatores tais como energia de falha de empilhamento, composição química, temperatura e modo e taxa de deformação. Os principais fatores que influenciam a formação da Martensita α' são (TALONEN 2007):

- Composição química da liga;
- Temperatura (tanto local como ambiente);
- Nível de deformação;
- Taxa de deformação;
- Tamanho de grão austenítico.

Normalmente a quantidade de Martensita formada aumenta com o grau de deformação, diminuição da temperatura de deformação e com o aumento da velocidade de transformação. O efeito do tamanho de grão ainda é muito controverso.

Um ponto interessante é que a transformação de Austenita para Martensita α' causa uma expansão volumétrica de aproximadamente 2,6% e que a transformação de Austenita para Martensita ϵ causa uma contração volumétrica de cerca de 1,1%, ambas causando tensões internas que dificultam a previsão das propriedades das ligas.

Ainda se deve levar em conta que os usos de elementos formadores de carbonetos, como o titânio, podem promover a formação de Martensita, visto que eles removem o Carbono que está em solução sólida e assim melhoram a estabilização da Ferrita.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Materiais Utilizados

A fabricação das cinco diferentes ligas utilizadas neste trabalho foi feita em escala piloto no centro de pesquisas compartilhado pela Arcelor Mittal e com o departamento de Ciência dos Materiais da Universidade de Gent, ambos na Bélgica. A elaboração das ligas foi realizada em um forno de indução à vácuo sob atmosfera protetora de Nitrogênio para minimizar a perda de Nitrogênio da liga durante o procedimento.

Cada lingote produzido pesando aproximadamente 100 kg foi fatiado no sentido transversal, em fatias de 250x120x25 mm e recozido à temperatura de 1250⁰C, por 30 minutos. A seguir cada liga foi laminada a quente até alcançar uma espessura de 5 mm, em uma temperatura final de aproximadamente 950⁰C. O passo seguinte constituiu de um recozimento das ligas à 1080⁰C durante 8 minutos e então temperadas em água para evitar possível precipitação durante o resfriamento lento e para garantir a completa preservação da fase austenítica.

Todas as ligas estudadas apresentaram o mesmo procedimento de caracterização. As ligas, após sua fabricação, tiveram sua composição química e microestrutura avaliada antes dos próximos ensaios. A Figura 4.1 apresenta a sequência de ensaios a que cada liga foi submetida.



Figura 4.1: Fluxograma de procedimento usado para avaliação das ligas.

Para atingir uma espessura de 4 mm, as ligas foram laminadas à frio, mais uma vez recozidas e laminadas até a espessura aproximada de 2,2 mm. Após a usinagem via eletroerosão dos corpos de prova de tração, todas as ligas foram novamente aquecidas à 1100⁰C por 8 minutos e temperadas em água, antes da realização dos testes, com objetivo de igualar as microestruturas, removendo qualquer deformação prévia oriunda da laminação à frio. A Tabela 4.1 apresenta a composição das ligas estudadas. Os teores de Carbono, Manganês, Cromo, e Nitrogênio das ligas foram medidos através da técnica de espectroscopia de absorção atômica enquanto que os demais foram quantificados através de espectroscopia de emissão ótica.

Tabela 4.1 Composição química das ligas utilizadas

Liga	C	Mn	Cr	Ni	Mo	N	Cu	Si	S
A	0.34	12.2	17.5	0.45	0.06	0.025	0.01	0.25	0.008
B	0.18	17.9	17.7	0.62	0.08	0.322	0.02	0.24	0.006
C	0.04	17.7	17.9	0.2	0.17	0.489	1.73	0.17	0.007
D	0.05	18.6	17.1	0.36	0.01	0.411	1.63	0.01	0.01
E	0.18	12.7	17.8	0.43	1.1	0.41	0.34	0.24	0.01

A base das ligas está nos diferentes teores de Manganês, Nitrogênio e Carbono e suas combinações. Elementos de liga com funções específicas foram adicionados para avaliar a sua resposta frente aos testes. Foram usadas ligas com teores de Manganês de aproximadamente 12% e 18% para avaliar, juntamente com o Nitrogênio, seu efeito na estabilização da Austenita, visto que, além da estabilização austenítica à temperatura ambiente, o Manganês é considerado como um dos melhores agentes para evitar a transformação martensítica induzida por deformação.

As ligas A e E tem como base 12% Mn e 18%Cr; porém, a liga A é que apresenta menor teor de Nitrogênio e maior teor de Carbono e a liga E tem adição de Molibdênio. As ligas B, C e D têm, aproximadamente, 18% de Cromo e de Manganês; no entanto, foi adicionado Cobre nas ligas C e D. As ligas B e C têm combinações diferentes de Carbono e Nitrogênio.

A adição de cobre e molibdênio teve o objetivo de melhorar o desempenho das ligas frente a meios corrosivos. Milititsky et al (2008a) detalharam ensaios de corrosão e resultados das ligas apresentadas neste trabalho.

4.2 Ensaio de Tração e de Deformação Controlada

As propriedades mecânicas típicas de um aço inoxidável austenítico da série 300, com a adição de Níquel, em seu estado recozido, garante uma tensão de escoamento mínima variando entre 200 MPa e 275 MPa e a tensão máxima variando entre 520 MPa e 760 MPa (ASM Specialty Handbook: Stainless Steels 1994).

Estas grandes diferenças entre as tensões de escoamento e a máxima devem-se ao fato do aço inoxidável austenítico ter grande capacidade de aumentar sua resistência mecânica através do encruamento. Porém, mesmo com este grande aumento da resistência, esta classe ainda apresenta grande capacidade de alongamento, chegando até aproximadamente 60%.

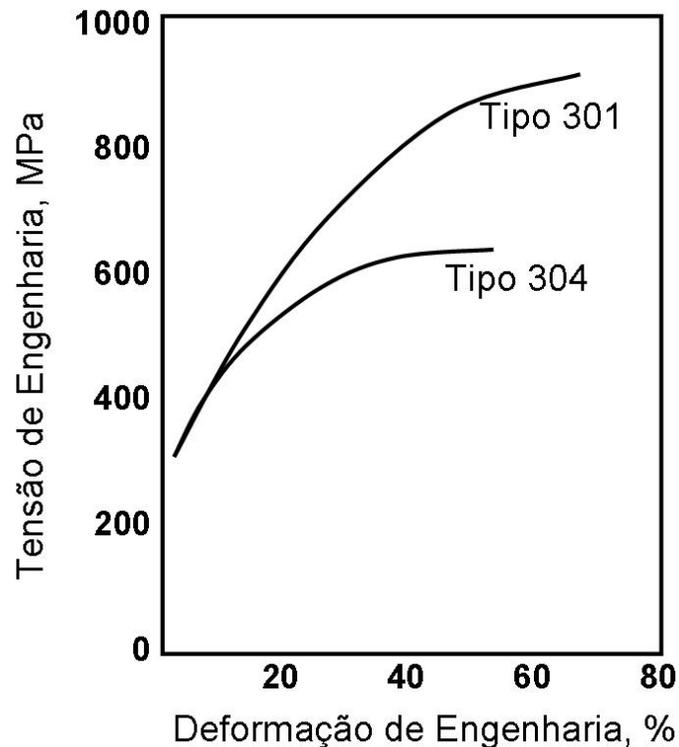


Figura 4.2: Comparativo da curva tensão-deformação dos aços 301 e 304. A maior taxa de encruamento deve-se a formação da Martensita induzida pela deformação. (Metals Handbook v. 1 1990).

Normalmente, o ensaio de tração é utilizado para caracterizar a deformação elástica e plástica e também as tensões de escoamento e ruptura dos materiais, fornecendo uma boa idéia do desempenho do material frente a tensões estáticas aplicadas. Um corpo de prova é tracionado até o seu ponto de ruptura, enquanto carga e alongamento são monitorados.

Aumentando a deformação plástica, também aumenta a tensão de cisalhamento, provocando o encruamento do material, então a tensão máxima de engenharia, ou limite de resistência à tração (LRT), é alcançada devido à deformação não uniforme na região central do corpo de prova. Além disso, ainda pode ocorrer a transformação martensítica induzida pela deformação, muito importante no caso dos inoxidáveis austeníticos. A estricção do corpo de prova, deformação não homogênea, dá-se no momento em que o aumento da resistência mecânica provocado pelo encruamento não compensa a diminuição da seção resistente no centro do corpo de prova.

Três corpos de prova foram utilizados para a realização de cada deformação controlada e para o ensaio de tração tradicional. Os ensaios mecânicos foram realizados em uma máquina de ensaios INSTRON 5569.



Figura 4.3: Máquina de ensaio universal usada no ensaio de tração.

O corpo de prova utilizado segue a norma ASTM E-8M (12,5 mm de largura, 50 mm comprimento). Devido aos 50 mm de comprimento da área de ensaio corpo de prova, ele também é chamado de A-50, e foram retirados, através de eletro-erosão, na direção da laminação, apresentado na Figura 4.4.

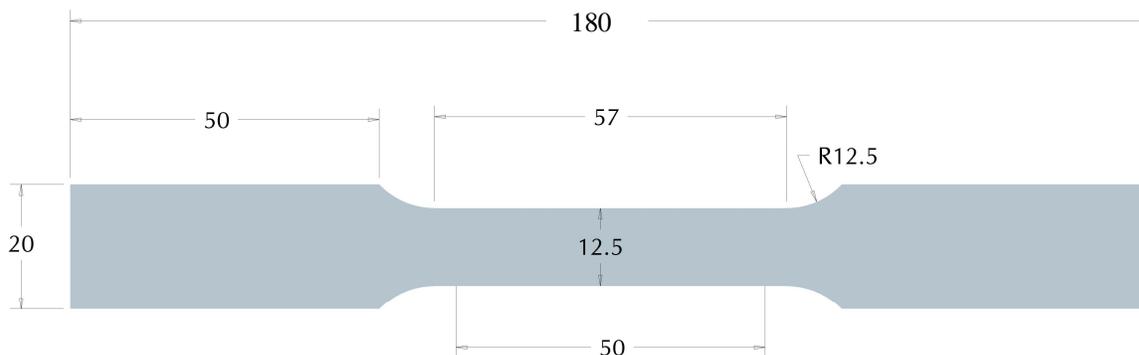


Figura 4.4: Desenho do corpo de prova (em milímetros) utilizado para o ensaio de tração e para os ensaios de deformação controlada.

Os ensaios de deformação controlada foram realizados tendo como base a tensão de ruptura do material, em engenharia, obtida através do ensaio de tração convencional e calculada para serem realizados em deformações de engenharia de 5%, 10%, 15%, 20%, 30% e 40%. A taxa de deformação usada para todos os ensaios foi de $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Para garantir a homogeneidade dos materiais, todas as ligas foram previamente recozidas para eliminar qualquer fração de deformação plástica remanescente da laminação.

4.3 Medição de Saturação Magnética

A ocorrência simultânea de Martensita ϵ e da Martensita α' dificulta a caracterização e quantificação individual de cada fase via Difração de Raios-X e principalmente seu mecanismo de formação. A identificação microestrutural é prejudicada devido à quantidade de picos de cada fase e sua possível sobreposição.

A técnica de medição da saturação magnética do material consiste em um equipamento contendo uma bobina magnética, que produz um alto e homogêneo campo magnético entre os pólos norte e sul. Para a medição, cada amostra é inserida entre a

bobina, o que produz um pulso voltagem intenso, então a integral deste pulso induzido é medida.

A Figura 4.5 apresenta o desenho esquemático de funcionamento do equipamento.

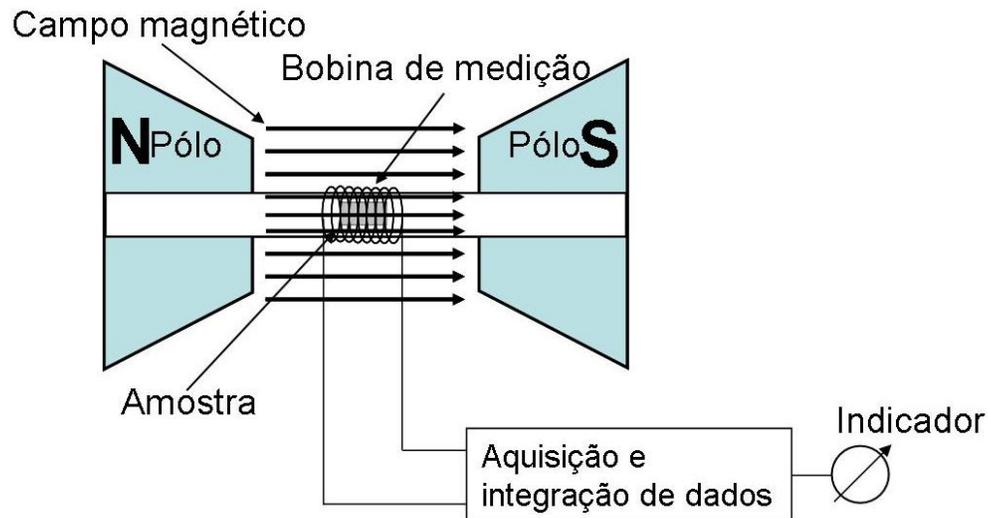


Figura 4.5: Esquema de funcionamento do equipamento de medição de saturação magnética.

Quando uma amostra magnética é passada através da bobina, a magnetização J da amostra induz um pulso de voltagem U_{ind} , já conhecido pela lei da indução, e este é calculado como a seguir:

$$U_{ind} = N \cdot A \cdot \frac{dJ}{dt}$$

Equação 5

Onde:

- N é o número de voltas da bobina de medição;
- A é a área transversal da bobina de medição
- t é o tempo.

A pesquisa de Wirthl et al (2003) demonstrou que a forma geométrica da amostra não tem influência significativa no sinal medido, desde que o comprimento da bobina seja muito maior que a largura e comprimento da amostra.



Figura 4.6: Equipamento utilizado para medição de saturação magnética dos materiais.

As amostras foram retiradas do centro do corpo de prova de tração, conforme Figura 4.6, tendo forma retangular com aproximadamente 2,5 centímetros de comprimento e com larguras e espessuras variáveis devido à deformação ocorrida durante o ensaio de tração e deformação controlada.

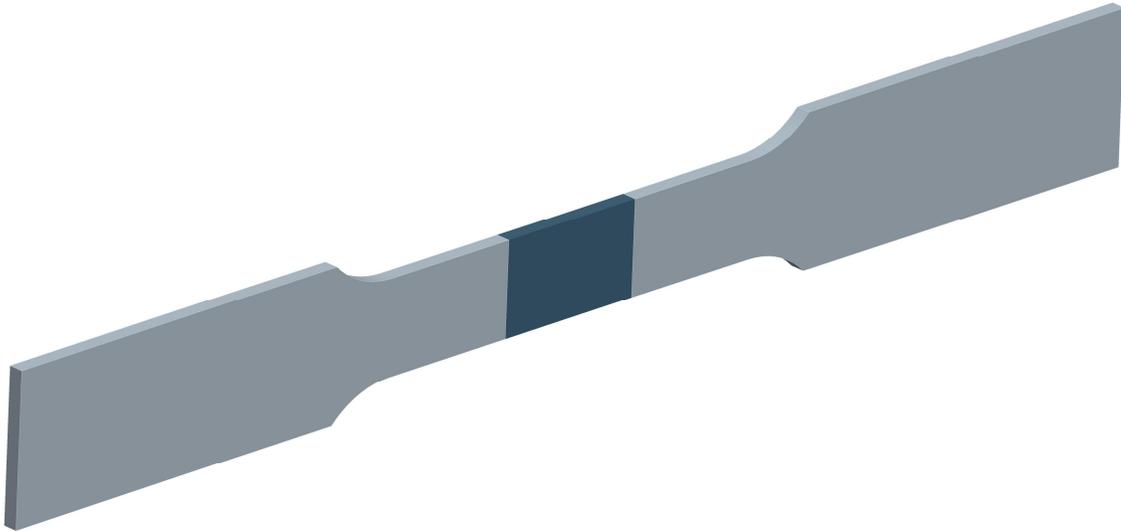


Figura 4.7: Local de retirada do corpo para medição de saturação magnética e de Difração de Raios-X.

A magnetização J de cada amostra pode ser calculada a partir da seguinte fórmula.

$$J = \frac{\int U_{ind} dt}{\frac{N}{l} \cdot V}$$

Equação 6

Onde:

- l é comprimento da bobina
- V é o volume do corpo de prova.

Ferrita e Austenita têm comportamentos magnéticos distintos. Em uma amostra de Ferro puro, somente a quantidade de Ferrita pode induzir um pulso voltaico na bobina de medição. Para garantir que toda a Ferrita presente na amostra esteja magnetizada, o campo magnético induzido pelo equipamento deve ser alto bastante para levar toda a amostra a um estado de saturação magnética.

Para a Ferrita pura, a saturação de magnetização é aproximadamente $J_s^{Fe} = 2,158T$ (Wirthl et al, 2003). Em um caso de mistura de Ferrita e Austenita, a quantidade necessária para magnetizar completamente a amostra diminui com o aumento da quantidade de Austenita,

já que essa não pode ser magnetizada. A quantidade de Austenita A_{Aust} (%) pode ser calculada da seguinte maneira:

$$A_{aust} = \frac{J_S^{Fe} - J_m}{J_S^{Fe}} \cdot 100\%$$

Equação 7

Onde J_m é a saturação de magnetização da amostra, calculada pela Equação 7.

Esta simples correlação somente é válida em um estado de saturação magnética. No caso dos aços ligados à saturação para magnetização é diminuída devido à presença de elementos de liga. Na Equação 7, a saturação de magnetização da Ferrita pura deve ser substituída pela saturação de magnetização da liga sem a contribuição austenítica (J_S^{Liga} por J_S^{Liga}).

Há duas forma de obter-se J_S^{Liga} . A primeira é medindo a magnetização de saturação de uma amostra de referência, de mesma composição química, garantindo que não haja a presença de Austenita nesta amostra. Neste caso, a quantidade de Austenita é calculada por:

$$A_{aust} = \frac{J_S^{Liga} - J_m}{J_S^{Liga}} \cdot 100\%$$

Equação 8

No caso de não existir uma amostra de referência, como acontece particularmente neste trabalho e em todos os projetos desenvolvimento de uma liga inédita, a influência de cada elemento de liga adicionado deve ser considerada.

Diversos autores já calcularam para as ligas mais comuns o fator de diminuição α , que indica o quanto diminui a saturação de magnetização devido à adição de cada elemento de liga (WEBERBERGER 1970). Neste caso, o volume de Austenita é calculado como a seguir:

$$A_{aust} = \frac{\left(J_S^{Fe} - \sum_n (\alpha_n A_n) \right) - J_m}{J_S^{Fe} - \sum_n (\alpha_n A_n)} \cdot 100\%$$

Equação 9

Onde α_n e A_n (em %) são respectivamente o fator de diminuição magnética e a quantidade de elemento de liga na amostra.

O método mais prático é usando a Equação 9, apesar de não ter tanta exatidão quanto no primeiro método, devido a não necessitar de uma amostra de referência, o que não é viável no caso de um desenvolvimento de uma nova liga; no entanto, a diferença de resultados apresentada entre os dois métodos é menor que 0,1%.

A comparação entre o método de saturação magnética e o método de Difração de Raios-X pode ajudar a separar as fases presentes e ter uma segunda medida de quantidade de Martensita α' . No entanto, o método magnético apresenta uma média de toda uma amostra, enquanto que a Difração de Raios-X apresenta um resultado localizado na superfície da amostra.

4.4 Difração de Raios-X

A técnica de Difração por Raios-X é tradicionalmente usada para fazer a caracterização e quantificação das fases presentes nos materiais. Esta técnica permite encontrar as fases presentes na estrutura de cada material devido à difração de raios X de cada plano cristalino do material. Alguns inconvenientes surgem à medida que se aumenta o número de fases de interesse, já que pode haver coincidência ou sobreposição de picos de diferentes estruturas cristalinas.

Apesar de os programas de identificação das fases possuírem grande memória de padrões de difração característicos, a correta identificação pode ser prejudicada. Alguns cuidados na interpretação dos resultados devem ser tomados, já que a área analisada é a região próxima à superfície e não uma média de cada amostra, no caso de materiais que não estão no estado de pó.

Cada amostra foi cuidadosamente lixada com o objetivo de no final do polimento a região analisada fosse sempre a mesma, isto é, na seção central da espessura de cada corpo

de prova, de acordo com a figura 4.7. As amostras não foram polidas eletroquimicamente devido à grande presença de inclusões, o que causava pites de corrosão durante o processo. Cada amostra ensaiada passou pelo procedimento padrão de metalografia, onde a sequência de lixamento partiu da granulometria 220 passando pelas lixas 320, 400, 600 e 1200. Para o polimento mecânico, foi usado pasta de diamante de 4 μm e a seguir pasta de diamante de 1 μm .

As análises foram realizadas em um difratômetro Siemens D5000 com fonte de radiação $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda= 0,070926$) com energia de 50 kV e corrente de 50 mA. A velocidade de varredura foi de 0,13°/minuto em análises a cada 0,02° tendo como ângulo inicial 18° e final 48°. A análise quantitativa das fases foi feita através do método da comparação direta proposto por Cullity (1978) e processada via um algoritmo computacional. O método está baseado no princípio de que a intensidade da área de cada pico difratado é proporcional à fração volumétrica de cada fase presente.

5 RESULTADOS

As ligas apresentam microestrutura inicial austenítica com pequenas concentrações de Ferrita Delta, encontradas via medição de saturação magnética e em teores normais para ligas austeníticas, exceto as ligas A e C, que apresentaram quantidades mais significativas. Não foi possível a visualização de Ferrita Delta via microscopia ótica; no entanto, destaca-se o excesso de inclusões do tipo Sulfeto de Manganês.

A presença excessiva de inclusões deve-se ao fato de que as ligas foram produzidas em escala piloto e em equipamentos não industriais e que as ligas apresentam altos teores de Mn.

A liga A apresentou tamanho de grão médio de 30 μm enquanto que as demais ligas apresentaram tamanho de grão variando entre 50 e 70 μm .

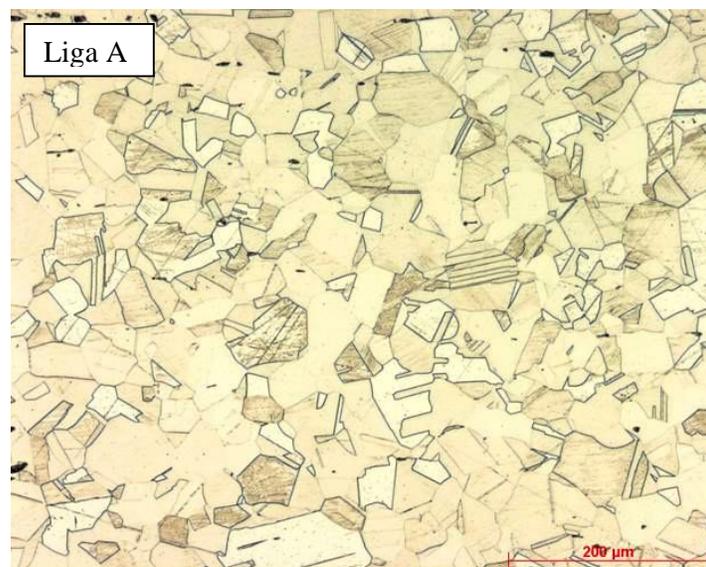


Figura 5.1: Micrografia da liga A composta de microestrutura austenítica com a presença de inclusões de Sulfeto de Manganês.

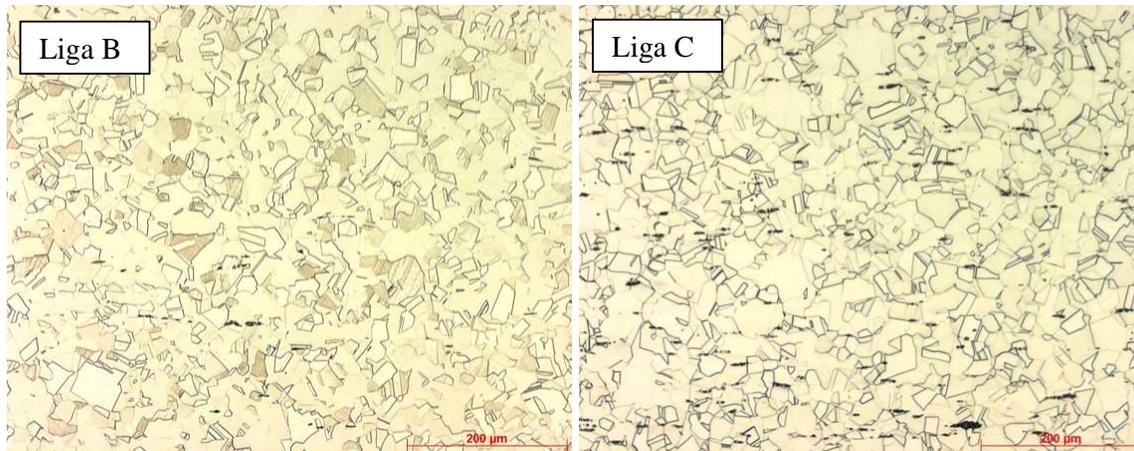


Figura 5.2: Micrografia das ligas B e C compostas de Austenita e inclusões de Sulfeto de Manganês.

5.4 Ensaio de tração

Os resultados obtidos apresentaram similaridade de valores de deformação e evidenciaram maior tensão máxima na liga A quando em comparação com as demais; no entanto, não apresentando grande variação na tensão de escoamento. A Tabela 5.1 apresenta os resultados de tensão de escoamento, tensão máxima e alongamento das ligas onde se destaca a diferença da tensão máxima de escoamento da liga A em comparação as demais.

Todas as ligas apresentaram tensão máxima entre 770 e 930 MPa, exceto a liga A, onde valores próximos de 1140 MPa foram alcançados.

Tabela 5.1: Características das ligas ensaiadas.

Liga	$\sigma_{e 0,2}$, MPa	σ_m , MPa	Alongamento, %
A	263	1136	65
B	279	875	65
C	296	851	63
D	256	777	62
E	304	922	63

A deformação máxima encontrada nas ligas foi sempre acima de 60%. A liga A apresentou maior taxa de encruamento que as demais, partindo de uma deformação 0,2% com uma tensão de 263 MPa e atingindo tensão máxima em 1136 MPa. Os resultados deste ensaio mostraram que as ligas apresentam desempenho superior quando comparadas aos aços inoxidáveis austeníticos tradicionais, como o AISI 304.

A Figura 5.3 apresenta o resultado dos ensaios de tensão/deformação de engenharia de todas as ligas onde é possível ver a diferença na resistência mecânica da liga A em comparação com as demais.

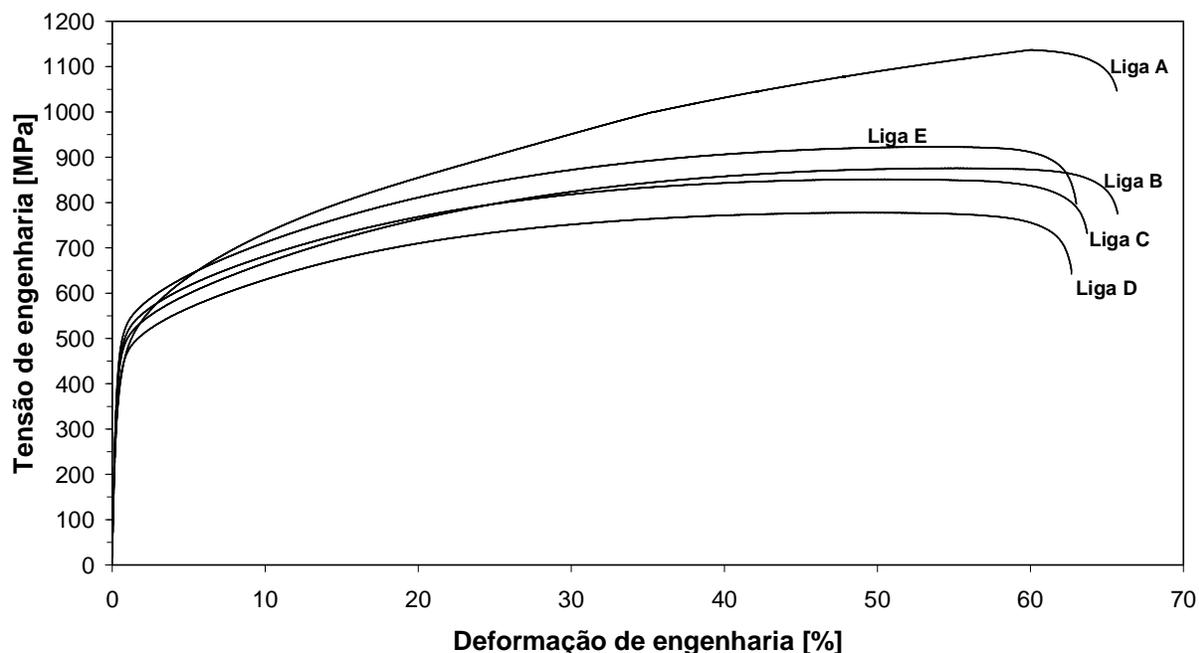


Figura 5.3: Curvas tensão/deformação das ligas.

5.5 Medição de saturação magnética

A estabilidade magnética das ligas foi medida na área mais crítica do corpo de prova de tração, ou seja, no centro deste como visto na Figura 4.7.

Todas as ligas tiveram sua saturação magnética medida primeiramente no estado recozido (sem deformação plástica remanescente dos processos prévios de laminação) para a posterior comparação com as amostras que foram deformadas via tração de um corpo de prova.

As frações magnéticas apresentadas na Figura 5.4 evidenciam que as ligas B, C e E mantiveram-se aproximadamente constante no teor de 1% durante todas as medições após deformação plástica. A liga D variou entre 2 e 3% durante os ensaios e a liga A apresentando uma fração magnética de 3% , devido à presença de Ferrita Delta no estado recozido, tendo pequeno aumento na amostra quando deformada em 10% e rápido

crescimento de sua fração magnética quando em deformações acima de 15%, atingindo valores de saturação magnética de 23% na deformação máxima de 40%.

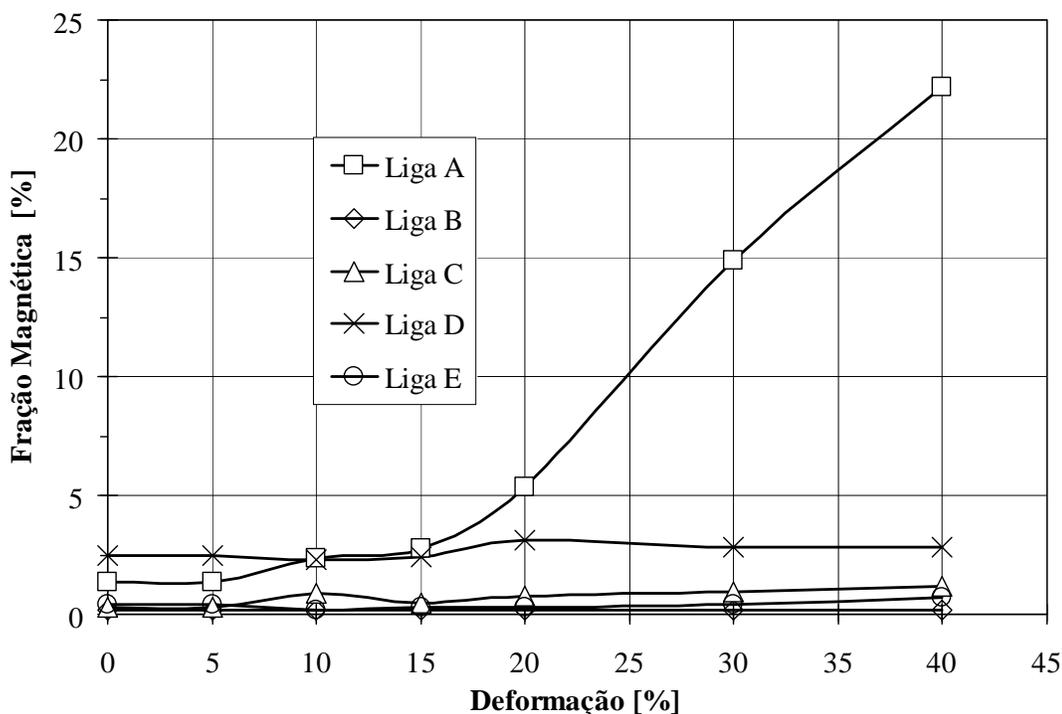


Figura 5.4: Evolução das medições de saturação magnética das ligas estudadas em diferentes deformações.

5.6 Difração de Raios-X

A análise do difratograma de cada fase não mostrou mudança significativa para todas as ligas, exceto a liga A. O resultado das análises via Difração de Raios-X mostraram estabilidade frente à deformação nas ligas B, C, D e E, enquanto que a liga A apresentou grande variação nos picos de intensidade, além de maior ruído no sinal medido. Foram encontradas diversas variações de intensidades dos picos das fases presentes e algumas fases apresentaram relativa sobreposição.

Como objetivo de apresentar todos os picos em termos de fração volumétrica ou porcentagem, todos os picos das fases presentes foram divididos pela intensidade do maior pico encontrado. As Figuras de 5.5 a 5.9 apresentam os difratogramas de onde foram calculadas as quantidades de cada fase presente e suas variações.

Através do método proposto por Cullity é possível ter uma visão geral das transformações além de quantificá-las; no entanto, não calcula diretamente a evolução de cada plano durante a deformação.

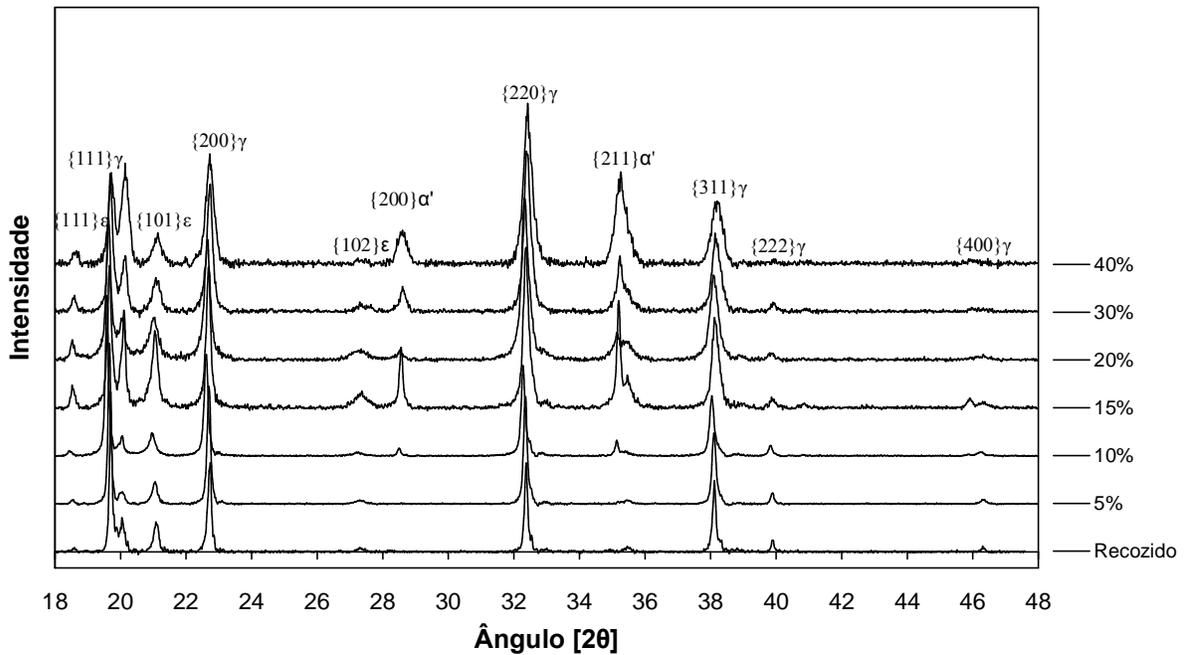


Figura 5.5: Difratoograma de Raios-X da liga A com notável ruído de medição e grande variação de intensidade das fases presentes.

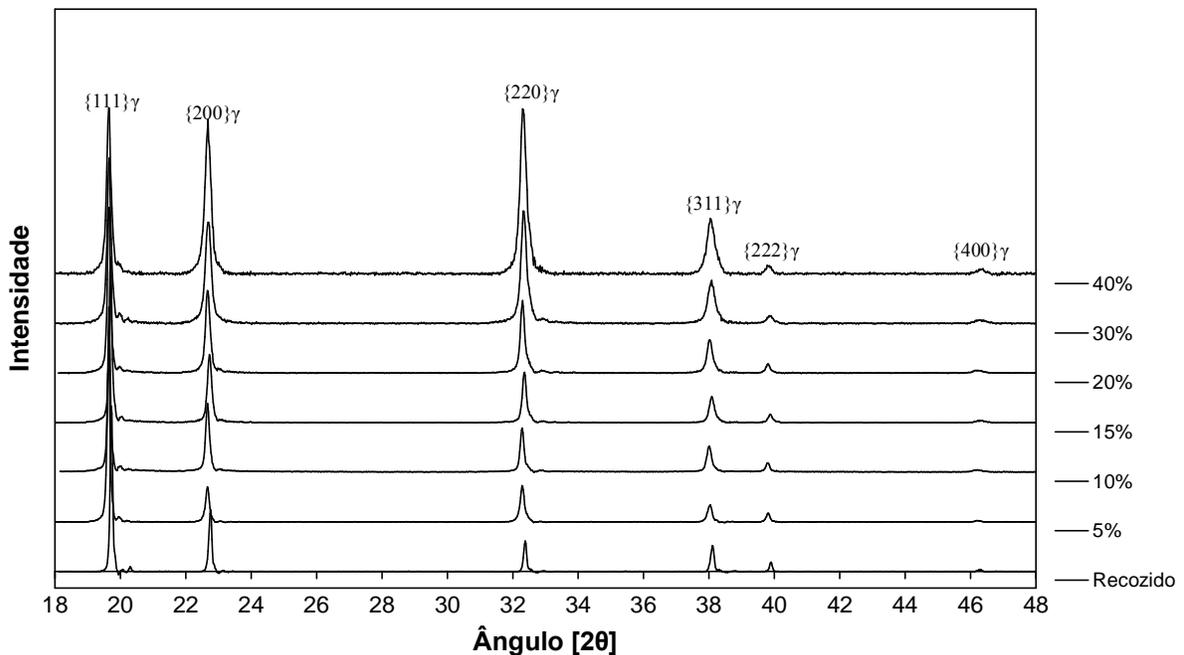


Figura 5.6: Difratoograma de Raios-X da liga B sem alterações significativas durante as deformações.

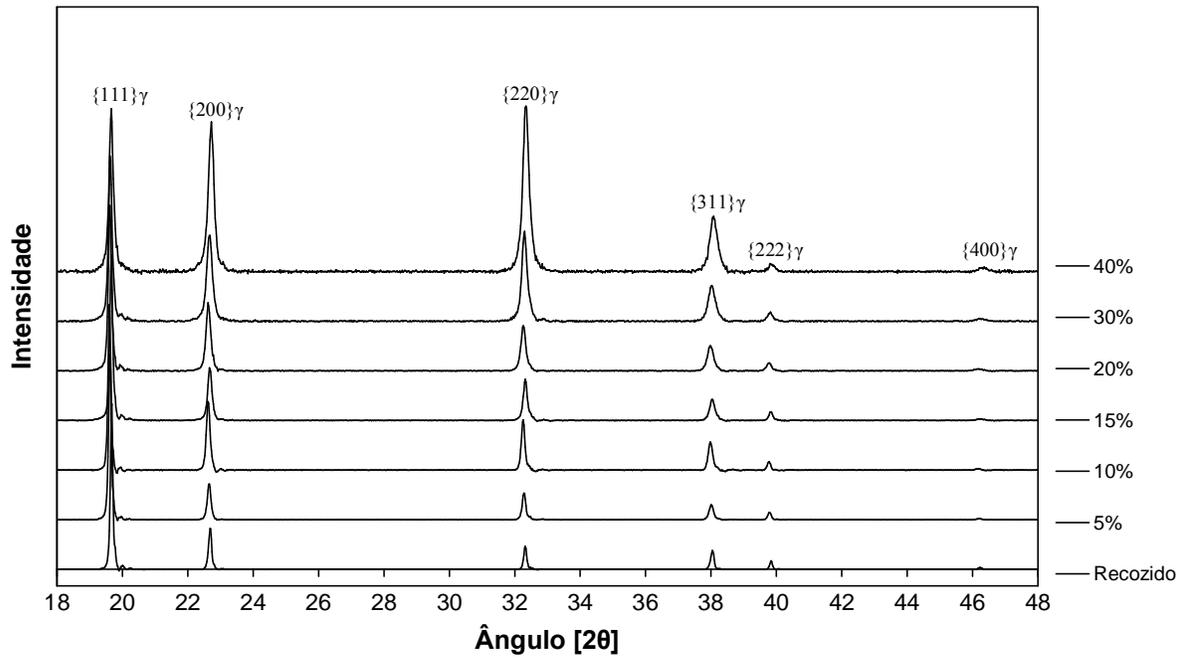


Figura 5.7: Difratoograma de Raios-X da liga C sem alterações significativas durante as deformações.

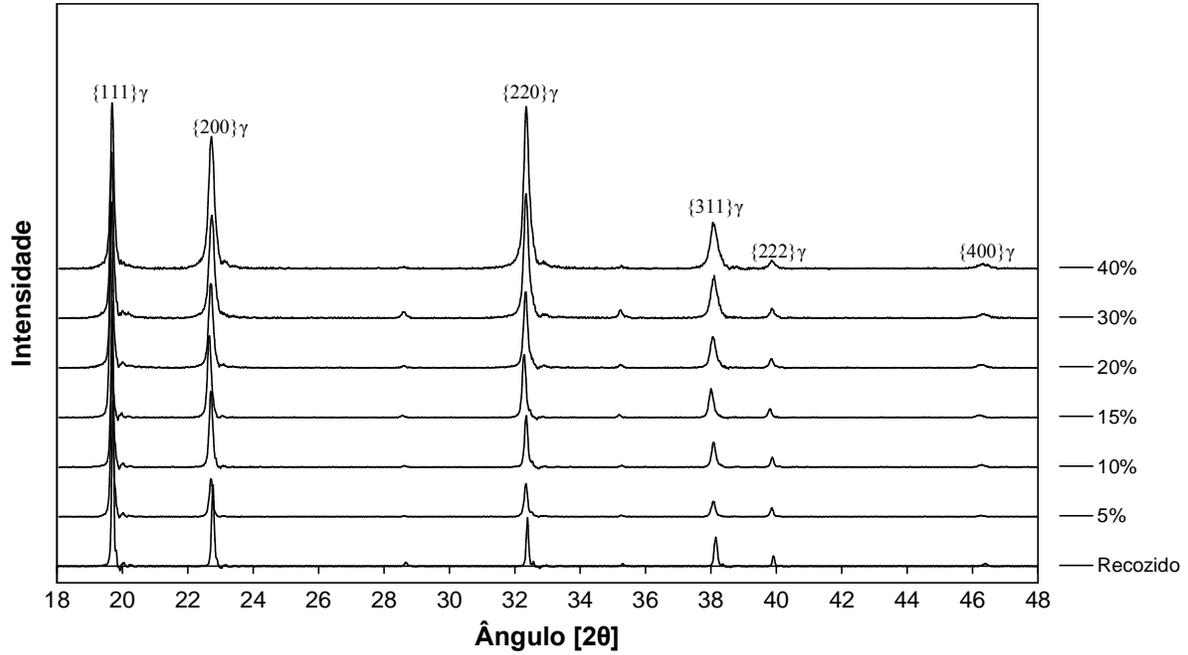


Figura 5.8: Difratoograma de Raios-X da liga D apresentando pouca mudança durante as deformações.

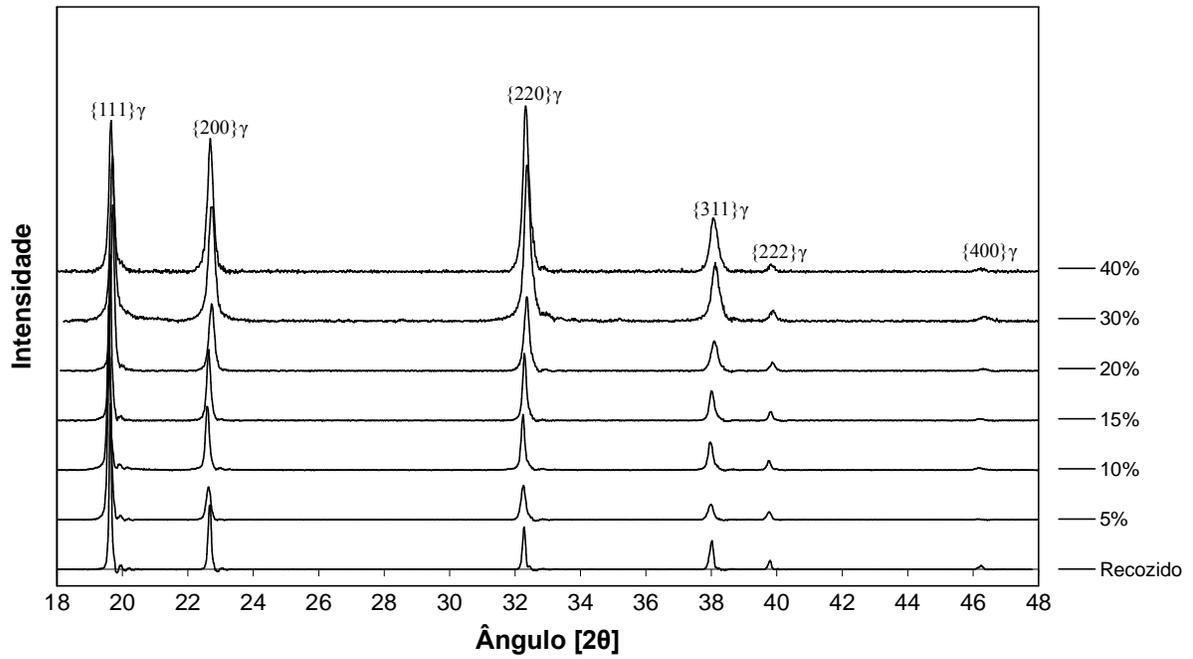


Figura 5.9: Espectro de Difração de Raios-X da liga E não apresentando mudança significativa durante as deformações.

6 DISCUSSÃO

A análise conjunta dos dados obtidos nos ensaios de Difração de Raios-X e de medidas de saturação magnética das ligas mostrou coerência nas transformações de fase presentes com o descrito na literatura.

Todas as ligas apresentaram microestrutura inicial totalmente austenítica, exceto as ligas A e D, onde a liga A apresentou microestrutura composta de uma matriz austenítica com presença de Ferrita Delta, apenas detectada via medidas de saturação magnética e Martensita ϵ encontrada nas análises de Difração de Raios-X, enquanto que a liga D apresentou Ferrita δ em teores menores do que 3% nas análises de saturação magnética dos corpos de prova.

A liga A apresentou uma microestrutura austenítica metaestável, visto que houve mudança de fase enquanto deformada. A partir de 10% de deformação, o teor de Martensita ϵ aumenta até um nível de deformação de aproximadamente 18% na liga A, enquanto que acima desta deformação há formação de Martensita induzida por deformação α' , e sua quantidade aumenta até a deformação máxima de 40%, enquanto que a fração da fase Épsilon decai até o fim da deformação controlada, após atingir o seu teor máximo em aproximadamente 20%.

A Tabela 6.1 apresenta a quantidade presente de cada fase durante as deformações e mostra a queda de Épsilon a partir de 20 %, ou seja, na medida em que Alfa começa a aparecer. Isto deve estar relacionado à nucleação e crescimento de Alfa a partir da fase Épsilon. Bracke (2007) mostrou que α' pode nuclear e crescer a partir das ripas de ϵ e Milititsky et al mostraram que isto aconteceu de fato nas ligas apresentadas neste trabalho; porém, a transformação de Austenita diretamente para Alfa não pode ser desconsiderada.

Tabela 6.1: Quantidade das fases presentes na liga A via análise dos dados de Difração de Raios-X.

Deformação, %	Austenita, %	Martensita α', %	Martensita ϵ, %
0	89,25	1,75	9
5	90,55	1,35	8,1
10	88,05	2,35	9,6
15	79,85	2,75	17,4
20	76,45	5,35	18,2
30	70	14,9	15,1
40	67,4	22,2	10,4

As demais ligas apresentaram estabilidade microestrutural quando em deformações de até 40%, não mudando sua fração magnética e nem mesmo variação das quantidades de fases presentes quando analisadas via Difração de Raios-X. Os espectros de difração não apresentaram variação significativa das fases.

Através da análise da curva tensão deformação da liga A, observou-se um resultado condizente com o que a literatura apresenta, que o aparecimento da Martensita α' causa considerável aumento de resistência mecânica, visto que foi aumentado o limite máximo em tração e a taxa de encruamento (analisada somente pela mudança de inclinação da curva); no entanto, não foi realizada micro ou nanodureza para avaliar a mudança de dureza das fases devido ao aumento da densidade de discordâncias.

O efeito da Martensita Épsilon no aumento da resistência não é tão acentuado quanto o de Alfa, sendo sua presença normalmente desprezada pela literatura. Talonen (2007) mostrou que, com aumento da taxa de deformação e da temperatura, evita-se a transformação martensítica induzida pela deformação, ou seja, da Austenita para a Martensita α' . Isto se deve à dependência que a energia da falha de empilhamento tem da temperatura (tanto ambiente quanto localizada no material).

A fração magnética da liga A mostrou que a formação de Martensita Alfa começa suavemente a partir de 5% e aumenta significativamente a partir de 15%. Este resultado é similar aos estudos de Talonen (2007), que concluiu que a formação de Épsilon tem maior força entre 5 e 20%, onde a partir deste valor predomina a formação de Alfa a partir de Épsilon e transformada diretamente da Austenita.

Pela Figura 6.1 pode-se notar o aparecimento da Martensita α' no momento em que a quantidade de Martensita ϵ começa a diminuir. A diminuição da quantidade de Austenita neste mesmo estágio pode indicar a transformação direta de Austenita para Martensita α' .

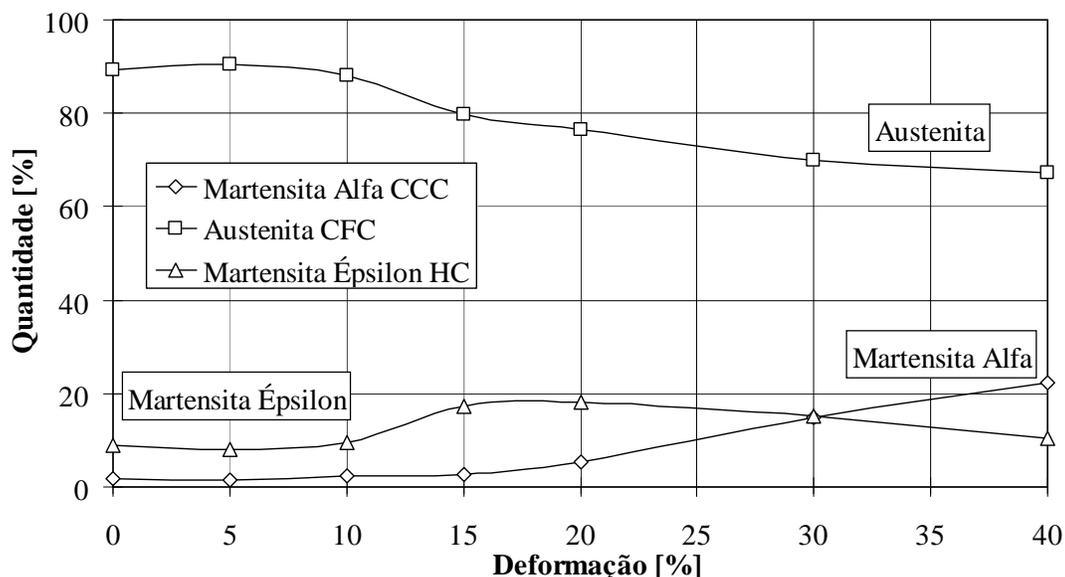


Figura 6.1: Variação das quantidades de fases presentes na liga A medidas via Difração de Raios-X após as deformações.

A possibilidade de aparecimento de maclas de deformação não foi avaliada devido à complexidade de sua caracterização; no entanto, sua presença deve interferir no resultado do ensaio de tração e como locais propícios para a nucleação martensítica. O encruamento de ligas contendo Nitrogênio está fortemente relacionado aos mecanismos de maclagem. Estas maclas são relatadas como um dos mecanismos mais importantes na explicação da alta taxa de encruamento apresentado por aços contendo Nitrogênio.

Gavriljuk et al (1999) encontraram maclas e Martensita ϵ (hexagonal compacta) em ligas similares e Saller et al (2006) concluíram que ambos são mecanismos competitivos e influenciados pela EFE. Kibey et al (2006) mostraram o efeito do Nitrogênio na EFE; no entanto, ainda há muitas discussões pela comunidade científica neste tópico.

O aparecimento da Martensita α' governa a elongação uniforme, afetando a taxa de encruamento. A avaliação feita por Milititsky et al (2008) via EBSD (Electron Backscattered Diffraction) nas ligas avaliadas neste trabalho mostrou que as ligas apresentaram os mesmos resultados da literatura encontrados por Bracke, que a Martensita α' é formada na interseção das ripas de Martensita ϵ ; no entanto, a queda do teor de Austenita a partir de 10% de deformação é provavelmente devido à transformação da Austenita para Martensita Alfa.

7 CONCLUSÕES

A utilização de diversas técnicas utilizadas neste trabalho permitiu caracterizar as alterações sofridas por cinco ligas de aço inoxidável austenítico sem a adição de Níquel quando deformadas controladamente. A formação de Martensita induzida pela deformação não impossibilita o uso de uma liga desta classe em condições onde o aço inoxidável austenítico tradicional é usado; no entanto, deve ter sua aplicação criteriosamente selecionada para que qualquer mudança de fase presente não seja prejudicial.

Apenas a caracterização da estabilidade mecânica estática não dita em que situação uma liga pode ser usada; contudo, mostra quais são as reais limitações desta frente a processos de conformação tradicionalmente usados para obter a forma desejada para uso. A alta capacidade de encruamento destes materiais pode direcioná-los a aplicações específicas em que o aumento da resistência seja necessário e onde a resistência frente a um ambiente demasiadamente agressivo não seja preocupação.

A liga A apresentou estrutura inicial austenítica com pequenos traços de Ferrita. Após a análise dos resultados dos ensaios, conclui-se que é uma liga com microestrutura metaestável quando deformada mecanicamente, uma vez que muda sua microestrutura inicial quando sofre esforços que levam à deformação plástica. A aplicação desta liga em processos de fabricação tradicionais, principalmente os de conformação, deve ser feita com acompanhamento de ensaios específicos comparativos a sua aplicação, seja ele um processo de estampagem, forjamento, embutimento, etc.

A transformação martensítica pode tornar o material mais suscetível à corrosão e passa de um estado não magnético a magnético. Logo, deve ter as propriedades avaliadas após o processo de fabricação. A formação da Martensita induzida pela deformação ocorre em aproximadamente 15% e sua fração aumenta até a deformação máxima de 40%. A presença de Ferrita Delta provavelmente interferiu tanto na transformação de fases quanto na taxa de encruamento obtidas.

As demais ligas apresentaram relativa estabilidade microestrutural, visto que mantiveram sua microestrutura austenítica após as deformações sofridas. A pequena variação da fração magnética ocorrida, principalmente na liga D, pode ser uma soma de efeitos, seja de preparação dos corpos de prova ou dos meios e métodos de medição.

Devido à composição química apresentar variações significativas, não é possível relacionar diretamente a presença ou quantidade de cada elemento na estabilidade microestrutural de cada liga.

8 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados da Difração de Raios-X, pode-se continuar o estudo analisando pontualmente os locais da transformação martensítica. Devido à quantidade inclusões presentes neste aço, pode haver uma mudança da composição química localizada de modo a favorecer a mudança de fase quando o material é deformado. A utilização da metalografia não é capaz de identificar essa mudança de fase; porém, como já discutido, com o recurso de um equipamento de EBSD (*Electron Backscattered Diffraction*) é possível identificar a localização exata desta transformação. Simultaneamente, seria ideal a análise via Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para caracterizar eventuais precipitados presentes.

O efeito do tamanho de grão nas propriedades apresentadas pelos materiais deve ser estudado assim como o efeito da taxa de deformação aplicada.

Ensaio de corrosão sob tensão e corrosão sob fadiga devem ser realizados previamente à utilização destes materiais em ambientes agressivo, visto que grande parte do uso dos aços inoxidáveis austeníticos acontece nestas condições.

REFERÊNCIAS

- ANGEL, T. J. Formation of martensite in austenitic stainless steel. **J. Iron & Steel Inst.**, v.177, p.165-174, 1954.
- ASM Specialty Handbook: Stainless Steels 1994
- BABA, H.; KATADA, Y. Effect of nitrogen on crevice corrosion in austenitic stainless steel, **Corrosion Science**, v. 48, Issue 9, , p. 2510-2524, 2006.
- BABA, H.; KODAMA, T.; KATADA, Y. Role of nitrogen on the corrosion behavior of austenitic stainless steels, **Corrosion Science**, v. 44, Issue 10, p. 2393-2407, 2002.
- BERNS, H. **ISI International** v.36, p.909, 1996.
- Bracke, Lieven. **Deformation behaviour of austenitic Fe-Mn alloys by twinning and martensitic transformation**, Tese de Doutorado, Universidade de Gent, 2007
- CARROUGE, Dominique. **Transformations in Supermartensitic Stainless Steels**, Tese de Doutorado, Universidade de Cambridge, 2002.
- CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 2.ed. Addison-Wesley, p. 508, 1978.
- DEFILIPPI, J. D.; BRICKNER, K. G.; GILBERT, E. M. Ductile-to-Brittle Transition in Austenitic Chromium-Manganese-Nitrogen Stainless Steels, **Trans. Met. Soc AIME**, v. 245, p. 2141–2148, 1969.
- DISEGI, J.A.; ESCHBACH, L. Stainless steel in bone surgery. **Revista Injury-international journal of the care of the injured**, v. 31, p. D2-6, 2000.
- EKLUND, G. S. J. **Electrochem. Soc.** v.121, n.4, p. 467–473, 1974.
- FEICHTINGER, H. K.; SATIR-KOLORZ, A.; XIAO-HONG, Z. **Proceedings of international Conference HNS-88**, Institute of Metals, London e Soc. Francaise Metallurgies, France, v.53, 1988.
- FEICHTINGER, H. K.; STEIN, G. HNS-98, **Materials Science Forum**, p. 261, 1999.
- FOLKHARD, E. **Welding Metallurgy of Stainless Steels**. Springer-Verlag, Wien, New York, 1988.
- FRÉCHARD, S.; REDJAÏMIA, E.; LACH, A. Lichtenberger. Mechanical behaviour of nitrogen-alloyed austenitic stainless steel hardened by warm rolling, **Materials Science and Engineering**. v. 415, Issues 1-2, 15, p. 219-224, 2006.

BALACHANDRAN, M. L.; BHATIA, N. B.; BALLAL, P. Krishna RAO, Some Theoretical Aspects on Designing Nickel Free High Nitrogen Austenitic Stainless Steels, **ISIJ International**, v. 41, n. 9, pp. 1018-1027, 2001.

BALACHANDRAN, M. L.; BHATIA, N. B.; BALLAL, P.; KRISHNA RAO. Processing Nickel Free High Nitrogen Austenitic Stainless Steels through Conventional Electroslag Remelting Process, **ISIJ International**, v. 40, n. 5, p. 478-483, 2000

GAVRILJUK, V. G.; BERNS, H. Springer, Berlin, **Heidelberg**, New York, 1999, pp. 267-268.

HÄNNINEN, H. **Mater. Sci. Forum** p.318-320 e 479-488, 1999.

HÄNNINEN, H.; J. Romu, R. Ilola, J. Tervo, A. Laitinen. Effects of processing and manufacturing of high nitrogen-containing stainless steels on their mechanical, corrosion and wear properties, **Journal of Materials Processing Technology**, v. 117, Issue 3, 23 p. 424-430, nov 2001.

IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans: Surgical Implants and Other Foreign Bodies, v. 48, p. 65, 1999.

KOTECKI, D. J. A Martensite Boundary on the WRC-1992 Diagram - Part 2: The Effect of Manganese, **The Welding Journal Research Supplement**, p. 346-354, 2000.

KOTECKI, D. J.; SIEVERT, P. T. A. WRC-1992 Constitution Diagram for Stainless Steel Weld Metals: A Modification of the WRC-1988 Diagram, **Welding Research Supplement**, pp. 171-178, Maio 1992.

LONDON Metal Exchange. Disponível em: <http://www.lme.co.uk/>. Acesso em 20 de outubro 2009.

LULA, R. A. Manganese Stainless Steels, **The Manganese Centre**, France, p. 29-31, 1986.

MANGONON, P. L.; THOMAS, G. Martensitic transformation in metastable austenitic stainless steel. **Metall. Trans.**, v. 1, p. 1587-1594, 1970

MASSALSKI, T.B.; MURRAY, J.L.; BENNET, L.H.; BAKER, H. Binary Alloy Phase Diagrams, **American Society for Metals**, v. 1, p 822, 1986.

METALS HANDBOOK Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys, v. 1, 1990

METALS HANDBOOK Materials Selection and Design, v. 20, 1997

MILITITSKY, M.; DE WISPELAERE, N.; PETROV, R.; RAMOS, J. E.; REGULY, A.; HÄNNINEN, H. Characterization of the mechanical properties of low-nickel austenitic stainless steels, **Materials Science and Engineering: A**, v. 498, Issues 1-2, p. 289-295, 2008.

MILITITSKY, M.; VERHAEGE, M.; DE WISPELAERE, N.; PEGUET, L.; ZOPPAS FERREIRA, J. Corrosion Properties of Nickel-Free Austenitic Stainless Steels in 0.5M H₂SO₄ + 0.4M NaCl, **Corrosion Engineering Science and Technology**, v. 498, Issues 1-2, p. 289-295, 2008a.

MILITITSKY, M.; MATLOCK, D. K.; REGULY, A.; N. DeWispelaere, J. Penning, H. Hänninen. Impact toughness properties of nickel-free austenitic stainless steels, **Materials Science and Engineering**, A, v. 496, Issues 1-2, p. 189-199, 2008b

MILITITSKY, Márcio. **Development and Characterization of Nickel Free Austenitic Stainless Steel**, Tese de Doutorado, Universidade de Gent, 2008c.

OLSON, G. B.; COHEN, M. A mechanism for the strain-induced nucleation of martensitic transformations **Journal of the Less Common Metals**, v. 28, Issue 1, p. 107-118, 1972.

PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C. **Aços Inoxidáveis Austeníticos**, 1994.

PICKERING, F. B. Physical Metallurgical Development of Stainless Steels, Proc. Conf. Stainless Steels 84, **Gothenburg**, p. 2-28, 1984.

PICKERING, F. B. **Physical Metallurgy and Design of Steels**. London: Applied Sciences, p.226, 1978.

REED-HILL, R. E; ABBASCHIAN, R. **Physical Metallurgy Principles**, 1992.

SACHEC, A. K. **Acta Met** v.31, p 2037-2042, 1983.

STEIN, G.; MENZEL, J.; DORR, H. Proceedings of international Conference HNS-88, **Institute of Metals**, London e Soc. Francaise Metallurgies, France, 1988.

SUMITA, M. **Orthop. Surg.** v.48, p. 927, 1997.

TALLIARD, R.; VANDERSCHAEVE, F.; FOCT, J. Proceedings of 5th of international Conference on HNS, **Mater., Science Forum**, v.318-320, Zurich: Trans Tech, p. 413, 1999.

TALONEN, Juho. **Effect of Strain-Induced α' -Martensite Transformation on Mechanical Properties of Metastable Austenitic Stainless Steels**, Tese de Doutorado, Universidade de Helsinki, 2007.

TOMOTA, Y.; XIA, Y.; INOUE, K. Mechanism of Low Temperature Brittle Fracture in High Nitrogen Bearing Austenitic Steels, **Acta Mater.** v. 46, n. 5, pp. 1577-1587, 1998.

UGGOWITZER, P. J.; PAULUS, N.; SPEIDEL, M. O. Ductile-to-Brittle Transition in Nitrogen Alloyed Austenitic Stainless Steels. NORDBERG, H.; BJORKLUND, J. **Applications of Stainless Steels**, v. 1, pp. 62-71, 1992.

UGGOWITZER, P. J.;MAGDOWSKI, R.; SPIEDEL, M. O. Nickel Free High Nitrogen Austenitic Steels . **ISIJ International**, v.36, n. 7, p. 901, 1996.

WEBERBERGER, H. Magnetische Messungen an Proben beliebiger Form mit dem Fluxmeter, **Special Print Elektrotechnik und Maschinenbau** v.87, n.2, 1970.

WIRTHL, E.; PICHLER, A.; ANGERER, R.; STIASZNY, P.; HAUZENBERGER, K.; TITOVETS, Y. F.; HACKL, M. Determination of the volume amount of retained austenite and ferrite in small specimens by magnetic measurements. INTERNATIONAL CONFERENCE ON TRIP-AIDED HIGH STRENGTH FERROUS ALLOYS, p 61-64, 2003.