

# DESENVOLVIMENTO DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERMARTENSÍTICO MICROLIGADO AO NIÓBIO

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

## Resumo

A nova geração dos aços inoxidáveis supermartensíticos (SuperMartensitic Stainless Steels-SMSS), apresenta melhorias nas propriedades mecânicas, resistência à corrosão e soldabilidade, quando comparados aos aços inoxidáveis martensíticos convencionais. As propriedades mecânicas de resistência à tração entre 880-900 MPa, limite de resistência ao escoamento (0,2%) entre 600-700 MPa, alongamento superior a 20%, dureza entre 30-25 HRc e resistência ao impacto superior a 100J/cm. Este trabalho apresenta o estudo no desenvolvimento do aço experimental SMSS microligado ao Nb, obtido por fusão a vácuo e tratado termomecânicamente similar aos aços inoxidáveis. A técnica dilatométrica foi utilizada para simular os tratamentos térmicos inerentes a decomposição da austenita, impondo ciclos térmicos pré-determinados com taxa de resfriamento que simulam uma têmpera em água, óleo, ar e dentro do forno. As caracterizações microestruturais em todas as etapas foram realizadas por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura. A determinação do tamanho do grão austenítico foi obtida por microscopia óptica com estágio a quente sob vácuo. A composição química projetada 12,5Cr-5,4Ni-2,1Mo-0,2Nb, resultou numa microestrutura formada por martensita revenida e carbonitretos Nb (C,N), e com valor do limite de resistência à tração 910 MPa, limite de resistência ao escoamento (0,2%) de 860 MPa, alongamento 20,80%, dureza de 26 HRc e resistência ao impacto 199J/cm, enquadrando este aço dentro sob norma.

**Palavras-chave:** Aços inoxidáveis supermartensítico; Nióbio; 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

Os aços inoxidáveis martensíticos, como por exemplo; da série AISI 410, 420; etc., com base no sistema 12-13Cr e 0,1-0,2C, são muito utilizados pelas indústrias química, petroquímicas, e principalmente linhas de gasoduto e oleoduto, devido à boa resistência mecânica, resistência à corrosão e soldabilidade, neste aspecto, surge à nova geração de aços inoxidáveis supermartensítico (SuperMartensitic Stainless Steels-SMSS), com aumento nos valores destas propriedades quando comparados aos aços inoxidáveis martensíticos convencionais [1-3]. Outro fator de suma importância é o custo destes aços, sendo economicamente mais viável do ponto de vista de menor valor quando comparados a aços especiais do tipo Duplex, para uma mesma aplicação.

Os aços SMSS foram recentemente desenvolvidos com base no sistema Fe-Cr-Ni-Mo, 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 ( $\leq 0,003$ ). 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) [4-6], sendo que a terceira, a escolhida como base para nosso projeto de liga deste trabalho, com a adição do elemento microligante de Nb, conhecido como elemento refinador de grãos, estabilizador da fase ferrita, que o torna mais resistente e tenaz, alto grau de soldabilidade, aumenta a resistência à corrosão intergranular que ocorre frequentemente em juntas soldadas, e a forte tendência à formação de precipitado carbonídeos de Nb (C,N), favorecendo ao processo de endurecimento por precipitação, sendo empregada em muitas aplicações tecnológicas [7,8].

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.

Recentes trabalhos 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., e colaboradores [9], os aços SMSS são sensíveis às condições do tratamento térmico em que são submetidos, promovendo alguns problemas, como por exemplo: insuficiência na temperatura de austenitização e tempo de permanência muito curto na austenitização; temperatura muito alta de austenitização com insuficiente resfriamento e impróprios ciclos térmicos de revenido. Quando submetidos a uma baixa temperatura de austenitização, se formam subgrãos ferrítico, a uma alta temperatura levam a formação de duas fases, martensita e ferrita- $\delta$ . Com resfriamento inadequado provoca a incompleta formação da martensita, levando esta para o tratamento de revenido, na formação da martensita não revenida.

Segundo Vodarek, V., e colaboradores [10], o aço SMSS exibe microestrutura formada de martensítica com intermetálicos, fases Laves

(Fe<sub>2</sub>Mo), austenita retida e/ou ferrita- $\delta$ , após solubilizado a 970°C e têmpera ao ar. Mostrando um tratamento térmico composto de uma têmpera seguida de um revenido simples ou duplo, que permite obter as propriedades básicas.

Segundo Carrouge. D., [11], o aço SMSS apresenta após tratamento térmico de têmpera, uma microestrutura resultante composta de martensítica com 14% $\pm$ 2% de ferrita, podendo ser reduzida para 2% $\pm$ 0,5, após tratamento de recozimento a alta temperatura.

Este trabalho apresenta os resultados no desenvolvimento do aço inoxidável supermartensítico contendo baixo teor de Nióbio, a partir do estado bruto de laminação.

## 2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O aço inoxidável SMSS experimental contendo Nb foi preparada e laminada no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento-CPqD, da Industria Villares Metals S. A. A Tabela 1, apresenta os valores da composição química obtido por espectrômetro de massa no material no estado bruto de fundição.

**Tabela 1.** Composição química do aço inoxidável experimental SMSS microligado ao Nb (em %-massa).

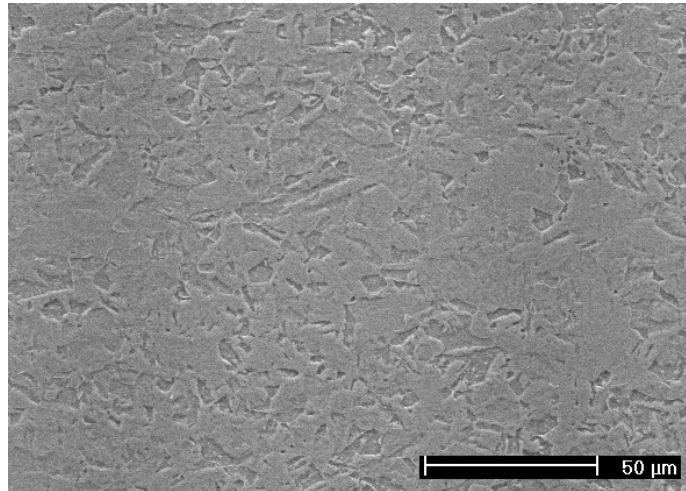
Elemento	Cr	Ni	Mo	C	Mn	Si	S	P	Nb
SMSS + Nb	12,50	5,36	2,10	0,019	0,31	0,21	0,003	0,005	0,20

\* OBS: N<0,0010%..

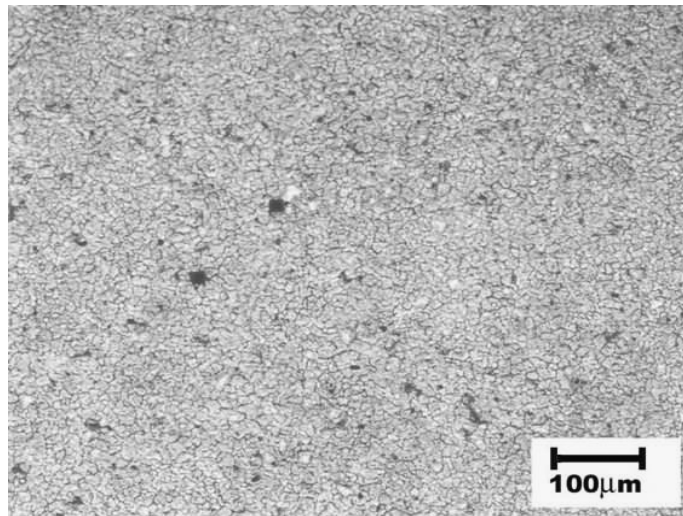
As observações metalográficas de interesse foram feitas por microscopia óptica (MO), microscópio eletrônico de varredura (MEV), e microscopia óptica com estágio a quente sob vácuo (LEITZ-1750). Os ensaios dilatométricos foram realizados no equipamento dilatômetro de têmpera rápida ADAMEL LHOMARGY, DT-1000, e os tratamentos térmicos simulados e realizados no forno do dilatômetro. As medidas de dureza Vickers sob a norma ASTM E18, e os ensaios de tração e impacto Charpy, realizados sob normas ASTM-E8M e ASTM-E23, a temperatura ambiente.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O aço SMSS microligado ao Nb, no estado bruto de laminação apresenta sua microestrutura conforme mostra a Figura 1. Foi imposto o ensaio de microscopia de estágio a quente sob vácuo, 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. Para acompanhar a transformação austenítica e assim determinar o tamanho de grão em altas temperaturas, conforme mostra a Figura 2; mostra aparência microestrutural da austenita com tamanho do grão N<sup>o</sup> 10 ASTM ( $\pm$ 12 $\mu$ m), evidenciando o poder refinador de grão do elemento Nb.



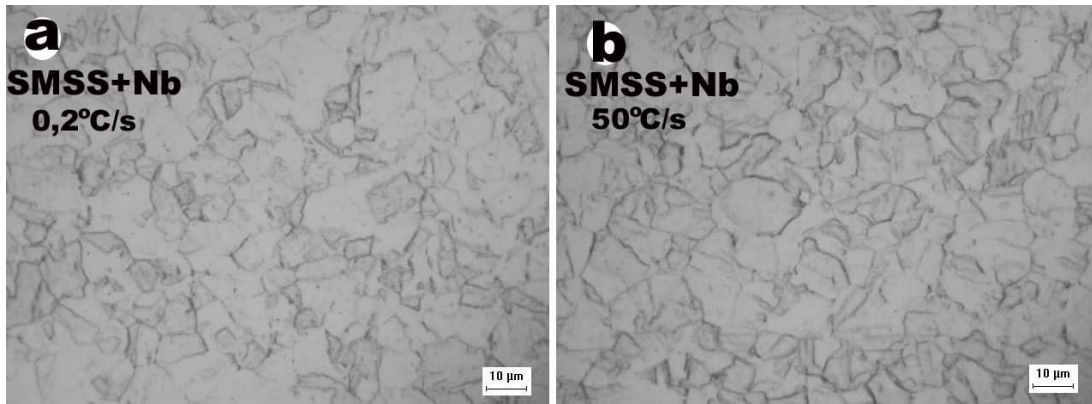
**Figura 1.** Microestrutura no estado bruto de laminação do aço SMSS microligado ao Nb, (MEV).



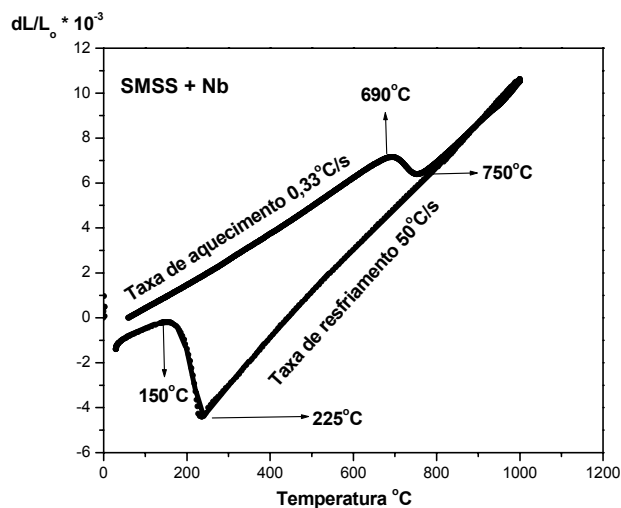
**Figura 2.** Microestrutura austenítica com tamanho de grãos N° 10-ASTM, ( $\pm 12\mu\text{m}$ ), obtida a 1200°C do aço SMSS ao Nb. Ataque térmico sob vácuo.

### **3.1 Tratamentos Térmicos de Têmpera e Revenido no Forno do Dilatômetro**

Foram realizados quatro ensaios dilatométricos, utilizando o seguinte ciclo térmico: taxa de aquecimento de  $0,33^{\circ}\text{C/s}$ ., até a temperatura de encharque de  $1000^{\circ}\text{C}$  por 5min., e variando as taxas de resfriamento em 50, 20, 10 e  $0,2^{\circ}\text{C/s}$ , equivalente ao resfriamento em água, óleo, ar e dentro do forno respectivamente. As microestruturas obtidas após resfriamento, foram atacadas levemente com reagente Villela, para revelar os contornos dos grãos da austenita anterior, apresentando o aspecto microestrutural muito idêntico, para taxas de resfriamento rápido, conforme mostra a Figura. 3 (a e b). Os dilatogramas obtidos dos respectivos resfriamento, conforme mostra a Figura 4, apresenta as posições dos picos muito análogas; extraíndo-se as temperaturas de transformações de fases. No aquecimento a faixa de temperatura de transformação austenítica ocorre entre  $690\text{-}760^{\circ}\text{C}$  e no resfriamento a formação martensítica ocorre entre  $230\text{-}150^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 3.** (a, e b). Microestrutura formada por grãos austeníticos anteriores, após resfriamento de 0,2, e 50°C/s, do aço SMSS microligado ao Nb. (MO)



**Figura 4.** Dilatograma obtido com taxa de aquecimento de 0,33°C/s., até 1000°C/ 5min., e resfriamento com 50°C/s, aço SMSS ao Nb.

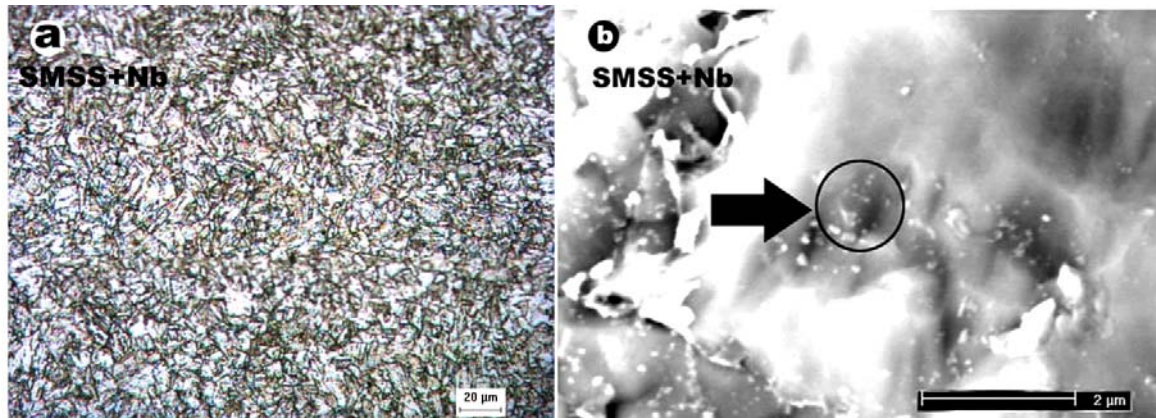
As temperaturas de transformação e meio de têmpera, como balizadoras para a seleção do tratamento térmico de revenido, e consistiu no seguinte ciclo térmico: taxa de aquecimento de 1°C/s., até 1000°C mantida nesta temperatura por 5 minutos e resfriado com taxa de 80°C/s., até temperatura ambiente, aquecida até 570, 610, e 630°C e mantida nesta temperatura por 45 minutos, e resfriado com taxa de 0,5°C/s., até temperatura ambiente. A Tabela 2, apresenta os valores de dureza no estado laminado, temperado em água e após revenimento em 570, 610 e 630°C.

**Tabela 2.** Valores de dureza, no estado laminado, temperado em água, revenido, do aço SMSS ao Nb.

	Dureza(HR <sub>C</sub> ) Laminado	Dureza(HR <sub>C</sub> ) têmpera(água)	Dureza(HR <sub>C</sub> )-Revenido	
			570°C -	610°C - 630°C
SMSS + Nb	32±0,2	30±0,2	29 - 26	- 25 (±0,2)

Após tratamento de revenido na temperatura de 630°C, apresenta a dureza desejada (máx. 28HR<sub>C</sub>). Este tratamento realizado em amostras maiores, para a confecção das amostras para os ensaios mecânicos à tração e impacto em temperatura ambiente.

A microestrutura resultante é formada por martensítica revenida, obtido por MO, conforme a Figura.5 (a), e por MEV, o precipitado de carbonitretos de Nb (C,N), com tamanho em torno de 40nm, conforme a Figuras 5. (b), indicada pela fecha, não sendo identificado à presença da fase ferrita e/ou austenita retida.



**Figura 5.**(a), Microestrutura martensítica revenida, (MO) (b) precipitado de carbonitretos de Nb (C,N), com tamanho em torno de 40nm, do aço SMSS ao Nb, (MEV).

Os carbonitretos de Nb (C,N), se formarão durante a laminação a quente, ou seja, na austenita refinada promovida pelo elemento microligante de Nb, somado a um significado endurecimento por precipitação, resultando em uma melhora após tratamentos de revenido.

Os valores de limite de resistência à tração 910 MPa, limite de resistência ao escoamento (0,2%) de 860 MPa, alongamento 20,80%, dureza de 26HR<sub>C</sub> e resistência ao impacto 199 Jcm<sup>-1</sup>, enquadram este aço dentro das especificações do novo aço inoxidável [12]. A Tabela 3, apresenta o tratamento de revenido e os valores das propriedades mecânicas.

**Tabela 3.** Tratamento de revenido e valores de dureza, limite de resistência ao escoamento a 0,2% (LRE), limite de resistência tração (LRT), alongamento em (%AL), resistência ao impacto (Jcm<sup>-1</sup>), do aço experimental SMSS microligado ao Nb.

SMSS+Nb	Dureza(HR <sub>C</sub> )	LRE <sub>0,2</sub> (MPa)	LRT(MPa)	%AL	Jcm <sup>-1</sup>
850°C/30min/água +610°C/2h/ar	26	860	910	20,80	199

## 5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtido do aço inoxidável supermartensítico microligado ao Nb, resume as seguintes conclusões:

- 1- A composição química selecionada proporciona um excelente resultados, traduzindo a existência de um aço dentro das especificações.
- 2- Através do tratamento térmico sugerido, é possível produzir uma microestrutura formada de martensita revenida e carbonitretos de Nb (C,N) em pequenas dimensões, conduzindo aos excelentes valores das propriedades mecânicas.
- 3- O aço mostra potencialidade para ser produzido em escala industrial.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e FAPESP pelo suporte financeiro.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 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.
- 2 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.
- 3 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.
- 4 MIYAZAKI, Y. ET ALL. *Alloys desing 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.
- 5 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.
- 6 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.
- 7 KESTENBACH., H.J. e CAMPOS., S. S. “Contribuição de Precipitação Interfásica a Resistência Mecânica em Tiras a Quente”. Tecnologia em Metalurgia e Materiais., V. 1., pp. 28-32, (2004).
- 8 MESQUITA R., A. e BARBOSA C., A. “Efeito do Ti, Nb e V no Crescimento de Grão Austenítico de um Aço Ferramenta para Trabalho a Quente”. CD-ROM, 58º Congresso Anual Internacional da ABM., pp. 2928-2937, (2003).
- 9 SMOLENKA, H., LABANOWKI, J., CWIEK, J., GLOWACKA, M., SERBINSKI, W. *Ninfluence of 12%Cr martensitic steelquality on power geration equipment reliability*. Inzynieria Materialowa, v. NR5., p. 857-860., 2001.
- 10 VODAREK, V., TVRDY, M., and KORCAK, A. *Heat Treatment Supermartensitic Steels*. Inzynieria Materialowa, NR-5., p. 939-941., (2001).
- 11 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.
- 12 Informação Confidencial da Industria, *Villares Metals S.A.*

# DEVELOPMENT OF THE SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS MICROALLOYED WITH NIOBIUM

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 martensitic stainless steels. The mechanical properties with typical values of 880-900 MPa for the tensile strength, 600-700 MPa for the 0,2% yield strength, elongation above 20% and hardness of 26-30 HRC. The work presents studying in development of SMSS microalloying with Nb, were obtained in a conventional furnace under vacuum and subsequently hot rolled and heat treatment similar to the used in the production of the conventional stainless steels. The dilatometric technique was using heat treatment to austenitic decomposition and cooling rates simulating water, oil, air quenching and very low cooling (as furnace cooling) were performed. The microstructural characterization was carried out using optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and hot stage microscopy for austenitic grain size determination. The chemical composition with 12,5Cr, 5,4Ni, 2,1Mo and 0,2Nb, resulted the microstructure typical of a martensite matrix with carbonitride of Nb (C,N) precipitates, and values of mechanical properties inside to specifications this new SMSS class, with hardness of 26 HRC, 910 MPa of tensile strength, 860 MPa of yield strength, 20,8% elongation and 199 J/cm of Charpy impact.

**Key-words:** Supermartentic stainless steels; Stainless steels; Niobium; Transformations of phases; Heat treatment.

*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*