

# Efeito da Temperatura e Tempo de Austenitização nas Transformações de Fase da Liga 13Cr2Ni0,1C

**Neide Aparecida Mariano**

Professora da Universidade São Francisco/PPG-ECM  
neide.mariano@saofrancisco.edu.br

**Marcus Galende**

marcusgalende@bol.com.br  
Universidade São Francisco/Engenharia Mecânica

**Camila Alves Laveli**

Universidade São Francisco/Engenharia de Materiais  
camila\_lavelly@hotmail.com

**Marcos Alexandre Fernandes**

Mestrando da Universidade São Francisco/PPG-ECM  
eng\_marcosfernandes@yahoo.com.br

## Resumo

Novas classes de aços inoxidáveis martensíticos, com baixo teor de carbono, têm sido desenvolvidas, para atender principalmente às necessidades do segmento da indústria do petróleo. Contudo, o seu uso tem sido restrito pelo fato de ser um desenvolvimento recente e muitas de suas propriedades ainda são motivos de investigação. Neste trabalho foram determinados os valores das temperaturas inicial e final da transformação austenítica e as temperaturas de início e fim da formação martensítica, para a liga 13Cr2Ni0,1C, através de ensaios dilatométricos com resfriamento contínuo. Com base nesses resultados, foram obtidas as condições otimizadas dos tratamentos térmicos de têmpera e revenido. A caracterização microestrutural das ligas na condição de bruta fusão foi realizada por microscopia ótica observando-se uma matriz martensítica com a presença de ferrita delta.

**Palavras-chave:** aço inoxidável, dilatometria, têmpera, revenido.

## Abstract

*New classes of martensitic stainless steels, with low carbon levels, have been developed aiming to meet the needs of the petroleum industry segment. However, their use has been restricted due to the fact it is a recent development and many of its properties are still under investigation. This work determines the values of initial and final temperatures for the austenitic transformation and the initial and final temperatures of martensitic formation for alloy 13Cr2Ni0,1C, by means of dilatometric tests under continuous cooling. Based on these results the optimized conditions for quench and temper heat treatments were obtained. The microstructural characterization of the alloys under coarse fusion condition was carried out by optical microscopy and the presence of delta-ferrite in the martensitic matrix was observed.*

**Keywords:** stainless steel, dilatometry, temper, quench

## 1. Introdução

Nas últimas décadas foram desenvolvidas novas classes de aços inoxidáveis martensíticos, com teores de carbono de 0,01-0,1%C, cromo 11-13%Cr e níquel 2-6%, com o objetivo de atender principalmente às necessidades do segmento da indústria do petróleo (Deleu *et al.*, 1999; Kondo *et al.*, 1999; Straube, 1988; Smolenka, *et al.*, 2001).

No entanto, o desafio tem sido desenvolver ligas que associem boa resistência mecânica, soldabilidade, resistência à corrosão e baixo custo, para serem utilizadas como alternativa viável no campo de produção das indústrias química e petroquímica.

Essa nova classe de aço inoxidável martensítico foi desenvolvida baseando-se na metalurgia dos aços inoxidáveis martensíticos convencionais com 13%Cr-0,2%C, com o objetivo de aumentar o teor de cromo na matriz, evitando a precipitação de carbeto do tipo Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>. Para isso, foi necessário diminuir o teor de carbono e conseqüentemente adicionar níquel, entre outros elementos de liga como Cu, Mn e Co, que promovessem a estabilização da fase austenítica ( $\gamma$ ) e evitando a formação de ferrita delta ( $\delta$ ) na temperatura de austenitização, que poderiam prejudicar as propriedades mecânicas do material (Park & Park, 2007).

No entanto a redução do teor de carbono e a presença de cromo nos aços inoxidáveis martensíticos, além de estreitar o campo austenítico, tornam a ferrita delta estável em temperaturas mais baixas, o que tende a diminuir a tenacidade. Este efeito é compensado com a adição de níquel, para expandir o campo austenítico e estreitar o campo da ferrita delta, restringindo-o a temperaturas mais elevadas, porém, abaixa consideravelmente as temperaturas de início (Ms) e de fim (Mf) da transformação martensítica, por isso, normalmente é utilizado um teor máximo de 6% de Ni (Leem *et al.*, 2001; Toussaint & Van Der Winden, 2001).

A alta temperabilidade destes aços se deve principalmente à presença de níquel e cromo,

garantindo que mesmo em peças de grandes secções ocorra a formação da estrutura martensítica em seu núcleo com resfriamento ao ar (Toussaint & Dufrane, 2002).

Os aços inoxidáveis martensíticos geralmente são austenitizados acima da temperatura inicial da transformação austenítica, Ac3, temperatura na qual, ocorre a dissolução de carbonetos e a decomposição da ferrita delta, oriunda do material de bruta fusão. A temperatura de austenitização não deve ser muito baixa, pois pode levar a baixos valores de tenacidade devido à não-dissolução dos carbonetos, e não deve ser muito alta para evitar o crescimento acentuado dos grãos austeníticos.

Assim, o objetivo deste trabalho foi obter os valores das temperaturas inicial (Ac3) e final (Ac1) da transformação austenítica e as temperaturas de início (Ms) e de fim (Mf) da formação martensítica. Assim como caracterizar a microestrutura e identificar as fases presentes na condição de bruta fusão.

## 2. Materiais e Métodos

Foi utilizado o aço inoxidável martensítico fundido 13Cr2Ni0,1C, (ASTM A487/A487M-98), a partir de sucata fundida, utilizando-se um forno convencional a arco elétrico, com refino num forno AOD (descarbonetação argônio-oxigênio). A Tabela 1 apresenta a composição química nominal em % em peso, do aço em estudo.

Tabela 1- Composição química do aço inoxidável martensítico (% peso).

| C     | Si   | Mn   | Cr    | Mo   | Ni   | Cu    |
|-------|------|------|-------|------|------|-------|
| 0,095 | 0,92 | 0,75 | 12,61 | 0,15 | 2,05 | 0,028 |

A liga foi caracterizada na condição de bruta fusão. Para revelar a microestrutura foi utilizado um ataque químico por imersão a temperatura ambiente e o reagente químico empregado foi o de Behara. A difração de raios-X foi utilizada para identificar as fases presentes na liga. Os ensaios de dilatométrica foram realizados num dilatômetro de resfriamento rápido modelo RB-1000. Os corpos de prova (cps) foram usinados a partir dos aços no estado de bruta fusão, na forma de cilindros com

diâmetro de 0,2mm e comprimento de 20-27mm, segundo especificações do equipamento. As curvas dilatométricas foram obtidas em função das variações do comprimento do corpo de prova ( $\Delta L/L_0$ ) e a taxa de temperatura requerida. Eles foram austenitizados a 950°C e 1100°C e os tempos de encharque foram de 10, 20 e 30 minutos para ambas as temperaturas, com o objetivo de obter os valores de  $A_{c1}$ ;  $A_{c3}$ ;  $M_s$  e  $M_f$ . Os ciclos térmicos utilizados estão mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros utilizados no ciclo térmico para os ensaios de dilatometria.

| Ciclo térmico | Ti(°C)   | Taxa (°C/s) | Tf(°C)                    |
|---------------|----------|-------------|---------------------------|
| Aquec.        | 25       | 5           | 950/1100<br>t=10;20;30min |
| Resfr.        | 950/1100 | 25          | 50                        |

Ti = temperatura inicial; Tf = temperatura final

### 3. Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta a fotomicrografia da liga 13Cr2Ni0,1C na condição de bruta fusão, obtida por microscopia ótica. Não ocorreu variação significativa da microestrutura nas direções transversal e longitudinal. E observa-se que estão presentes na matriz martensítica, precipitados de carbonetos (região escura) e ferrita (região branca), nos contornos de grão.

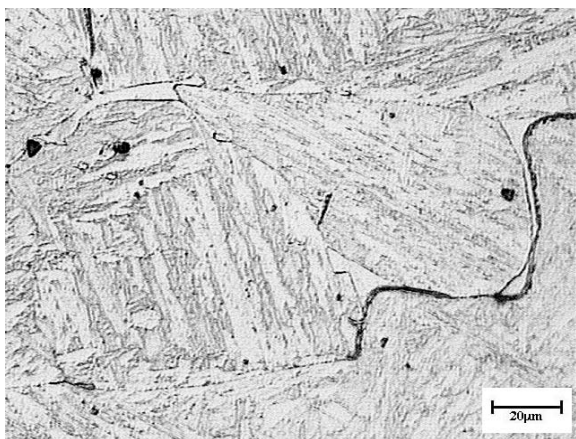


Figura 1- Microestrutura da liga 13Cr2Ni0,1C na condição de bruta fusão, obtida por microscopia ótica. Ataque químico: Behara.

Além dessa fase, observa-se pequena quantidade de ferrita delta e, em menores

proporções, a presença de carbonetos que precipitaram durante a solidificação.

Normalmente, essas fases não aumentam a resistência e a dureza da martensita nessa liga, mas podem contribuir para sua fragilização.

A Figura 2 mostra os resultados obtidos por difração de raios-X para a liga sem qualquer tratamento térmico prévio. Os picos principais se referem à fase FeCr e observa-se que apenas os planos da fase ferrita (110), foram difratados.

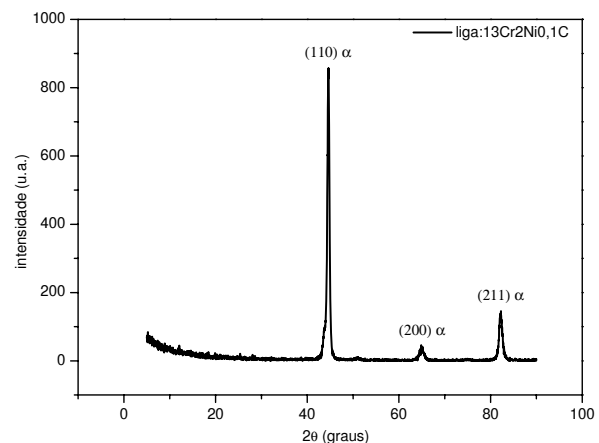
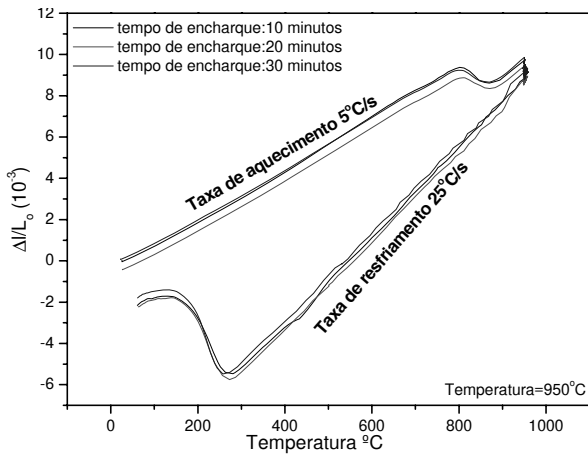


Figura 2- Difratograma da liga 13Cr2,0Ni0,1C na condição de bruta fusão.

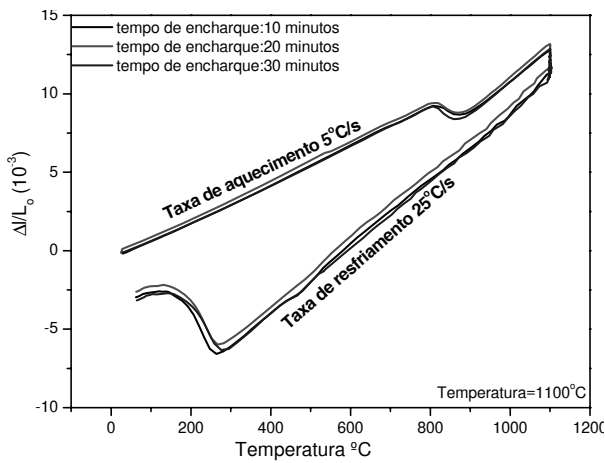
A Figura 3 apresenta os dilatogramas obtidos durante o aquecimento à 950°C e 1100°C, seguido de resfriamento. Para efeito ilustrativo, as Figuras 4 e 5 mostram em detalhe o trecho de aquecimento e resfriamento do dilatograma, onde ocorrem as transformações austenítica e martensítica, para a uma das condições estudadas (austenitização a 1100°C por 30 minutos). Observa-se que o tempo de encharque nas temperaturas de austenitização não tiveram influência significativa nos valores obtidos de  $A_{c1}$ ,  $A_{c3}$ ,  $M_s$  e  $M_f$ .

A Tabela 3 mostra os valores médios obtidos de  $A_{c1}$ ,  $A_{c3}$ ,  $M_s$  e  $M_f$ , nas condições estudadas. O diagrama de equilíbrio, para as ligas Fe-Cr (Folkhard, 1988), mostra que, para o aço utilizado neste trabalho, o campo da ferrita  $\delta$  se localiza entre 1300 e 1230°C. Assim, apesar da temperatura de transformação  $\gamma$ - $\delta$  não ter sido determinada, recomenda-se que a temperatura mínima de austenitização seja de 1000°C nos tratamentos de têmpera, para

garantir que os aços sejam austenitizados somente dentro do campo da fase gama.



(a)



(b)

Figura 3 - Dilatograma do aço 13Cr2Ni0,1C. (a) Aquecimento à 950°C; (b) Aquecimento à 1100°C.

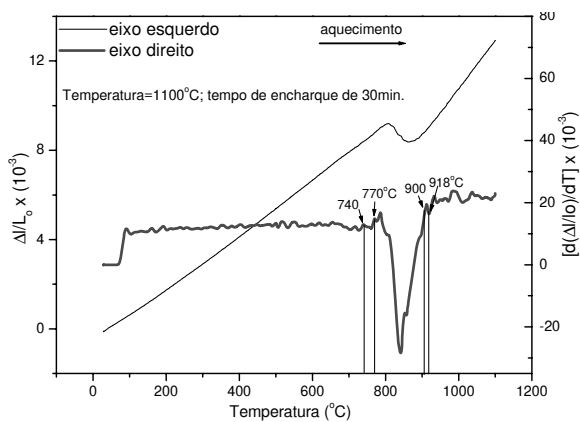


Figura 4 – Detalhe da região do dilatograma onde ocorreram as transformações (aquecimento).

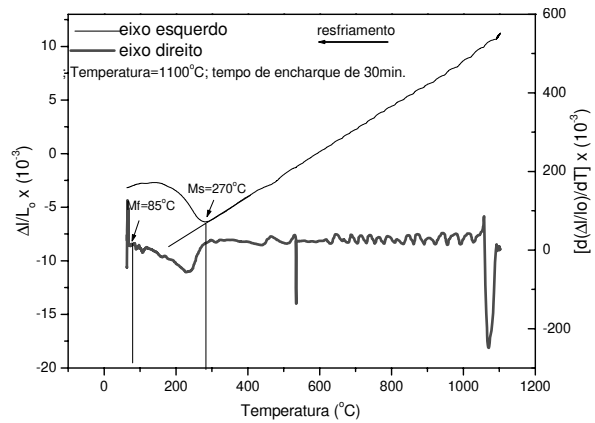


Figura 5– Detalhe da região do dilatograma onde ocorreram as transformações (resfriamento).

Tabela 3 - Valores de Ac1, Ac3, Ms e Mf obtidos para a liga 13Cr2Ni0,1C.

| Temperaturas de autenitização = 950°C  |          |          |         |         |
|--|----------|----------|---------|---------|
| tempos de encharque (min)              | Ac1 (°C) | Ac3 (°C) | Ms (°C) | Mf (°C) |
| 10                                     | 740      | 920      | 280     | 85      |
| 20                                     | 750      | 910      | 280     | 85      |
| 30                                     | 740      | 910      | 270     | 80      |
| Temperaturas de autenitização = 1100°C |          |          |         |         |
| tempos de encharque (min)              | Ac1 (°C) | Ac3 (°C) | Ms (°C) | Mf (°C) |
| 10                                     | 745      | 920      | 270     | 85      |
| 20                                     | 740      | 920      | 270     | 90      |
| 30                                     | 750      | 910      | 270     | 85      |

As temperaturas de início (Ms) e de fim (Mf) da transformação martensítica são influenciadas pelos elementos de liga em solução sólida na austenita e podem ser relacionadas, como sugerido por Folkhard, pelas eqs. (1) e (2) (Folkhard, 1988):

$$Ms = 492 - 12\%C - 65,5\%Mn - 10\%Cr - 29\%Ni \quad (1)$$

$$Mf = Ms - 150°C \quad (2)$$

Os valores de Ms e Mf calculados estão apresentados na Tabela 4. Pode-se observar que os valores calculados divergem dos valores encontrados experimentalmente. Isto se deve ao fato das equações propostas serem uma

simplificação da realidade metalúrgica dos aços. Além disso, a Ms é dependente tanto dos elementos de liga solubilizados na austenita quanto da temperatura de austenitização, uma vez que esta variável tem influência na dissolução de precipitados e na concentração de elementos de liga em solução.

Tabela 4 - Valores de Ms e Mf calculados.

| liga        | Ms (°C) | Mf (°C) |
|-------------|---------|---------|
| 13Cr2Ni0,1C | 256     | 106     |

Pela eq. (1), observa-se a influência do carbono, manganês e níquel na redução da temperatura Ms. Deve-se lembrar, porém, que isso é uma simplificação e que, na realidade, a maioria dos elementos de liga em solução sólida na austenita abaixa a temperatura Ms.

A eq. (2) mostra que o intervalo de temperatura inicial e final da transformação martensítica é constante e igual a 150°C. Ao contrário da temperatura Ms, que é dependente dos elementos de liga solubilizados na austenita. Os resultados obtidos da temperatura Ms, mostraram-se invariável em relação às taxas de resfriamento, conforme observado por Leem (Leem *et al.*, 2001), para taxas entre 0 e 50°C/s.

#### 4. Conclusões

A liga 13Cr2Ni0,1C na condição de bruta fusão apresentou uma matriz martensítica com pequena quantidade de ferrita delta. A técnica de difração de raios-X não indicou a presença de austenita ou carbonetos nas ligas de bruta fusão. Os ensaios de dilatométrica permitiram definir as temperaturas críticas de transformação Ac1, Ac3, Ms e Mf. O tempo de encharque não teve influência nos valores de Ac1, Ac3, Ms e Mf, para as duas temperaturas de autenitização utilizadas. Para o intervalo de temperatura de austenitização 950-1100°C, não houve influência nas temperaturas de transformação Ms e Mf, para as duas ligas.

#### 5. Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP pelo suporte financeiro ao Projeto de Auxílio à Pesquisa Processo N° 05/59183-0.

#### 6. Referências

- DELEU, E.; DHOOGHE, A.; DUFRANE, J.J. Weldability and hot deformability of different supermartensitic stainless steel grades by weld simulation testing. In: Supermatensitic Stainless Steel 99, Bélgica. *Anais...* p. 232-240, 1999.
- FOLKARD, E. *Welding Metallurgy of Stainless Steels*. New York, Wiem: Springer Verfaf, p. 98-181, 1988.
- KONDO, K.; UEDA, M.; OGAWA, K.; AMAYA, H.; HIRATA, H.; TAKABE, H.; MIYAZAKI, Y. Alloy design of super 13Cr martensitic stainless steel (Development of super 13Cr martensitic stainless steel for line pipe-1). In: Supermartensitic Stainless Steels 99, Bélgica. *Anais...* p. 11-18, 1999.
- LEEM, DONG-SEOL *et al.* Amount of Retained Austenite At Room Temperature After Reverse Transformation off Martensite To Austenite In An Fe-13%Cr-7%Ni-3%Si Martensitic Stainless Steel. *Scripta Materialia*, v. 45, p. 767-772, 2001.
- PARK, J. Y.; PARK, Y.S. The effects of heat treatment parameters on corrosion resistance and phase transformation of 14Cr-3Mo martensitic stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, p. 1131-1134, 2007.
- SMOLENKA, H. *et al.* Influence of 12%Cr martensitic steel quality on power geration equipment reliability. *Inzynieria Materialowa*, v. NR-5, p. 857-860, 2001.
- STRAUBE, H. Developments for Additional Improvement of Low Carbon Martensitic Cr-Ni Stainless Steels. Conference on Materials Development in Turbo Machinery Design. Cambridge, UK. *Anais...* p. 12-14, 1988.
- TOUSSAINT, P.; VAN DER WINDEN, H. Vices and virtues of supermartensitic stainless steels, In: Stainless Steel World 2001. *Anais...* p. 9-16, 2001.
- TOUSSAINT, P.; DUFRANE, J. Advances in the making and base material properties of supermartensitic stainless steels (SMSS). In: Supermartensitics 2002, Bélgica. *Anais...* p. 23-27, 2002.

Neide Aparecida Mariano

E-mail: [neide.mariano@saofrancisco.edu.br](mailto:neide.mariano@saofrancisco.edu.br)

Rua Alexandre Rodrigues Barbosa, 45, Itatiba,

SP, CEP 13251-900