

Avaliação microestrutural do aço inoxidável supermartensítico 13%Cr submetido a repetidos ciclos de tratamentos térmicos

Gabriel Maschio¹, Jenifer Thaís Graebin¹, Natalia Ledur Fenner¹,
Cíntia Gabriely Zimmer^{1*}
*Orientadora

¹Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul
Campus Feliz. Feliz, RS, Brasil.

Resumo. É de conhecimento comum que a estrutura dos materiais apresenta forte influência em suas propriedades. No caso dos metais, a microestrutura é, geralmente, manipulada por meio de tratamentos térmicos, visando adquirir propriedades específicas, principalmente no que se refere à dureza e resistência mecânica. Este trabalho tem por objetivo avaliar a influência da prática de realizar repetidos ciclos de tratamentos térmicos no aço inoxidável supermartensítico 13%Cr em suas características microestruturais. Tal estudo propõe configurar a possível situação onde se realiza um ciclo de tratamentos térmicos composto por têmpera e revenimento em aços inoxidáveis supermartensíticos, e que após a realização do ciclo de tratamentos térmicos aplicado não se obtenha a dureza e as propriedades mecânicas requeridas em um projeto mecânico tendo, portanto, que se realizar um novo ciclo de tratamentos até alcançar os requisitos solicitados no projeto. Para essa avaliação, sete corpos de prova foram analisados, diferenciados entre si pelo número de ciclos aos quais foram submetidos, sendo o primeiro com a microestrutura original fornecida pelo fabricante, o segundo submetido a um ciclo de tratamento térmico (têmpera seguido de revenimento), o terceiro submetido a dois ciclos de tratamento térmico (ou seja, tratado e retratado), o quarto com três ciclos e assim sucessivamente até seis ciclos de tratamento térmico. Posteriormente à realização dos tratamentos, tais amostras foram preparadas para análise metalográfica e submetidas ao ataque químico eletrolítico em solução 0,5M H₂SO₄ + 0,01M KSCN. Após as microestruturas foram observadas em microscópio ótico para análise microestrutural. A dureza do material foi conferida pelo método Vickers, onde cinco indentações foram produzidas no centro do corpo de prova. Os resultados indicaram que o tamanho de grão do material reduziu conforme o aumento do número de ciclos de tratamento térmico (têmpera + revenimento), obtendo-se uma variação de 13 µm entre a amostra original fornecida pelo fabricante e a que foi submetida a seis ciclos de tratamento. A dureza do material também apresentou variação, aumentando 50 unidades Vickers entre o material original e o que passou pelos seis ciclos de tratamento. A redução do tamanho de grão pode ser atribuída à nucleação de grãos austeníticos em meio aos grãos originais a cada novo aquecimento. Já o aumento na dureza do aço pode ser uma consequência do refinamento dos grãos do material, mas também pode ser uma evidência do endurecimento secundário do aço.

Palavras-chave: Aço inoxidável supermartensítico. Tratamento térmico. Microestrutura. Dureza.

Abstract. It is common known that the structure of materials shows large influence in its properties. In case of metals, the microstructure is generally manipulated by means of thermal treatments, aiming to acquire specific properties, mainly with regard to the hardness and mechanical resistance. This paper has as objective to evaluate the influence of the practice of performing repeated cycles of heat treatment in supermartensitic stainless steel 13% Cr on its microstructural features. The research proposes to simulate the situation when a heat treatments path composed by quenching and tempering is performed in supermartensitic stainless steel and after this heat treatments, the hardness and mechanical properties required for a specific design are not achieved and so a new heat treatment path have to be performed. For this evaluation, seven test specimens were analyzed, differentiated by the number of cycles to which they were submitted, being the first specimen kept with the original microstructure supplied by the steel manufacturer, the second specimen submitted to one cycle of quenching and tempering, the third one submitted to two cycles of quenching and tempering, the fourth one submitted to three cycles and so on until six cycles of heat treatment. After the accomplishment of the treatments, these samples were prepared for metallographic analysis and submitted to the electrolytic chemical attack in solution 0,5M H₂SO₄ + 0,01M KSCN. The microstructures were observed in an optical microscope for microstructural analysis. The hardness of material was measured by Vickers method, where five indentations were made in the center of the each test specimen. The results indicated that the grain size of the material reduced as the number of heat treatment cycles increased, resulting in a 13 μm variation between the original sample supplied by the manufacturer and the one submitted to six treatment cycles. The hardness of the material also presented variation, increasing 50 Vickers units between the original material and what went through the six cycles. The reduction in grain size can be attributed to the nucleation of austenitic among the original grains at each new heating process. The increasing in hardness can be a consequence of grain refinement, but can be also a evidence of secondary hardening of the steel.

Keywords. Supermartensitic stainless steel. Heat treatment. Microstructure. Hardness.

Introdução

Ligas de aço inoxidável martensítico, com 13% de Cr, são utilizadas em aplicações onde se requer alta resistência mecânica aliada à resistência à corrosão. Tais ligas são de grande demanda na indústria petrolífera.

Apesar da superioridade de suas propriedades em relação a outras ligas de aço, algumas limitações decorrem da sua susceptibilidade a precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão^[1].

Como solução para uma parte dessas limitações, aparecem os aços inoxidáveis supermartensíticos, que tem como característica o percentual de carbono inferior a 0,07% e o aumento de níquel e do molibdênio na sua composição, em relação as ligas martensíticas^[2].

Segundo Liu et al.^[2], a redução do carbono diminui a probabilidade da formação de carbonetos em contorno de grão, enquanto o níquel garante a formação da microestrutura martensítica, mesmo sob resfriamento moderado. O molibdênio tem o importante papel de aumentar a resistência da camada passiva, conferindo maior resistência à corrosão por pites. Esses aços além de apresentarem altos valores de resistência mecânica e boa resistência a ambientes corrosivos, apresentam custos relativamente baixos^[2].

O tratamento térmico desses aços envolve a austenitização, para garantir a transformação da fase austenita e para dissolução dos carbonetos, seguido de um resfriamento, visando à transformação da austenita em martensita, além de um posterior revenimento, capaz de melhorar a ductilidade e a tenacidade do material.

A elevada temperabilidade provém dos altos percentuais de elementos de liga^[3] sendo, geralmente, utilizados na condição de temperados e revenidos, com intuito de aumentar a tenacidade^[4]. A grande maioria dos aços inoxidáveis martensíticos é temperável ao ar, desde que não apresentem seções demasiadamente espessas^[3].

A microestrutura dos aços inoxidáveis martensíticos, após o tratamento térmico, geralmente é composta por martensita, carbonetos precipitados e austenita retida^[2]. Aços inoxidáveis supermartensíticos podem também apresentar uma fase de austenita revertida, que é uma estrutura fina distribuída na matriz martensítica, que tem efeito negativo sobre algumas propriedades do material, porém melhora a sua resistência à compressão.

A concentração e o tamanho dos carbonetos, juntamente com a quantidade de austenita retida presentes na microestrutura do aço inox são fatores determinantes em suas propriedades de dureza, resistência mecânica, tenacidade, resistência à corrosão e resistência ao desgaste^[5]. As propriedades mecânicas e a resistência à corrosão desses aços podem ainda ser prejudicadas pela presença de tensões residuais, que com o revenimento são aliviadas^[6].

Ao se produzir um material que as propriedades não estão apropriadas, têm-se como uma alternativa o retrabalho do material, antes do seu descarte. Para tanto o

material há de ser submetido a um novo ciclo de tratamento, geralmente com a alteração de algum parâmetro de tempo ou temperatura em relação ao ciclo anterior, buscando-se alcançar as propriedades desejadas. Essa repetição do ciclo de tratamentos térmicos pode necessitar ser realizada mais de uma vez até que se obtenha êxito no processo.

Este trabalho tem por objetivo avaliar a influência da prática de realizar o retratamento térmico do aço inoxidável martensítico 13%Cr em suas características microestruturais. Tal estudo propõe configurar a possível situação onde se realiza um ciclo de tratamento térmico, no caso a têmpera e revenimento em aços inoxidáveis martensíticos, e que após a realização do ciclo de tratamento térmico aplicado não se obtenha a dureza e o limite de ruptura requeridos em um projeto mecânico tendo, portanto, que tratar novamente até alcançar os requisitos solicitados no projeto.

Materiais e Métodos

Ciclos de tratamento térmico

O material utilizado para o estudo, cuja composição química está mostrada na Tabela 1, foi obtido a partir de tubos de aço inoxidável supermartensítico da classe UNS S41425.

Análise Química (em % w)										
C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	S	P	Cu	N	V
0,02	0,75	0,29	13,5	4,9	1,65	0,0002	0,017	0,13	0,07	0,03

Tabela 1 - Composição química do aço inoxidável supermartensítico UNS S41425

Sete amostras foram submetidas a sucessivas repetições de ciclos de tratamento térmico, compostos de têmpera e revenimento, conforme indicado na Tabela 2. A amostra identificada como “A” foi mantida na condição original em que foi fornecida pelo fabricante do aço, a empresa Foroni S.p.A., não sendo submetida a nenhum ciclo de tratamentos adicional.

Amostra	Número de ciclos de têmpera e revenimento
A	00
B	01
C	02
D	03
E	04
F	05
G	06

Tabela 2 - Identificação das amostras versus número de ciclos de tratamentos

Em um forno tipo mufla, previamente aquecido à 930°C, foram inseridas as amostras, onde permaneceram por 85 minutos. Decorrido o tempo, as amostras foram retiradas do forno e resfriadas ao ar. O tempo de encharque necessário foi determinado de acordo com a equação (A).

$$t [s] = 70 * wt + 3600 \quad (A)$$

Onde wt é a espessura de parede do corpo de prova tubular expressa em milímetros. Nesse caso, assumindo 20mm como valor de wt , temos:

$$t = 70 * 20 + 3600 = 5000s = 83,33min$$

O revenimento, por sua vez, consistiu em submeter as amostras a 620 °C por 240 minutos, com posterior resfriamento ao ar. Estes ciclos foram repetidos até seis vezes, sempre removendo uma amostra em cada etapa.

Metalografia e medições de dureza

Corpos de prova, com área superficial aproximada de seis centímetros quadrados, foram cortados a partir das peças tratadas. A metalografia, constituída de processos de embutimento, lixamento, polimento e ataque químico eletrolítico da superfície (solução 0,5M H₂SO₄ + 0,01M KSCN), foram realizados com o objetivo de avaliar as mudanças microestruturais em um microscópio ótico.

A dureza das amostras tratadas, sob os diferentes números de ciclos, foram medidas pelo ensaio de microdureza Vickers sob carga de 2,94 N. Cinco endentações foram realizadas no centro do corpo de prova, onde a dureza foi calculada pela média aritmética dos valores obtidos.

Resultados

A microestrutura das amostras temperadas e revenidas confirmou a formação de martensita. Pelo fato da liga apresentar menos de 1% de carbono e 13,5% de cromo pode ainda formar ferrita durante a transformação da fase austenítica^[7]. Foi possível observar a diminuição do tamanho de grão conforme se aumenta o número de ciclos de tratamento térmicos. A Tabela 3 apresenta os resultados das medições do tamanho de grão das amostras, além do valor médio de dureza Vickers encontrado nas medições.

Identificação	A	B	C	D	E	F	G
Nº de ciclos	00	01	02	03	04	05	06
Tamanho de grão (µm)	27	19	18	17,5	15	14	13
Dureza Vickers (HV)	290	310	305	307	330	310	340

Tabela 3 - Tamanho de grão e dureza das amostras analisadas

Observa-se que há uma tendência no aumento da dureza conforme aumenta o número de ciclos de tratamentos térmicos. Tal fato pode ser explicado pelo endurecimento secundário, decorrente da precipitação, fina e dispersa, de carbonetos $C_{23}C_6$ a altas temperaturas^[8], como também pela redução do tamanho de grão, que tem influência direta no aumento de dureza, pois o movimento das discordâncias que ocorre durante a deformação plástica é dificultado pelos contornos de grão, que atuam como empecilho a este movimento^[9].

As imagens da Figura 1 apresentam as microestruturas de cada uma das amostras, onde é possível visualizar a redução do tamanho de grão da amostra A na figura 1-a), que foi mantida com a microestrutura original do fabricante do aço, para a amostra G na figura 1-g) que foi submetida a seis ciclos de tratamento.

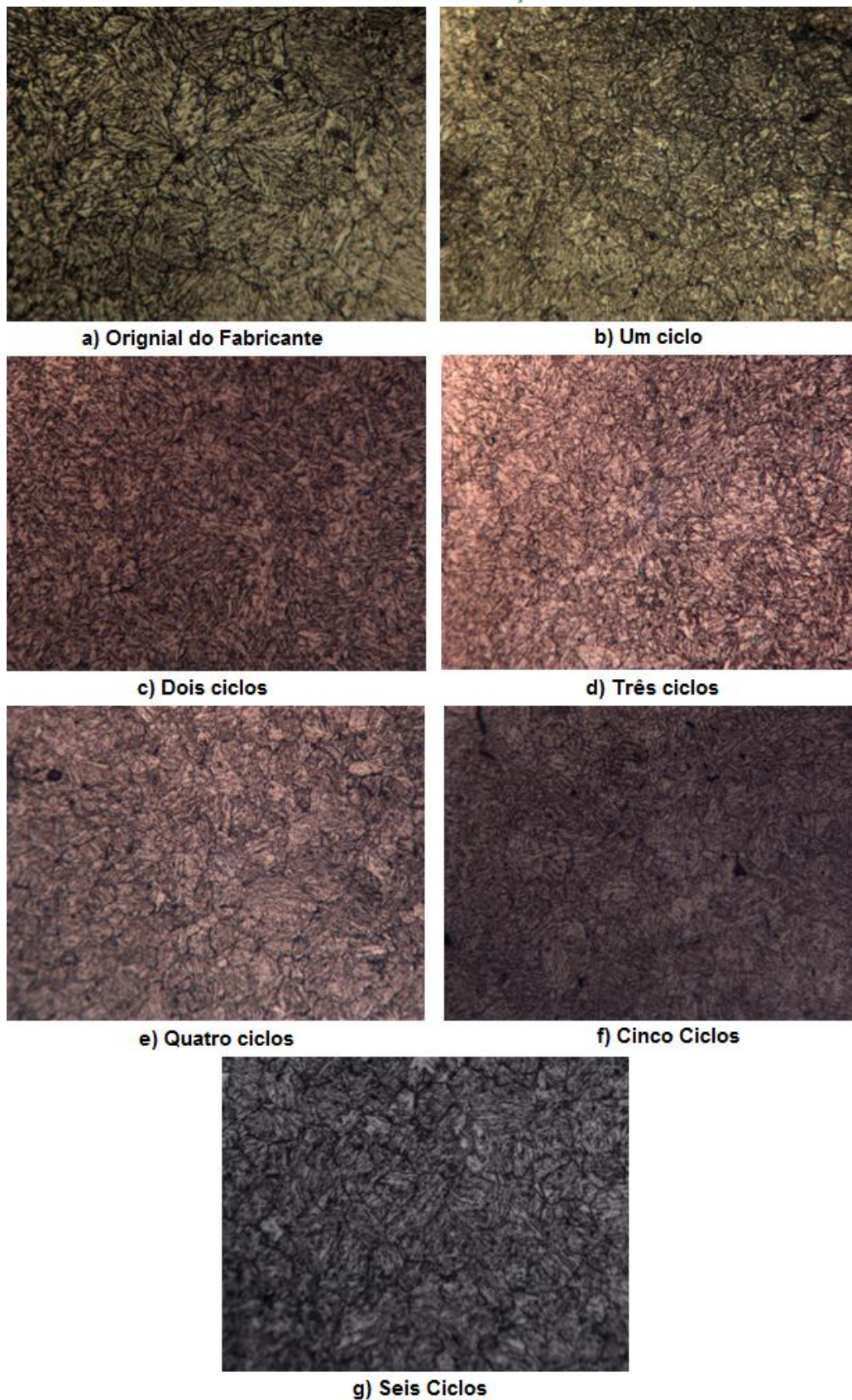


Figura 1 – Microestruturas das amostras submetidas sob os diferentes números de ciclos de tratamento térmico.

A redução do tamanho de grão observada no presente estudo vai ao encontro dos resultados de outros pesquisadores:

Fan, Wang e Rao^[10] demonstraram que quanto maior número de repetições de ciclos de têmpera, maior o refinamento no tamanho de grão do aço 5140. Os autores atribuíram esse fato aos novos grãos de austenita nucleados dentro do grão já existente. A cada novo aquecimento, a taxa de nucleação aumentava à medida que cada grão se dividia em grãos ainda menores. Assim, eles concluíram que grãos ultrafinos podiam ser obtidos através de ciclos repetitivos de têmpera.

Saha et al.^[11] estudaram um aço carbono com 0,16%C submetido a repetidos ciclos de tratamentos térmicos, baseados em aquecimentos seguidos de resfriamento forçado ao ar. Partindo de grãos com 47 μm chegou-se a tamanhos inferiores a 10 μm . Segundo ele, a redução acontece devido à nucleação de grãos austeníticos em meio aos grãos ferríticos pré-existentes. Com o resfriamento, esses grãos austeníticos se transformam em novos grãos ferríticos, reduzido assim o tamanho dos grãos originais.

Syn, Morris e Jin^[12] investigou a técnica de obtenção de grãos ultrafinos conseguindo reduzir o grão de um aço ligado ao níquel de aproximadamente 40 μm para tamanhos que variaram entre 1 a 4 μm através da repetição de ciclos de aquecimento seguido de resfriamento em água do material.

Lv et al.^[13] submeteu uma liga de aço microligado ao Ti-V a ciclos repetidos de aquecimento seguido de resfriamento em óleo. O autor identificou uma redução do tamanho de grão do material proporcional ao número de ciclos realizados, saindo de pouco menos de 10 μm na condição original do material, para menos de 5 μm após sete ciclos de tratamento. Segundo o autor, cada novo ciclo realizado favoreceu a nucleação de novos grãos austeníticos, que após o resfriamento se transformaram em ferrita e perlita.

Conclusões

A aplicação de repetidos ciclos de tratamentos térmicos de têmpera e revenimento, ambos com resfriamento ao ar, em aços inoxidáveis supermartensíticos 13%Cr tem efeito sobre sua microestrutura. Dentre esses efeitos foram observados a redução do tamanho de grão do aço e o aumento de sua dureza. O primeiro fenômeno pode ser explicado, segundo a literatura, pela nucleação de grãos austeníticos em

meio aos grãos originais. E isso se repete a cada novo ciclo de aquecimento. O aumento na dureza do aço, por sua vez, pode ser uma consequência do refinamento dos grãos do material, mas também pode ser uma evidência do endurecimento secundário do aço.

Referências

- [1] HE BAI, B. W. Progress in Chemical Composition, Process and Corrosion Resistance of Martensite Stainless Steel. **Special Steel**, p. 30, 2009.
- [2] LIU, Y. R. et al. Effect of heat treatment on microstructure and property of Cr13 super martensitic stainless steel. **Journal of Iron and Steel Research International**, v. 18, n. 11, p. 60–66, 2011.
- [3] BARLOW, L. D.; DU TOIT, M. Effect of austenitizing heat treatment on the microstructure and hardness of martensitic stainless steel AISI 420. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 21, n. 7, p. 1327–1336, 2012.
- [4] GARCÍA DE ANDRÉS, C.; CARUANA, G.; ALVAREZ, L. F. Control of M 23 C 6 carbides in 0.45C–13Cr martensitic stainless steel by means of three representative heat treatment parameters. **Materials Science and Engineering A241**, v. 241, p. 211–215, 1998.
- [5] RAJASEKHAR, A. et al. Influence of austenitizing temperature on microstructure and mechanical properties of AISI 431 martensitic stainless steel electron beam welds. **Materials and Design**, v. 30, n. 5, p. 1612–1624, 2009.
- [6] ISFAHANY, A. N.; SAGHAFIAN, H.; BORHANI, G. The effect of heat treatment on mechanical properties and corrosion behavior of AISI420 martensitic stainless steel. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 9, p. 3931–3936, 2011.
- [7] VIYANIT, E. Numerical Simulation of hydrogen assisted cracking in Supermartensitic Stainless Steel Welds. Hamburg, 2005.
- [8] SILVA, M. B. Influência dos tratamentos térmicos de têmpera e revenido na tenacidade ao impacto e sensitização do aço supermartensítico 13%Cr. Vitória, 2016.
- [9] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 9ª Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.
- [10] FAN, B. W.; WANG, J. M.; RAO, G. Influence of Heat Treatment Method on Grain-Refining during Warm Deformation of Medium Carbon Steel. **Proceedings of**

International Conference on Material Science and Engineering 2016. Anais...:

Key Engineering Materials. Trans Tech Publications, 2017

[11] SAHA, A. et al. Microstructural modifications and changes in mechanical properties during cyclic heat treatment of 0.16% carbon steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 534, p. 465–475, 2012.

[12] SYN, C. K.; MORRIS, J. W.; JIN, S. Cryogenic fracture toughness of 9Ni steel enhanced through grain refinement. **Metallurgical Transactions A**, v. 7, n. 12, p. 1827–1832, 1976.

[13] LV, Z. et al. Effects of Two Different Cyclic Heat Treatments on Microstructure and Mechanical Properties of Ti-V Microalloyed Steel. **Materials Research**, v. 18, p. 304–312, 2015.