

DESENVOLVIMENTO DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERMARTENSÍTICO MICROLIGADO AO TITÂNIO¹

C.A.D Rodrigues²
P. L. Di Lorenzo²
A. Sokolowski³
B. C. A. Barbosa³
C. J. M. D. A. Rollo²

Resumo

A nova geração de 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 Ti, 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-0,13Ti, resultou numa microestrutura formada por martensita revenida e carbonitretos Nb (C,N), e com valor do limite de resistência à tração de 804 MPa, limite de resistência ao escoamento (0,2%) 764 MPa, alongamento 23,70%, dureza 28 HRc e resistência ao impacto 256 Jcm⁻¹, enquadrando este aço sob norma.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis supermartensítico; Titânio; Transformação de fases em ligas ferrosas.

¹ 60º Congresso Anual da ABM, 25 a 28 de julho de 2005, Belo Horizonte, MG

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

³ 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 a nova geração de aços inoxidáveis supermartensíticos (SuperMartensitics Stainless Steels-SMSS), com aumento nos valores destas propriedades quando comparados aos aços inoxidáveis martensíticos convencionais [1-4]. 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, e recentemente muito procurados pelas indústrias petrolíferas, no mercado nacional (Petrobrás) e internacional (mercado americano e europeu).

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) [5,6], sendo que a terceira, a escolhida como base para nosso projeto de liga deste trabalho, com a adição do elemento microligante de Ti, conhecido como elemento refinador de grãos, estabilizador da fase ferrita, que o torna mais resistente e tenaz, alto grau de soldabilidade, estável na formação de precipitados carbonitreto de Ti (C,N), mas aliado ao efeito de Zener Pinning (dificuldade do contorno de grão para se liberar de precipitados que impedem sua migração) pelos precipitados de carbonitreto (Nb e Ti (CN)), favorecendo ao processo de endurecimento por precipitação e limitante na precipitação de carbonitreto com Cr e Mo, do tipo M_2X e MX , que diminuem a resistência à corrosão e causa endurecimento secundário durante o tratamento de revenido, sendo empregada em muitas aplicações tecnológicas [7-9].

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 [10], 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- δ . 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 [11], o aço SMSS exibe microestrutura formada de martensítica com intermetálicos, fases Laves (Fe_2Mo), austenita retida e/ou ferrita- δ , após solubilizado a $970^\circ C$ 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., [12], 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 Titânio, a partir do estado bruto de laminação.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O aço inoxidável SMSS experimental contendo Ti foram 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 Ti (em %-massa).

Elemento	Cr	Ni	Mo	C	Mn	Si	S	P	Ti
SMSS + Ti	12,50	5,39	2,09	0,017	0,30	0,30	0,003	0,005	0,13

* 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

O aço SMSS microligado ao Ti, 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 $60^\circ C/min$ até $850^\circ C$, mantida nesta temperatura por 1 minuto e aquecida a $30^\circ C/min$ até $1300^\circ C$, mantida nesta temperatura por 3 minutos e resfriada a $80^\circ C/min.$, 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 $N^\circ 10$ ASTM ($\pm 12\mu m$), evidenciando o poder refinador de grão do elemento Ti.

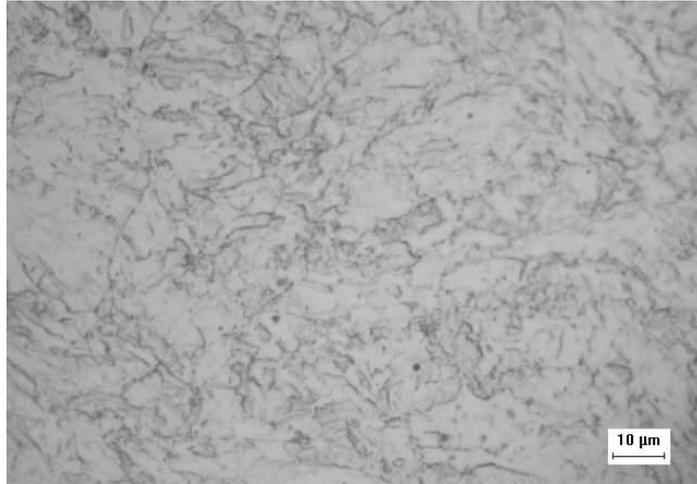


Figura 1. Microestrutura do aço SMSS ao Ti, no estado bruto de laminação, (MO). Ataque químico Vilella.

O ensaio na microscopia de estágio a quente sob vácuo, realizado com o seguinte ciclo térmico: no aquecimento com taxa de $60^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 850°C , mantida nesta temperatura por 1 minuto e aquecida a $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 1300°C , mantida nesta temperatura por 3 minutos e resfriada a $80^{\circ}\text{C}/\text{min}$., até temperatura de ambiente sob vácuo. Com objetivo de acompanhar a transformação austenítica e determinar o tamanho de grão em temperatura. A Figura 2 (a), apresenta a fotomicrografia do aço SMSS microligado ao Ti, obtida a 1300°C , mostrando a aparência microestrutural da austenita, com tamanho do grão N^o 10 ASTM ($\pm 12\mu\text{m}$), evidenciando o poder refinador dos grãos promovido pelo elemento microligante Ti.

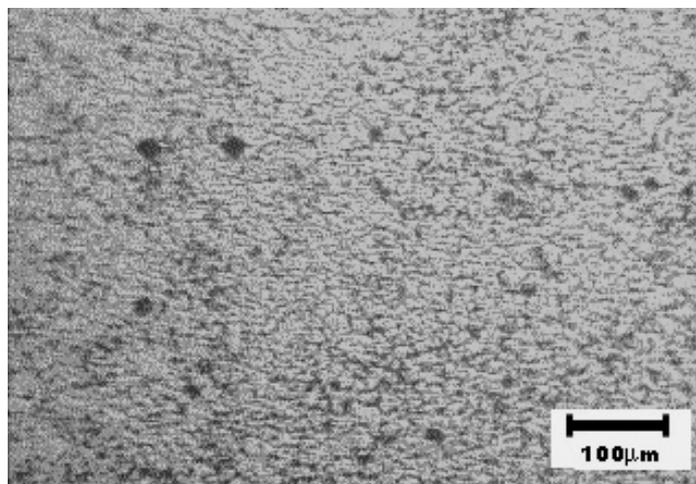


Figura 2. Microestrutura austenítica com tamanho dos grãos N^o 10- ASTM, obtida a 1300°C do aço SMSS ao Ti. Ataque térmico sob vácuo.

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 $0,33^{\circ}\text{C}/\text{s}$., até a temperatura de encharque de 1000°C por 5min., e variando as taxas de resfriamento em 50, 20, 10 e $0,2^{\circ}\text{C}/\text{s}$, 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 690-760°C, e no resfriamento a formação martensítica ocorre entre 240-140°C.

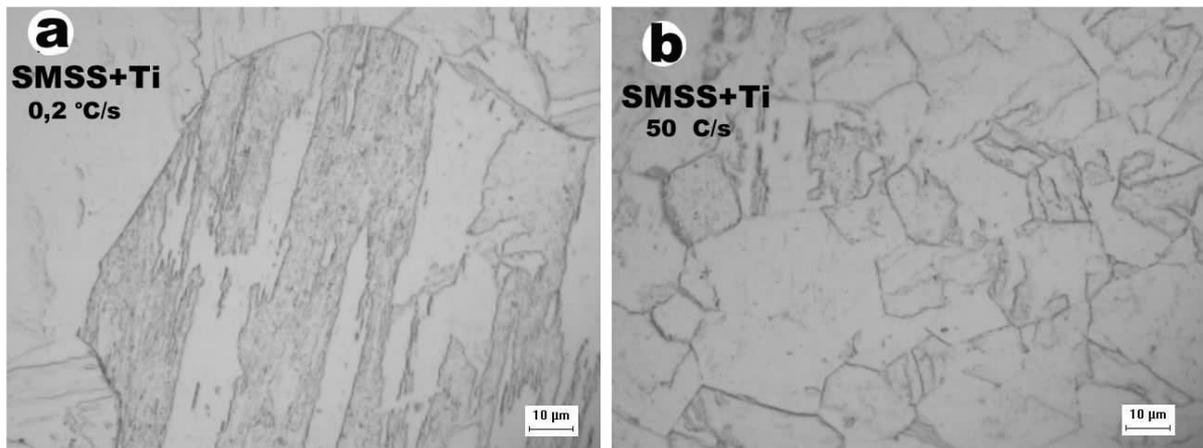


Figura 3. (a e b). Microestrutura formada por grãos austenítico anterior, após resfriamento com taxas de 0,2 e 50°C/s, do aço SMSS microligado ao Ti, (MO).

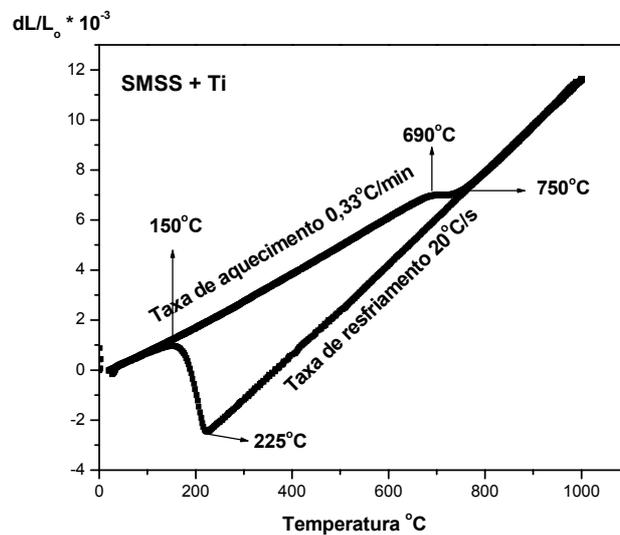


Figura 4. Dilatograma obtido com taxa de aquecimento de 0,33°C/s., até 1000°C/ 5min., e resfriado com 20°C/s, do aço SMSS ao Ti.

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 Ti.

	Dureza(HR _C)	Dureza(HR _C)	Dureza(HR _C) Revenido		
	Laminado	têmpera (água)	570°C	610°C	630°C
SMSS + Ti	31±0,2	30±0,2	28	26	24 (±0,2)

Após tratamento de revenido na temperatura de 630°C, apresenta a dureza desejada (máx. 28HR_C). 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 Ti (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.

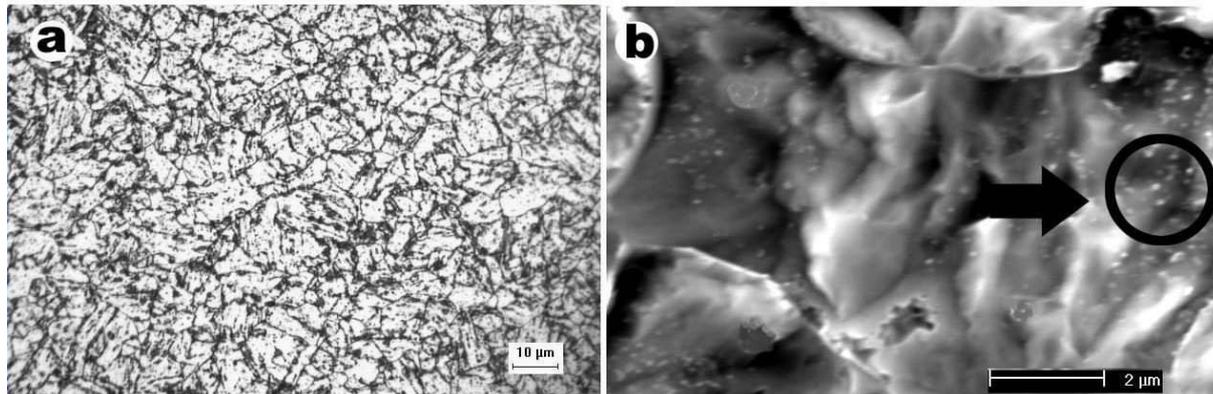


Figura 5. (a) Microestrutura martensítica revenida, obtida após tratamento de têmpera e revenido do aço SMSS microligado, (MO). (b) mostra os precipitado de carbonitretos de Ti (C,N), com tamanho em torno de 40nm, do aço SMSS ao Ti, (MEV).

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 significativo endurecimento por precipitação, resultando em uma melhora após tratamentos de revenido.

Os valores de limite de resistência à tração 804 MPa, limite de resistência ao escoamento (0,2%) de 763 MPa, alongamento 23,70%, dureza de 26HR_C e resistência ao impacto 256 Jcm⁻¹, enquadram este aço dentro das especificações do novo aço inoxidável [13]. 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⁻¹), do aço experimental SMSS microligado ao Ti.

SMSS+Ti	Dureza(HR _C)	LRE _{0,2} (MPa)	LRT(MPa)	%AL	Jcm ⁻¹
850°C/30min/água + 570°C/2h/ar	28	763,60	803,80	23,70	256

5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos do aço inoxidável supermartensítico microligado ao Ti, 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 Ti (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 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, 59º Congresso Anual Internacional da ABM., pp. 2815-2824, (2004).
- 7 Mesquita R., e A., 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).
- 8 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).
- 9 Oliveira T., R. e Montheillet F. *Estudo da Recristalização Dinâmica Durante a Deformação a Quente dos Aços Inoxidáveis Ferríticos Estabilizados*. CD-ROM, VII Semanário Brasileiro do Aço Inoxidável, s/nºp., (2004).

- 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.
- 13 Informação Confidencial da Industria, *Villares Metals S.A.*

DEVELOPMENT OF THE SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS MICROALLOYED WITH TITANIUM

C.A.D Rodrigues²
P. L. Di Lorenzo²
D. Sokolowski³
E. C. A. Barbosa³
F. J. M. D. A. Rollo²

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 Ti, 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-0,13Ti, resulted the microstructure typical of a martensite matrix with carbonitride of TI (C,N) precipitates, and values mechanical properties inside to specifications this new SMSS class, with hardness of 28 HRC, 804 MPa of tensile strength, 764 MPa of yield strength, 23,7% elongation and 256 J/cm of Charpy impact.

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

1 60° Congresso Anual da ABM, 25 a 28 de julho de 2005, Belo Horizonte, MG

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

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

e-mail: cesaraug@sc.usp.br