

EMPREGO DA TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL E DA METALOGRAFIA NA QUANTIFICAÇÃO DE FERRITA DELTA EM AÇO DIN EN X20CR13

Meire Guimarães Lage ¹

Ronaldo Antônio Neves Marques Barbosa ²

Ricardo Nolasco de Carvalho ³

Resumo

O aço inoxidável martensítico DIN EN X20Cr13 é uma liga de alto valor agregado, muito utilizada como produtos tubulares destinados à extração de petróleo e gás natural. O aparecimento de defeitos superficiais nesta classe de aço pode estar relacionado à presença de ferrita delta. Para avaliar as faixas de temperatura, bem como a fração volumétrica nas quais a ferrita delta se encontra em equilíbrio termodinâmico, foram feitas simulações no programa computacional Thermo-Calc. Amostras foram austenitizadas a temperaturas susceptíveis de formação de ferrita delta e temperadas em água, para posterior quantificação desta fase. Com base nas simulações do Thermo-Calc, apenas traços de ferrita delta estariam presentes durante a etapa de encharque do bloco, o que não comprometeria as propriedades mecânicas do material durante a conformação. A ocorrência de defeitos superficiais nesse aço pode estar relacionada com a decarbonetação e, não necessariamente, à presença de ferrita delta.

Palavras-chave: Aço inoxidável martensítico; Tubo sem costura; Ferrita delta; Thermo-Calc.

DELTA FERRITE QUANTIFICATION IN DIN EN X20CR13 STEEL BY COMPUTATIONAL THERMODYNAMIC AND METALLOGRAPHY

Abstract

The DIN EN X20Cr13 martensitic stainless steel is an alloy of high value added cost. This class of steel is mostly used as tubes for oil and gas industry applications. Presence of delta ferrite in these steels can be related to surface defects. Thermodynamic delta ferrite stability temperature ranges were calculated by Thermo-Calc software. Samples were austenitized at temperatures at which delta ferrite probably would be growing. Samples were austenitized at temperatures where delta ferrite could be formed and water quenched to quantify delta ferrite. According to Thermo-Calc simulations, only traces of delta ferrite were to be present during soaking of the slabs. This presence would not impair mechanical properties during mechanical work. The occurrence of surface defects in the steel used here might be caused to surface decarburization rather than necessarily to delta ferrite presence.

Key words: Stainless steel; Seamless tubes; Delta ferrite; Thermo-Calc.

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis martensíticos têm sido amplamente utilizados na área de extração de petróleo e gás natural, devido à boa resistência à corrosão, associada à boa resistência mecânica. A composição química desses aços deve ser balanceada para evitar a formação de ferrita delta durante a austenitização.⁽¹⁾ Essa fase apresenta maior susceptibilidade às transformações do que a austenita, em virtude do maior coeficiente de difusão, associado à sua estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, e à alta concentração de alguns elementos nela dissolvidos, como Cr e Mo. A presença de

ferrita delta está associada a menores valores de tenacidade e, apesar de ser dúctil e tenaz, quase não dissolve carbono em sua matriz. Assim, durante um resfriamento lento pode ocorrer precipitação nos contornos de grãos da ferrita delta, sendo esta a principal razão que leva à diminuição da tenacidade do material.⁽²⁾

A composição química e os ciclos térmicos no processamento a quente do aço DIN EN X20Cr13 podem promover a formação de ferrita delta. Essa fase pode induzir o apare-

¹Membro da ABM, Engenheira Química, Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Minas pela UFGM, Superintendência de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas. Av. Pedro Linhares Gomes, 5431, Bairro Usiminas, Cep 35160-900, Ipatinga, MG, Brasil. E-mail: meire.lage@usiminas.com

²Membro da ABM, Engenheiro Mecânico, Mestre, Doutor, Professor Associado do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFGM. Rua Espírito Santo, 800, Cep 30160-030, Belo Horizonte, MG, Brasil. E-mail: rbarbosa@demet.ufmg.br

³Engenheiro Mecânico, Mestre e Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Minas pela UFGM. Engenheiro Sênior da Vallourec Mannesmann do Brasil. Departamento de Qualidade e Pesquisa, Laminação Contínua. Av. Olinto Meireles, 65, Barreiro de Baixo, Cep 30640-010, Contagem, MG, Brasil. E-mail: ricardo.nolasco@vmtubes.com.br

cimento de trincas no material e, no caso de tubos sem costura, suspeita-se também da relação da ferrita delta com o aparecimento de defeitos (dobras), durante a conformação mecânica dos blocos destinados à produção dos tubos, devido à maior resistência a conformação desta fase.

O presente trabalho teve como objetivo a identificação das condições que propiciam a formação de ferrita delta, focando o estudo das etapas iniciais do processamento termo-mecânico do aço DIN EN X20Cr13 na laminação contínua de tubos sem costura. Para tal fim, foram realizadas simulações no Thermo-Calc, tratamentos térmicos e caracterização microestrutural do material.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O aço inoxidável martensítico DIN EN X20Cr13, cuja composição química está mostrada na Tabela 1, é fornecido à V&M do Brasil na forma de blocos laminados, descascados e recozidos, com o teor de ferrita delta inferior a 3%.⁽³⁾

Tabela 1. Composição química do aço DIN EN X20Cr13 (%p)

| C | Si | Mn | Ni | Cr | Cu | Nb + Ti + V |
|------|------|------|------|-------|------|-------------|
| 0,21 | 0,35 | 0,60 | 0,20 | 13,40 | 0,20 | 0,10 |

A partir da composição da liga foram feitas simulações no Thermo-Calc, versão 4, empregando o banco de dados TCFE4 para aços e ferro-ligas. Os objetivos das simulações foram o mapeamento das faixas de estabilidade da austenita e ferrita delta e o estudo da influência dos elementos C e Cr sobre o campo de estabilidade destas fases. Tais objetivos objetivam a análise das fases presentes no aço durante o encharque no forno de reaquecimento (FB) e na primeira etapa de laminação de tubos sem costura, no laminador perfurador (LP).

Com o objetivo de induzir a formação de ferrita delta para posterior caracterização e quantificação, amostras para tratamentos térmicos foram retiradas ao longo da seção longitudinal de um tubo sem costura de 14,8 mm de espessura de parede, no centro da sua espessura. Esses tratamentos foram realizados em um forno programável, refrigerado a água e aquecido por radiação de lâmpadas alógenas, tendo argônio como atmosfera de proteção contra oxidação. As amostras foram austenitizadas nas faixas de temperatura susceptíveis à formação de ferrita delta: 1.250°C, 1.300°C e 1.350°C, nos tempos de 15 minutos, 30 minutos e 60 minutos, separadamente. O ciclo térmico consistiu no aquecimento até a temperatura de austenitização, em no máximo 10 minutos e, após o encharque, efetuou-se têmpera em água. Posteriormente aos tratamentos térmicos, as amostras foram embutidas, lixadas, polidas e atacadas com reagente Villela para caracterização microestrutural. A análise metalográfica foi realizada pela técnica de microscopia óptica e a quantificação da fração volumétrica de ferrita delta foi feita pela técnica da análise de imagens pelo programa computacional IMAGE J 1.38.

3 RESULTADOS

3.1 Simulações no Thermo-Calc

A partir de simulação no Thermo-Calc, foi obtido o diagrama de equilíbrio da Figura 1, para uma composição química fixa. Neste diagrama também são mostradas as temperaturas de processamento de tubos sem costura: 1.240°C no FB; 1.220°C e 1.270°C no LP para a superfície externa e interna do bloco laminado (lupa), respectivamente. As Figuras 2a e 2b são diagramas de equilíbrio temperatura em função do teor de carbono e cromo, respectivamente. Estes diagramas mostram o efeito desses elementos sobre o campo de estabilidade do ferro gama e alfa. O diagrama da Figura 1 representa uma isopleta dos diagramas da Figura 2, correspondente aos teores de carbono e cromo presentes na liga.

A Tabela 2 mostra os resultados das simulações feitas no Thermo-Calc, considerando a fração volumétrica de equilíbrio da fase delta, obtida nos diagramas das Figuras 1 e 2.

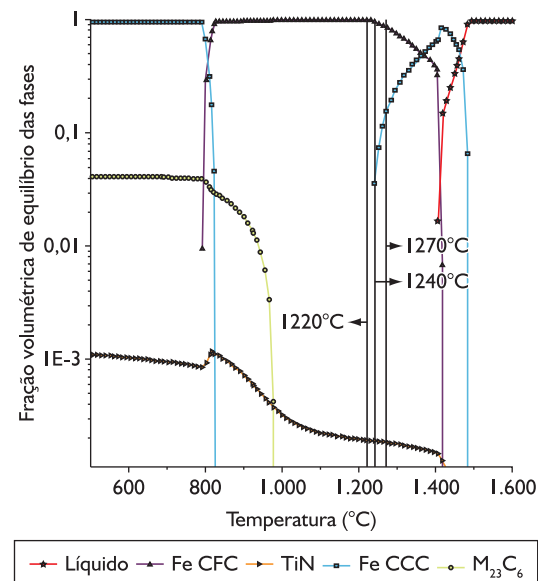


Figura 1. Diagrama Temperatura em função da Fração volumétrica de equilíbrio das fases da liga DIN EN X20Cr13, para uma composição química fixa.

Tabela 2. Resultados das simulações da fração volumétrica de equilíbrio de ferrita delta (δ), obtidos a partir dos diagramas das Figuras 1 e 2

| Temperatura (°C) | Diagrama | | |
|------------------|-------------------------------|---------------|----------------|
| | Fração volumétrica $\times T$ | T \times %C | T \times %Cr |
| 1.220 | 0% δ | 0% δ | 0% δ |
| 1.240 | 3% δ | 20% δ | 0% δ |
| 1.270 | 15% δ | 33% δ | ~100% δ |

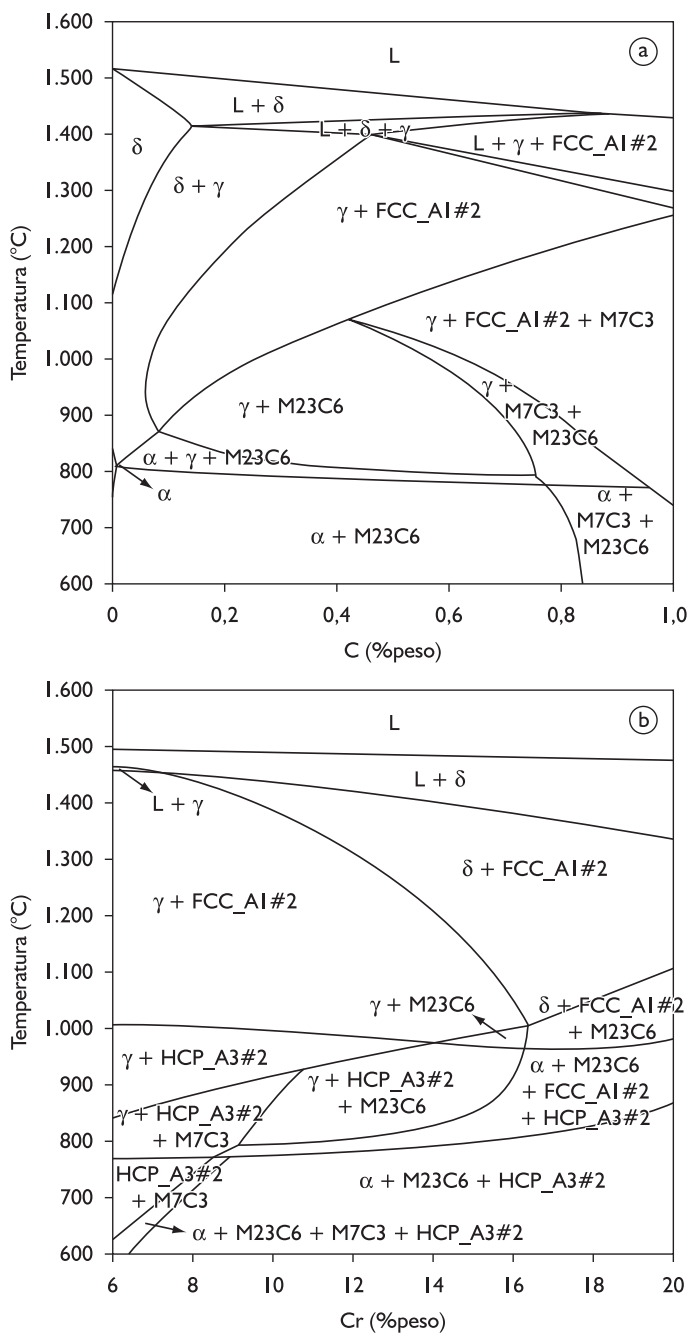


Figura 2. Diagrama de equilíbrio de fases da liga DIN EN X20Cr13: (a) variação de carbono; e (b) variação de cromo com a temperatura.

3.2 Análise Microestrutural

As Figuras 3 a 5 mostram seções polidas e atacadas de amostras retiradas no centro da espessura do tubo de aço DIN EN X20Cr13, submetidas a diferentes condições de austenitização. Especificamente, as Figuras 3a, 3b, 3c, 4a, 4b, 4c, 5a, 5b e 5c representam a superfície da amostra tratada termicamente e, as demais, o seu interior. As frações volumétricas de ferrita delta obtidas via Thermo-Calc, nas temperaturas de 1.250°C, 1.300°C e 1.350°C, foram, respectivamente, 6,4%, 25,2% e 43,7%. Na análise por

metalografia, à temperatura de 1.350°C, a fração volumétrica de ferrita delta encontrada foi de 1,3%, enquanto que para as outras temperaturas, aparecem apenas traços desta fase.

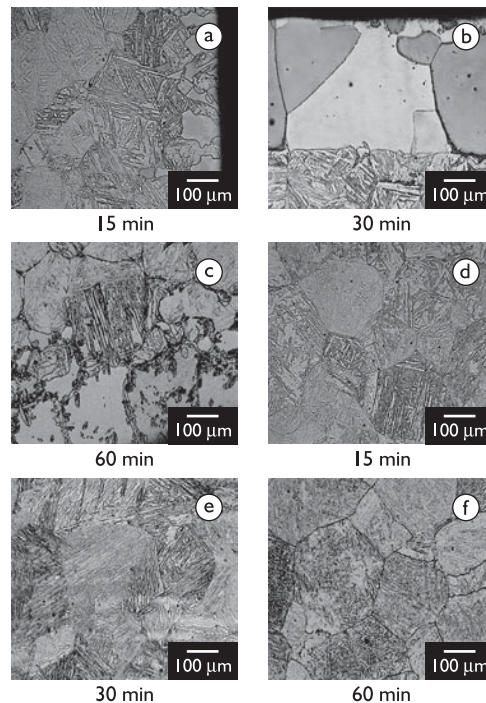


Figura 3. Amostras austenitizadas a 1.250°C em diferentes tempos de austenitização: (a) a (c) superfície da amostra; (d) a (f) interior da amostra.

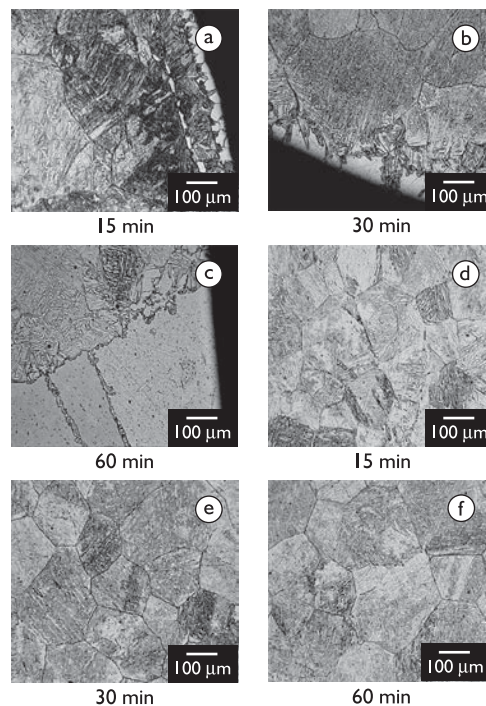


Figura 4. Amostras austenitizadas a 1.300°C em diferentes tempos de austenitização: (a) a (c) superfície da amostra; (d) a (f) interior da amostra.

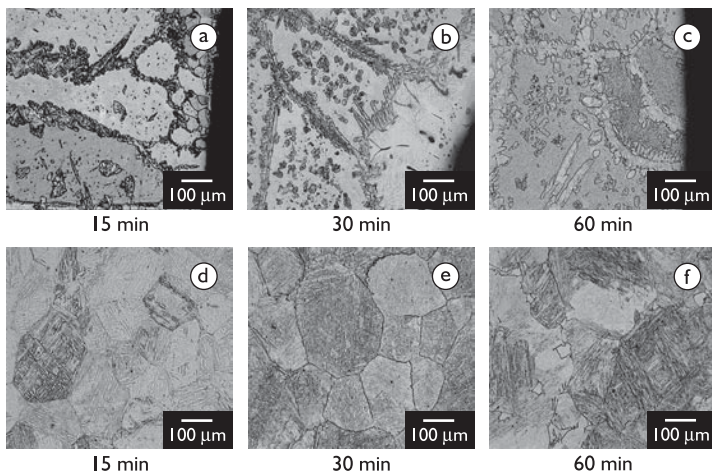


Figura 5. Amostras austenitizadas a 1.350°C em diferentes tempos de austenitização: (a) a (c) superfície da amostra; (d) a (f) interior da amostra.

4 DISCUSSÃO

A partir da análise da Figura 1, a liga DIN EN X20Cr13 solidifica-se a aproximadamente 1.480°C, com formação de ferrita delta, que permanece estável até 1.240°C. Nas temperaturas de interesse da laminação de tubos sem costura, 1.270°C, 1.240°C e 1.220°C, há predominância da austenita, com frações volumétricas de equilíbrio de 85%, 97% e 100%, respectivamente. Conforme mostrado na Figura 2, para a temperatura 1.240°C (temperatura de encharque), o material encontra-se no campo bifásico $\delta + \gamma$ (Figura 2a), com uma fração de ferrita delta próxima de 20%. Com relação ao diagrama da Figura 2b, o encharque está no limite entre as fases δ e γ . No laminador perfurador a superfície externa da lupa está completamente no campo austenítico (1.220°C), em ambos os diagramas da Figura 2. Contudo, a superfície interna da lupa, para a temperatura 1.270°C, encontra-se no campo bifásico, com uma fração de 33% de ferrita delta (Figura 2a) e uma fração predominantemente ferrítica (Figura 2b). Os resultados apresentados na Tabela 2, que mostram a fração volumétrica de ferrita delta calculada pelos diferentes diagramas, são distintos. A partir desses resultados, pode-se inferir que o diagrama da Figura 1 seria mais adequado quantitativamente para se estudar uma liga específica, pois é obtido a partir de uma composição química fixa. Já os diagramas da Figura 2 seriam úteis no estudo qualitativo da influência de elementos de liga sobre o campo de estabilidade das fases. No presente trabalho, de acordo com os cálculos do Thermo-Calc (Figura 1) há apenas traços de ferrita delta (máximo de 4%) quando o bloco de DIN EN X20Cr13 é aquecido no FB, o que não comprometeria as propriedades mecânicas do material. O aumento da temperatura na superfície interna da lupa, devido à maior deformação e à baixa capacidade de extração de calor pela ponta de perfuração, favorece a formação de ferrita delta, cuja fração volumétrica está próxima de 15%, sob condições de equilíbrio. Como a etapa de perfuração é muito rápida, uma análise isolada no Thermo-Calc não seria suficiente, mas sim orientadora.

Com relação aos tratamentos térmicos realizados, pode-se considerar que tempos de austenitização acima de 30 minutos representam condições próximas ao equilíbrio. O interior de todas as amostras austenitizadas é constituído predominantemente por

martensita. Apenas na amostra austenitizada para a temperatura 1.350°C por 60 minutos (Figura 5f) são observados grãos de ferrita delta poligonal entre os contornos de grãos da martensita. Contudo, para esta condição a fração volumétrica de ferrita delta é de apenas 1,3%, valor muito inferior ao calculado pelo Thermo-Calc, ou seja, 43,7%. Os dois principais parâmetros para o controle da taxa de nucleação de uma fase são a energia de ativação para nucleação e a transferência de átomos através da interface.⁽⁴⁾ A energia de ativação para nucleação depende do tipo de sítio para a potencial nucleação; por exemplo, os contornos de grãos, enquanto o processo de difusão controla a transferência de átomos em uma interface. Considerando a energia de ativação para nucleação e a condição revenida da amostra do aço DIN EN X20Cr13, no estado como recebido, verifica-se que na presença de carbonetos esferoidizados, é necessário um tempo maior para a sua completa dissolução e homogeneização na austenita. A homogeneização de elementos de liga substitucional é um processo lento; assim, se a etapa de aquecimento for rápida e o tempo de austenitização for curto, poderá se formar um gradiente de concentração nas regiões próximas aos carbonetos. Logo, seriam criados sítios preferenciais para nucleação de ferrita delta. Pelos resultados das metalografias, pôde-se inferir que não se formaram gradientes de concentração durante a austenitização das amostras. As divergências entre os resultados do Thermo-Calc e os experimentais podem estar relacionadas com a cinética de transformação de fases. Os cálculos do Thermo-Calc referem-se ao estado de equilíbrio e a cinética pode evitar a formação direta de microestruturas de equilíbrio, favorecendo o aparecimento de fases metaestáveis. Tais fases podem alterar a composição química local e, assim, a força motriz para qualquer reação subsequente.⁽⁵⁾

A ocorrência de descarbonetamento nas amostras é um fenômeno significativo. Observa-se também que, quanto maior o tempo e a temperatura de austenitização, maior é a região descarbonetada. A perda de carbono leva a uma modificação da microestrutura, prejudicando as propriedades mecânicas do material nas regiões próximas às áreas descarbonetadas.⁽⁶⁾ Os aços inoxidáveis martensíticos são susceptíveis à descarbonetação da superfície, durante os tratamentos térmicos, se a atmosfera do forno não for controlada devidamente.⁽¹⁾ Pelos resultados obtidos, pode-se concluir que o aço DIN EN X20Cr13, durante a etapa de encharque, está susceptível ao processo de descarbonetação.

5 CONCLUSÕES

Os estudos quantitativos e qualitativos da liga DIN EN X20Cr13 no Thermo-Calc fornecem informações importantes sobre o equilíbrio de fases para as condições do processamento de tubos sem costura. De acordo com este programa computacional, sob condições de equilíbrio, há apenas traços de ferrita delta quando o aço em estudo é aquecido no forno de aquecimento de blocos, o que não comprometeria as suas propriedades mecânicas. A maior probabilidade de ocorrência de ferrita delta em quantidades prejudiciais seria na etapa de perfuração, na região da superfície interna da lupa. Mas, como essa etapa é rápida, uma análise isolada no Thermo-Calc não seria satisfatória, necessitando um estudo de maior complexidade. As divergências entre os resultados de fração volumétrica de ferrita delta encontrados pelo Thermo-Calc e pelos dados experimentais apresentam causas complexas, que envolvem a cinética de transformação de fases. Os cálculos do Thermo-Calc para diagramas de fase de aços multi-componentes referem-se ao estado de equilíbrio e, portanto, não podem ser considerados sozinhos no estudo de uma sequência de reações de um sistema.

O aço DIN EN X20Cr13, durante a etapa de encharque, está susceptível à descarbonização da austenita, o que pode comprometer as propriedades mecânicas e promover o aparecimento de defeitos neste material.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico; à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais - Fapemig; à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Capes; ao Prof. Dr. André Luiz Vasconcelos da Costa e Silva, da Escola de Engenharia Metalúrgica de Volta Redonda - EEMVR-UFF; pelo apoio dado durante as simulações no Thermo-Calc; ao Gerente de Tecnologia da Villares Metals S. A., Eng. Celso Barbosa e ao engenheiro Alexandre Sokolowski, pelas análises realizadas no decorrer do presente trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 KOLUKISA, S. The effect of the welding temperature on the weldability in diffusion welding of martensitic (AISI 420) stainless steel with ductile (spheroidal graphite-nodular) cast iron. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 186, n. 1-3, p. 33-6, May 2007.
- 2 OÑORO, J. Martensite microstructure of 9-12%Cr steels weld metals. *Journal of Materials Processing Technology*, n. 180, n. 1-3, p. 137-42, Dec. 2006.
- 3 CARVALHO, R. N. *Aspectos da precipitação e da recristalização na laminação contínua de tubos sem costura*. 2007. 231 p. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica), Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte., 2007.
- 4 OFFERMAN, S. E. et al. Ferrite formation during slow continuous cooling in steel. *Materials Science Forum*, v. 550, p. 357-62, July 2007.
- 5 ROBSON, J. D.; BHADESHIA, H. K. D. H. Kinetics of precipitation in power plant steels. *Calphad*, v. 20, n. 4, p. 447-60, Dec. 1996.
- 6 MERCIER, D.; DECOOPMAN, X.; CHICOT, D. Model to determine the depth of a diffusion layer by normal indentations to the surface. *Surface & Coatings Technology*, v. 202, n. 14, p. 3419-26, Apr. 2008.

Recebido em: 30/11/2009

Aceito em: 9/02/2010