

CURVAS TTT DE TRÊS AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERMARTENSÍTICO MICROLIGADO AO BE, NB E TI

C.A.D Rodrigues
P. L. Di Lorenzo
A. Sokolowski*
B. C. A. Barbosa*
C. J. M. D. A. Rollo

Resumo

A nova classe de aços inoxidáveis Supermartensítico (Supermartensitic Stainless Steels-SMSS), recentemente desenvolvidos por a rota convencional de fundição a vácuo e tratamentos térmicos-mecânicos, apresentam melhorias nas propriedades de resistência mecânica, resistência à corrosão e soldabilidade, quando comparados aos aços inoxidáveis martensíticos comerciais. A instabilidade microestrutural destes aços está fortemente comprometida pela presença de altos teores de elementos de liga e da sua história térmica. Os aços SMSS apresentam após tratamento térmico de têmpera e revenido uma porcentagem indesejável de ferrita- δ . Este trabalho apresenta a construção dos diagramas TTT (Transformação, Tempo e Temperatura) e CCT (Cinética de Transformação por resfriamento contínuo), fornece o traçado das linhas de transformação de fase, sendo esta a base de informações necessárias para uma boa escolha de ciclos térmicos, utilizados nos tratamento de têmpera e revenido no desenvolvimento dos três aços inoxidáveis supermartensítico com baixos teores de Be, Nb e Ti, a partir do estado bruto laminação. O acompanhamento microestrutural, sendo realizadas por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e a técnica dilatométrica para realizar os tratamento isotérmicos e resfriamento contínuo. Os diagramas TTT obtidos mostram as curvas em **C** evidenciando o início da transformação de fase ocorre rapidamente na faixa de 170-230 segundos e termina acima de 5000 segundos para os três aços.

Palavras-chave: Microestrutura; Dilatometria; Aços inoxidáveis Super-Martensítico; Berílio; Nióbio; Titânio; Transformação de fases em ligas ferrosas.

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

** Centro de Pesquisa e Desenvolvimento – CPqD, Industria Villares Metals S. A.
e-mail: cesaraug@sc.usp.br*

1 INTRODUÇÃO

A nova geração de aços inoxidáveis supermartensítico (SuperMartensitic Stainless Steels-SMSS), apresenta melhorias nos valores de resistência mecânica, a corrosão e soldabilidade quando comparados aos aços inoxidáveis martensíticos convencionais [1-4]. Os aços SMSS com base no sistema Fe-Cr-Ni-Mo, apresentam na sua composição química, na faixa de 12-13%Cr, 4-6%Ni, 0,5-2,5%Mo, e baixos teores de carbono ($\leq 0,02$), N, P e S ($\leq 0,003$) [4-6]. Suas preparações seguem a rota convencional de fundição sob vácuo e tratamentos térmicos-mecânicos usuais dos aços inoxidáveis. Os tratamentos térmicos posteriores a que são submetidos influem diretamente na microestrutura, conseqüentemente em suas propriedades mecânicas, correlacionando a melhor relação entre resistência e tenacidade [7,-9]. Desta forma, se faz necessário o conhecimento da metalurgia física e sua dependência em relação ao processamento, composição química, microestrutura e propriedade. Os primeiros trabalhos publicados dos aços SMSS, mostram resultados nas propriedades de soldabilidade e corrosão, e poucas informações sobre sua metalurgia física. Trabalhos recentes evidenciam a existência de tratamentos térmicos inadequados, que podem causar o aparecimento da fase ferrita, fase Lave e/ou austenita retida, que são fases indesejadas. Segundo Smolenska H., [10], estes aços são muito sensitivos as condições do tratamento térmico em são submetidos, promovendo alguns problemas, como por exemplo: insuficiência na temperatura de austenitização com tempo de permanência muito curto na austenitização; temperatura muito alta de austenitização; insuficiente resfriamento depois da austenitização e impróprios ciclos térmicos de revenido. O resultado é surgimento de subgrãos ferrítico, em temperatura muito baixa de austenitização, e alta temperatura levam a formação duas fases, martensita e ferrita- δ . Com resfriamento inadequado provoca a não transformação completa da martensita levando esta para o tratamento de revenido a formação de martensita não revinida. Segundo Vodarek, V., [11], mostra no aço SMSS, a microestrutura formada de martensítica com precipitados de fases laves de Fe_2Mo , austenita retida e/ou ferrita- δ , após solubilizado a $970^\circ C$ e têmperado ao ar. A boa qualidade do tratamento térmico destes aços usualmente consiste em uma têmpera seguida de um revenido simples ou duplo, que permite obter as propriedades básicas destes aços. Segundo Carrouge. D., [12], o aço SMSS mostra após tratamentos térmicos de têmpera, a microestrutura resultante composta de martensítica com $14\% \pm 2\%$ de ferrita, podendo ser reduzida para $2\% \pm 0,5$, após tratamento de revenido.

O presente trabalho apresenta os resultados da construção dos diagramas por transformação por resfriamento contínuo (Cinética de Transformação por resfriamento contínuo) e TTT (Transformação, Tempo e Temperatura), que fornece o traçado das linhas de transformação de fase, sendo esta a base de informações necessárias para uma boa escolha de ciclos térmicos, utilizados nos tratamento de têmpera e revenido.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

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.

As observações metalográficas de interesse foram feitas por microscopia óptica (MO), acoplado a análise de imagem, microscópio eletrônico de varredura (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, para obtenção dos dados de resfriamento contínuo e os tratamentos isotérmicos para construção dos diagramas CCT e TTT.

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	<u>Nb</u> 0,20
SMSS + Ti	12,50	5,39	2,09	0,017	0,30	0,30	0,003	0,005	<u>Ti</u> 0,13
SMSS + Be	12,50	6,50	3,50	0,045	0,30	0,35	0,003	0,035	<u>Be</u> 0,10

*OBS: $N < 0,0010\%$, para todos os aços.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Construção das Curvas CCT e TTT

Foram realizados quatro ensaios dilatométricos, utilizando o seguinte ciclo térmico: mantendo-se fixa a taxa de aquecimento em $0,33^{\circ}\text{C/s}$, até a temperatura de encharque de 1150°C por 5min., e variando as taxas de resfriamento em 50, 20, 10 e $0,2^{\circ}\text{C/s}$, equivalente ao resfriamento em água, ar, óleo e dentro do forno respectivamente, conforme mostra a Figura 1. As microestruturas resultantes dos três aços após resfriamento de 50, 20, 10°C/s , apresentam a microestrutura martensítica muito semelhantes, diferenciada quando resfriada a $0,2^{\circ}\text{C/s}$, apresentando uma microestrutura martensítica com ferrita- δ na forma esferoidal com proporções de fase próxima a 5%, ver Figura 2(a), no aço com Be. No aço SMSS ao Nb apresentam a microestrutura martensítica similares para todos os resfriamentos, ver Fig. 2(c e d), e no aço ao Ti após resfriamento de $0,2^{\circ}\text{C/s}$ e 50°C/s , obtendo-se uma microestrutura mais refinada com 50°C/s , conforme pode ser observado na Figura 2 (e e f). Com base nestes resultados, o resfriamento com taxa de 50°C/s , equivalente resfriamento em água indica a melhor condição de têmpera para este tipo de aço.

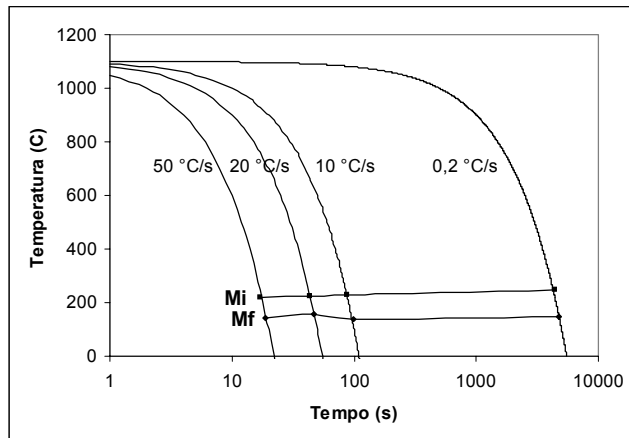


Figura.1. Diagrama CCT dos aços SMSS microaligado ao Be, Nb e Ti, com taxa de resfriamento de 50, 20, 10 e 0,2°C/s.

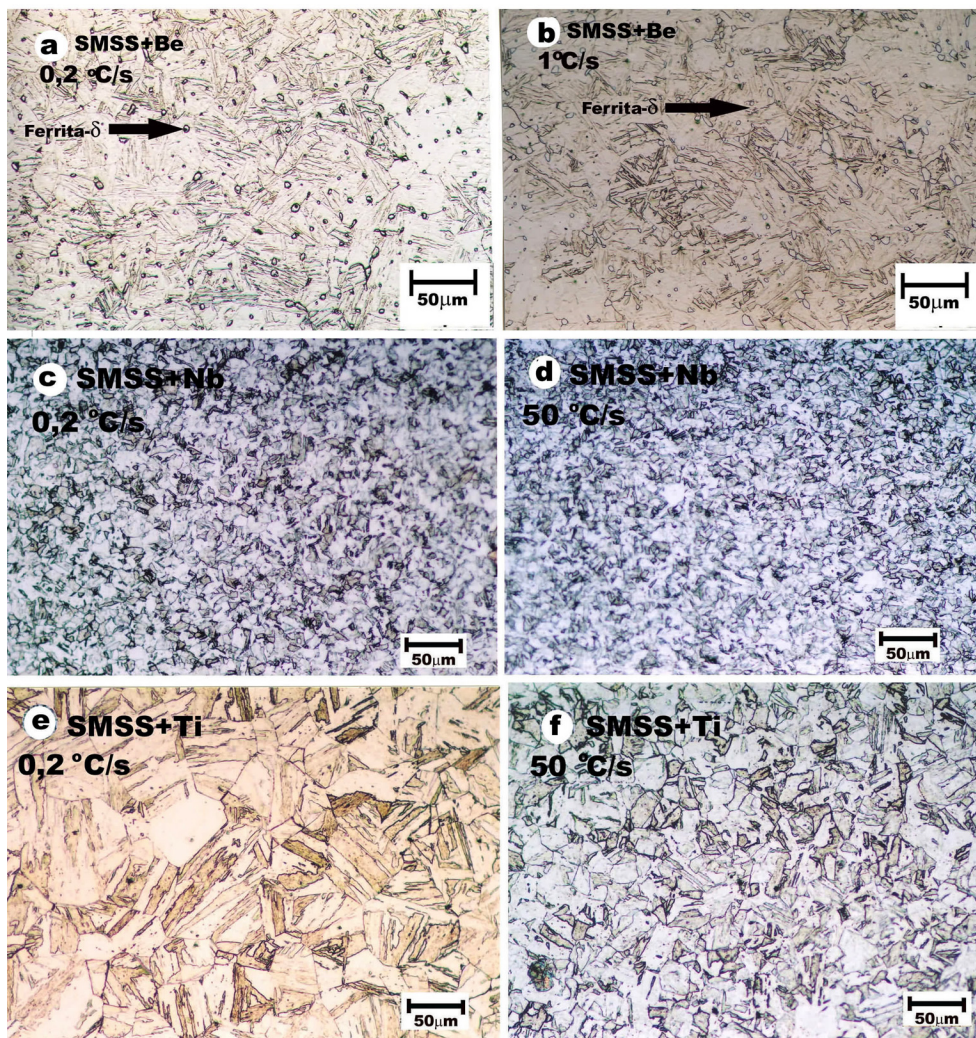


Figura 2. (a, b) Microestrutura martensítica e ferrita- δ , do aço SMSS ao Be, e (c-f) microestrutura martensítica dos aços SMSS ao Nb e Ti, após resfriamento com taxas de 0,2, e 50°C/s, respectivamente.

A título de ilustração, a Figura 3 apresenta o dilatograma obtido após resfriamento de 20°C/s do aço SMSS ao Ti. Desta forma, foram extraídas dos

respectivos dilatogramas após resfriamento de 50, 20, 10 e 0,2°C/s, as temperaturas de transformações de fases sob aquecimento e resfriamento. A faixa de temperatura de transformação austenítica ocorre entre 690-760°C para os três aços, e na formação martensítica ocorre entre 55-150 °C para o aço ao Be, na faixa de 230-150 °C para o aço ao Nb, e entre 240-140 °C para o aço ao Ti. Os valores de temperaturas obtidas de início e fins de cada transformação foram determinados às linhas temperaturas A_{C1} e A_{C3} respectivamente, sendo $A_{C1}=685$ °C e $A_{C3}=760$ °C.

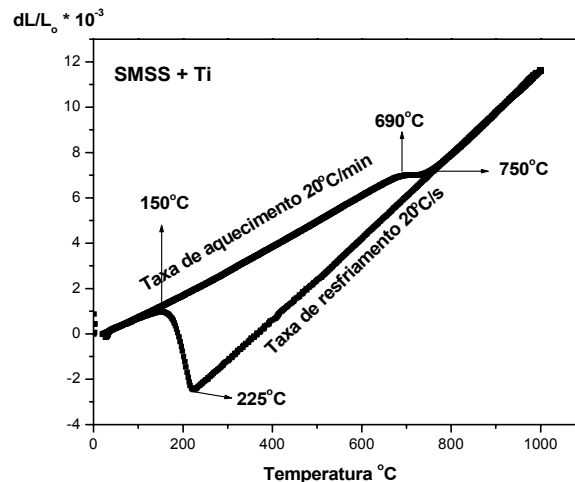


Figura 3. Dilatograma obtido com taxa de aquecimento de 0,33°C/s., até 1000 °C/ 5min., e resfriado com de 20°C/s, do aço SMSS ao Ti.

Os ensaios dilatométricos com o seguinte ciclo térmico: taxa de aquecimento fixa em 0,33°C/s., até a temperatura de 1000 °C por 10min., e resfriadas a 80°C/s, até temperaturas isotérmicas de 500, 550, 600, 650, 700, 750 e 800 °C, para extração dos dados da cinética de transformação, na construção dos diagramas TTT dos três aços, apresentam a curva em **C** muito semelhante, conforme ilustra a Figura 4, no aço SMSS ao Nb.

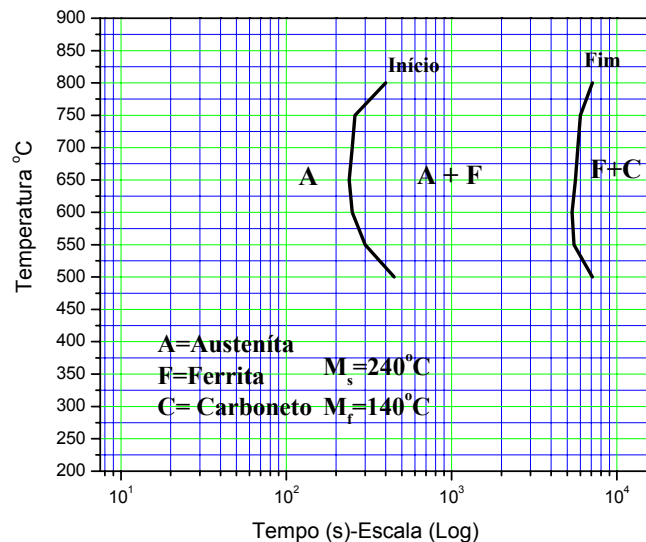


Figura 4. Diagrama TTT do aço SMSS microligado ao Nb.

O tempo inicial de transformações de fases ocorre na faixa de 170-230 segundos e finaliza acima de 5000 segundos para os três aços.

A Figura 5 (a e b), mostra a microestrutura martensítica com a fase ferrítica no início a transformação, obtida após isotérmicas de 600 °C do aço SMSS ao Be, e Figura 5 (c e d), do aço ao Nb e Figura 5 (e e f), no aço ao Ti, obtidas por MEV.

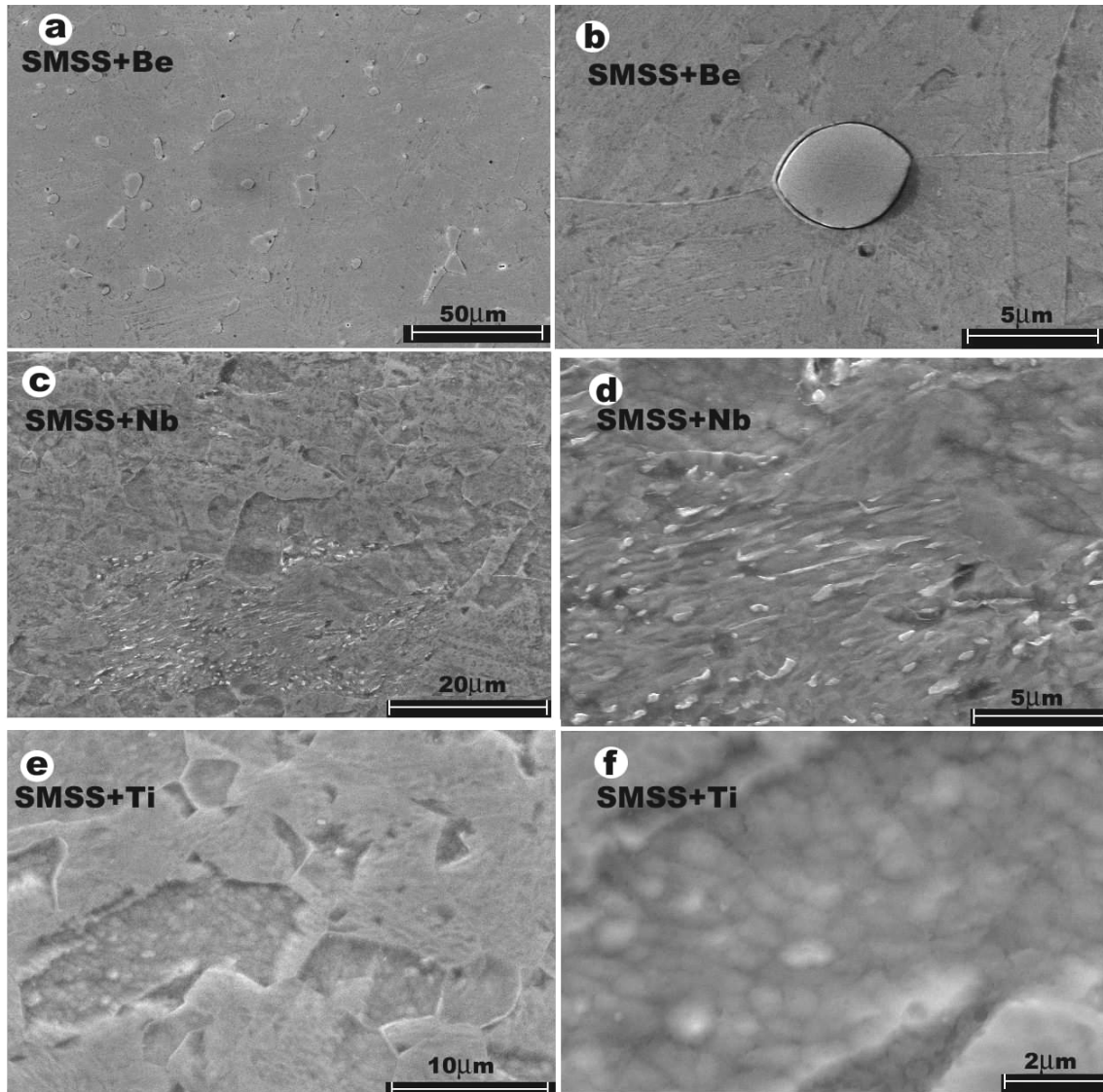


Figura 5. (a-f). Microestrutura martensítica com fase ferrítica no início a transformação, após isotérmica de 600°C, obtidas por MEV nos aços SMSS ao Be (a,b), do aço ao Nb (c,d) e no aço ao Ti (e,f).

A construção dos diagramas TTT nos três aços SMSS microligado ao Be, Nb e Ti, tem a finalidade preliminar de fornecer as informações do fenômeno de transformação isotérmica, indicando a transformação da fase ferrita se dá em tempo curto de 170s, como pode ser observado na curva em **C** da Figura.4., quando comparada aos diagramas TTT do aço martensítico, sofre um deslocamento para a esquerda e ainda as temperaturas da transformação ferrítica ocorre em tempo de 500s e na faixa de temperatura de 800-1450°C. Desta forma, os diagramas TTT e

CCT, possibilitam a extração dos parâmetros corretos de ciclos térmicos de tempo e temperatura e velocidades de resfriamento para a realização com sucesso dos tratamentos de têmpera e revenido. Cada produto é fortemente dependente da composição química e do tamanho do grão, previamente determinada por microscopia de estagio a quente sob vácuo, resultando um tamanho do grão austenítico N° 10 ASTM ($\pm 12\mu\text{m}$), para os aços SMSS microligado ao Nb, e Ti, e tamanho do grão austenítico N° 8 ASTM ($\pm 25\mu\text{m}$) para o aço SMSS microligado ao Be [22].

5 CONCLUSÕES

Os diagramas CCT e TTT obtidos dos aços inoxidáveis experimentais SMSS microligado ao Be, Nb e Ti, resume as seguintes conclusões:

- 1- Os diagramas CCT indicam a melhor condição apropriada para a realização do tratamento térmico de têmpera nos três aços é uma taxa com resfriamento de 50°C/s , equivalente resfriamento em água .
- 2- Os diagramas TTT apresentam as curvas em **C**, com a diferença no tempo de início da transformação de fase que ocorre faixa de tempo de 170-230segundos, bem menor aos tempos conhecidos e termina acima de 5000 segundos para os três aços e na faixa de temperatura de $550\text{-}800^\circ\text{C}$.
- 3- A melhor condição para o tratamento de revenido esta na faixa de temperatura de $560\text{-}630^\circ\text{C}$, ou seja próximo a línea de temperatura $A_{c1}=685^\circ\text{C}$.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e FAPESP pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]- Rodrigues, C. A. D., Di Lorenzo, P.L., Sokolowski, A., Barbosa, C. A., Rollo, J. M. A. "Estudo das transformações de fases ``in situ`` do aço inoxidável supermartensítico com baixo teor de Berílio". CD-ROM, 59^o Congresso Anual Internacional da ABM., pp. 2815-2824, (2004).
- [2]- HEIMANN, W., LADWEWEIN, T., e NIROSTA, G. *A systematic evaluation of the microstructure of 13% Chromium Steels*. Proceeding Conf. Supermartensitic Stainless Steels, p. 03-09, 2002.
- [3]- TOUSSAINT, P., e DUFRANE J., *J. Advances in the making and base materials of supermartensitic stainless steels-SSMS*. Proceeding Conf. Supermartensitic Stainless Steels, p. 23-27, 2002.
- [4]- HEUSER, H., JOCHUM, C., e TOSCH, J. *GMAW and Saw-Matching filler metal for supermartensitic stainless steels*. Proceeding Conf. Supermartensitic Stainless Steels, p.150-159, 1999.
- [5]- MIYAZAKI, Y. ET ALL. *Alloys design of super 13Cr martensitic stainless steels development of super 13Cr martensitic stainless steel for line pipe-1*. Proceeding Conf. Supermartensitic Stainless Steels, p.11-18, 1999.
- [6]- Rodrigues, C. A. D., Di Lorenzo, P.L., Rollo, J. M. A. "Tratamentos Térmicos em forno do dilatômetro do aço inoxidável supermartensítico microligado ao Berílio". CD-ROM, II - Congresso Brasileiro de Temas de Tratamento Térmico-TTT, s/pp., (2004).
- [7]- Van Nassau, I., and Hilkes, J. Efficient procedure for welding 11-13%Cr supermartensitic stainless steel with duplex and superduplex stainless steels welding consumables. Supermartensitic Stainless Steels, p.222-231, 1999.
- [8]- DELEU, E., DHOOGHE, A., e DUFRANE, J., *J. Weldability and hot deformability of different supermartensitic stainless steel grades by weld simulation testing*. . Proceeding Conf. Supermartensitic Stainless Steels, p. 232-240, 1999.
- [9]- 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.
- [10]- SMOLENKA, H., LABANOWKI, J., CWIEK, J., GLOWACKA, M., SERBINSKI, W. *Influence of 12%Cr martensitic steel quality on power generation equipment reliability*. Inzynieria Materialowa, v. NR5., p. 857-860., 2001.
- [11]- VODAREK, V., TVRDY, M., and KORCAK, A. *Heat Treatment Supermartensitic Steels*. Inzynieria Materialowa, NR-5., p. 939-941., (2001).
- [12]- CARROUGE, D. *Thesis phd, 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, p.195, 2002.

TTT CURVES OF THREE SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS CONTAINING Be, Nb and Ti

C.A.D Rodrigues
P. L. Di Lorenzo
D. Sokolowski*
E. C. A. Barbosa*
F. J. M. D. A. Rollo

Abstract

In the evolution of stainless steel, a new class of materials has arisen, which are referred to as supermartensitic stainless steels (SMSS). They exhibit higher mechanical strength, corrosion resistance and weldability than the conventional martensite stainless steels. The instability microstructural this SMSS to compressed strongly of the presence chemical content high alloys element and thermal history. The SMSS after quenching and tempered heat treatment present very small amount of ferrite unwanted. The work present continuous cooling transformations (CCT) and time-temperature-transformations (TTT) construction obtained transformations phase lines were to base information requisite the one good choice of thermal cycle for to utilize quenching and tempered heat treatment to development of SMSS with low Be, Nab and Ti, to rough state rolling. The microestrutural characterizations was accomplished using optical microscopy, scanning electron microscopy and using the dilatometer to realize isothermal treatment and continuous cooling. The TTT diagrams obtained shows the curve in **C** of initial transformtions phase occurs rapid of range 170-230 second and terminal above 5000 of three stainless steels.

Key-words: Supermartentic stainless steels, Stainless steels with Berryllium, Niobium, Titanium, Transformations of phases the alloys steel.

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

** Centro de Pesquisa e Desenvolvimento – CPqD, Indústria Villares Metals S. A.*

e-mail: cesarau@sc.usp.br