

DECOMPOSIÇÃO DA AUSTENITA EM TRÊS AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERMARTENSÍTICOS MICROLIGADOS AO Be, Nb e Ti*

César Augusto Duarte Rodrigues¹⁾

Pedro Luiz Di Lorenzo²⁾

Alexandre Sokolowski³⁾

Celso A. Barbosa⁴⁾

João Manuel de Almeida Rollo⁵⁾

Resumo

O objetivo deste trabalho é o estudo do efeito dos elementos de liga Be, Nb e Ti em três aços inoxidáveis supermartensítico contendo baixos teores destes elementos, visando otimizar os parâmetros que conduzem a melhor relação de microestrutura e propriedades mecânicas. Os aços foram produzidos por processos convencionais de fabricação, similares aos utilizados na produção dos aços inoxidáveis. A caracterização dos aços nos seus estados bruto de fundição, após laminação, e tratamentos térmicos, foram realizadas pelas técnicas de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e por microscopia de estágio a quente "hot stage microscopy" para acompanhar a cinética do crescimento do grão austenítico em função da temperatura. A técnica dilatométrica foi utilizada para simular os tratamentos térmicos de têmpera e revenido. Classicamente os elementos Nb e Ti, refinaram os grãos devido a precipitação de carbonitretos de Ti (C,N), e Nb (C,N). O elemento Be contribui com formação de precipitados de NiBe, em contorno de grãos, com dimensões de 10nm. A microestrutura martensítica final dos três aços, aliada a dureza de 26HR_C para os aços ao Nb e Ti, e 32HR_C ao Be, após tratamento térmico de têmpera e revenido, cobre os materiais dentro de suas especificações.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis Super-Martensítico, Berílio, Nióbio, Titânio transformação de fases em ligas ferrosas.

Abstract

The objective of this work is the study of the effect of Be, Nb and Ti alloy elements in three supermartensitic stainless steels with low concentration of these elements, to aim to most favorable parameters to the offset of best microstructure and mechanical properties. The steels were produced by conventional processes, similar to the used in the production of the stainless steels. The microstructural characterizations in the as-cast and as-rolled steels were accomplished using optical microscopy, scanning electron microscopy and to evaluate the decompositions austenite products of these steels after different heat treatment and cooling rates simulating water quenching and oil quenching were performed. The "hot stage microscopy" to accompany the kinetics of the growth of the austenitic grain in function of the temperature. The dilatometric equipment was used to simulate the thermal treatments of quenching and tempering. Classically the elements of Nb and Ti, they refined the grains due to precipitation of carbonitrides of Ti (C,N), and Nb (C,N). The Be element to contribute with formation of precipitated of NiBe, in grain boundary, with dimensions of 10nm. The martensite microstructure final of the three steels, to allied the hardness of 26HRC for the steels at Nb and Ti, and 32HRC to Be, after thermal treatment of quenching and tempering, in order to follow the due specifications.

Key-words: Supermartensitic stainless steels, Stainless steels with Beryllium, Niobium and Titanium, Transformations of phases the alloys steel, heat treatment.

*VII Seminário Brasileiro de Aço Inoxidável INOX'2004, 23 a 25/novembro/2004, São Paulo, SP

^{1,5)}Engenheiro de Materiais, Mestre, Doutor, Departamento de Materiais, Aeronáutica, Automobilística – Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), Universidade de São Paulo., São Carlos, SP, Brasil. cesaraug@sc.usp.br (autor para correspondência)

²⁾Bacharel em Química, Departamento de Materiais, Aeronáutica, Automobilística – Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, Brasil.

³⁾Pesquisador da Villares Metals S. A.

⁴⁾Gerente de Tecnologia da Villares Metals S. A.

"As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade dos autores"

1. Introdução

A evolução dos aços inoxidáveis, como por exemplo, os aços inoxidáveis do tipo martensítico AISI-410 e 420, com estrutura duplex, superduplex, comumente utilizadas em indústrias de transformação, químicas, petroquímicas, energia nuclear, alimentícia, papel, e de controle de poluição etc., [1-4]., surge uma nova geração de aços inoxidáveis denominados Super-Martensítico (SuperMartensitic Stainless Steel-SMSS), apresentando um aumento nos valores das propriedades de resistência mecânica, resistência à corrosão e soldabilidade, quando comparados aos aços inoxidáveis martensíticos convencionais [3-5].

Trabalhos recentemente publicados ao respeito dos aços SMSS, apresentam os resultados referentes as propriedades de soldabilidade e resistência à corrosão, e poucas informações sobre sua metalurgia física [5-8].

Estes materiais têm um alto valor tecnológico agregado e exigem um conhecimento profundo de sua metalurgia. Com base na necessidade da demanda externa e interna dos fabricantes de equipamentos para as indústrias de petróleo, (ex: Petrobrás), justifica o estudo sob o ponto de vista tecnológico, coligada a nacionalização destes aços. Esta classe de aços é recentemente fabricada por indústrias da Alemanha e Japão sob patentes.

Os aços SMSS são caracterizados com base no sistema Fe-Cr-Ni-Mo, possuindo baixos teores de C, N, P e S. São classificados em três classes, a primeira, com baixo teor de Cr, Ni e Mo (11%Cr, 2,5%Ni, 0,1%Mo), a segunda, com médio teor de Ni e Mo (12%Cr, 4,5%Ni e 1,5%Mo) a terceira, com alto teor de Ni e Mo (12%Cr, 6,5%Ni e 2,5%Mo) [4-8], sendo esta terceira classe a escolhida, para a preparação dos três aços SMSS com adição de baixos teores de Be, Nb e Ti, com objetivo de produzir uma formulação própria e diferenciada. Sua fabricação segue uma de fundição convencional sob vácuo e tratamentos térmicos-mecânicos usuais dos aços inoxidáveis. Principalmente com aquisição dos parâmetros do processo de tratamento térmico, que conduzam a melhor relação de microestrutura e propriedades.

Segundo Vodarek e colaboradores [8], estes aços (12,5%Cr, 6,5%Ni, 2,5%Mo e 0,02%C), apresentam uma microestrutura formada de martensítica com precipitados de fases de Laves de Fe_2Mo , austenita retida e/ou ferrita- δ , após solubilizado a 970°C e têmpera ao ar. Segundo Carrouge. D., [9], o aço (0.01%C, 12.20%Cr e 6.46%Ni, 2.48%Mo) mostra que após tratamentos térmicos de têmpera, a microestrutura resultante é composta de martensítica com 14%±2% de ferrita, podendo ser reduzida para 2%±0,5, após têmpera e revenido.

Este trabalho, apresenta os resultados das transformações de fases durante ciclos térmicos de aquecimento durante a decomposição da austenita e resfriamento na formação martensítica dos três aços SMSS microligado ao Be, Nb e Ti.

2. Procedimento Experimental

Os aços inoxidáveis SMSS contendo Nb e Ti foram preparados e laminados no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento-CPqD da Indústria Villares Metals S. A. O aço SMSS contendo Be foi fundido no Instituto de Pesquisas Tecnológicas-IPT, e laminado no Laboratório de Tratamentos Termomecânicos do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), da Universidade Federal de São Carlos-UFSCar. A Tabela 1, apresenta os valores da composição química obtidos por espectrômetro de massa dos materiais brutos de fundição.

As observações metalográficas de interesse foram feitas por microscopia óptica acoplado a análise de imagem, microscópio eletrônico de varredura (MEV), e microanálise química realizadas por EDS no MEV. A caracterização microestrutural a altas temperaturas foi realizada por microscopia óptica com estágio a quente, sob vácuo (HEATING STAGE LEITZ-1750). Os ensaios dilatométricos foram realizados no equipamento dilatômetro de têmpera rápida ADAMEL LHOMARGY modelo DT-1000, e os tratamentos de têmpera e revenido no forno do dilatômetro. A medida de dureza Vickers foi realizada em corpos de prova polida e atacada metalograficamente, utilizando cargas de 1Kg, segundo a norma ASTM E18.

Tabela 1. Composição química dos aços inoxidáveis SMSS microligados ao Nb, Ti e Be (em %-massa).

Elemento	Cr	Ni	Mo	C	Mn	Si	S	P	
SMSS + Nb	12,50	5,36	2,10	0,019	0,31	0,21	0,003	0,005	$\frac{\text{Nb}}{0,20}$
SMSS + Ti	12,50	5,39	2,09	0,017	0,30	0,30	0,003	0,005	$\frac{\text{Ti}}{0,13}$
SMSS + Be	12,50	6,50	3,50	0,045	0,30	0,35	0,003	0,035	$\frac{\text{Be}}{0,10}$

*OBS: N<0,0010%, para todos os aços.

3. Resultados

A Figura 1 (a e b), apresenta a microestrutura martensítica obtida dos aços SMSS microligado ao Nb e Ti, com a microestrutura mais refinada no aço ao Ti, em comparação ao aço ao Nb. A Figura 1(c), mostra a microestrutura composta de martensítica com 5% de ferrita- δ , do aço ao Be, no estado laminado.

O ciclo térmico utilizado no ensaio de microscopia de estágio a quente sob vácuo, foi igual para todas os aços, com taxa aquecimento de 60°C/min até 850°C, mantida nesta temperatura por 1 minuto e aquecida a 30°C/min até 1300°C, mantida nesta temperatura por 3 minutos e resfriada a 80°C/min., até temperatura de ambiente, com objetivo de acompanhar a transformação austenítica e determinar o tamanho de grão em temperatura. A Figura 2 (a, b e c), mostra as fotomicrografias dos aços SMSS

microligado ao Nb, Ti e Be, obtidos nas temperaturas de 1200°C, 1300°C e 1200°C, respectivamente.

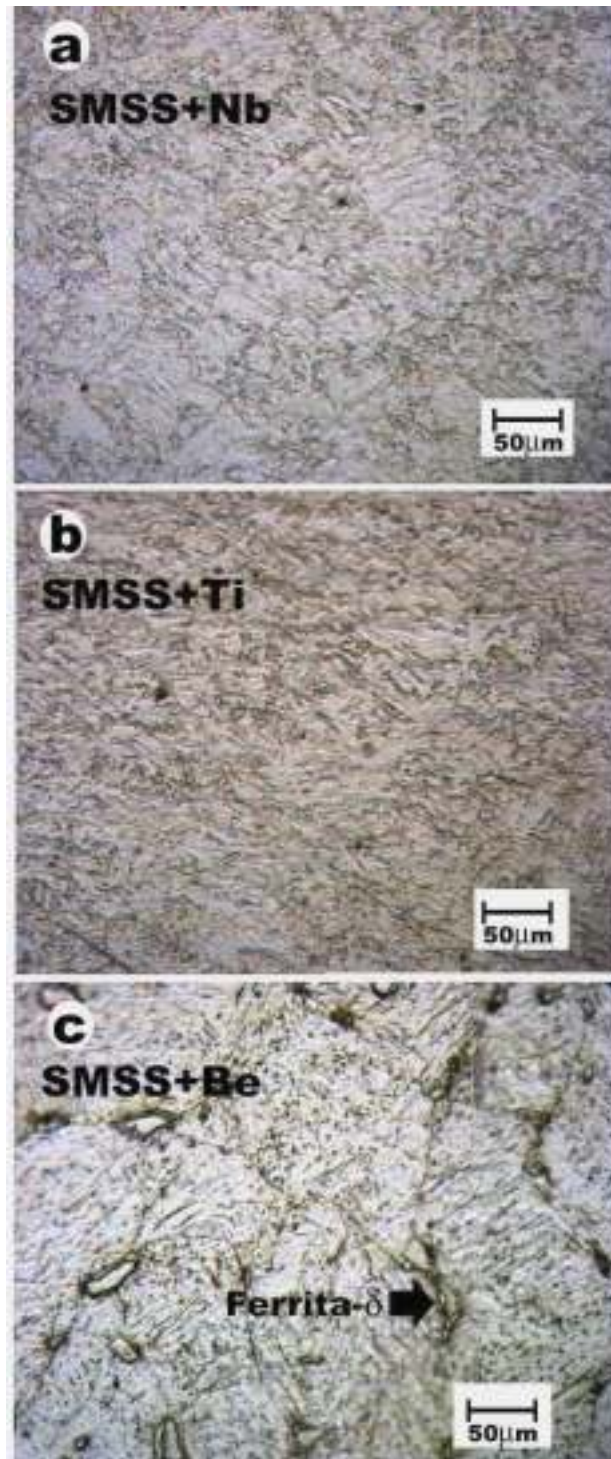


Figura 1. (a e b), microestrutura martensítica dos aços SMSS microligado ao Nb e Ti, e (c), microestrutura martensítica com ferrita- δ em contornos de grãos, do aço ao Be. Estado laminado. Ataque químico: Vilella.

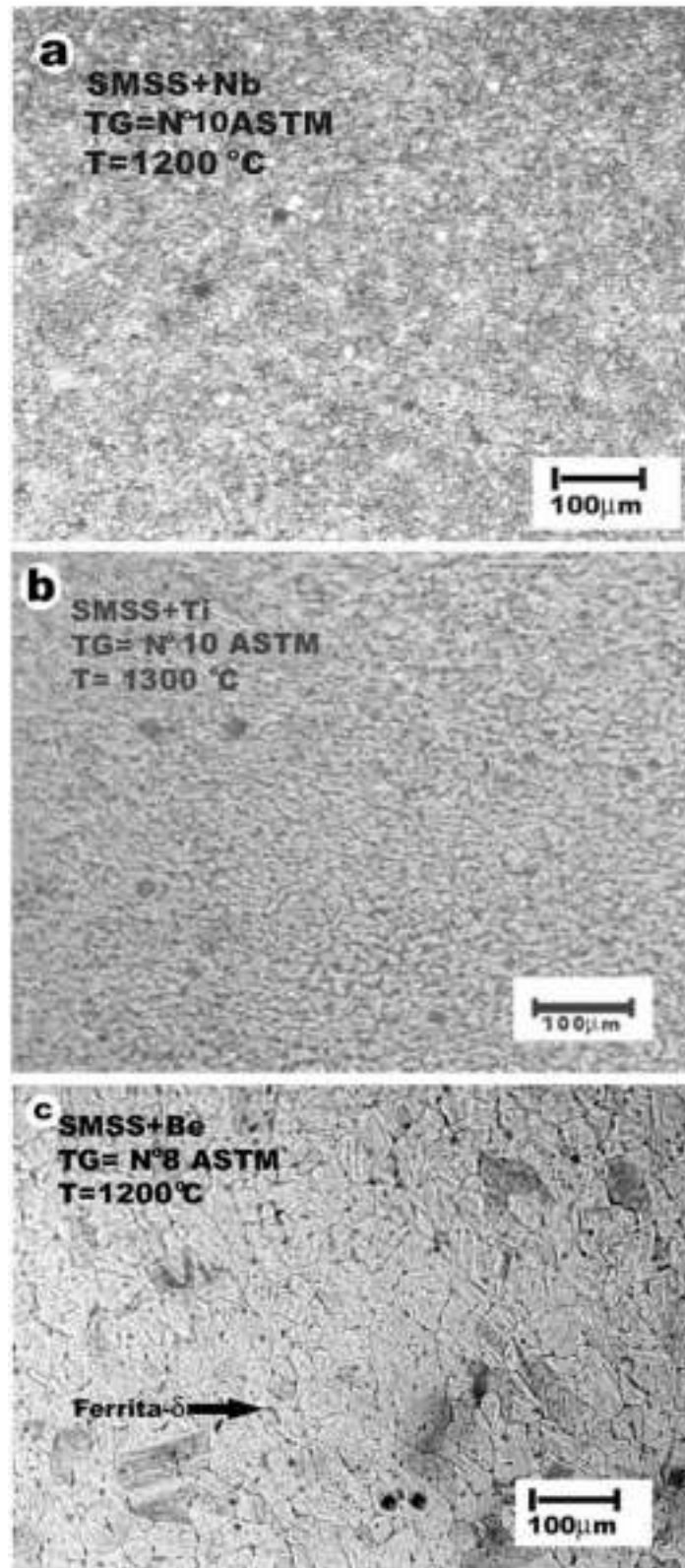


Figura 2. (a e b), microestrutura austenítica do aço SMSS ao Nb obtida a 1200°C, e ao Ti a 1300°C. (c), microestrutura de austenítica com ferrita- δ em contornos de grãos, obtida a T=1200°C, aço ao Be.

A Figura 2 (a e b) mostra a microestrutura dos grãos austeníticos com tamanho ASTM Nº 10 (12µm), dos aços SMSS microligado ao Nb e Ti, evidenciando o efeito refinador de grãos destes elementos. A Figura 2 (c), mostra a microestrutura é composta de grãos austeníticos com tamanho ASTM Nº 8 (22µm), e fase ferrita-δ (não dissolvida) em contornos de grãos, do aço ao Be. As amostras obtidas após ensaios por microscopia de estágio a quente, foram analisadas por MEV, para conhecer a composição química da camada produzida após ensaio. A amostra do aço ao Be, ficou com uma camada muito fina e escura, impossibilitando a realização da microanálise química. As amostras dos aços microligado ao Nb e Ti, apresentam uma microestrutura austenítica congelada, conforme ilustra a Figura 3 (a e b), com 1,7µm de espessura (Fig. 3 (b)), possibilitando realizar a microanálise química por EDS no MEV, com penetração máxima de 2,0µm por microanálises.

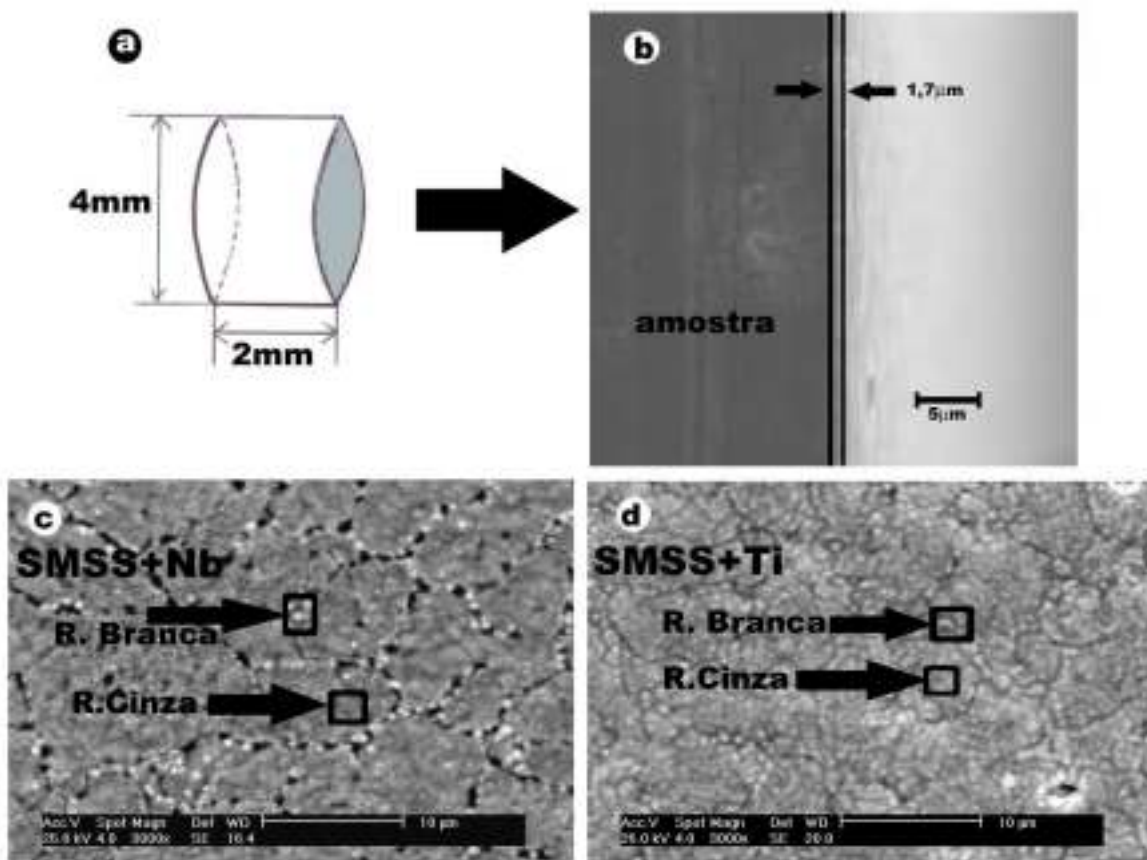


Figura 3. (a) Amostra com diâmetro de 4mm por 2mm de espessura. (b) camada congelada de 1,7µm de espessura, após ensaio de microscopia de estágio a quente. (c e d), microestrutura austenítica mostrando as regiões com tonalidades cinza e branca dos aços ao Nb e Ti.

A Figura 3 (c e d), mostra as microestruturas compostas de regiões com tonalidades cinzas e brancas, conforme indicado pela flecha. A Figura 3 (c), apresenta as regiões brancas bem definidas e localizadas em contorno de grãos, do aço ao Nb em comparação ao aço ao Ti, ver Figura 3 (d)., apresentando uma distribuição homogênea das regiões cinzas e brancas em toda a microestrutura.

Os valores obtidos da microanálise química semi-quantitativa das regiões cinza e branca são apresentadas na Tabela 2, em porcentagem em peso.

Tabela 2. Análise química semi-quantitativa das regiões cinza e branca dos aços inoxidáveis SMSS microligados ao Nb e Ti (em %-peso).

SMSS+Nb	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Nb
Região cinza	66,49	25,51	4,52	1,95	0,35	1,17	-
Região branca	55,25	32,03	3,57	2,24	0,42	1,76	4,72
SMSS+Ti	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Ti
Região cinza	57,80	35,27	3,99	2,20	-	-	0,74
Região branca	55,50	37,87	3,96	2,43	-	-	0,27

O aço SMSS microligado ao Nb, mostra que a região cinza é mais rica em Fe, Cr e Ni, não apresentando o elemento Nb, em comparação à região branca, que é mais rica em Mo, Mn e total presença do Nb com 4,72%. Indicando a preferência do Nb, pelo processo de precipitação em contornos dos grãos durante a transformação austenítica, aliada ao efeito refinador do grão austenítico.

O aço SMSS microligado ao Ti, apresenta as regiões cinza e branca em porcentagem de valores muito próximos nos elementos de Fe, Cr, Ni e Mo, com diferença do Ti, que é muito rica na região cinza em comparação as regiões brancas, mostrando seu efeito de dissolução em toda a microestrutura. Evidencia-se que o grão austenítico, com tamanho menor ($<10\mu\text{m}$), em comparação ao grão austenítico com Nb, comparar as Figuras 3 (c e d).

Foram realizados dois ensaios dilatométricos, utilizando o seguinte ciclo térmico: mantendo-se fixa a taxa de aquecimento em $0,5^\circ\text{C/s.}$, até a temperatura de encharque de 1000°C por 5min., e variando as taxas de resfriamento em 50 e 20°C/s. , equivalente uma têmpera com resfriamento em água e óleo. Dos dilatogramas obtidos após têmperas foram extraídas as temperaturas de transformações de fases sob aquecimento e resfriamento. No aquecimento, a faixa de temperatura de transformação austenítica ocorre na faixa de $680\text{-}760^\circ\text{C}$, para os três aços. No resfriamento, a formação martensítica, ocorre na faixa de temperatura de $230\text{-}150^\circ\text{C}$, para o aço microligado ao Nb, de $240\text{-}140^\circ\text{C}$ para o aço microligado ao Ti, e de $155\text{-}60^\circ\text{C}$ para o aço microligado ao Be.

Com estes resultados foi selecionado o tratamento térmico de revenido para o aço SMSS ao Be, com seguinte ciclo térmico: taxa de aquecimento de $0,50^\circ\text{C/s.}$, até 1000°C mantida nesta temperatura por 5 minutos e resfriado com taxa de $0,50^\circ\text{C/s.}$, até temperatura ambiente, e aquecidos com taxa de $0,50^\circ\text{C/s}$ até 610°C , mantida nesta temperatura por 30 minutos e resfriado com taxa de $0,50^\circ\text{C/s.}$, até temperatura ambiente. Foram realizados tratamentos de revenido em temperaturas de 630, 590 e 570°C , resultando a microestrutura martensítica com ferrita- δ .

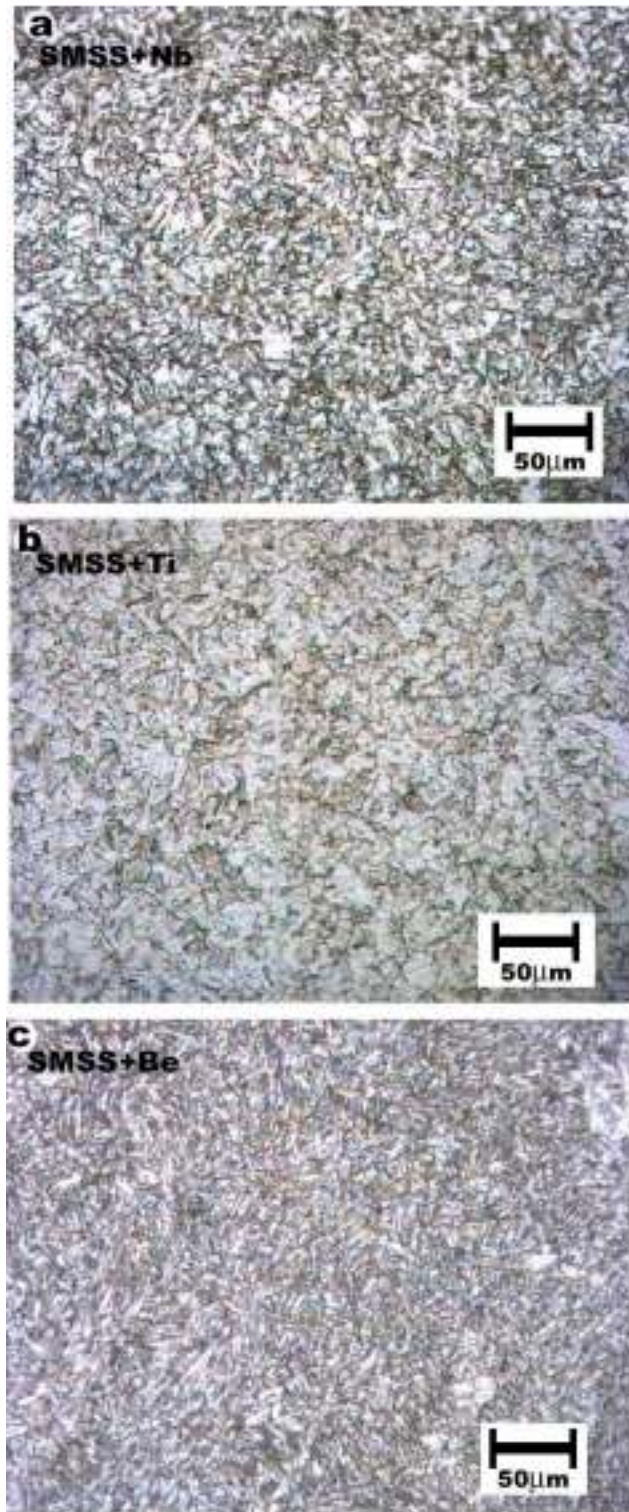


Figura 4. Microestrutura martensítica revenida obtida por microscopia óptica dos aços (a) SMSS+ Nb, (b) SMSS+Ti e (c) SMSS+Be. Ataque químico: Vilella.

Os aços SMSS ao Nb e Ti, o tratamento térmico de revenido selecionada segue o seguinte ciclo térmico: taxa de aquecimento de $0,50^{\circ}\text{C/s.}$, até 890°C mantida nesta temperatura por 10 minutos e resfriado com taxa de $0,50^{\circ}\text{C/s.}$, até

temperatura ambiente, e aquecidos com taxa de $0,50^{\circ}\text{C/s.}$, até temperatura de 570°C , mantida nesta temperatura por 30 minutos e resfriado com taxa de $0,50^{\circ}\text{C/s.}$, até temperatura ambiente. A Figura 4 (a, b e c), mostra as microestruturas martensítica revenida, obtida para os três tipos de aços. As microestruturas esta dentro do esperado, e mais homogênea, em comparação as encontrada na literatura [8,9]. Estas amostras foram analisadas por MEV, e o resultado é mostrado na Figura 5 (a, b e c), respectivamente. A Figura 5 (a e b), mostra os carbonitretos formados em contorno de grão de Nb (C,N) e Ti (C,N) [10], com tamanho de $40\pm 5\text{nm}$, não apresentando fases de Laves e/ou austenita retida. A Figura 5 (c), mostra os precipitados de NiBe, formados em contorno de grão, com tamanho de $20\pm 5\text{nm}$, sendo indexadas pelas fotomicrografias obtidas por MET em todos os casos [11].

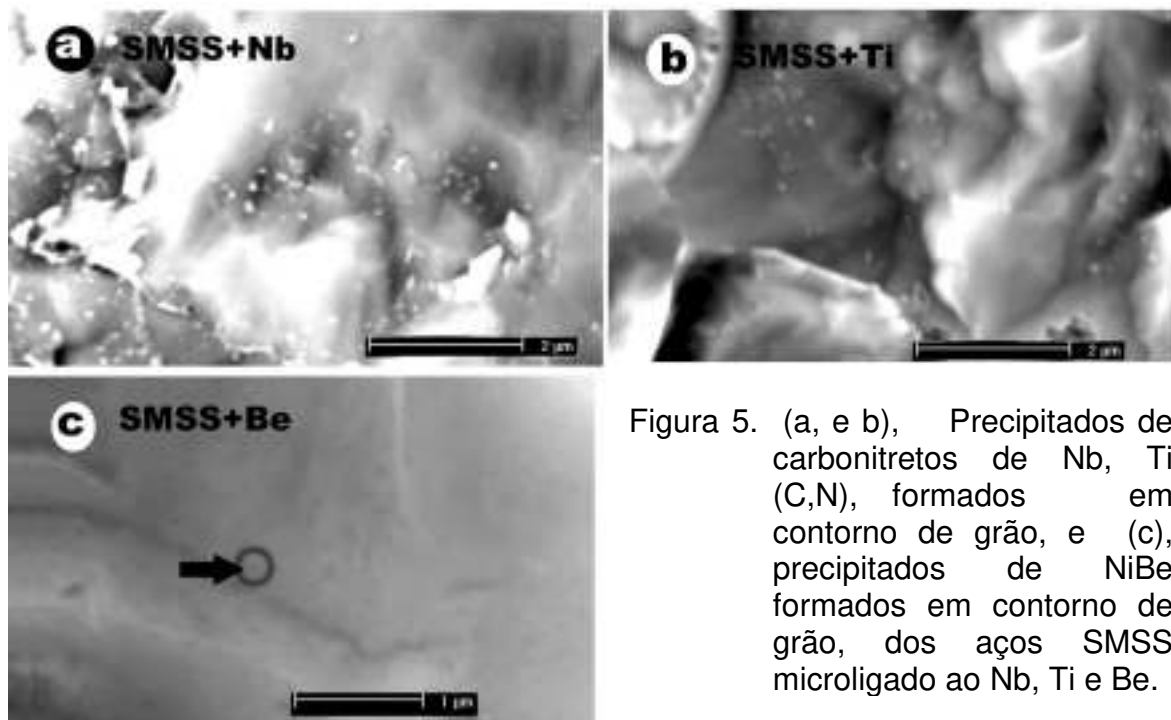


Figura 5. (a, e b), Precipitados de carbonitretos de Nb, Ti (C,N), formados em contorno de grão, e (c), precipitados de NiBe formados em contorno de grão, dos aços SMSS microligado ao Nb, Ti e Be.

Outros tratamentos de têmpera e revenido, diferentes dos selecionados, apresentam valores de dureza muito acima do esperado. A dureza dos aços ao Be, no estado laminado e temperado é de 37 HR_C , e Nb e Ti é de 30 HR_C . Após os tratamentos térmicos, apresentam valores de 32 HR_C para o aço ao Be e 26 HR_C para os aços ao Nb e Ti, e dentro do especificado [12,13]. Os valores de dureza obtidos, indicam que os valores das propriedades mecânicas de resistência à tração e impacto, fiquem dentro da faixa do especificado.

Outros tratamentos de têmpera e revenido, diferentes aos selecionados, apresentam valores de dureza muito acima do esperado. A dureza dos aços ao Be, no estado laminado e temperado é de 37 HR_C , e Nb e Ti é de 30 HR_C . Após tratamentos de térmico, apresenta valores de 32 HR_C para o aço ao Be, 28 HR_C para os aços ao Ti e 29 HR_C para os aços ao Nb dentro do especificado [12,13]. Com valores dureza obtidos, é um indicativo de que os valores propriedades mecânicas de resistência à tração e Impacto, fiquem dentro da faixa do especificado.

5. Conclusões

O estudo dos três aços inoxidáveis SMSS microligado ao Be, Nb e Ti, e o efeito destes elementos na microestrutura, resume as seguintes conclusões:

- 1- Houve uma precipitação fina e homogênea de carbonitretos de Nb (C,N) em contorno de grãos em comparação aos carbonitretos de Ti(C,N)) menos homogênea, e ambos elementos contribuirão para refinamento da microestrutura.
- 2- O Be inibiu a formação e crescimento da fase ferrítica, aliada à formação de precipitados de NiBe em contornos de grãos. Com 0,045%C, comparada aos aços ao Nb e Ti (0,02%C), sendo possível produzir um aço SMSS com maior porcentagem de carbono.
- 3- A microestrutura martensítica revenida com valores de dureza obtidos, enquadra os materiais dentro das especificações desta nova classe de aços inoxidáveis.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP e ao CNPq pelo suporte financeiro.

6. Referências Bibliográficas

- [1] Charles J. and G. Nystöm. *Supermartensitic and duplex stainlees*. Informação Confidencial das Industrias: Usinor Industeel and Sandvik Steel.
- [2] Toussaint, P and Dufrane J. J. *Advances in the making and base materials of supermatensitic stainless steels (smss)*. **Supermartensitic Stainless Steels**, p. 23-27, 2002.
- [3] Deleu., E. Dhooge, A. and Dufrane J. J. *Weldability and hot deformability of dierent supermartensitic stainless steel grades by weld simulation testing. in supermartensitic stainless steels*. Belgain welding institute S99, **supermartensitic stainless steel**. p. 232–240, 1999.
- [4] Heuser., H., Jochum., C. and Tosch., J. *Gmaw-and Saw-Matching filler metal for supermartensitic stainless steels*. Belgain welding institute, **supermartensitic stainless steel**, S99-26, p.150-159, 1999.
- [5] Miyazaki, Y. et al. *Alloys desing of super 13Cr matensitic stainless steels (development of super 13Cr martensitic stainless steel for line pipe-1)*. Belgain welding institute, **supermartensitic stainless steel**, S99-1, p.11-18, 1999.
- [6] Van Nassau, I., and Hilkes, J. *Efficient procedure for welding 11-13%cr supermartensitic stainless steel whit duplex& superduplex stainless steel welding consumables*. Belgain welding institute, **supermartensitic stainless steel**, S99-26, p.222-231, 1999.
- [7] ENNIS, P., J., e CZYRSKA-FILEMONOWICZ, A. *New Chromium Steels Advanced Power Generation: Microstructure, Properties and Application Limits*. **Inzynieria Materialowa**, v 4., p. 311-317., 2001.
- [8] VODAREK, V., TVRDY, M., and KORCAK, A. *Heat Treatment Supermartensitic Steels*. **Inzynieria Materialowa**, NR-5., p. 939-941., (2001).

- [9] Carrouge., D. **Thesys**, *study of the microstructure developing in the HAZ of a range of supermartensitic stainless steels*, Department of Materials Science and Metallurgy at the University of Cambridge, p1-195, 2002.
- [10] KESTENBACH, H., J. *Endurecimento por precipitação de aços microligados*. Metalurgia & Materiais, v. 59, p.146-149, 2003.
- [11] Rodrigues, C.A.D. Di Lorenzo P.L, Sokolowski A., Barbosa C. A.;Rollo, J.M.D.A. Estudo das transformações de fases ``in situ'' do aço inoxidável supermartensítico com baixo teor de Berílio. In: CONGRESSOS ANUAIS DA ABM, 59., 2004, São Paulo-SP. **Anais...** São Paulo:ABM.I Cd-ROM, p. 2815-2824.
- [12] Informação confidencial da Industria, *Villares Metals S.A.*
- [13] Informação confidencial da Industria, *Villares Metals S.A.*