

ESTUDO DO EFEITO DO REVENIDO EM AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS: 13Cr4Ni0.02C, 13Cr2Ni0.1C E 13Cr1Ni0.15C¹

Renato de Mendonça²
Maria Eurenice Rocha Cronemberger³
Marcelo Terek dos Santos⁴
Neide Aparecida Mariano²

Resumo

Aços inoxidáveis martensíticos são alternativas para várias aplicações onde é fundamental a combinação de resistência mecânica e corrosão. Neste grupo de aços, os inoxidáveis martensíticos com baixos teores de carbono parecem mais interessantes devido a ausência de carbeto complexo, tais como o Cr₂₃C₆, que possuem função no processo de corrosão. O estudo destes aços após tratamentos de revenido é uma tarefa fundamental, pois pode implicar na produção e desenvolvimento de novos aços com propriedades superiores para aplicações diversas. Neste trabalho foi estudado o efeito dos tratamentos térmicos de têmpera e revenido nos aços 13Cr4Ni0,02C, 13Cr2Ni0,1C e 13Cr1Ni0.15C (%peso). Foram também realizados ensaios dilatométricos nas amostras de bruta fusão, os quais foram utilizados na determinação das temperaturas inicial e final de formação da austenita e da martensita. Os resultados mostraram que as amostras após têmpera possuíam maior dureza e microestrutura de matriz martensítica com presença de ferrita delta. Por outro lado, as amostras após revenido apresentaram também microestrutura com presença de ferrita δ e matriz bem refinada de morfologia lamelar.

Palavras-chave: Aços martensíticos; Ferrita delta; Microestrutura.

THE EFFECT OF THE TEMPERING IN MARTENSITIC STAINLESS STEELS: 13Cr4Ni0.02C, 13Cr2Ni0.1C E 13Cr1Ni0.15C

Abstract

The martensitic stainless steels are applied in specific conditions due its corrosion and mechanical resistance. In this group of steels, those with low carbon concentration seem interesting due to the absence of complex carbides, such as Cr₂₃C₆, which play a role in the corrosion process. The study of these steels after heat treatment is relevant because it may involve the production and development of new steels with better properties for several applications. This study investigates the effect of heat treatment of quenching and tempering in three martensitic steels - 13Cr4Ni0.02C, 13Cr2Ni0.1C and 13Cr1Ni0.15C (% weight). Dilatometric tests were performed in the samples after fusion process in order to obtain the initial and final temperatures of formation of austenite and martensite. The results showed that the quenched samples have highest hardness and a martensitic microstructure with presence of delta-ferrite. In other hand, the samples after tempering showed lamellar matrix also with the presence of delta-ferrite.

Keywords: Martensitic steels; Delta ferrite; Microstructure.

¹ Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Físico. Dr. Pesquisador da Universidade Federal de Alfenas - Unifal-MG, Alfenas, MG, Brasil.

³ Engenheira de produção. Estudante de mestrado. Universidade Federal de Alfenas.

⁴ Estudante de Engenharia de Minas. Universidade Federal de Alfenas.

⁵ Engenheira química. Dra. Professora da Universidade Federal de Alfenas

1 INTRODUÇÃO

A demanda da indústria petrolífera por novos materiais tem aumentado devido às necessidades energéticas crescentes que obrigam o alto consumo de petróleo e gás.^(1,2) De modo similar ao que ocorre em outros setores, a busca de materiais que envolvam conceitos de segurança, economia e sustentabilidade é fundamental.

Para a produção e extração de petróleo são exigidos materiais resistentes a ambientes especiais. Por exemplo, alguns materiais são empregados em meios marítimos, onde a resistência à corrosão a íons de cloro é importante. Outros, utilizados em tubulações, são submetidos a condições rigorosas de pressão e, portanto, devem possuir boa resistência mecânica.^(1,3)

Aços inoxidáveis martensíticos são boas alternativas para aplicações nesta indústria, pois combinam resistência à corrosão e mecânica. Aços inoxidáveis martensíticos com baixo teor de carbono e alto teor de elementos de liga são ainda materiais mais apropriados por evitarem a formação de carbeto tipo $Cr_{23}C_6$, os quais prejudicam a resistência a corrosão devido ao processo de sensitização.⁽¹⁻⁴⁾ Adicionalmente estes aços possuem boa soldabilidade, resistência a erosão por cavitação e tenacidade.^(5,6) Na composição química desses aços, a alta concentração de Cr é para aumentar a resistência à degradação e o Ni para estabilizar a austenita e evitar a formação de ferrita δ , o que poderia fragilizar o aço e prejudicar as propriedades mecânicas.^(1-3,7-10)

O tratamento térmico de revenido é uma ferramenta para alterar as propriedades desses aços, diminuindo a fragilidade, aumentando a tenacidade e proporcionando propriedades específicas.^(4,6,7,9) Neste trabalho é apresentado um estudo comparativo onde o revenido de três aços (13Cr2,0Ni0,1C, 13Cr1,0Ni0,15C e 13Cr4Ni0,02C) é realizado objetivando o entendimento das relações entre microestrutura e propriedades. Para isto, as temperaturas de transformações de fases foram determinadas por dilatométrica e os aços passaram pela têmpera e revenido em temperaturas relativamente altas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras dos aços foram obtidas em forno convencional a arco elétrico, de refinamento tipo AOD (Descarbonetação Argônio-Oxigênio). A composição química dos aços segue na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química das amostras.

Amostra	Composição
13Cr4Ni0,02C	0,025C1,00Si0,70Mn13Cr4,12Ni0,72Mo
13Cr2,0Ni0,1C	0,095C0,92Si0,75Mn13Cr2,05Ni0,15Mo
13Cr1,0Ni0,15C	0,153C1,02Si0,75Mn13Cr1,03Ni0,08Mo

As temperaturas das transformações de fases (Ac1 - início da formação da austenita, Ac3 - final da formação da austenita, Ms - início da formação da martensita e Mf - fim da transformação da martensita) foram determinadas com um dilatômetro de têmpera rápida, modelo DB-1200 da BP Engenharia. Os tratamentos térmicos de austenitização, têmpera em ar, e revenido nas condições especificadas na Tabela 2 foram também realizados.

Tabela 2. Tratamentos térmicos realizados nas amostras

Amostra	Austenitização		Revenido	
	Temperatura	Tempo	Temperatura	Tempo
13Cr4Ni0,02C	950°C	2 hs.	690°C	2 hs.
13Cr2,0Ni0,1C	1000°C	2 hs.	805°C	2 hs.
13Cr1,0Ni0,15C	950°C	2 hs.	740°C	2 hs.

As amostras obtidas tiveram a dureza determinada com um durômetro Pantec, modelo RASN RB, e as microestruturas por microscopia ótica após ataque das superfícies com soluções de Behara modificado com metabissulfito de potássio ($K_2S_2O_3$).

3 RESULTADOS

A Figura 1 mostra os dilatogramas obtidos dos aços após bruta fusão. Observa-se dois estágios importantes referentes às mudanças de fases: o primeiro durante o aquecimento, entre 700 e 950°C, associado à austenitização do aço; e o segundo durante o resfriamento, entre 270 e 100°C, relacionado à formação de martensita, conforme já relatado por Mariano e colaboradores.^(1,3)

A Tabela 3 apresenta as temperaturas de início da formação da austenita, final da formação da austenita, início da formação da martensita e fim da transformação da martensita obtidas da análise dos dilatogramas. Os resultados apontam uma diferença importante nas temperaturas Ac1 e Ac3 do aço 13Cr2,0Ni0,1C e poucas mudanças nas temperaturas Ac1, Ac3, Ms e Mf das outras amostras estudadas.

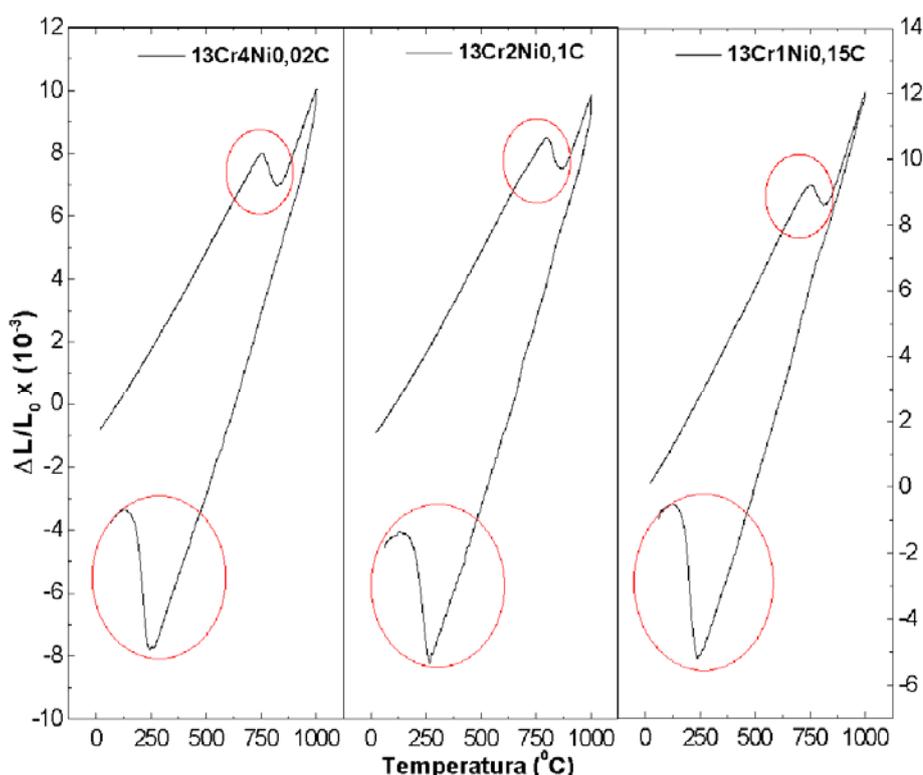


Figura 1. Dilatograma das amostras 13Cr4Ni0,02C, 13Cr2Ni0,1C e 13Cr1Ni0,15C.

A Figura 2 apresenta a microestrutura do aço 13Cr4Ni0,02C após os tratamentos térmicos de têmpera e têmpera seguida de revenido. Conforme indicado na Figura 2b, nota-se a presença predominante da estrutura ripada na amostra após

a têmpera, característica da estrutura martensítica. Os detalhes da morfologia desta estrutura são indicados na Figura 2b, onde se observa as diferentes orientações das ripas.

Tabela 3. Temperaturas de início e fim da formação da austenita (Ac1 e Ac2) e da martensita (Ms e Mf) determinadas utilizando os dilatogramas

Aço	Ac1 (°C)	Ac3 (°C)	Ms (°C)	Mf (°C)
13Cr4,0Ni 0,02C	756	836	234	167
13Cr 2,0Ni 0,1C	804	863	262	179
13Cr 1,0Ni 0,15C	750	820	231	163

Adicionalmente, observam-se na Figura 2a regiões de morfologia predominantemente circulares, não atacadas e mais claras. Estas regiões são caracterizadas na literatura para o aço 13Cr2,0Ni0,1C como ferrita δ .⁽¹⁾ Similarmente ao que é mostrado por Wang et al.,⁽¹⁰⁾ a ferrita δ parece se formar nos contornos de grãos da austenita prévia. A amostra revenida apresenta microestrutura distinta, conforme mostrado nas Figuras 2c e 2d. A microestrutura é refinada, lamelar e com regiões de orientações bem definidas.

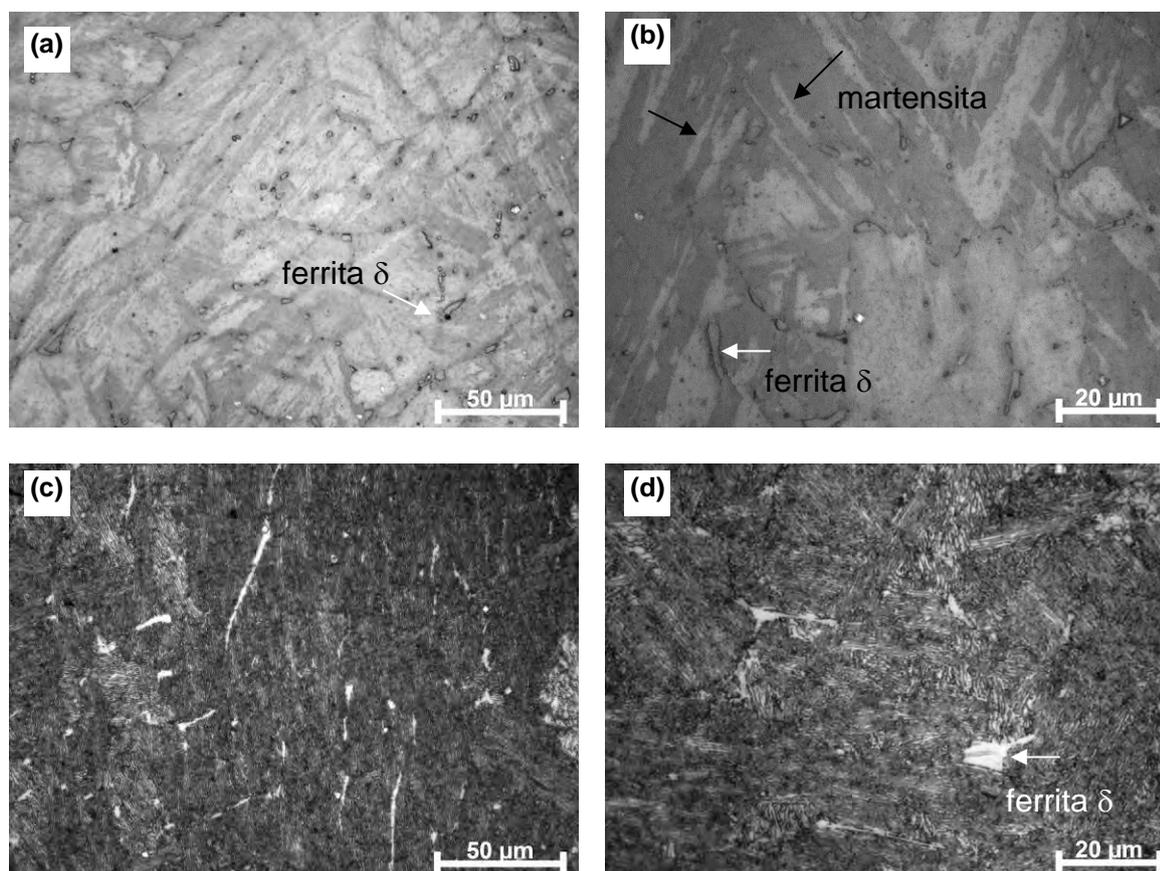


Figura 2. Microestrutura do aço 13Cr4Ni0,02C após têmpera (aumentos de 500 X (a) e 1000 X (b)) e têmpera seguida de revenido (aumentos de 500 X (c) e 1000 X (d)).

A Figura 3 mostra a microestrutura do aço 13Cr1,0Ni0,15C também após os tratamentos térmicos de têmpera e têmpera seguida de revenido. A morfologia dos precipitados na matriz martensítica é similar nessas micrografias. Em particular, nota-se claramente a formação da ferrita δ nos contornos de grãos da austenita prévia. As imagens da amostra após o tratamento de revenido, mostradas nas

Figuras 3c e 3d apresentam também uma microestrutura lamelar e a identificação das orientações das lamelas é mais facilmente notada na Figura 3d. Além disso, observa-se na Figura 3c uma estrutura na forma de ilha dispersa na matriz, já relatada como ferrita δ na matriz martensítica. Esta sugere que o tratamento térmico realizado afeta significativamente a matriz martensítica e não a formação da ferrita δ , observada nas amostras com e sem o revenimento (Figuras 3a e 3c).

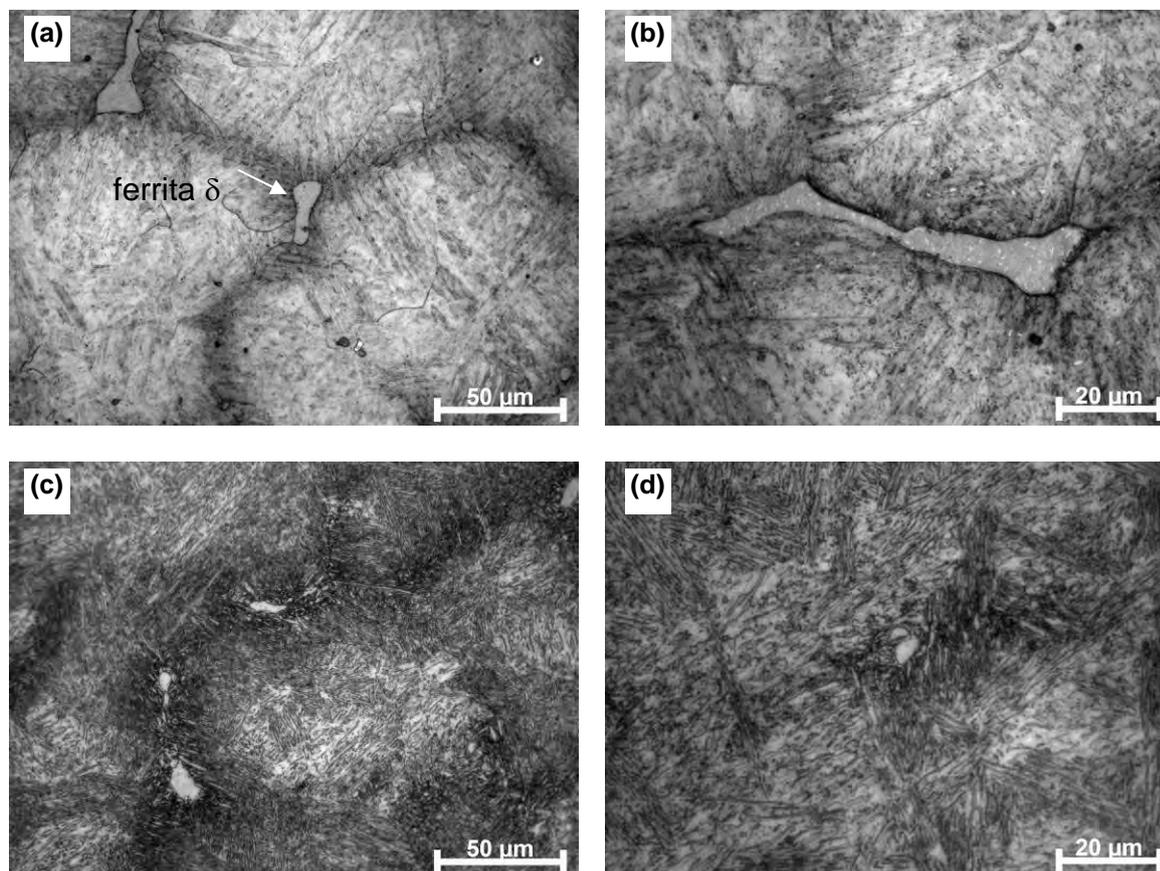


Figura 3. Microestrutura do aço 13Cr1,0Ni0,15C após têmpera (aumentos de 500 X (a) e 1000 X (b)) e têmpera seguida de revenido (aumentos de 500 X (c) e 1000 X (d)).

A Figura 4 apresenta a microestrutura do aço 13Cr2Ni0,1C. São observadas também as ripas da martensita e a ferrita δ . Nas microestruturas obtidas após o revenido fica claro a nova estrutura formada nestes aços, composta de lamelas refinadas. Além disso, nota-se ao comparar as microestruturas (Figuras 2a, 3a e 4a) dos aços, que a ferrita δ apresenta-se com menor tamanho nas amostras 13Cr4Ni0,02C, o que é uma provável influência da concentração de Ni.

As medidas de dureza das amostras são apresentadas na Tabela 4. Os resultados apontam diminuição significativa na dureza dos aços após o tratamento de revenido. Seguida à têmpera, os valores de dureza estavam entre 43 - 50 HRC, e após o revenido entre 29 - 34 HRC.

Tabela 4. Resultados de dureza Rockwell C das amostras

Aço	Têmpera (HRC)	Revenido (HRC)
13Cr 4Ni 0,02C	43	29
13Cr 2Ni 0,1C	45	29
13Cr 1Ni 0,15C	50	34

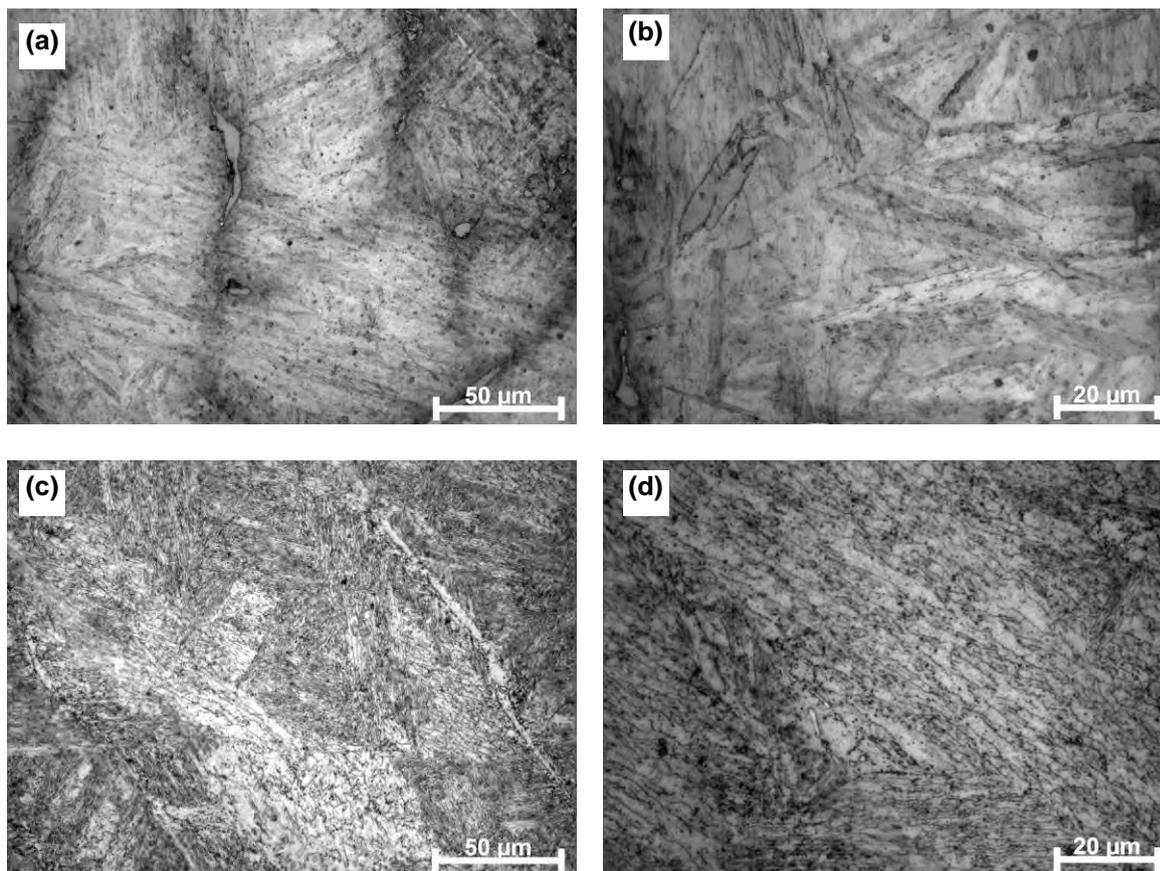


Figura 4. Microestrutura do aço 13Cr2,0Ni0,1C após têmpera (aumentos de 500 X (a) e 1000 X (b)) e têmpera seguida de revenido (aumentos de 500 X (c) e 1000 X (d)).

4 DISCUSSÃO

A análise das microestruturas e dos resultados de dureza mostra um efeito importante do tratamento de revenido. A microestrutura sofre modificações perdendo as características da martensita e ganhando a morfologia lamelar, o que reflete na diminuição da dureza das amostras. É provável que durante os tratamentos de revenido, a martensita seja decomposta por mecanismos de difusão e conseqüentemente novos compostos são formados, possibilitando a estrutura lamelar refinada mostrada nas Figuras 2d, 3d e 4d. Bilmes, Solari e Liorente⁽⁸⁾ propõem que a nova estrutura é composta de austenita, martensita revenida e martensita para um aço de composição similar, enquanto Song et al.⁽⁵⁾ baseados em resultados de difração de raios X no aço 13Cr4Ni-Mo revenido também sugere uma transformação não comum em que a martensita se transforma em austenita, fazendo surgir a estrutura lamelar composta de martensita e austenita. Os modelos de ambos os autores^(5,8) sugerem que regiões ricas em Ni dentro da matriz martensítica se transformam em austenita quando termicamente acionadas.

5 CONCLUSÕES

Amostras de aços martensíticos com relativamente baixo teor de carbono (13Cr2,0Ni0,1C, 13Cr1,0Ni0,15C e 13Cr4Ni0,02C) foram caracterizadas e revenidas. A microestrutura das amostras mostrou a presença de precipitados de ferrita δ , os quais não se alteraram com os tratamentos térmicos. Além disso, a morfologia

característica da matriz martensítica dos aços mudou de ripada para lamelar e refinada, o que foi refletido na diminuição da dureza nos aços revenidos.

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte fornecido pelas agências de fomento: CNPq, Capes e Fapemig.

REFERÊNCIAS

- 1 MARIANO, N. A. et al. Caracterização da temperabilidade e das curvas de transformação de fases de aços inoxidáveis martensíticos do tipo FeCrN. Revista da Escola de Minas, v.60, p.163 – 167, jan./mar. 2007.
- 2 DHOOGHE, A. Supermartensitic stainless steels – a new family of steels in offshore applications. Stainless Steel World, p. 52-55. 1999.
- 3 MARIANO, N.A. et al. Efeito da temperatura e tempo de austenitização nas transformações de fase da liga 13Cr2Ni0,1C. Revista Escola de Minas, v.63, p. 27-31, jan./mar. 2010.
- 4 QIN, B.; WANG, Z.Y.; SUN, Q.S. Effect of tempering temperature on properties of 00Cr16Ni5Mo stainless steel. Materials Characterization, v.59, p.1096-1100, ago. 2008.
- 5 SONG, Y. et al. Anomalous phase transformation from martensite to austenite in Fe-13%Cr-4%Ni-Mo martensitic stainless steel. Journal of Materials Science and Technology, v. 26(9), p.823-826, maio/ago. 2010.
- 6 LIU, Y-R. et al. Effect of heat treatment on microstructure and property of Cr13 super martensitic stainless steel, v. 18(11), p. 60-66, out. 2010.
- 7 STROBEL, F.E.; LIMA, A.P.; MARIANO, N.A.. Efeito do tratamento térmico na caracterização microestrutural e das propriedades mecânicas de um aço inoxidável martensítico do tipo 13Cr5Ni0,02C. Revista Escola de Minas, v.60, p.163-167, jan./mar. 2007.
- 8 BILMES, P. D.; SOLARI, M.; LIORRENTE, C. L. Characteristics and effects of austenite resulting from tempering of 13Cr-NiMo martensitic steel weld metals. Materials Characterization, v. 46, p.285-296, jul./set. 2001.
- 9 CHIAVERINI, V. Tratamento Térmico das Ligas Metálicas. ABM - Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais: São Paulo, 2008.
- 10 WANG, P. et al. Effect of delta ferrite on impact properties of low carbon 13Cr-4Ni martensitic stainless steel. Materials Science and Engineering A, 527, p. 3210-3216, ago./jan. 2010.