

INOX: Metalurgia Física

Efeito do tratamento térmico de solubilização na microestrutura e nas propriedades de impacto do aço inoxidável superaustenítico ASTM A 744 Gr. CN3MN

Aging heat treatment effect on the microstructure and impact properties of the super-austenitic stainless steel ASTM A 744 Gr. CN3MN

Resumo

O aço inoxidável superaustenítico ASTM A 744 Gr. CN3MN é aplicado na fabricação de equipamentos que trabalham em ambientes sob corrosão severa com solicitação mecânica. Nesse trabalho investigou-se a influência do tratamento térmico de solubilização na microestrutura e nas propriedades desse tipo de material. Foram realizados tratamentos térmicos de solubilização na faixa de temperaturas entre 1100 e 1250°C. Ensaios de impacto (Charpy) em temperatura ambiente e a -46°C foram realizados nas amostras tratadas termicamente. As análises microestruturais foram feitas por meio de microscopia eletrônica de varredura, eletrônica de transmissão e difração de raios X. Concluiu-se que, para maximizar a resistência ao impacto, a solubilização deve ser feita a 1200°C, pois tal medida produz a menor fração volumétrica de precipitados. As amostras solubilizadas a 1200 e 1240°C apresentaram fase sigma (σ) e carboneto M_6C .

Palavras-chave: Aço inoxidável, aço superaustenítico, tratamento térmico, microestrutura, corrosão, precipitados.

Abstract

This research investigated the influence of solution heat treatments on the microstructure and properties of this type of material. These treatments were carried out at temperatures ranging from 1100 to 1250°C. Impact (Charpy) tests were conducted at room temperature and -46°C for all solution treated samples. The microstructural analyses were carried out by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and X-ray diffraction. It was concluded that, to maximize the material's impact strength, the solution heat treatment should be done at 1200°C, at which temperature the volumetric fraction of precipitates is lower than at other solution heat treatment temperatures. The samples that were solution heat treated at 1200 and 1240°C presented sigma (σ) and M_6C carbide phases.

Keywords: *Stainless steel, superaustenitic stainless steel, solution heat treatment, microstructure, corrosion, precipitates.*

Márcio Ritoni

Gerente de Fundação
SULZER BRASIL S.A.
E-mail: marcio.ritoni@sulzer.com

Paulo Roberto Mei

Professor Titular
Departamento de Engenharia
de Materiais, Faculdade de
Engenharia Mecânica
Universidade Estadual de
Campinas
E-mail: pmei@fem.unicamp.br

Marcelo Martins

Gerente Industrial
SULZER BRASIL S.A.
E-mail: marcelo.martins@sulzer.com

1. Introdução

O aço inoxidável superaustenítico ASTM A 744 Gr. CN3MN é bastante utilizado na fabricação de componentes para equipamentos que trabalham em ambiente sob corrosão severa. Os principais elementos de liga adicionados nesse aço são: o cromo, para melhorar a resistência à corrosão, o níquel, para estabilizar a austenita, o nitrogênio, para estabilizar a austenita, e o molibdênio, para aumentar a resistência à corrosão por pite. Além de influenciar na resistência à corrosão, o nitrogênio e o molibdênio melhoram as propriedades mecânicas da liga. O termo superaustenítico relacionado aos aços inoxidáveis austeníticos indica que possuem altas quantidades de cromo, níquel, molibdênio e nitrogênio (Padilha, 2002).

Durante o processo de fabricação, cuidados devem ser tomados para evitar a formação de alguns tipos de precipitados e fases e para que o material alcance as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão desejadas. Embora a adição de nitrogênio ajude a retardar a formação de outras fases além da austenita, é inevitável a formação das mesmas, principalmente no processo de fundição de peças com grandes espessuras, onde o resfriamento é mais lento. Sabe-se que, em temperaturas entre 650 e 980°C, vários precipitados surgem na estrutura austenítica (Grubb, 2002).

O tratamento térmico de solubilização tem o objetivo de deixar o material na melhor condição para aplicação, dissolvendo grande parte dos precipitados formados durante o processo de solidificação e mantendo os elementos de liga em solução sólida na matriz austenítica. A Tabela 1 apresenta diferentes especificações de temperatura de tratamento térmico de solubilização para o aço superaustenítico ASTM A 744 Gr. CN3MN.

2. Materiais e métodos

Corpos-de-prova com diâmetro de 50 mm e comprimento de 260 mm foram moldados no processo cura a frio (areia aglomerada com resina orgânica) e preenchidos com o aço inoxidável ASTM A 744 Gr. CN3MN fundido em forno de indução a vácuo. A análise química foi realizada em amostras sólidas no espectrômetro de emissão óptica marca ARL 3460 Metals Analyzer.

Foram usinados corpos-de-prova com 38 mm de diâmetro e submetidos a tratamentos térmicos de solubilização com resfriamento em água. As temperaturas e tempo de patamar estão mostrados na Tabela 2.

Para a análise da microestrutura foram cortadas amostras de 20 mm de diâmetro por 20 mm de espessura, lixadas e polidas com pasta de diamante. As amostras foram atacadas com água régia modificada (60 ml de HCL, 20 ml HNO₃

e 20 ml de HC H O) por, aproximadamente, 3 minutos.³ Os ensaios por meio de microscopia ótica foram realizados num microscópio modelo Union Met 800X e a fração volumétrica de precipitados foi determinada com uma rede de pontos sobre uma determinada área da microestrutura conforme a norma ASTM E 562 (1990). Utilizou-se um Microscópio Eletrônico de Varredura LEO Stereoscan 440, com resolução de 4,5 nm a 30 kV, para observação da estrutura. As microanálises foram realizadas em Microscópio Eletrônico de Varredura, Philips XL30FEG, com resolução de 2 nm a 30 kV, acoplado a um equipamento de microanálise por raios X Oxford, Link ISIS 300, com janela fina de diamante com capacidade de detecção até o elemento boro.

O ensaio de impacto (Charpy) foi realizado num equipamento OTTO WOLPERT com a metodologia descrita na norma ASTM A 370 (1997). Os corpos-de-prova foram usinados na geometria exigida, com entalhe em V, conforme norma ASTM A 370 - item 19, Fig. 11. Foram realizados quatro ensaios na temperatura ambiente e quatro ensaios na temperatura de -46°C para cada amostra.

Exames por difração de raios X foram realizados a partir de amostras cortadas com 20 mm de diâmetro por 20 mm de espessura, lixadas e polidas com pasta de diamante de granulometria 1µm. Os ensaios foram realizados em

Tabela 1 - Principais normas e respectivas condições de tratamento térmico de solubilização.

Referência	Temperatura de patamar (°C)	Tempo de patamar (minutos/cm)	Meio de resfriamento
Metals Handbook vol. 4 (1982), p.1697	1150 a 1205	2	Água
ASTM A 744 Gr. CN3MN (1998)	1150 mínima	--	Água
DIN EN 10283 Gr. 1.4593 (1998)	1170 mínima	2,4	Água
Norsok Standard M-630 MDS R16 Rev.3 (2004)	1225 mínima	--	--

Tabela 2 - Tratamentos térmicos realizados nos corpos de prova usinados.

Solubilização	
Temperatura (°C)	Tempo de patamar (h)
1250	1,5
1240	1,5
1225	1,5
1215	1,5
1200	1,5
1170	1,5
1150	1,5
1100	1,5

equipamento Rigaku Rotaflex, modelo RU200B, e câmara multipurposer, utilizando a radiação do cobre $K\alpha 1$ com comprimento de onda 1,54056Å. Os resultados foram comparados com as fichas-padrão de cada estrutura com base no banco de dados internacional JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Como técnicas complementares, foram realizadas análises por meio de microscopia eletrônica de transmissão (MET) em amostras solubilizadas a 1200 e a 1240 °C, para identificar a estrutura cristalina dos precipitados através de difração de elétrons em área selecionada (SAEDP). A preparação das amostras foi feita da seguinte maneira: corte, lixamento e polimento eletrolítico ou

polimento por feixe de íons. As análises foram realizadas em microscópio de transmissão Philips CM120.

3. Resultados e discussões

3.1 Análise Química

A composição química do aço utilizado é apresentada na Tabela 3 e foi balanceada de maneira a atender a especificação da norma ASTM A 744 Gr.CN3MN e ao valor mínimo do PRE, conforme especificado na própria tabela.

3.2 Ensaio de impacto (Charpy)

A energia absorvida no ensaio de impacto apresenta variação em função das diferentes temperaturas de tratamento térmico de solubilização, conforme mostrado na Tabela 4 e Figura 1. Nota-se que, com o tratamento térmico de solubilização, a energia absorvida ao impacto aumenta a medida que a temperatura de solubilização aumenta até a temperatura de 1200°C. A partir de 1200°C, a energia absorvida no ensaio de impacto diminui bruscamente. O comportamento do material referente às propriedades de impacto é similar nas duas temperaturas de ensaio (ambiente e -46 °C).

3.3 Análise microestrutural

O aço inoxidável superaustenítico possui matriz austenítica com preci-

pitados de diferentes morfologias. A Figura 2 apresenta a microestrutura bruta de fundição de uma amostra que foi resfriada no molde de areia até a temperatura ambiente. Nota-se, na Figura 2a, que existem precipitados dispersos pela matriz nos espaços interdendríticos e nos contornos de grão. A Figura 2b mostra, em detalhes, a morfologia dos precipitados encontrados na estrutura bruta de fundição.

Nota-se, na Figura 3, que, mesmo com tratamento térmico de solubilização a 1200°C e 1240°C, os precipitados continuam presentes na matriz austenítica. A morfologia dos precipitados encontrados nas microestruturas das amostras solubilizadas (Figuras 3a e 3b) é similar às encontradas na amostra bruta de fundição (Figura 2b). Na amostra solubilizada a 1200°C, não foram encontrados precipitados nos contornos de grãos.

As quantidades de precipitados variam nas amostras com diferentes temperaturas de tratamento térmico de solubilização, conforme mostrado na Tabela 5 e na Figura 4. Nota-se, que, com o tratamento térmico de solubilização, a fração volumétrica de precipitados diminui nas temperaturas acima de 1170°C apresenta valor mínimo a 1200°C (2,1%) e volta a aumentar nas temperaturas acima de 1200°C chegando a um patamar maior que 7%.

3.4 Análise química dos precipitados

As Figuras 5 e 6 mostram o percentual em peso dos principais elementos de liga presentes nos precipitados analisados nas amostras solubilizadas a 1200 e

Tabela 3 - Composição química do aço utilizado.

	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	N	PRE*
CN3MN (norma)	0,03 max	2,00 max	1,00 max	0,04 max	0,01 max	20,0-22,0	23,5-25,5	6,0-7,0	0,75 max	0,18-0,26	≥40
Amostra	0,019	0,88	0,69	0,02	0,006	21,98	24,84	6,35	0,01	0,23	46,6

*PRE=Cr%+3,3Mo%+16N% (ASTM A890/A890M, 1991)

Tabela 4 - Influência das temperaturas de solubilização na absorção de energia ao impacto.

Temperatura de solubilização (°C)	Impacto temp. ambiente (J)	Desvio-Padrão	Impacto temp. -46° (J)	Desvio-Padrão
1.100	39,8	5	50,5	8,1
1.150	106,2	9,1	69,1	10,3
1.170	127,7	6,7	84	9,6
1.200	196,3	12,7	151,1	15,7
1.215	43,7	2,8	34,3	9,1
1.225	52	7,1	42,4	4,9
1.240	41,2	5,6	36,1	4,5
1.250	59,6	9	38,8	2,6

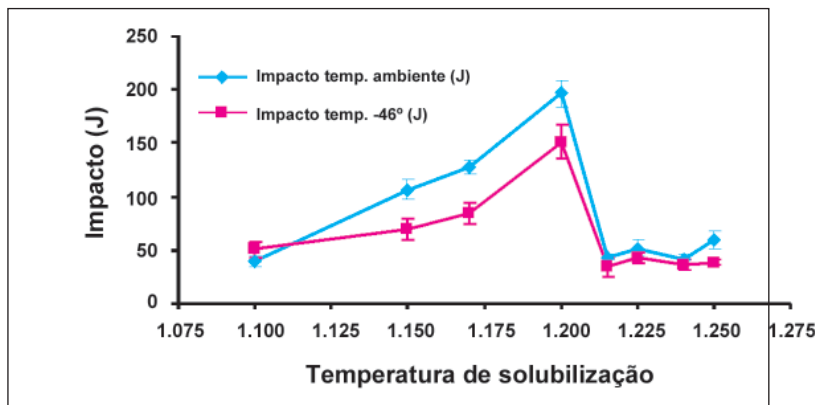


Figura 1 - Influência das temperaturas de solubilização na absorção de energia ao impacto.

1240°C. Essas duas temperaturas foram escolhidas para a microanálise por representarem o ponto de inversão dos valores das energias absorvidas no ensaio de impacto, conforme ilustra o gráfico da Figura 1. Nota-se que os precipitados são ricos em molibdênio e cromo. Os precipitados de contornos de grãos encontrados na amostra solubilizada 1240°C apresentam teor de molibdênio de 25%, sendo ligeiramente maior que os outros formatos da mesma amostra.

A Tabela 6 apresenta uma comparação entre a composição química dos precipitados das amostras solubilizadas a 1200 e 1240°C, com a composição química média de precipitados encontrados em trabalhos realizados por outros autores em materiais similares. As composições químicas dos precipitados das fases sigma e chi foram as que mais se aproximaram. Isso é um indício de que os precipitados que existem nas amostras podem ser dessas duas fases.

3.5 Difração de raios X

A Figura 7 apresenta os ângulos de difração de raios X da amostra solubilizada a 1200°C nas faixas do espectro

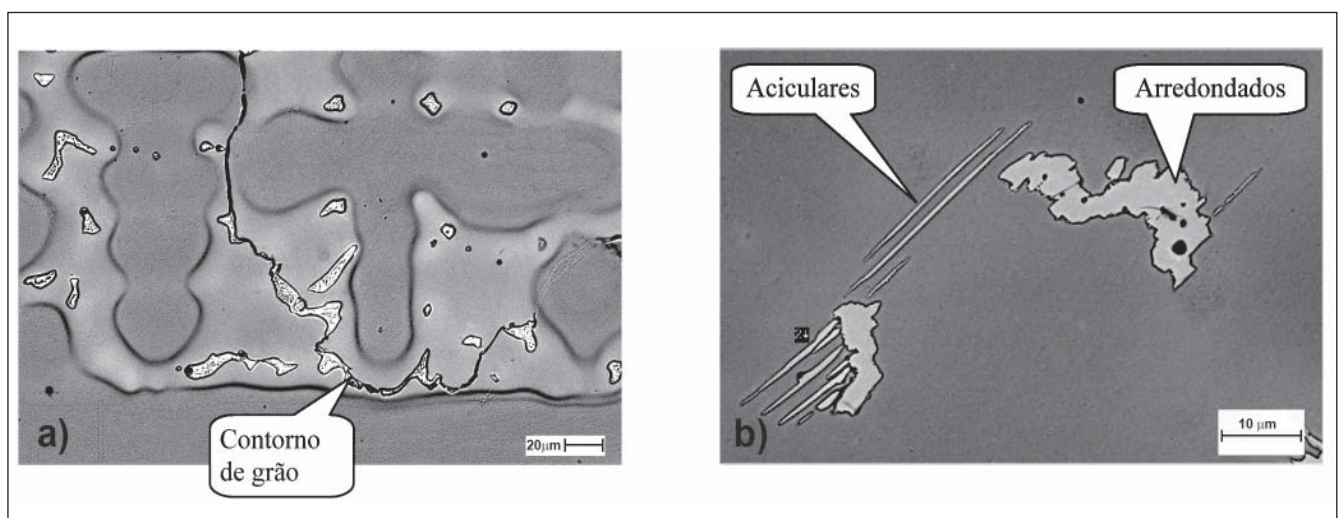


Figura 2 - Amostra bruta de fundição - MEV - ataque com água régia.

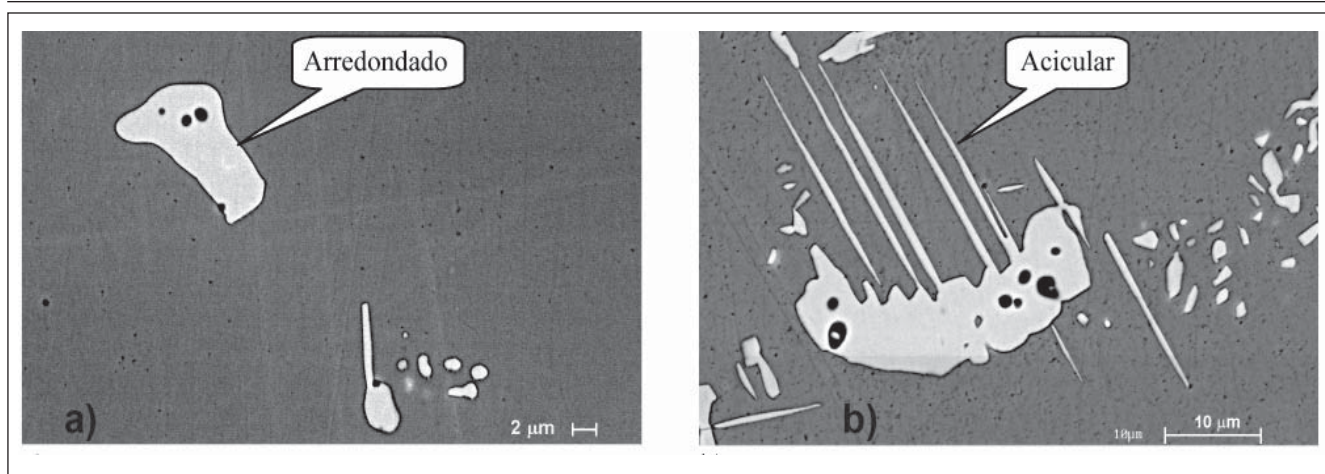


Figura 3 - a) Amostra solubilizada a 1200°C. **b)** Amostra solubilizada a 1240°C. MEV - ataque com água régia.

compreendida entre os ângulos que possuem maior intensidade de difração. Nota-se que os cinco picos identificados coincidem exatamente com os planos de difração da austenita. O pico referente ao ângulo 95,94 plano (222) não ficou evidente no ensaio. Apesar de existirem precipitados na amostra solubilizada a 1200°C, conforme mostrado nos exames micrográficos, a pequena fração volumétrica (2,1%) dificulta a identificação pela técnica de raios X.

As Figuras 8 e 9 apresentam os ângulos de difração de raios X da amostra solubilizada a 1240°C nas faixas do espectro compreendidas entre os ângulos que possuem maior intensidade de difração. Os planos da austenita foram identificados dentro do espectro difratado, porém os ângulos 50,67 e 90,67, referentes aos planos (220) e (311), respectivamente, não ficaram evidentes no ensaio. Além da austenita, surgiram outros planos difratados que pertencem à fase sigma, porém não foram encontrados todos os planos pertencentes a essa fase na faixa do espectro difratado. Embora a comparação da composição química dos precipitados feita na Tabela 6 mostre a possibilidade de existir fase chi, a mesma não foi encontrada pela técnica de difração de raios X.

Tabela 5 - Influência da temperatura de solubilização nas frações volumétricas de precipitados.

Temperatura de solubilização (°C)	% Precipitado encontrado	Desvio-Padrão
1.100	4,8	0,56
1.150	4,7	0,4
1.170	5,2	0,6
1.200	2,1	0,24
1.215	4,1	0,48
1.225	7,4	0,65
1.240	7,2	0,71
1.250	7,4	0,48

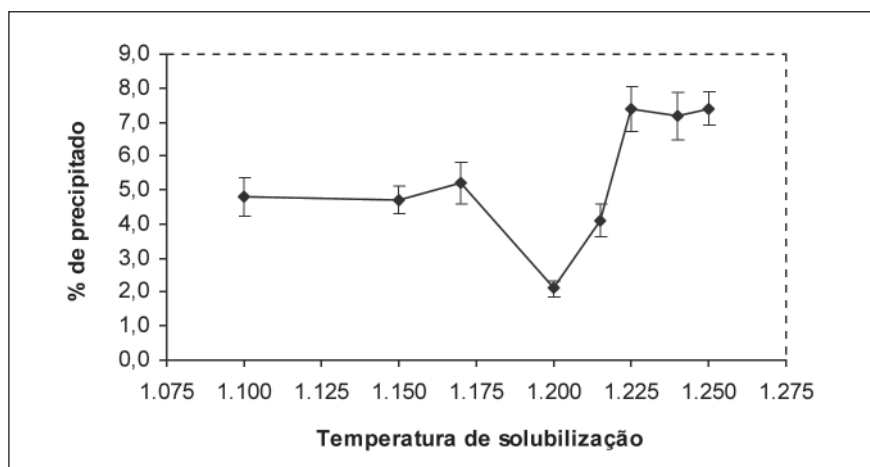


Figura 4 - Influência da temperatura de solubilização nas frações volumétricas de precipitados.

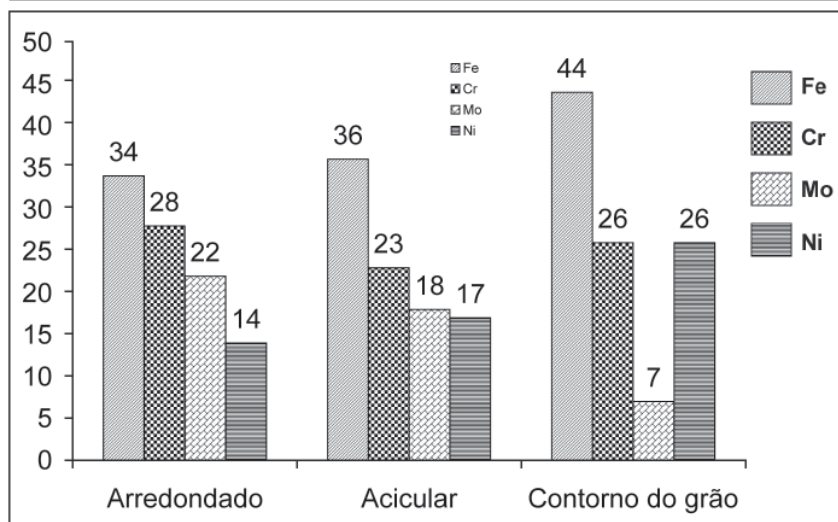


Figura 5 - Composições químicas dos precipitados (arredondados e aciculares) encontrados na amostra solubilizada a 1200°C em comparação com a matriz austenítica.

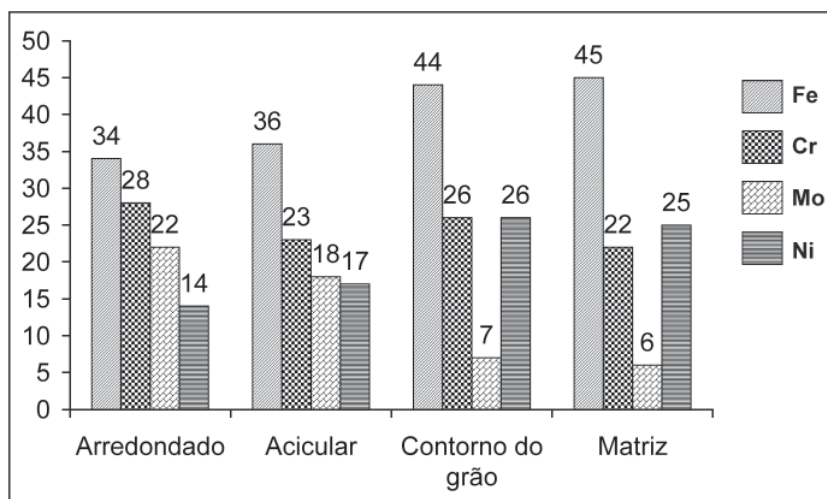


Figura 6 - Composições químicas dos precipitados (arredondados, aciculares e de contorno de grão) encontrados na amostra solubilizada a 1240°C em comparação com a matriz austenítica.

Tabela 6 - Comparação dos resultados da microanálise com valores da literatura.

Elemento químico	Ferro	Cromo	Molibdênio	Níquel
Composição química das fases encontradas neste trabalho (mín. e máx. % em peso), liga 22Cr-25Ni-7Mo-0,3N.	27 a 36	23 a 31	18 a 25	12 a 19
Composição química da fase chi (χ) encontrada por Heino (1999a), (% em peso), liga 24Cr-22Ni-7Mo-0,5N (Heino, 1999a).	36,0	27,5	21,8	10,8
Composição química da fase sigma (σ) encontrada por Heino (1999b), (% em peso), liga 20Cr-18Ni-6Mo-0,2N (Heino, 1999b).	33,7	29,0	27,0	8,3

3.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As observações por MET foram efetuadas principalmente em campo claro (BF) tentando identificar as fases precipitadas com tamanhos que permitissem obter um SAEDP (difração de elétrons em área selecionada) representativo. As Figuras 10 e 11 apresentam precipitados referentes às amostras solubilizadas a 1200 e 1240°C respectivamente. Os precipitados foram identificados como carboneto M C (Figura 10) e fase sigma (Figura 11).⁶

4. Conclusões

Para o aço inoxidável superaustenítico ASTM A 744 Gr. CN3MN solubilizado na faixa de temperaturas entre 1100 e 1250°C conclui-se que:

- A melhor temperatura para o tratamento térmico de solubilização foi 1200°C. Nessa temperatura, a resistência ao impacto foi maior (196 J) e a fração volumétrica de precipitados foi a menor (2,1%). Nessa temperatura de solubilização, não foram encontrados precipitados nos contornos de grãos.
- Em temperaturas acima de 1200°C ocorreu a reprecipitação de fases previamente dissolvidas a 1200°C.

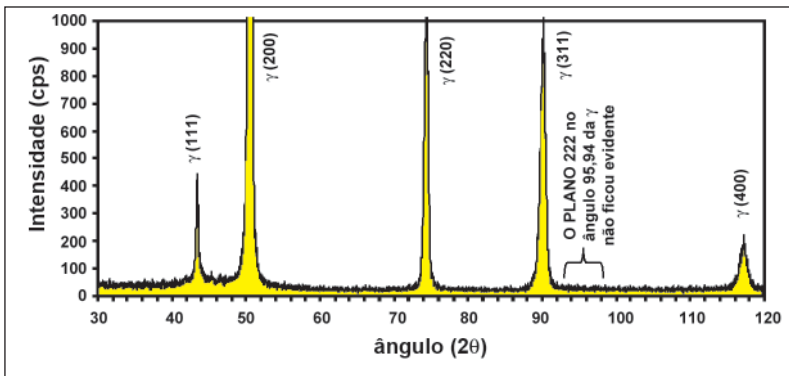


Figura 7 - Difração de raios X da amostra solubilizada a 1200°C, na faixa do espectro compreendida entre os ângulos de difração 40 a 120°.

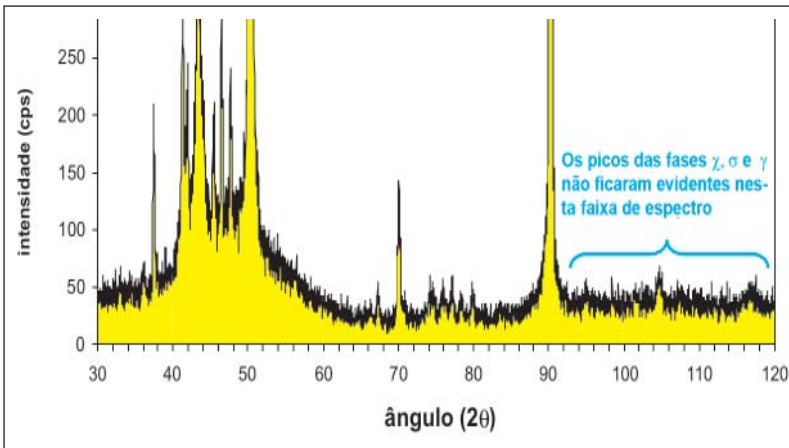


Figura 8 - Difração de raios X da amostra solubilizada a 1240°C, na faixa do espectro compreendida entre os ângulos de difração 35 a 55°.

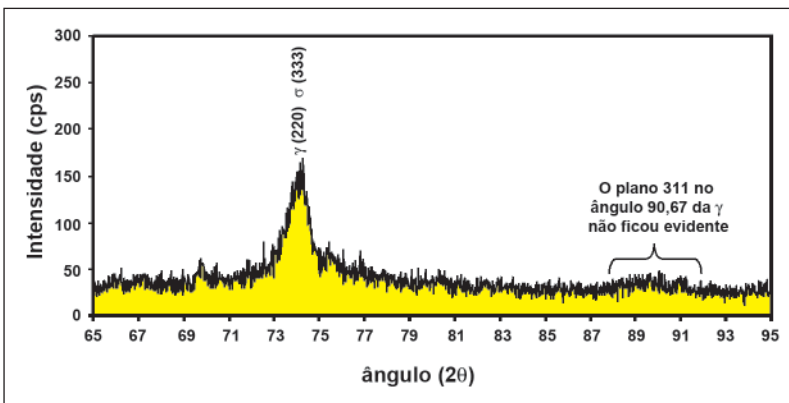


Figura 9 - Difração de raios X da amostra solubilizada a 1240°C, na faixa do espectro compreendida entre os ângulos de difração 65 a 95°.

- Os precipitados encontrados nas amostras apresentaram pequenas diferenças nas composições químicas. Os precipitados de contornos de grãos encontrados na amostra solubilizada a 1240°C apresentaram teores de molibdênio de 25%, sendo ligeiramente maior do que os demais precipitados encontrados na mesma amostra. Embora as composições químicas dos precipitados analisados assemelhem-se com as fases sigma (σ) e chi (χ) encontradas nas literaturas, não foi possível afirmar a existência da fase chi (χ).

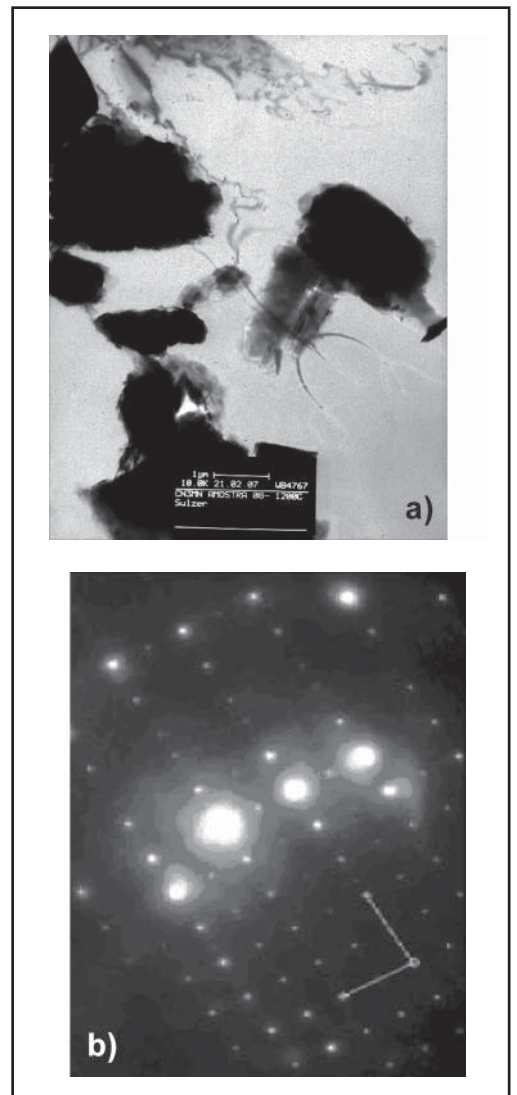


Figura 10 - a) Imagem de precipitados de carboneto M₆C analisado por microscopia eletrônica de transmissão na amostra solubilizada a 1200°C. b) Padrão de difração por área selecionada (SAEDP) de carbonetos M₆C, eixo de zona [-5,5,6].

- As amostras solubilizadas a 1200 e 1240°C apresentaram fase sigma (σ) e carboneto M₆C na matriz austenítica conforme identificado pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão e de raios X no caso da amostra solubilizada a 1240°C.

5. Referências bibliográficas

ASTM E-562-90. Practice for determining volume fraction by systematic manual point count. *American Society for Testing and Materials*, U.S.A., 1990. 15p.

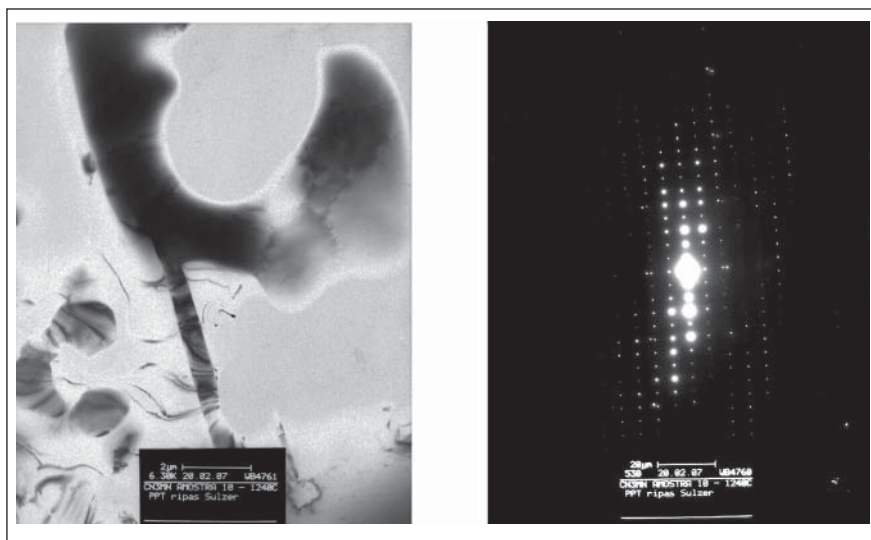


Figura 11 - a) Imagem de um precipitado de fase sigma analisado por microscopia eletrônica de transmissão na amostra solubilizada a 1240°C; b) Padrão de difração por área selecionada (SAEDP) da fase sigma (σ), eixo de zona [1,0,2].

ASTM A744h / A744M. Standard specification for casting, iron-chromium-nickel, corrosion resistant, for severe service. *American Society for Testing and Materials*, U.S.A, 1998. p.1-5.

ASTM A370. Standard Test Methods and Definition for Mechanical Testing of Steel Products. *American Society for Testing and Materials*, U.S.A, 1997, p.7-10.

ASTM A890/A890M - 91. Standard practice for castings, iron-chromium-nickel-molybdenum corrosion-resistant, duplex (Austenitic/ferritic) for general application. *American Society for Testing and Materials*. Easton. V.01.02. Ferrous Castings; Ferroalloys, p.556-569.

EUROPEAN STANDARD EN 10283. Corrosion-resistant steel casting. Deutsche Institute für Normung (DIN), Germany, Berlin, 1998, 8p.

GRUBB, J. F., DEEMER, D. E. AL-6XN Alloy, *Allegheny Ludlum*, USA, 2002, p. 2-7.

HEINO, S., KNUTSON, M., KARLSSON, B. Precipitation behavior in heat affected zone of welded superaustenitic stainless steel. *Materials Science and Technology*. Sweden, Chalmers University of Technology, 1999b. 101 p.

HEINO, S., KNUTSON, M., KARLSSON, B. Precipitation in a high nitrogen superaustenitic stainless steel. *Materials Science Forum*, Sweden, Chalmers University of Technology, 1999a, p. 143-148.

METALS HANDBOOK. Heat Treating. *American Society for Metals, Metals Park* - Ohio U.S.A. 1982, v. 4, p.1697-1705.

NORSOK STANDARD M-630 MDS R16 Rev.3. *Material Data Sheets for Piping*. Norway, Standards Norway, 2004. 85p.

PADILHA, A. F., RIOS, P. R. *Decomposition of austenite in austenitic stainless steel*. São Paulo: Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - USP, 2002. p. 325-337.

Artigo recebido em 01/07/2009 e aprovado em 19/01/2010.

A REM tem novo endereço:

FUNDAÇÃO GORCEIX - REM
Rua Carlos Walter Marinho Campos, 57
Bairro: Vila Itacolomy
35400-000 - Ouro Preto - MG
(31) 3551-4730 (31) 3559-7408

www.rem.com.br