

Efeito do tratamento térmico de envelhecimento 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 envelhecimento na microestrutura e nas propriedades de impacto desse tipo de material. Foram realizados tratamentos térmicos de envelhecimento a 900°C por 1,5; 12; 24; 36 e 48 horas. Ensaios de impacto na temperatura ambiente e a -46°C foram realizados nas amostras tratadas termicamente. As análises microestruturais foram feitas por meio de microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X. Concluiu-se que quanto maior a o tempo de exposição do material à temperatura de 900°C, menor é a energia absorvida no impacto. Com 1,5 horas o material apresentou redução na resistência ao impacto de 128 para 25 Joules. O tratamento térmico a 900°C por 48 horas causou a precipitação de algumas fases na matriz austenítica, sendo as mais prováveis: sigma (σ), chi (χ) e carboneto $M_{23}C_6$.

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

Abstract

ASTM A 744 Gr. CN3MN superaustenitic stainless steel is employed in the manufacture of equipments designed to work in severely corrosive environments under mechanical loads. This research investigated the influence of aging heat treatments on the microstructure and impact properties of this type of material. These treatments were carried out at temperature of 900°C for different periods of time: 1.5; 12; 24; 36 and 48 hours. Impact Charpy tests were conducted at room temperature and -46°C for all heat treated samples. The microstructural analyses were carried out by optical microscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffraction. It was concluded that as long as the steel was exposed to 900°C, the energy absorbed during impact was lower. After 1.5 hours at 900°C the impact energy dropped from 128 to 25 Joules. The samples heat treated at 900°C for 48 hours showed precipitation of some phases at the austenitic matrix: the most probable were sigma (σ), chi (χ) and $M_{23}C_6$ carbide.

Keywords: *Stainless steel, superaustenitic stainless steel, aging 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, Universida-
de 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 possui altas quantidades de cromo, níquel, molibdênio e nitrogênio e é largamente utilizado na fabricação de componentes para equipamentos que trabalham em ambientes sob corrosão severa. Os elementos de liga adicionados nesse aço são: o cromo, para melhorar a resistência à corrosão, o níquel e o nitrogênio, para estabilizar a austenita, e o molibdênio para aumentar a resistência à corrosão por pites. Além de influenciar na resistência à corrosão, o nitrogênio e o molibdênio melhoram as propriedades mecânicas do referido aço (Padilha, 2002).

Durante o processo de fabricação, cuidados devem ser tomados para se evitar a formação de alguns tipos de precipitados e fases e para que o aço 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).

Os precipitados formados, ricos em cromo e molibdênio, deixam a matriz empobrecida desses elementos e suscetível à corrosão. Esse fenômeno chama-se sensibilização (Silva, 2006). Esse trabalho visa a estudar a precipitação de fases e seu efeito nas propriedades de impacto desse aço, após envelhecimento a 900°C, por diferentes períodos de tempo.

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.

Foram usinados corpos-de-prova com 38 mm de diâmetro e submetidos a tratamentos térmicos de solubilização a 1170°C por 1,5 hora e resfriamento em água. Após tratamento térmico de solubilização, foram feitos tratamentos isotérmicos a 900°C, variando-se o tempo de patamar em 1,5; 12; 24; 36 e 48 horas.

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 HC₂H₃O₂) por, aproximadamente, 3 minutos. Utilizou-se um microscópio ótico modelo Union Met 800X e a fração volumétrica de precipitados foi determinada com uma rede de pontos 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 equipamento Rigaku Rotaflex, mode-

lo RU200B, utilizando a radiação do cobre K α 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).

3. Resultados e discussões

3.1 Análise química

A composição química do aço utilizado é apresentada na Tabela 1 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 Análise microestrutural

O aço inoxidável superaustenítico possui matriz austenítica com precipitados de diferentes morfologias.

A Figura 1 apresenta a microestrutura de uma amostra que foi submetida a tratamento térmico de solubilização a 1170°C, onde se nota que os precipitados estão dispersos pela matriz e não estão interligados nos contornos de grão formando uma rede de precipitados. Já a Figura 2 apresenta a microestrutura de uma amostra solubilizada a 1170 °C e envelhecida a 900 °C por 1,5 horas, onde se notam precipitados nos contornos de grão formando uma rede de precipitados. As Figuras 3 e 4 apresentam uma microestrutura completamente sensibilizada após 48 horas a 900 °C com grande quantidade de precipitados espalhados na matriz austenítica e nos contornos de grão, formando uma rede de precipitados.

O aquecimento a 900°C provoca um aumento apreciável na fração volumétrica de precipitados, passando de, aproximadamente, 3 % na estrutura solubilizada a 1170 °C para 23 % após 48 horas de aquecimento a 900°C (Tabela 2 e Figura 5).

3.3 Ensaio de impacto

A Tabela 3 e a Figura 6 mostram que, quanto mais tempo o material ficou exposto à temperatura de 900°C, menor foi a energia absorvida no impacto na temperatura ambiente, que passou de 25,0 para 7,1 J, quando o tempo foi aumentado de 1/2 para 48 horas. Isso se deve ao aumento da fração volumétrica de precipitados conforme mostrado na Figura 5.

3.4 Análise química dos precipitados

A Tabela 4 e a Figura 6 mostram o percentual em peso dos principais elementos de liga presentes nos precipitados analisados na amostra envelhecida por 48 horas a 900°C. Nota-se que ocorreu o fenômeno da sensitização, onde os precipitados são ricos em molibdênio e cromo retirados da matriz austenítica.

Tabela 1 - 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)

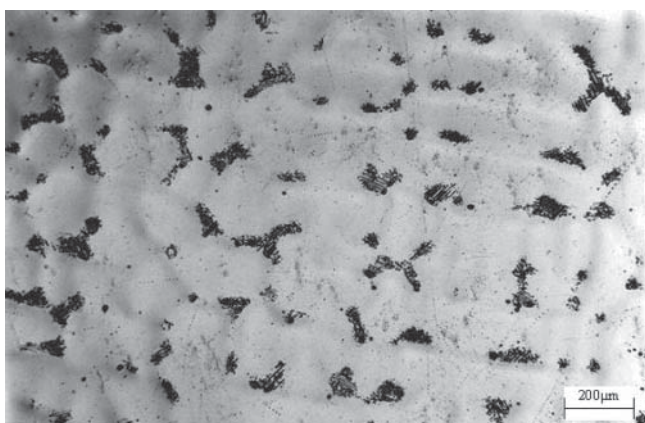


Figura 1 - Microscopia ótica - amostra solubilizada a 1170°C - ataque com água régia.



Figura 3 - Microscopia ótica - amostra envelhecida por 48 horas a 900°C - ataque com água régia.

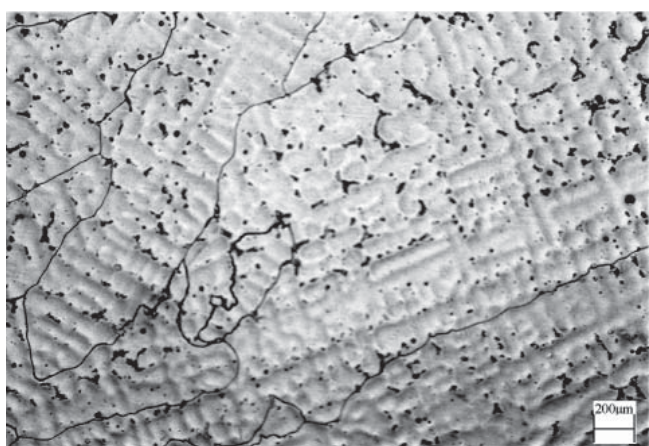


Figura 2 - Microscopia ótica - amostra envelhecida por 1,5 hora a 900°C - ataque com água régia.

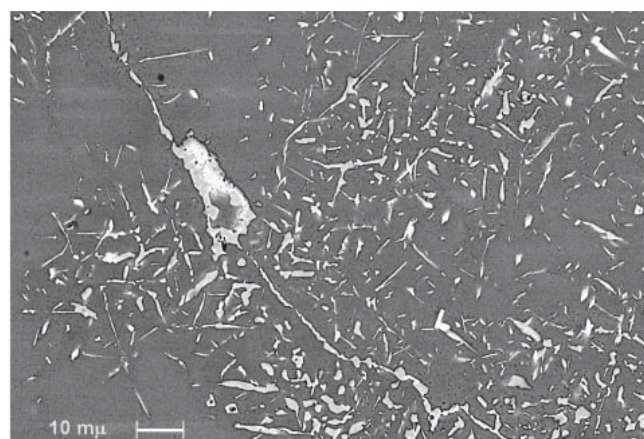


Figura 4 - MEV - amostra envelhecida por 48 horas a 900°C - ataque com água régia.

A Tabela 5 apresenta uma comparação entre a composição química dos precipitados encontrados na amostra envelhecida por 48 horas a 900°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.

Tabela 2 - Influência do tempo de envelhecimento a 900°C nas frações volumétricas de precipitados.

| Tempo (h) de envelhecimento a 900 °C | % Precipitado encontrado | Desvio-Padrão |
|--------------------------------------|--------------------------|---------------|
| 1,5 | 7 | 2 |
| 12 | 12 | 2 |
| 24 | 15 | 2 |
| 36 | 21 | 2 |
| 48 | 23 | 1 |

3.5 Difração de raios X

As Figuras 8, 9 e 10 apresentam os ângulos de difração de raios X da amostra envelhecida a 900°C por 48 horas nas faixas do espectro compreendidas entre os ângulos que possuem maior intensidade de difração. Os planos da austenita foram identificados, porém os picos referentes aos ângulos 95,94 e 117,71, dos planos (222) e (400), respectivamente, não ficaram evidentes no ensaio. Além da austenita, surgiram outros planos difratados que pertencem à fase sigma, à fase chi e ao carboneto $M_{23}C_6$, porém não foram encontrados todos os planos pertencentes a essas fases na faixa analisada do espectro.

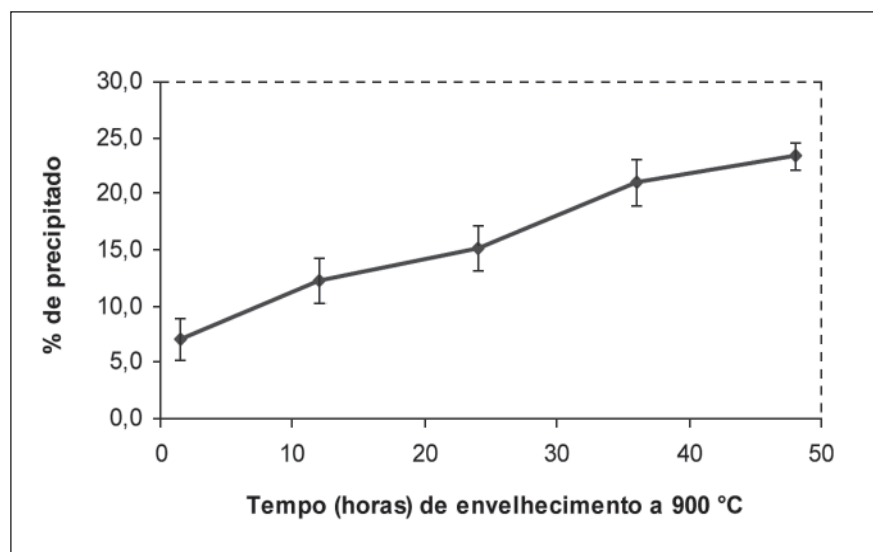


Figura 5 - Influência do tempo de envelhecimento a 900°C nas frações volumétricas de precipitados.

Tabela 3 - Influência do tempo de envelhecimento na absorção de energia ao impacto.

| Tempo (h) de envelhecimento a 900°C | Energia absorvida (J) (temperatura ambiente) Média de 4 medições | Desvio-Padrão | Energia absorvida (J) (temperatura - 46°C) Média de 4 medições | Desvio-Padrão |
|-------------------------------------|--|---------------|--|---------------|
| 1,5 | 25 | 5 | 20 | 4 |
| 12 | 18 | 4 | 17 | 5 |
| 24 | 13 | 3 | 8 | 1 |
| 36 | 9 | 0 | 7 | 1 |
| 48 | 7 | 3 | 6 | 1 |

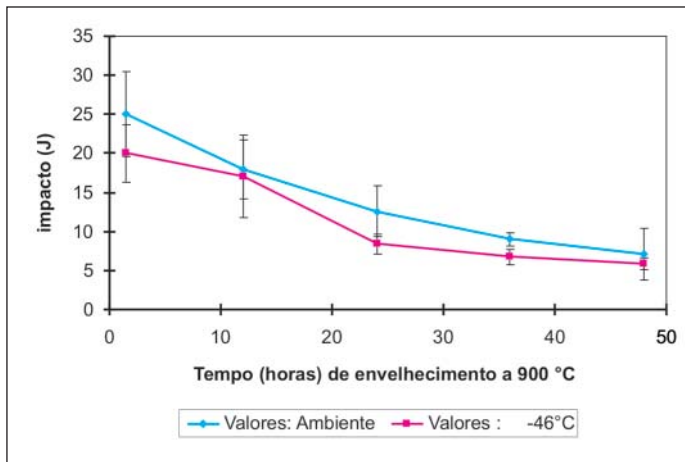


Figura 6 - Comparação da composição química dos precipitados com a composição química da matriz para a amostra envelhecida por 48 horas a 900°C.

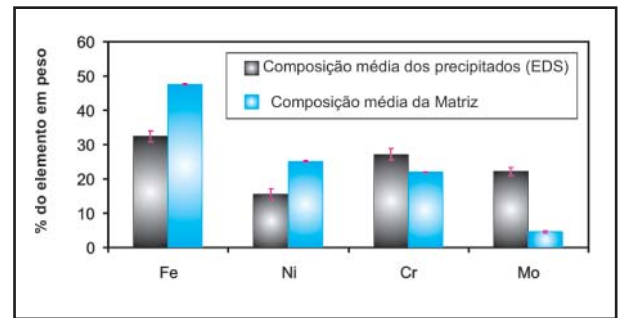


Figura 7 - Comparação da composição química dos precipitados com a composição química da matriz para a amostra envelhecida por 48 horas a 900 °C

Tabela 4 - Comparação da composição química dos precipitados com a composição química da matriz para a amostra envelhecida por 48 horas a 900°C.

| Elemento | Composição média dos precipitados (EDS) | DP* dos precipitados | Composição média da Matriz | DP* da matriz |
|----------|---|----------------------|----------------------------|---------------|
| Fe | 32 | 2 | 48 | 0,3 |
| Ni | 16 | 2 | 25 | 0,2 |
| Cr | 27 | 2 | 22 | 0,1 |
| Mo | 22 | 1 | 5 | 0,4 |

*DP = desvio-padrão

Tabela 5 - Comparação dos resultados da microanálise com valores da literatura.

| Elemento químico | Ferro | Cromo | Molibdênio | Níquel |
|---|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Composição química das fases encontradas nesse trabalho (mín. e máx. % em peso), liga 22Cr-25Ni-7Mo-0,3N. | 20,1 a 37,1 | 19,6 a 32,0 | 16,1 a 30,8 | 11,2 a 24,3 |
| 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 |

4. Conclusões

O tratamento térmico de envelhecimento a 900°C no aço inoxidável superaustenítico ASTM A 744 Gr. CN3MN causou alterações na microestrutura e nas propriedades de impacto, concluindo-se que:

- Quanto mais tempo o aço ficou exposto à temperatura de 900 °C, menor foi a energia absorvida no impacto na temperatura ambiente, que passou de 25 para 7 J, quando o tempo foi aumentado de 1 ½ para 48 horas e maior a fração volumétrica de

precipitados, que passou de 3 % no aço antes do aquecimento, para 23 % após 48 horas de aquecimento. Assim, quando a fração volumétrica de precipitados aumenta, ocorre uma redução da energia absorvida no ensaio-impacto.

- As amostras submetidas ao tratamento térmico de envelhecimento a 900°C por 48 horas apresentam precipitação de várias fases na matriz austenítica, onde as mais prováveis seriam: sigma (σ), chi (χ) e carboneto $M_{23}C_6$.

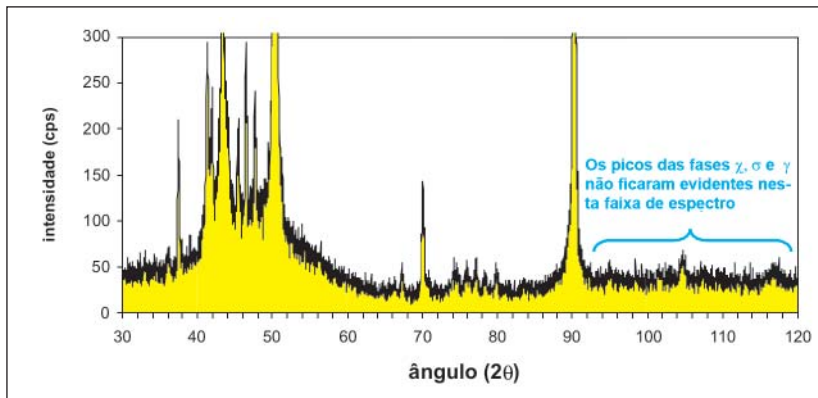


Figura 8 - Difração de raios X da amostra envelhecida a 900°C por 48 horas - faixa do espectro compreendida entre os ângulos de difração 30 a 120°.

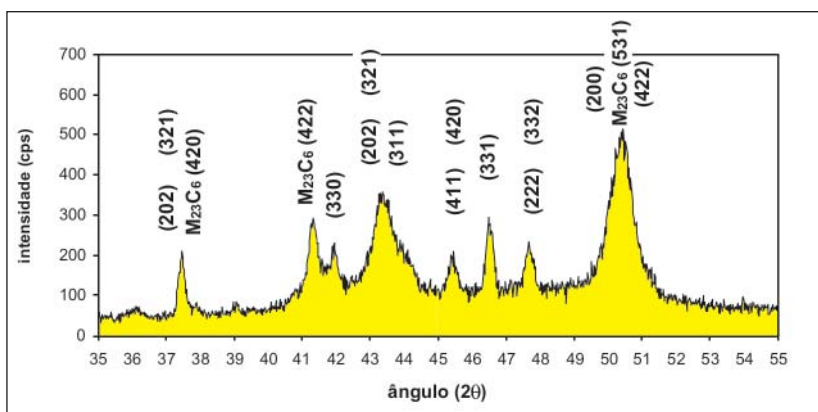


Figura 9 - Difração de raios X da amostra envelhecida a 900°C por 48 horas - faixa do espectro compreendida entre os ângulos de difração 35 a 55°.

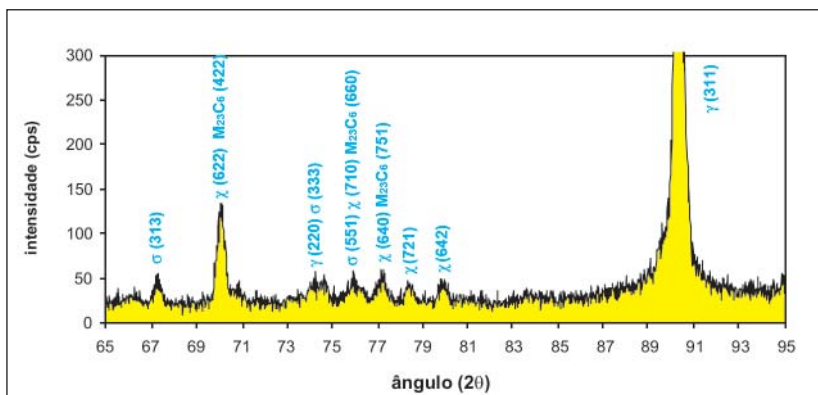


Figura 10 - Difração de raios X da amostra envelhecida a 900°C por 48 horas - faixa do espectro compreendida entre os ângulos de difração 65 a 95°.

5. Referências bibliográficas

- ASTM E-562-90. Practice for determining volume fraction by systematic manual point count. *American Society for Testing and Materials*, USA, 1990. 15p.
- ASTM A370. Standard Test Methods and Definition for Mechanical Testing of Steel Products. *American Society for Testing and Materials*, USA, 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.
- 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, Chalmers University of Technology*, Sweden, 1999b, 101 p.
- HEINO, S., KNUTSON, M., KARLSSON, B. Precipitation in a high nitrogen superaustenitic stainless steel. *Materials Science Forum, Chalmers University of Technology*, Sweden, 1999a, p. 143-148.
- 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.
- SILVA, A. L. C., MEI, P. R. Aços e ligas especiais. *Villares Metals S.A.*, 2006. p. 433-435.

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