

# Efeito da temperatura de austenitização intercrítica sobre a cinética de transformação martensítica e evolução microestrutural de um aço API-OCTG grau K55

Arthur Cançado Schuttenberg<sup>1</sup>

Verônica Stela da Silva Lima<sup>2</sup>

José Márcio da Rocha<sup>3</sup>

Geraldo Lúcio de Faria<sup>1\*</sup> 

## Resumo

Aços API-5CT grau K55 são especificados para tubos de revestimento de poços de exploração de óleo e gás. Eles podem ser fabricados por laminação sem costura, seguida de têmpera e revenimento (processo clássico). No entanto, diversos segmentos industriais têm apontado a utilização de microestruturas bifásicas (ferrita-martensita) como uma alternativa para melhorar a relação resistência mecânica-tenacidade de diversos produtos. Considerando a possibilidade de obtenção de um tubo bifásico por meio da aplicação de têmpera após austenitização intercrítica, este estudo pioneiro investigou o efeito da temperatura de austenitização intercrítica sobre as frações de fases e a cinética de transformação martensítica de um aço API-5CT grau K55. Concluiu-se que, para este aço, a faixa de temperatura de austenitização intercrítica está compreendida entre 750 °C e 820 °C. Verificou-se um aumento significativo nas temperaturas  $M_s$  e  $M_f$ , assim como da fração de martensita com a elevação da temperatura de austenitização. Em relação à cinética de transformação martensítica, concluiu-se que o efeito autocatalítico no início da transformação é mais atuante quanto maior a temperatura de austenitização. Modelos de previsibilidade que descrevem a evolução das temperaturas  $M_s$  e  $M_f$ , assim como da cinética de transformação martensítica, em função da condição de austenitização, foram aplicados com sucesso.

**Palavras-chave:** Aço API grau K55; Temperatura de austenitização intercrítica; Transformação martensítica; Evolução microestrutural.

## Effect of intercritical austenitizing temperature on the kinetics of martensitic transformation and microstructural evolution in a API-OCTG grade K55 steel

### Abstract

API-5CT grade K55 steels are specified for oil and gas exploration (casing pipes) and they can be manufactured as quenched and tempered seamless pipes (classic process). However, several industrial segments have pointed out that the use of biphasic microstructures (ferrite-martensite) is a great alternative to improve the mechanical strength-toughness ratio of several products. Considering the possibility of obtaining a biphasic pipe applying quenching heat treatments after intercritical austenitizing, this pioneering study investigated the effect of the intercritical austenitizing temperature on the phase fractions and the martensitic transformation kinetics in an API-5CT grade K55 steel. It was concluded that, for this steel, the intercritical austenitizing temperature range is between 750 °C and 820 °C. There were significant increases in  $M_s$  and  $M_f$  temperatures, as well as a rise in the martensite fraction with increasing austenitizing temperature. Regarding the kinetics of martensitic transformation, it was concluded that the autocatalytic effect at the beginning of the transformation is more active the higher the austenitizing temperature. Predictability models that describe the evolution of  $M_s$  and  $M_f$  temperatures, as well as the kinetics of martensitic transformation, as an austenitizing condition function were successfully applied.

**Keywords:** API grade K55 steel; Intercritical austenitizing temperature; Martensitic transformation; Microstructural evolution.

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, UFOP, Ouro Preto, MG, Brasil.

<sup>2</sup>Engenharia Mecânica, Programa de Mestrado em Engenharia Mecânica, PROPEM, Universidade Federal de Ouro Preto, UFOP, Ouro Preto, MG, Brasil.

<sup>3</sup>Engenharia de Materiais, Rede Temática em Engenharia de Materiais, REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, UFOP, Ouro Preto, MG, Brasil.

\*Autor correspondente: geraldofaria@yahoo.com.br



## 1 Introdução

Na indústria de óleo e gás existem dois grandes grupos de produtos tubulares de aço que podem ser utilizados: i) na condução (*pipelines*) e ii) nos processos de exploração e extração dos hidrocarbonetos (*Oil Country Tubular Goods – OCTG*). Os aços destinados à fabricação de produtos *pipelines* são os atualmente mais estudados, havendo um número considerável de publicações a respeito do *design* de rotas de fabricação e sua influência sobre a evolução microestrutural e as propriedades mecânicas [1-7]. Entretanto, o mesmo não pode ser dito sobre os produtos *OCTG*. Os aços destinados à fabricação de dutos para exploração e extração de hidrocarbonetos são utilizados como tubos de perfuração de poços (*drill pipes*), colunas de revestimento destes poços (*casing*) e tubos de produção (*tubing pipes*). Estes estão sujeitos a condições mais agressivas de trabalho do que os *pipelines* e, portanto, precisam atender a exigentes requisitos de composição química e propriedades mecânicas estipulados pela norma API-5CT para garantir o seu desempenho durante a aplicação [7].

A norma API-5CT [7] classifica os aços *OCTG* em graus. Especificamente o grau K55, ponto de interesse deste trabalho, consiste em um aço de alta resistência mecânica e baixa liga (ARBL) destinado à fabricação de tubos para revestimento de poços (*casing*). Ainda segundo a norma [7], tubos de aço do grau K55 podem ser manufaturados por processos de laminação sem costura seguidos de tratamentos térmicos de têmpera e revenimento para se alcançar as propriedades mecânicas especificadas. Por este se tratar de um produto de alta tecnologia e elevado valor agregado, tem-se buscado o aperfeiçoamento contínuo de rotas de tratamentos térmicos de aços que atendam aos requisitos de composição química do grau K55 com o objetivo de se obter melhores relações entre resistência mecânica e tenacidade. Quanto melhor for esta relação, menores poderão ser as espessuras de parede dos tubos utilizados nos revestimentos de poços, tornando a estrutura mais leve e diminuindo o custo do projeto [1,4,8].

Atualmente, o tratamento térmico de têmpera aplicado a aços do grau K55 consiste em sua completa austenitização ( $T > A_{c3}$ ), seguida de um resfriamento com velocidade acima da crítica para a obtenção de uma microestrutura majoritariamente martensítica. Esta microestrutura resultante, em termos gerais, possui elevada resistência mecânica, porém limitações no que tange à ductilidade e à tenacidade. Neste contexto, o tratamento térmico de revenimento é aplicado com o objetivo de promover alívio de tensões e decomposição parcial da martensita. A depender das condições de revenimento, um ajuste fino entre resistência mecânica e tenacidade pode ser alcançado. Para produtos do grau K55 fabricados por laminação sem costura, as condições e os parâmetros para execução dos tratamentos térmicos de têmpera e revenimento já estão consolidados, não sendo observada significativa evolução nos últimos anos [7,9-12].

Entretanto, para alguns segmentos industriais, como por exemplo o automotivo, diversos autores têm apontado a possibilidade de se utilizar microestruturas bifásicas constituídas por ferrita/martensita para se obter melhores relações entre resistência mecânica e tenacidade, comparativamente àquelas usualmente alcançadas pela utilização dos clássicos tratamentos de têmpera e revenimento [13-16]. Apesar disso, ainda pouco se estudou sobre a possibilidade de se obter estas microestruturas bifásicas em linhas industriais de fabricação de tubos de aço sem costura. No entanto, sabe-se que nelas, sem alteração significativa de infraestrutura, há a possibilidade de se alcançar microestruturas ferrita/martensita por meio da utilização de tratamentos térmicos de têmpera após austenitização intercrítica ( $A_{c1} < T < A_{c3}$ ). Durante esse tipo de tratamento, a microestrutura é parcialmente austenitizada, deixando, a depender da temperatura, uma determinada fração de ferrita não transformada. Durante a têmpera, esta fração de ferrita permanece constante e a austenita previamente formada se transformaria em martensita [13-16].

Porém, para que rotas de tratamentos térmicos de têmpera após austenitização intercrítica sejam implementadas com sucesso para um determinado tipo de aço, visando à obtenção de microestruturas bifásicas bem planejadas, inicialmente há de se investigar o efeito da temperatura de austenitização intercrítica sobre as frações das fases, assim como sobre a cinética de transformação martensítica. Segundo a literatura [13,17,18], na região intercrítica, quanto maior a temperatura de austenitização, maior será a fração de austenita formada, assim como menor será o teor de carbono nesta fase devido ao fenômeno de partição. Neste cenário, alguns autores [13,17,18] mostram que há uma tendência de, além do aumento da fração de martensita formada, na etapa de têmpera, a transformação martensítica será facilitada, iniciando-se em maiores temperaturas  $M_s$ . Na região supercrítica, ou seja, de completa austenitização, não haverá significativa variação da composição química da austenita com o aumento da temperatura para a maioria dos aços, no entanto, se observará o crescimento de grão austenítico. Segundo diversas publicações [19-22], quanto maior o tamanho de grão austenítico, menor será a resistência da estrutura ao cisalhamento para que ocorra a transformação martensítica e, portanto, também poderá ocorrer uma elevação de  $M_s$ , dando origem a cristais de martensita mais grosseiros e com menor resistência mecânica. Entretanto, todos estes efeitos são verificados em diferentes níveis para diferentes tipos de aços, sendo necessário caracterizá-los ao se almejar um planejamento preciso de rotas de tratamentos térmicos que envolvam têmpera.

Neste contexto, este trabalho se propôs a caracterizar, pioneiramente, o efeito da temperatura de austenitização intercrítica sobre as frações de fases e a cinética de transformação martensítica de um aço que atualmente é utilizado como matéria prima para fabricação de tubos *OCTG* do grau K55. Os resultados inéditos obtidos neste estudo representam um importante mapeamento da evolução microestrutural deste

aço quando temperado a partir de diferentes condições de austenitização, sendo, portanto, relevantes para pesquisadores, fabricantes e usuários de tubos de aço sem costura OCTG do grau K55.

## 2 Materiais e métodos

### 2.1 Materiais

Neste trabalho, amostras foram retiradas de um tubo de aço sem costura com 339,6mm de diâmetro externo e 15,88mm de espessura de parede. As amostras foram coletadas a partir do material apenas como laminado e resfriado ao ar (microestrutura constituída por 34% de ferrita e 66% de perlita). A Tabela 1 apresenta a composição química do aço estudado e pode-se observar que a mesma atende às especificações químicas da norma API-5CT para o grau K55 [7].

### 2.2 Métodos

#### 2.2.1 Simulação termodinâmica computacional

Para que seja possível delimitar a faixa de temperatura onde se encontra a região intercrítica do aço estudado neste trabalho, é de fundamental importância que as temperaturas de início e final de austenitização no equilíbrio ( $A_{e_1}$  e  $A_{e_3}$ ) e fora do equilíbrio ( $A_{c_1}$  e  $A_{c_3}$ ) sejam determinadas. Inicialmente, com o objetivo de se calcular as temperaturas críticas de austenitização dos aços estudados no equilíbrio ( $A_{e_1}$  e  $A_{e_3}$ ), assim como se determinar os campos de estabilidade das fases e o seu teor de carbono em função da temperatura, simulações termodinâmicas computacionais foram realizadas utilizando-se o software MatCalc®. A composição química do aço foi utilizada como dado de entrada nas simulações e a base de dados aplicada foi a mc\_fe\_v2.060\_tdb.

#### 2.2.2 Determinação das temperaturas críticas de austenitização por dilatometria

Para a determinação das temperaturas críticas de austenitização fora do equilíbrio ( $A_{c_1}$  e  $A_{c_3}$ ), ensaios de aquecimento contínuo foram realizados em um dilatômetro R.I.T.A. L78 da Linseis. Para este fim, corpos de prova cilíndricos de dilatometria foram usinados com 10mm de comprimento e 3mm de diâmetro. Os mesmos foram aquecidos continuamente, com taxa constante de 3 °C/s, da temperatura ambiente até a temperatura de 950 °C, onde permaneceram por 3s e foram resfriados a 100 °C/s até a temperatura ambiente. As temperaturas críticas de austenitização foram medidas na etapa de aquecimento

das amostras por meio da utilização do método dos desvios mínimos aplicado às curvas dilatométricas [23]. Os ensaios foram realizados em triplicata e os valores médios de  $A_{c_1}$  e  $A_{c_3}$ , assim como os respectivos desvios, foram calculados.

#### 2.2.3 Simulações físicas de têmpera após austenitização intercrítica por dilatometria

Com base nos resultados obtidos por dilatometria para as temperaturas críticas  $A_{c_1}$  e  $A_{c_3}$ , definiu-se oito temperaturas de austenitização ( $T_\gamma$ ) compreendidas no campo intercrítico, para se avaliar o efeito deste parâmetro sobre as frações de fases e a cinética de transformação martensítica. As temperaturas escolhidas no campo intercrítico, considerando condições de aquecimento fora do equilíbrio, foram 750 °C, 770 °C, 780 °C, 790 °C, 820 °C, 850 °C e 880 °C. Os ciclos térmicos simulados no dilatômetro R.I.T.A. L78 da Linseis consistiram em aquecer corpos de prova cilíndricos (10mm de comprimento e 3mm de diâmetro) da temperatura ambiente até  $T_\gamma$  a uma taxa de 3 °C/s. As amostras foram mantidas na temperatura  $T_\gamma$  por 5 minutos e então foram resfriadas a 100 °C/s até a temperatura ambiente. A taxa de resfriamento de 100 °C/s foi definida com o objetivo de simular um tratamento térmico de têmpera para o aço estudado. Considerando que em um trabalho prévio [24] a velocidade crítica de resfriamento deste aço foi caracterizada como sendo 15 °C/s, ao se aplicar uma taxa de 100 °C/s garantiu-se, portanto, que a austenita disponível não experimentasse transformações difusionais durante o resfriamento.

A partir dos dados obtidos por dilatometria, determinou-se, pelo método dos desvios mínimos, os valores de  $M_s$  e  $M_f$  para cada  $T_\gamma$  avaliada. Curvas de fração de austenita disponível transformada em martensita foram obtidas por meio da aplicação da regra da alavanca às curvas de variação relativa dos comprimentos dos corpos de prova em função da temperatura [19] e uma comparação entre elas foi feita.

Todos os corpos de prova submetidos aos ciclos térmicos de têmpera após austenitização intercrítica foram microestruturalmente caracterizados, assim como tiveram seus valores médios de microdureza Vickers determinados. Para a caracterização microestrutural, os corpos de prova de dilatometria foram cortados ao meio e embutidos de forma que a seção transversal da região central dos mesmos pudesse ser avaliada. Todas as amostras foram metalograficamente preparadas seguindo as recomendações da norma ASTM E3 [25] e atacadas com reativo Nital 2%. As análises microestruturais foram feitas em um microscópio óptico LEICA DM2700M. Procedimentos de metalografia quantitativa recomendados pelas normas ASTM E1245 [26] e ASTM E562 [27] foram aplicados em todas as amostras com o objetivo de se determinar o efeito da temperatura de austenitização intercrítica sobre as frações de ferrita e martensita após a têmpera. Finalmente, ensaios de microdureza Vickers foram

**Tabela 1.** Composição química do aço estudado (% em massa)

Amostra	Grau API 5CT	C	Mn	Si	Ni	P	S	Cr + Mo + Nb + Ti
A	K55	0,25	1,00	0,20	0,05	0,010	0,002	0,3870

executados por meio da utilização de um microdurômetro PANTEC HXD1000TM aplicando-se as recomendações na norma ASTM E92 [28]. Para cada amostra, o valor médio de microdureza Vickers foi calculado a partir da realização de dez medições aleatórias com carga de 1kgf.

### 3 Resultados e discussão

#### 3.1 Simulação termodinâmica computacional

A Figura 1(a) apresenta o diagrama de fases calculado por simulação termodinâmica computacional utilizando-se do software MatCalc®. Pode-se perceber que as temperaturas críticas  $Ae_1$  e  $Ae_3$  do aço estudado são respectivamente 705 °C e 801 °C. Estes valores estão em acordo com a literatura [29] que, para aços com maior concentração de Mn do que o usualmente verificado em aços comuns, diz que as temperaturas  $Ae_1$  e  $Ae_3$  são ligeiramente menores. Isto acontece, pois, este elemento é fortemente  $\gamma$ -gêneo e expande o campo de estabilidade da austenita. A Figura 1(b) mostra, em condições de equilíbrio, o efeito da temperatura de austenitização sobre as frações de ferrita e austenita, assim como sobre a concentração de carbono na austenita. Pode-se observar que o aumento da temperatura de austenitização intercrítica favorece a formação da austenita. Entretanto, é possível notar que a concentração de carbono nesta fase diminui com o aumento da temperatura. Segundo a literatura [13,17,18], a diminuição da concentração de carbono na austenita com o aumento de sua fração é uma consequência clássica de balanço de massa e que, ao se pensar em um tratamento térmico de têmpera, contribuiria para facilitar a transformação martensítica, promovendo o aumento das temperaturas  $M_s$  e  $M_f$ .

#### 3.2 Determinação das temperaturas críticas de austenitização por dilatometria

A Figura 2 apresenta um exemplo de uma curva de variação do comprimento relativo ( $\Delta L/L_0$ ) versus temperatura

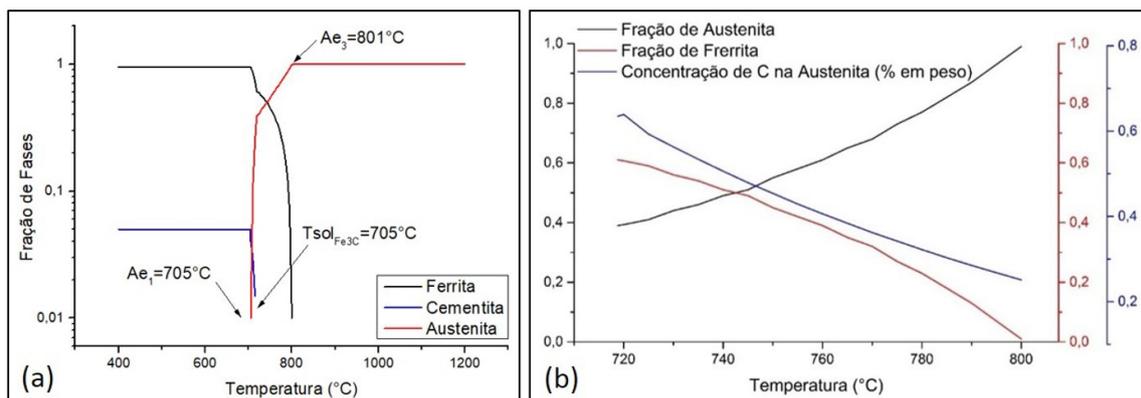
(T) obtida, por aquecimento contínuo do aço estudado, em um experimento dilatométrico. Pode-se perceber que com o aumento da temperatura até 750 °C, há uma relação linear entre  $\Delta L/L_0$  e T, conforme esperado [19,23,24,29]. A partir desta temperatura, observa-se uma contração que se estende até 880 °C. Segundo a literatura [19,23,24,29], esta contração está associada à austenitização, pois, a austenita possui menor volume molar do que os constituintes originais ferrita e perlita. Portanto, neste experimento, pode-se afirmar, pela aplicação do método dos desvios mínimos, que as temperaturas de início e final de austenitização foram, respectivamente, 750 °C e 880 °C. No entanto, conforme descrito em Materiais e Métodos, este experimento foi realizado em triplicata e os valores médios de  $Ac_1$  e  $Ac_3$  determinados para este aço são, respectivamente, (747±5) °C e (883±5) °C.

Percebe-se ainda que os valores das temperaturas críticas de austenitização medidos fora do equilíbrio ( $Ac_1$  e  $Ac_3$ ) foram superiores aos previstos pela simulação termodinâmica computacional ao se considerar condições de equilíbrio termodinâmico ( $Ae_1$  e  $Ae_3$ ).

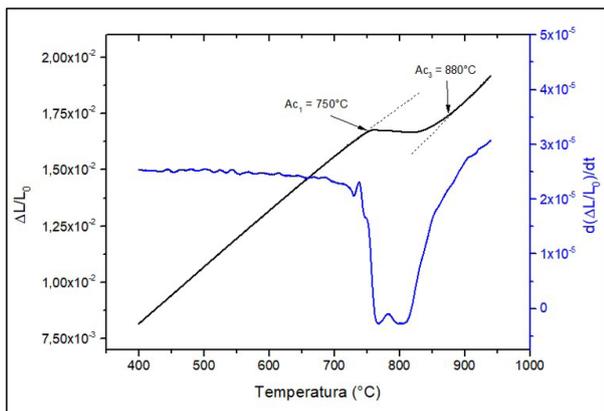
Tal fato era esperado visto que em um aquecimento fora do equilíbrio ocorre um superaquecimento dos constituintes originais (ferrita-perlita). Assim as suas decomposições ocorrem em maiores temperaturas do que aquelas previstas no equilíbrio [30].

#### 3.3 Efeito da temperatura de austenitização sobre a microestrutura e microdureza das amostras temperadas

Como descrito no tópico 2.2.3, uma vez que as temperaturas críticas  $Ac_1$  e  $Ac_3$  foram determinadas, tratamentos térmicos de têmpera após austenitização intercrítica foram planejados e executados nas seguintes temperaturas de austenitização: 750 °C, 770 °C, 780 °C, 790 °C, 820 °C, 850 °C e 880 °C. Como já explicado, todas as amostras foram resfriadas a 100 °C/s após a austenitização. A Figura 3 apresenta um comparativo entre as microestruturas temperadas a partir das diferentes



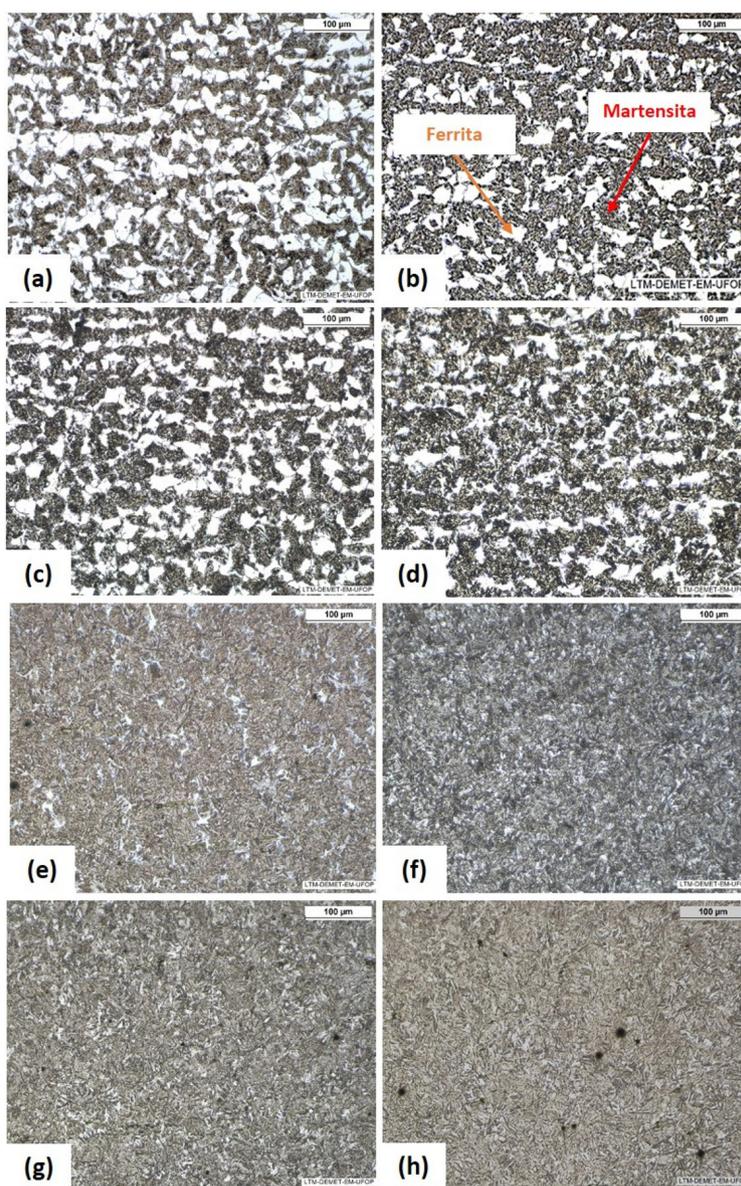
**Figura 1.** (a) Diagrama de fases do aço estudado calculado por simulação termodinâmica computacional; (b) frações de fases primárias e concentração de carbono em solução sólida na austenita em função da temperatura de austenitização intercrítica (condições de equilíbrio termodinâmico).



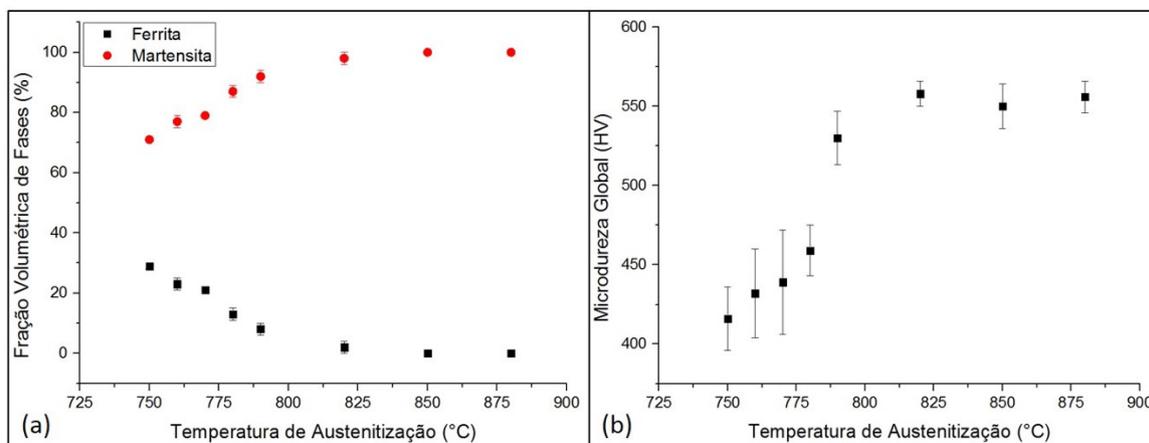
**Figura 2.** Exemplo de resultado obtido por dilatométrica em aquecimento contínuo a 3 °C/s e de determinação das temperaturas críticas Ac1 e Ac3 pelo método dos desvios mínimos.

condições de austenitização, assim como a Figura 4(a) destaca as frações de ferrita e martensita em cada uma delas. Na Figura 4(b), observa-se a variação da microdureza como função da temperatura de austenitização.

Percebe-se que, com o aumento da temperatura de austenitização, houve um contínuo aumento da fração de martensita e, conseqüentemente, da dureza do material. Como argumentado na introdução deste trabalho, com o aumento da temperatura de austenitização intercrítica, a fração de austenita formada aumenta e, portanto, durante a tempera, a mesma se transformará em martensita [30,31]. Pode-se observar que com o aumento da temperatura de austenitização de 750 °C para 880 °C, houve um incremento de 30% na fração de martensita o que justifica um aumento de aproximadamente 150HV na dureza deste aço. Destaca-se que na amostra austenitizada a 750 °C, menor temperatura



**Figura 3.** Microestruturas das amostras temperadas a 100 °C/s após submissão às temperaturas de austenitização de (a) 750 °C; (b) 760 °C; (c) 770 °C; (d) 780 °C; (e) 790 °C; (f) 820 °C; (g) 850 °C; (h) 880 °C – Microscopia Óptica – 200x – Nital 2%.



**Figura 4.** (a) Frações de fases medidas por metalografia quantitativa e (b) microdureza global das amostras temperadas a partir de diferentes temperaturas de austenitização intercristica.

avaliada e, portanto, mais próxima de  $Ac_1$ , não se verificou a existência de perlita na microestrutura, mas sim de cerca de 30% de ferrita e 70% de martensita. Como descrito em Materiais e Métodos, o aço aqui estudado era originalmente constituído por 34% de ferrita e 66% de perlita, portanto, este resultado indica que, nesta condição de austenitização, toda a perlita, assim como cerca de 4% de ferrita primária foram consumidos. Desta forma, pode-se afirmar que, para este aço, este seria um cenário de austenitização intercristica muito próximo daquele que pode conferir ao material a máxima fração de ferrita primária possível em uma estrutura bifásica (ferrita-martensita).

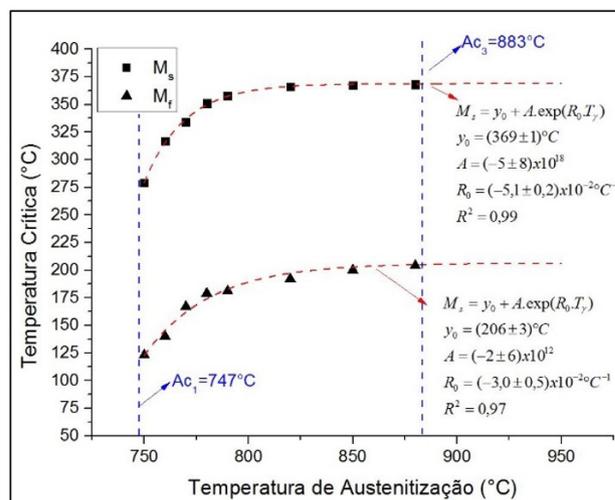
Por outro lado, a partir da temperatura de 820 °C, passou-se a observar uma microestrutura completamente martensítica, indicando que a partir desta temperatura a austenitização passou a ser completa.

Ao se observar a temperatura  $Ac_3$  determinada para este aço (883 °C), isso poderia causar estranheza. No entanto, deve-se destacar que no equilíbrio, a temperatura de final de austenitização  $Ae_3$  deste aço é 801 °C.

Como descrito em Materiais e Métodos, todas as amostras aqui avaliadas foram aquecidas a 3 °C/s até a temperatura de austenitização  $T\gamma$  e, antes de serem temperadas, permaneceram nesta temperatura por 5min. A literatura [13] afirma que, após o aquecimento contínuo (condição de determinação de  $Ac_3$ ), com o aumento do tempo de encharque, o sistema tende a se aproximar da condição de equilíbrio e, portanto, as frações de fases tendem a se aproximar daquelas mostradas na Figura 1. Assim sendo, pode-se dizer que com o aumento da temperatura de austenitização, considerando o tempo de encharque de 5min., o sistema chega a uma condição de quase-equilíbrio [13].

### 3.4 Efeito da temperatura de austenitização sobre a cinética de transformação martensítica

A Figura 5 apresenta o efeito da temperatura de austenitização nas temperaturas críticas de início ( $M_s$ ) e final



**Figura 5.** Efeito da temperatura de austenitização sobre as temperaturas críticas de início e final de transformação martensítica (taxa de resfriamento de 100 °C/s).

( $M_f$ ) de transformação martensítica. Pode-se observar um aumento significativo das duas temperaturas críticas com o aumento da temperatura de austenitização. Destaca-se, por exemplo, um aumento de quase 100 °C na temperatura  $M_s$  com o incremento da temperatura de austenitização de 750 °C para 820 °C. Segundo a literatura, para este tipo de aço, variações em  $M_s$  desta magnitude podem ter forte efeito sobre a morfologia da martensita formada. Segundo alguns autores, com o aumento da temperatura  $M_s$  poderá haver uma tendência de formação de estruturas martensíticas mais grosseiras, afetando assim a relação resistência mecânica-tenacidade do produto de tratamento térmico, sendo, portanto, importante mapear a variação desta temperatura crítica em função da temperatura de austenitização [13,17-19,30,31].

Neste contexto, o presente trabalho propôs uma equação de previsibilidade empírica (Equação 1) que permitiu, com boa acurácia, estimar as temperaturas  $M_s$  e  $M_f$  como função

da temperatura de austenitização intercrítica. Por meio da utilização do *software* Origin 9.0, uma regressão não linear da Equação 1 foi aplicada aos dados experimentais (Figura 5). Nesta equação, os parâmetros  $y_0$ ,  $A$  e  $R_0$  são constantes de ajuste e  $T_\gamma$  é a temperatura de austenitização. Pôde-se perceber que, com coeficientes de determinação  $R^2$  de 0,99 e 0,97 para  $M_s$  e  $M_f$ , respectivamente, a equação proposta permite boa previsibilidade destas temperaturas críticas como função da temperatura de austenitização. Além da aplicação em tratamentos térmicos, alguns autores destacam a importância de se conhecer as temperaturas  $M_s$  e  $M_f$  como função da temperatura de austenitização para o completo entendimento, ou planejamento, de processos de soldagem.

Segundo eles, em alguns processos de soldagem, como há um significativo gradiente de temperatura de austenitização ao longo da zona termicamente afetada (ZTA), alterações nas temperaturas críticas de transformação martensítica podem ter significativa influência sobre os níveis de tensões residuais na junta soldada [19].

$$M_{(s,f)} = y_0 + A.e^{(R_0.T_\gamma)} \quad (1)$$

A transformação martensítica é controlada por um balanço de energia livre de naturezas química e não química que pode ser expresso por meio da Equação 2. Para que um cristal de martensita seja formado, durante um resfriamento acelerado, a variação de energia de natureza química ( $\Delta G_Q^{\gamma \rightarrow \alpha'}$ ) deve ser maior, em módulo, do que a variação de energia livre de natureza não química ( $\Delta G_{NQ}^{\gamma \rightarrow \alpha'}$ ). As energias de natureza não química são contrárias à ocorrência da transformação martensítica, e estão relacionadas às energias de formação de novas interfaces, de deformações plástica e elástica decorrentes da mudança estrutural, assim como, à energia necessária para a rápida movimentação das interfaces [19-21]. Com o aumento da temperatura de austenitização, ocorre uma diminuição da densidade de descontinuidades estruturais no material e isto facilita as deformações plástica e elástica, decorrentes da transformação martensítica. Neste cenário,

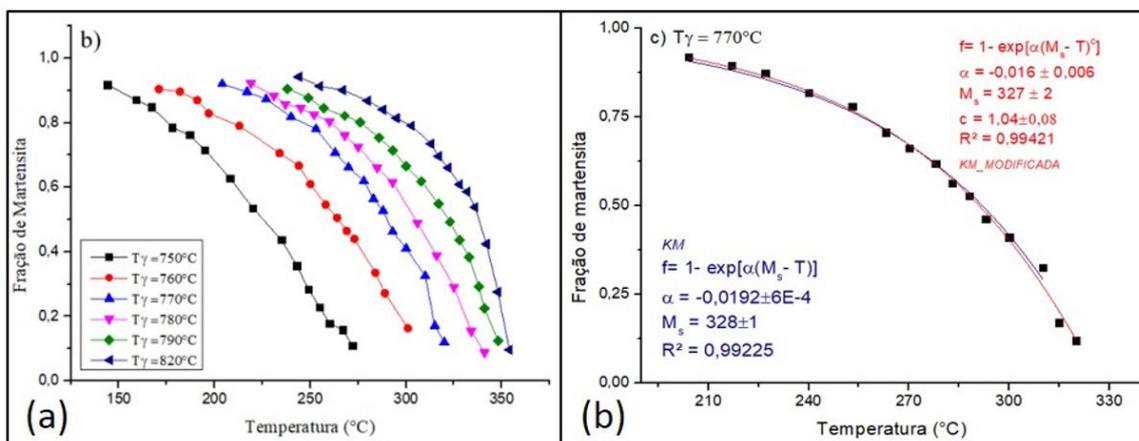
a variação da componente de energia livre de natureza não química diminui, levando também a uma diminuição da variação de energia química necessária para promover a transformação martensítica. Isto exige, portanto, um menor super-resfriamento da austenita e, conseqüentemente, há um aumento das temperaturas  $M_s$  e  $M_f$  [19-21].

Além da diminuição da densidade das descontinuidades estruturais, as temperaturas críticas de transformação martensítica ( $M_s$  e  $M_f$ ) também serão influenciadas pela composição química da austenita. O carbono é um elemento  $\gamma$ -gêneo que contribui efetivamente para a estabilidade termodinâmica da austenita, sendo ele capaz de exercer uma forte influência sobre as temperaturas críticas de transformação martensítica nos aços. Como foi mostrado pela simulação termodinâmica computacional (Figura 1(b)), o aumento da temperatura de austenitização intercrítica promoveu uma diminuição da concentração de carbono na austenita. Fora do equilíbrio, espera-se que a tendência seja semelhante [13]. A diminuição da concentração de carbono na austenita contribui para a redução da sua resistência à deformação plástica, devido à amenização do efeito do endurecimento por solução sólida. Portanto, haverá uma diminuição das energias de natureza não química e um menor super-resfriamento da austenita será necessário, contribuindo também para o aumento das temperaturas  $M_s$  e  $M_f$  [13,15,17,18].

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha'} = \Delta G_Q^{\gamma \rightarrow \alpha'} + \Delta G_{NQ}^{\gamma \rightarrow \alpha'} \quad (2)$$

Por meio da aplicação da regra da alavanca aos dados dilatométricos, como descrito em Materiais e Métodos, foi possível calcular a fração de austenita disponível transformada em martensita para as temperaturas de austenitização entre 750 °C e 820 °C. A Figura 6(a) apresenta os resultados obtidos. É importante ressaltar que essas curvas consideram somente a evolução da austenita disponível na microestrutura das amostras se transformando em martensita, justificando a variação da fração de martensita entre 0 e 1.

Optou-se por esta abordagem para que fosse possível fazer uma comparação e avaliação direta da cinética de



**Figura 6.** (a) Comparativo geral em relação ao efeito da temperatura de austenitização intercrítica sobre a cinética de transformação martensítica; (b) exemplo de ajustes dos modelos KM e KM-modificado aos dados cinéticos referentes à temperatura de austenitização de 770 °C.

transformação martensítica em função da condição de austenitização.

Na Figura 6(a) é possível perceber que para todas as condições de austenitização analisadas, o estágio inicial da transformação martensítica é caracterizado por um início relativamente abrupto (elevada velocidade próximo a  $M_s$ ). À medida em que ocorre um super-resfriamento, a velocidade da transformação de fase começa a diminuir (diminuição da inclinação da curva) até atingir valores muito baixos próximos ao final da transformação. As elevadas taxas de transformação martensítica nos estágios iniciais é consequência direta do efeito autocatalítico, ou seja, os primeiros cristais de martensita, ao se formarem, acabam estimulando a nucleação de outros cristais em suas vizinhanças. Quando a força motriz associada à formação de sítios autocatalíticos é maior do que a maioria das descontinuidades que causam a nucleação inicial da martensita, o primeiro núcleo formado atua como um gatilho e uma cadeia complexa de transformações tem início em curto intervalo de tempo [19]. Na sequência da transformação, a diminuição da velocidade de transformação está associada ao fenômeno de estabilização mecânica da austenita. Os primeiros cristais de martensita, ao se formarem, acabam dividindo os grãos da austenita em um processo denominado de partição geométrica. Consequentemente, a formação da martensita subsequente ocorre em menores volumes de austenita, levando à formação de blocos ou pacotes de martensita cada vez menores. Este processo acaba endurecendo a austenita circundante, aumentando sua resistência à deformação plástica e, portanto, diminuindo a velocidade de transformação [19,22].

Além disso, é possível perceber que as amostras tratadas termicamente em maiores temperaturas de austenitização atingiram as maiores velocidades máximas de transformação (máxima inclinação das curvas). Quanto maior a temperatura de austenitização, maior é a fração de austenita disponível, assim como maiores são os seus grãos. Neste contexto, as energias de natureza contrária que se opõem à transformação martensítica são reduzidas localmente, favorecendo a acomodação plástica de sua estrutura e também o efeito autocatalítico [19]. Além disso, como já foi relatado, com o aumento da temperatura de austenitização intercristica, há uma diminuição do teor de carbono na austenita. Este fato acaba contribuindo para uma diminuição do efeito de endurecimento por solução sólida, o que também colabora para

a redução da resistência à deformação plástica da austenita e aumento da velocidade de transformação [13,15,17,18].

Com o objetivo de modelar a cinética de transformação martensítica para as temperaturas de austenitização entre 750 °C e 820 °C, a equação clássica de Koistinen e Marburger (Equação 3 – modelo KM) [32], assim como uma adaptação mais recente dela (Equação 4 – modelo KM-modificado) [33] foram ajustadas aos dados experimentais por meio de regressões não lineares executadas no software Origin 9.0. A Figura 6(b) apresenta exemplos de ajustes das duas equações nos dados da amostra austenitizada a 770 °C. O mesmo procedimento foi executado nas amostras submetidas às demais condições de austenitização. Na Equação 3,  $\alpha$  é uma constante de ajuste, assim como na Equação 4  $\alpha$  e  $c$  também o são. Em ambas equações,  $T$  é a temperatura instantânea durante o resfriamento e  $M_s$  também é um parâmetro de ajuste, porém com significado físico. Ele representa a temperatura de início de transformação martensítica.

$$f = 1 - \exp\left[ (M_s - T) \right] \quad (3)$$

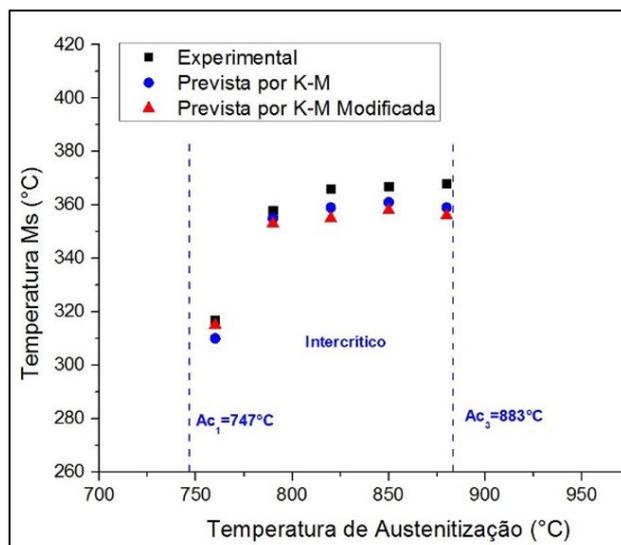
$$f = 1 - \exp\left[ \alpha(M_s - T)^c \right] \quad (4)$$

Para todas as temperaturas de austenitização avaliadas as Equações 3 e 4 se ajustaram bem aos dados experimentais, com valores de coeficiente de determinação  $R^2$  sempre superiores a 0,98. A Tabela 2 apresenta os valores das constantes determinadas por meio das regressões não lineares das duas equações aos dados experimentais apresentados na Figura 6(a). A Figura 7 apresenta um comparativo entre os valores de  $M_s$  medidos experimentalmente por dilatométrie e aqueles obtidos por meio dos ajustes das Equações 3 e 4 aos dados de cinética. Pode-se perceber uma boa aderência dos dados calculados com aqueles medidos. Destaca-se que, de forma geral, tanto o modelo KM quando o KM-modificado subestimam a temperatura  $M_s$  quanto maior a temperatura de austenitização. Esta observação está em acordo com a literatura [19,33] que discute que o modelo KM, assim como algumas de suas adaptações, não é capaz de prever o efeito autocatalítico no início da transformação martensítica. Como descrito anteriormente, para o aço aqui estudado, este efeito pareceu mais pronunciado quanto maior a temperatura de austenitização, justificando, assim, esta observação.

Ao se observar, em relação a  $M_s$ , que a diferença entre os dados experimentais e os calculados pelo modelo

**Tabela 2.** Parâmetros de ajuste das Equações 3 e 4 aos dados experimentais apresentados na Figura 6(a)

Temperatura de Austenitização (°C)	KM (Equação 3)			KM-modificado (Equação 4)			
	$M_s$ (°C)	$\alpha$ (°C <sup>-1</sup> )	$R^2$	$M_s$ (°C)	$\alpha$ (°C <sup>-1</sup> )	$c$	$R^2$
750 °C	279	-1,4x10 <sup>-6</sup>	0,98	294	-7x10 <sup>-4</sup>	1,6	0,99
760 °C	307	-1,7x10 <sup>-6</sup>	0,99	317	-6x10 <sup>-3</sup>	1,2	0,99
770 °C	325	-1,9x10 <sup>-6</sup>	0,99	327	-1,6x10 <sup>-2</sup>	1,0	0,99
780 °C	344	-1,9x10 <sup>-6</sup>	0,99	347	-9x10 <sup>-3</sup>	1,1	0,99
790 °C	355	-2,0x10 <sup>-6</sup>	0,99	352	-3x10 <sup>-2</sup>	0,9	0,99
820 °C	359	-3,0x10 <sup>-6</sup>	0,99	355	-8x10 <sup>-2</sup>	0,8	0,99



**Figura 7.** Comparativo entre as temperaturas críticas  $M_s$  medidas experimentalmente e as previstas pelos modelos KM e KM-Modificado.

KM (Equação 3) são menores do que aqueles verificados para o modelo KM-modificado, assim como os mesmos são da ordem de unidades de graus Celsius, pode-se considerar que os dados de ajustes obtidos neste trabalho podem ser utilizados como confiável ferramenta de previsibilidade sobre o efeito da temperatura de austenitização intercristica sobre a temperatura de início de transformação martensítica.

#### 4 Conclusões

Para o aço estudado neste trabalho, com composição química que atende aos requisitos API-5CT grau K55, pode-se concluir que:

As temperaturas críticas de austenitização são i) no equilíbrio,  $A_{c1}=705$  °C e  $A_{c3}=801$  °C; ii) fora do equilíbrio, para uma taxa de aquecimento de 3 °C/s,  $A_{c1}=747$  °C e  $A_{c3}=883$  °C. Neste contexto, considerando um tempo de

encharque de cinco minutos, condição de quase-equilíbrio para as dimensões do corpo de prova estudado, a faixa de temperatura de austenitização intercristica está compreendida entre 750 °C e 820 °C, sendo a máxima fração possível de ferrita primária não transformada (aproximadamente 30%) obtida na austenitização a 750 °C.

Com o aumento da temperatura de austenitização intercristica, verificou-se, após a têmpera, um aumento da fração de martensita e, conseqüentemente, da microdureza Vickers do material. Nas condições estudadas, a completa austenitização se deu a partir de 820 °C. Na região intercristica houve um significativo aumento das temperaturas  $M_s$  e  $M_f$  com o incremento da temperatura de austenitização. Os principais fatores que explicam este comportamento são a diminuição da concentração de carbono e de descontinuidades estruturais na austenita. Uma equação de previsibilidade foi proposta de forma bem-sucedida com o objetivo de descrever quantitativamente as variações das temperaturas  $M_s$  e  $M_f$  como função da temperatura de austenitização intercristica.

Em relação à cinética de transformação martensítica, foi possível concluir que o efeito autocatalítico no início da transformação é mais atuante quanto maior a temperatura de austenitização intercristica. Isto se deve ao fato de que, neste sentido, há um aumento tanto da fração quanto do tamanho dos grãos austeníticos. Para temperaturas de austenitização relativamente baixas, as restrições às deformações plásticas e elásticas restringem o fenômeno da autocatalise. Tanto o modelo KM quanto o modelo KM-modificado tiveram boa aderência aos dados cinéticos experimentais, sendo propostas então, constantes de ajustes que podem ser utilizadas para se modelar a cinética de transformação martensítica neste aço em diferentes condições de austenitização intercristica.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro para o desenvolvimento desse trabalho.

#### Referências

- 1 Godefroid LB, Sena BM, Trindade VB. Evaluation of microstructure and mechanical properties of seamless steel pipes API 5L type obtained by different processes of heat treatments. *Materials Research*. 2017;20(2):514-522.
- 2 Godefroid LB, Cândido LC, Toffolo RB, Barbosa LH. Microstructure and mechanical properties of two API steels for iron ore pipelines. *Materials Research*. 2014;17(Suppl 1):114-120.
- 3 Shin SY, Woo KJ, Hwang B, Kim S, Lee S. Fracture-toughness analysis in transition-temperature region of three american petroleum institute X70 and X80 pipeline steels. *Metallurgical and Materials Transactions. A, Physical Metallurgy and Materials Science*. 2009;40(4):867-876.
- 4 Gray JM, Siciliano F. High strength microalloyed linepipe: half a century of evolution. Houston: Microalloyed Steel Institute; 2009.
- 5 Moraes NRDC, Garcia JM, Júnior ESB, Cruz RB, Brandão LP. Experimental and analytical investigation on the effect of heat treatment parameters on the mechanical properties of an API 5L X65 steel. *Materials Research*. 2021;24(2):e20200503.

6. American Petroleum Institute. API-5L: specification for line pipe. 46. ed. Washington, DC: API; 2018.
7. American Petroleum Institute. API-5CT: specification for casing and tubing. 10. ed. Washington, DC: API; 2018.
8. Shin SY, Woo KJ, Hwang B, Kim S, Lee S. Fracture-toughness analysis in transition-temperature region of three american petroleum institute X70 and X80 pipeline steels. *Metallurgical and Materials Transactions. A, Physical Metallurgy and Materials Science*. 2009;40(4):867-876.
9. Urband BE, Morey S. High strength sour service C110 casing. In: *Proceedings of SPE/IADC Drilling Conference*; 1999; Amsterdam, Netherlands. Texas: SPE; 1999. SPE-52843-MS.
10. Bernard F, Urband BE, Morey S, Bradley B, Legay F, Marchebois H, et al. Latest enhancements in high strength sour service tubulars. In: *Proceedings of SPE/IADC Drilling Conference*; 2009; Amsterdam, Netherlands. Texas: SPE; 2009. SPE-119888-MS.
11. El-Raghy SM, El-Sayed AH, Tayeb NA. OCTG premature failures due to metallurgical variance and differential electrochemical behavior of exterior and interior walls. *International Journal of Oil, Gas and Coal Engineering*. 2014;2(3):28-35.
12. Cirimello PG, Otegui JL, Carfi G, Morris W. Failure and integrity analysis of casings used for oil well drilling. *Engineering Failure Analysis*. 2017;75:1-14.
13. Pimenta NAB, Magalhães CHXM, Campos PHK, Faria GL. Efeitos de tratamentos térmicos de têmpera com austenitização intercrítica na microestrutura, partição de elementos e temperatura Ms em um aço TRIP780. *Tecnologica em Metalurgia, Materiais e Mineração*. 2021;18:e2440.
14. Nyyssönen T, Peura P, Moor ED, Williamson D, Kuokkala V. Crystallography and mechanical properties of intercritically annealed quench and partitioned high-aluminum steel. *Materials Characterization*. 2019;148:71-80.
15. Han Q, Kang Y, Zhao X, Stanford N, Cai M. Suppression of Ms temperature by carbon partitioning from carbon-supersaturated ferrite to metastable austenite during intercritical annealing. *Materials & Design*. 2013;51:409-414.
16. Toji Y, Matsuda H, Herbig M, Choi PP, Raabe D. Atomic-scale analysis of carbon partitioning between martensite and austenite by atom probe tomography and correlative transmission electron microscopy. *Acta Materialia*. 2014;65:215-228.
17. Ding R, Tang D, Zhao A, Dong R, Cheng J, Meng X. Effect of intercritical temperature on quenching and partitioning steels originated from martensitic pre-microstructure. *Journal of Materials Research*. 2014;29(21):2525-2533.
18. Lee S, De Cooman BC. On the selection of the optimal intercritical annealing temperature for medium Mn TRIP steel. *Metallurgical and Materials Transactions. A, Physical Metallurgy and Materials Science*. 2013;44(11):5018-5024.
19. Souza SS, Moreira PS, Faria GL. Austenitizing temperature and cooling rate effects on the martensitic transformation in a microalloyed-steel. *Materials Research*. 2020;23(1):e20190570.
20. Gao Q, Wang C, Qu F, Wang Y, Qiao Z. Martensite transformation kinetics in 9Cr-1.7W-0.4Mo-Co ferrite steel. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014;610:322-330.
21. van Bohemen SMC, Sietsma J. Kinetics of martensite formation in plain carbon steels: critical assessment of possible influence of austenite grain boundaries and autocatalysis. *Materials Science and Technology*. 2014;30(9):1024-1033.
22. Celada-casero C, Sietsma J, Santofimia MJ. The role of the austenite grain size in the martensitic transformation in low carbon steels. *Materials & Design*. 2019;167:107625.
23. Rodrigues K, Faria GL. Characterization and prediction of continuous cooling transformations in rail steels. *Materials Research*. 2021;24(5):e20200519.
24. Faria GL, Paula JMA, Lima MSF. Characterization of phase transformation and microstructural changes in an API 5CT L80 steel grade during Ni alloy laser cladding. *Materials Research*. 2018;21(5):e20180294.
25. American Society for Testing and Materials. ASTM E3-11: standard guide for preparation of metallographic specimens. West Conshohocken: ASTM International; 2017.
26. American Society for Testing and Materials. ASTM E1245-03: standard practice for determining the inclusion or second-phase constituent content of metals by automatic image analysis. West Conshohocken: ASTM International; 2016.
27. American Society for Testing and Materials. ASTM E562-19: standard test method for determining volume fraction by systematic manual point count. West Conshohocken: ASTM International; 2020.

- 28 American Society for Testing and Materials. ASTM E92-17: standard test methods for vickers hardness and knoop hardness of metallic materials. West Conshohocken: ASTM International; 2017.
- 29 Rodrigues KF, Mourão GMM, Faria GL. Kinetics of isothermal phase transformations in premium and standard rail steels. *Steel Research International*. 2020;92(2):2000306.
- 30 Faria GL, Godefroid LB, Nunes IP, Lacerda JC. Effect of martensite volume fraction on the mechanical behavior of an UNS S41003 dual-phase stainless steel. *Materials Science and Engineering A*. 2020;797:140208.
- 31 Ghaheri A, Shafyei A, Honarmand M. Effects of inter-critical temperatures on martensite morphology, volume fraction and mechanical properties of dual-phase steels obtained from direct and continuous annealing cycles. *Materials & Design*. 2014;62:305-319.
- 32 Koistinen DP, Marburger RE. A general equation prescribing the extent of the austenite-martensite transformation in pure iron-carbon alloys and plain carbon steels. *Acta Metallurgica*. 1959;7(1):59-60.
- 33 Lee SJ, Van Tyne CJ. A kinetics model for martensite transformation in plain carbon and low-alloyed steels. *Metallurgical and Materials Transactions. A, Physical Metallurgy and Materials Science*. 2012;43(2):422-427.

Recebido em: 2 Abr. 2022

Aceito em: 6 Fev. 2023