

# CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO AÇO DIN X20CR13 NO PRÉ-AQUECIMENTO PARA LAMINAÇÃO DE TUBOS SEM COSTURA<sup>1</sup>

Meire Guimarães Lage<sup>2</sup>  
Ronaldo Barbosa<sup>3</sup>  
Ricardo Nolasco de Carvalho<sup>4</sup>

## Resumo

O aço inoxidável martensítico DIN X20Cr13 é uma liga de alto valor agregado. Essa classe de aço é muito utilizada como produtos tubulares destinados à extração de petróleo e gás natural. A presença de ferrita delta neste material pode estar relacionada ao aparecimento de defeitos superficiais. As faixas de estabilidade da ferrita delta e austenita foram calculadas via simulações no software Thermo-Calc. Amostras foram austenitizadas à 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 se encontrariam presentes durante a etapa de encharque do bloco. Isto não comprometeria as propriedades mecânicas deste material durante a conformação. A ocorrência de defeitos superficiais neste aço poderia ser causada pela descarbonetação e, não necessariamente, à presença de ferrita delta.

**Palavras-chave:** Aços inoxidáveis martensíticos; Tubos sem costura; Ferrita delta; Software Thermo-Calc.

## DIN X20CR13 MICROSTRUCTURE CHARACTERIZATION DURING HEATING IN SEAMLESS TUBES ROLLING

### Abstract

The DIN 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. The austenite and delta ferrite stability 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 by surface decarburization rather than necessarily by delta ferrite presence.

**Key words:** Stainless steel; Seamless tubes; Delta ferrite; Thermo-calc software.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>2</sup> Engenheira Química, Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Minas pela UFMG, Gerência do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da USIMINAS.

<sup>3</sup> Membro da ABM, Engenheiro Mecânico, Mestre, Dr., Professor Associado do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG.

<sup>4</sup> Engenheiro Mecânico, Mestre e Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Minas pela UFMG. Engenheiro Sênior da V&M do Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis martensíticos têm sido amplamente utilizados na área de extração de petróleo e gás natural. Estes materiais tornaram-se uma alternativa econômica para substituição de aços carbono comuns e de inoxidáveis duplex, devido à boa resistência à corrosão, associada à boa resistência mecânica. Nos aços inoxidáveis martensíticos a composição química deve ser balanceada para evitar a formação de ferrita delta na temperatura de austenitização.<sup>(1)</sup> O carbono é mantido a uma concentração que permite a transformação da ferrita em austenita à temperaturas elevadas. A ferrita delta apresenta maior suscetibilidade às transformações de fase do que a austenita, em virtude do maior coeficiente de difusão associado à sua estrutura cristalina e à alta concentração de alguns elementos, como Cr e Mo, nela dissolvidos. De uma maneira geral, a presença de ferrita delta está associada à menores valores de tenacidade e apesar desta fase ser dútil e tenaz, ela quase não dissolve carbono em sua matriz, assim durante um resfriamento lento pode formar precipitados em seu contorno, sendo esta a principal razão que leva à diminuição da tenacidade do material.<sup>(2)</sup> As propriedades dos aços inoxidáveis martensíticos podem ser prejudicadas pela presença de ferrita delta e precipitação de fases complexas. Nos processos de conformação, a formação de ferrita delta é determinada principalmente pela composição química e pela temperatura de trabalho a quente. Esta fase pode induzir o aparecimento de trincas no material e, no caso de tubos sem costura, pode estar relacionada ao surgimento de defeitos (dobras) durante a conformação mecânica dos blocos destinados à produção dos tubos, devido à maior resistência a conformação da ferrita.

Na V&M do Brasil, os blocos do aço inoxidável DIN X20Cr13 são reaquecidos no forno de aquecimento de blocos (FB) a 1.240 °C com um tempo de encharque de 30 minutos, aproximadamente. Posteriormente, são encaminhados ao laminador perfurador (LP), sendo que a temperatura do bloco, quando é perfurado, encontra-se próxima a 1.220 °C. Na etapa de perfuração, a temperatura da superfície interna da lupa pode alcançar 1.270 °C, devido ao maior atrito entre o mandril de perfuração e o bloco. Após outras etapas de processamento termomecânico, o tubo de aço inoxidável é temperado e revenido, recebendo a classificação API L8013Cr.<sup>(3)</sup>

A composição química e os ciclos térmicos no processamento a quente do aço DIN X20Cr13 podem promover a formação de ferrita delta. A presença desta fase pode prejudicar as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão e, suspeita-se também a relação da ferrita delta com o aparecimento de defeitos (dobras). O presente trabalho teve como objetivo a identificação das condições que propiciassem a formação de ferrita delta, tendo como foco o estudo das etapas iniciais do processamento termomecânico do aço DIN X20Cr13 na laminação contínua de tubos sem costura. Para tal fim, foram realizadas simulações no software Thermo-Calc, tratamentos térmicos e caracterização microestrutural do material.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

O aço inoxidável martensítico DIN X20Cr13, composição química como especificada em norma, foi fornecido pela empresa Villares Metals à V&M do Brasil na forma de blocos laminados, descascados e recozidos, com diâmetro de 180mm, sendo o teor de ferrita delta inferior a 3%.

A partir da composição da liga foram feitas simulações no software Thermo-Calc, versão 4, empregando o banco de dados TCFE4 para aços e ferroligas. Este software calcula a energia livre de Gibbs mínima para as fases mais estáveis, usando funções ajustadas de vários dados termodinâmicos experimentais. As simulações realizadas no Thermo-Calc tiveram como objetivos mapear as faixas de estabilidade da austenita e ferrita delta e estudar a influência dos elementos C e Cr sobre o campo de estabilidade destas fases. Tais objetivos visaram à análise das fases presentes no bloco do aço DIN X20Cr13 durante o encharque deste material no FB e na primeira etapa de laminação de tubos sem costura, no LP.

Amostras para tratamentos térmicos foram retiradas ao longo da seção longitudinal do tubo sem costura. Os tratamentos térmicos foram definidos com o objetivo de induzir a formação de ferrita delta para posterior caracterização e quantificação. Estes 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 do aço DIN X20Cr23 foram austenitizadas nas faixas de temperatura susceptíveis à formação de ferrita delta, quais sejam 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 tempo de encharque, efetuou-se têmpera em água.

Posterior aos tratamentos térmicos, as amostras foram embutidas e atacadas com reagente Villela para caracterização microestrutural. A análise metalográfica das amostras foi realizada via microscopia ótica e a quantificação da fração volumétrica de ferrita delta foi feita através da análise de imagens pelo software IMAGE J 1.38.

### **3 RESULTADOS**

#### **3.1 Simulações no Thermo-Calc**

A partir da simulação no software 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 da lupa, respectivamente.

As Figuras 2 e 3 são diagramas de equilíbrio temperatura versus teor de carbono e cromo respectivamente. Estes diagramas mostram o efeito destes elementos sobre o campo de estabilidade do ferro CCC e CFC. Nessas simulações, apenas as concentrações de carbono e cromo variaram. O diagrama da Figura 1 representa uma isopleta dos diagramas das Figuras 2 e 3, correspondente aos teores de 0,21% e 13,4% de carbono e cromo, nesta ordem.

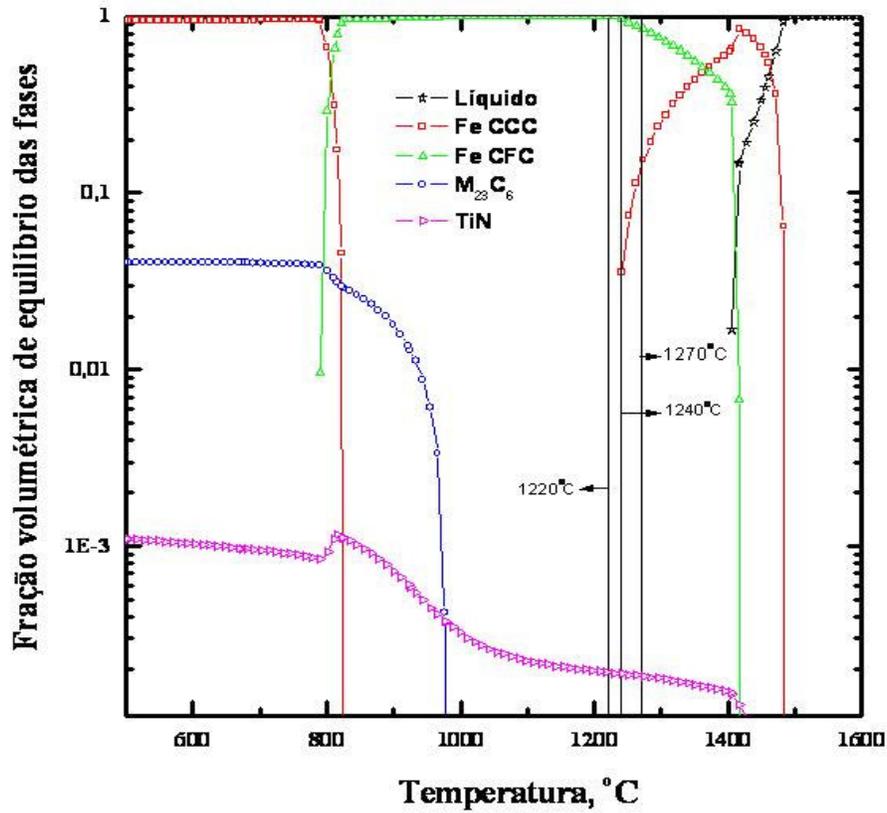


Figura 1. Diagrama Temperatura versus Fração volumétrica de equilíbrio das fases da liga DIN X20Cr13, para uma composição química fixa.

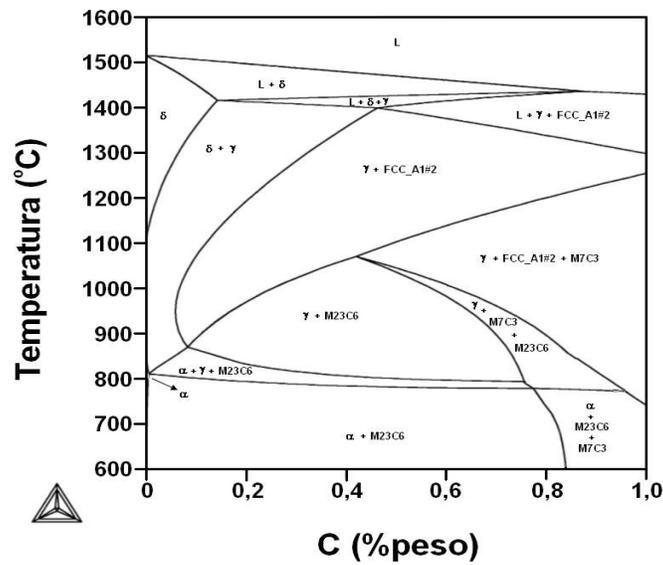
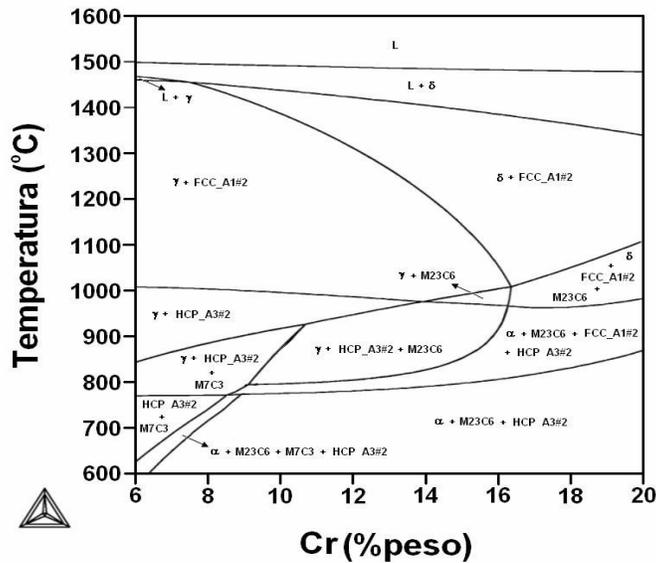


Figura 2. Diagrama de equilíbrio de fases Temperatura versus Teor de carbono para a liga DIN 20Cr13.



**Figura 3.** Diagrama de equilíbrio de fases Temperatura versus Teor de cromo para o aço DIN X20Cr13.

A Tabela 1 mostra os resultados das simulações feitas no Thermo-Calc, considerando a fração volumétrica de equilíbrio da fase delta, obtida nos diagramas das Figuras 1 a 3.

**Tabela 1.** Resultados das simulações para a fração volumétrica de equilíbrio de ferrita delta ( $\delta$ ), obtida a partir dos diagramas das Figuras 1, 2 e 3.

Temperatura (°C)	Diagrama		
	F. volumétrica x T	T x %C	T x %Cr
1220	0% $\delta$	0% $\delta$	0% $\delta$
1240	3% $\delta$	20% $\delta$	0% $\delta$
1270	15% $\delta$	33% $\delta$	~100% $\delta$

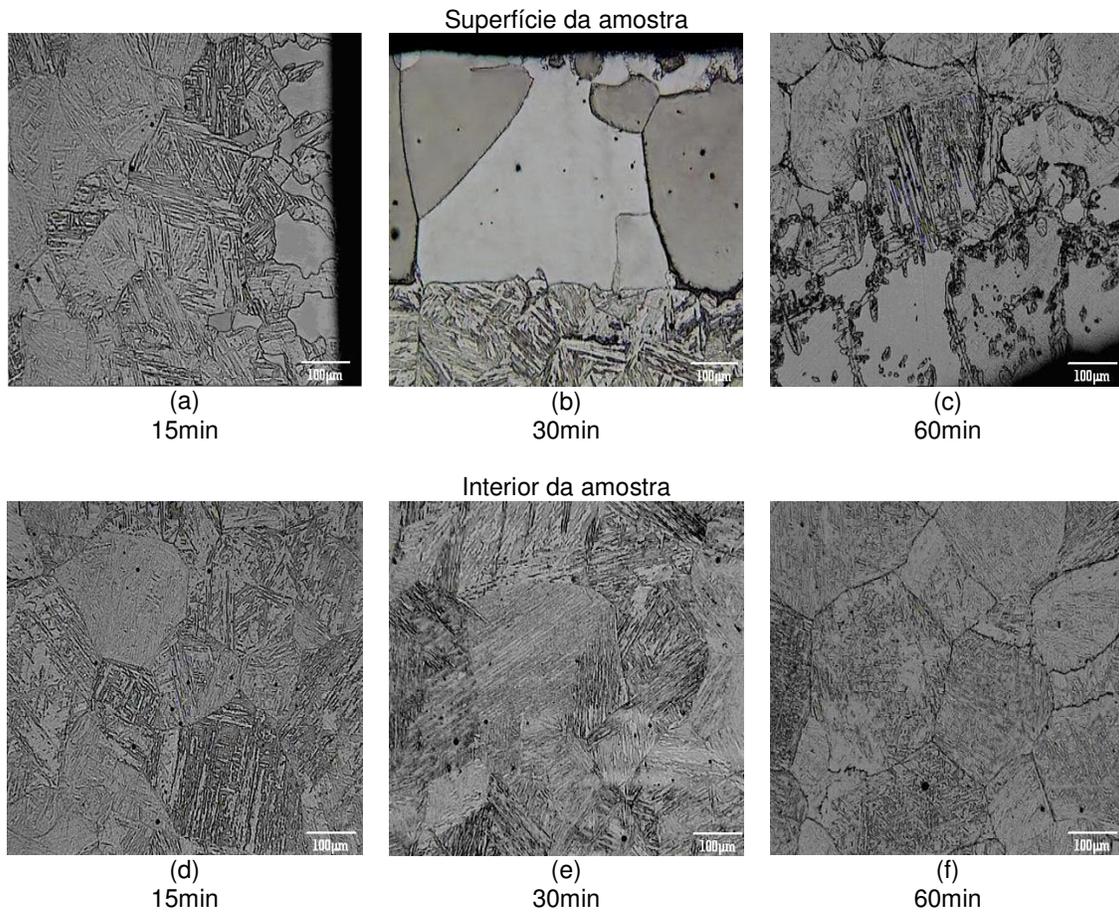
### 3.2 Análise Microestrutural

As Figuras 4 a 6 mostram seções polidas e atacadas de amostras do tubo sem costura do aço DIN X20Cr13, submetidas à diferentes condições de austenitização.

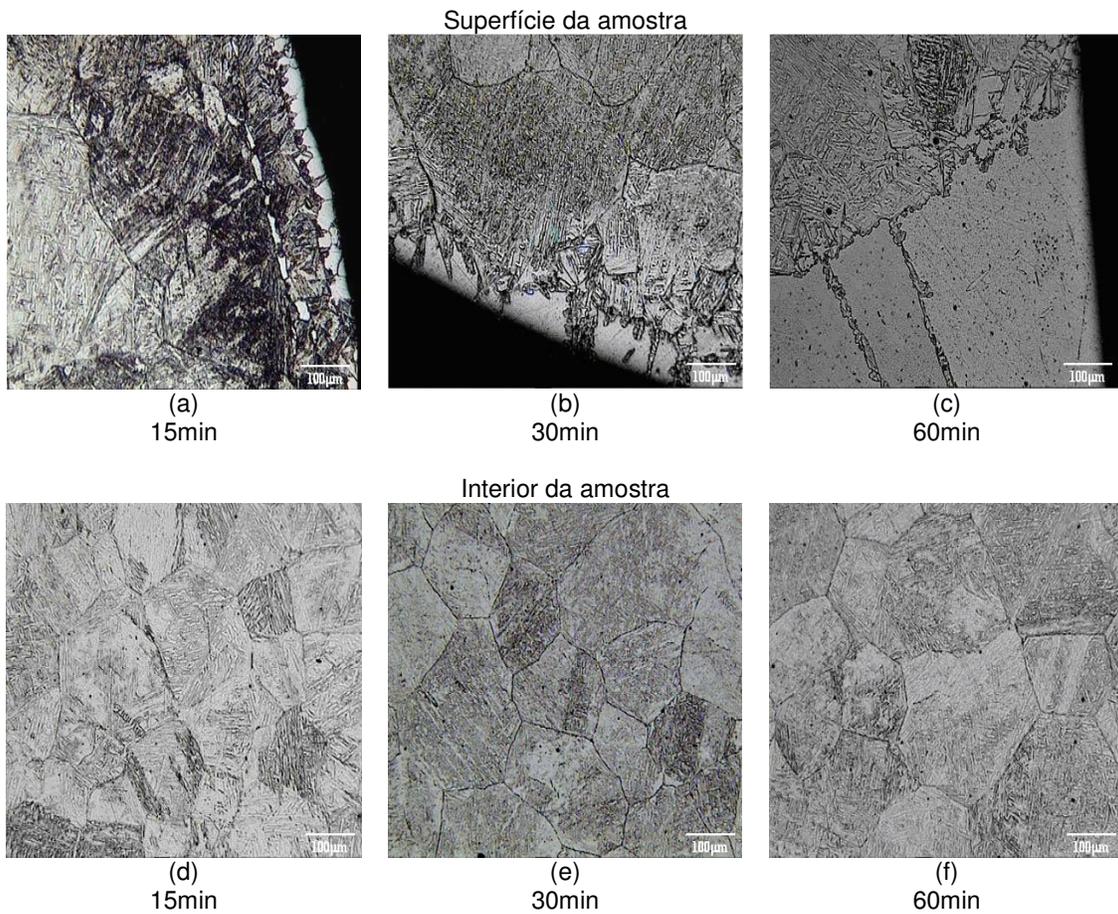
A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos via Thermo-Calc e metalografia para as frações volumétricas de ferrita delta nos tratamentos térmicos realizados.

**Tabela 2.** Resultados do Thermo-Calc e da análise metalográfica para a fração volumétrica de ferrita delta nas amostras austenitizadas

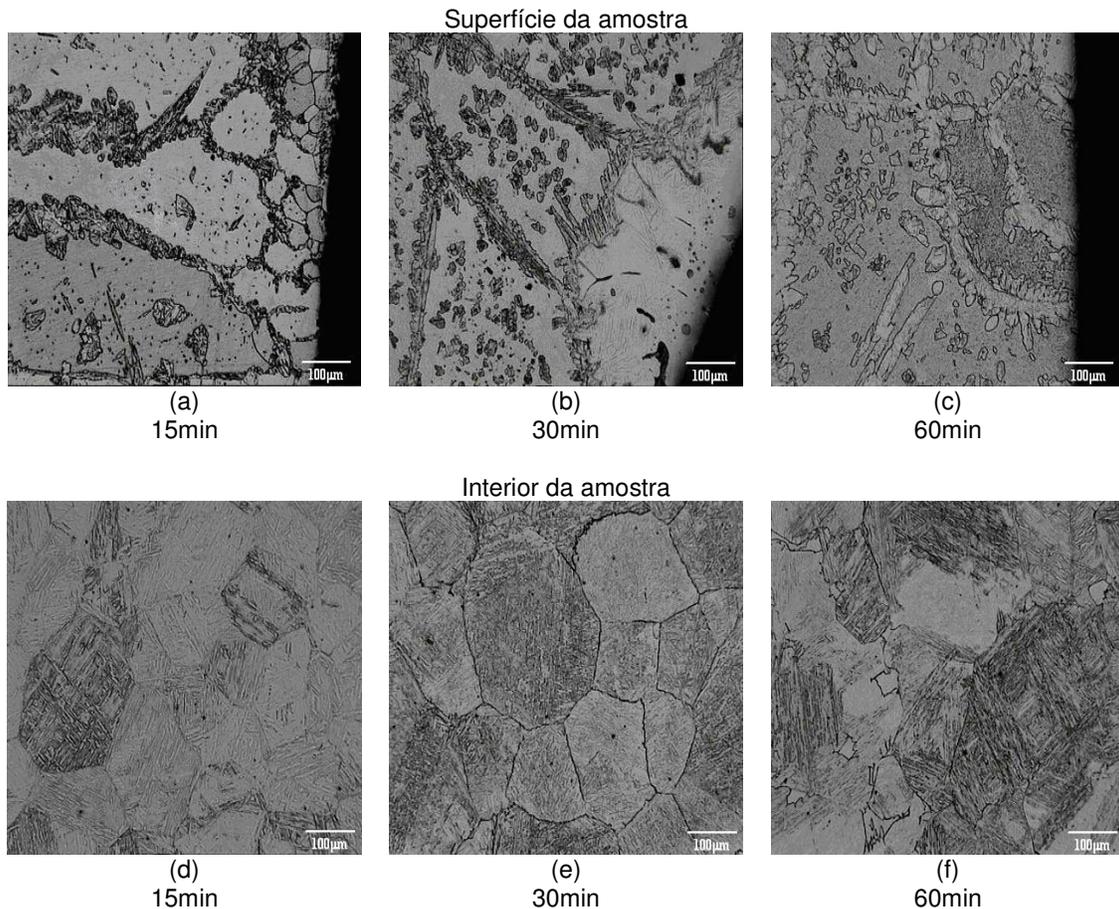
Temperatura (°C)	Fração volumétrica de ferrita delta (%)	
	Thermo-Calc	Metalografia
1250	6,4	traços
1300	25,2	traços
1350	43,7	1,3



**Figura 4.** Amostras austenitizadas a 1.250 °C em diferentes tempos de austenitização.



**Figura 5.** Amostras austenitizadas a 1300 °C em diferentes tempos de austenitização.



**Figura 6.** Amostras austenitizadas a 1350 °C em diferentes tempos de austenitização.

## 4 DISCUSSÃO

Analisando-se o diagrama de equilíbrio da Figura 1, o início da solidificação da liga ocorre a aproximadamente 1.480 °C com formação de ferrita delta. Esta fase permanece estável até uma temperatura um pouco abaixo de 1.240 °C. A austenita também se forma à temperaturas elevadas, sendo estável na faixa entre 1.417 °C a 790 °C. Nas temperaturas de interesse da laminação de tubos sem costura, ou seja, 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. Observa-se nas Figuras 2 e 3 que a liga DIN X20Cr13 solidifica-se inicialmente com uma estrutura CCC e na sequência, formam-se austenita e precipitados. Para evitar a formação de ferrita delta e obter um máximo de martensita, é necessário o balanço da composição química pela adição de elementos estabilizantes da austenita. Para o aço DIN X20Cr13 ser laminado completamente no campo austenítico e ser temperado, a quantidade mínima de C deve ser aproximadamente 0,08% e uma quantidade máxima de Cr de aproximadamente 16,4% (Figuras 2 e 3 respectivamente). A 1.240 °C, que corresponde à temperatura de encharque no forno de aquecimento de blocos (FB), o material se encontra no campo bifásico  $\delta + \gamma$  (figura 2), com uma fração de ferrita delta próxima de 20%. Com relação ao diagrama da figura 3, o encharque ocorre um pouco abaixo do limite entre as fases  $\delta$  e  $\gamma$ . Nas

temperaturas de laminação no laminador perfurador (LP), tem-se que a superfície externa da lupa está completamente no campo austenítico (1.220 °C), em ambos os diagramas temperatura versus composição. Contudo, a superfície interna à 1.270 °C encontra-se no campo bifásico, com uma fração de 33% de ferrita delta para o diagrama da Figura 2, e uma fração predominantemente ferrítica na Figura 3.

De acordo com a Tabela 1, para a temperatura de 1.220 °C os resultados para a fração volumétrica de ferrita delta foram iguais. Na temperatura de 1.240 °C a maior divergência foi obtida pelo diagrama da Figura 2, relativa ao teor de carbono, o qual forneceu uma maior fração de ferrita delta. À 1.270 °C os resultados foram muito distintos. Uma possível explicação para os resultados obtidos no diagrama da Figura 2 é que uma pequena variação na quantidade de C exerce uma influência maior no sistema, comparada a uma mesma variação no teor de Cr. Considerando-se o diagrama da Figura 1 e os diagramas das Figuras 2 e 3, o cálculo destes últimos pelo Thermo-Calc é mais complexo, o que pode gerar desvios durante a simulação do software. Portanto, o diagrama da Figura 1 seria o mais adequado quantitativamente para se estudar uma liga específica, pois foi obtido a partir de uma composição química fixa. Já os diagramas das Figuras 2 e 3 seriam úteis no estudo qualitativo da influência de elementos de liga sobre o campo de estabilidade das fases CCC e CFC.

Diversos artigos publicados utilizaram os cálculos do software Thermo-Calc para projetar ligas e estudar as já desenvolvidas.<sup>(4-9)</sup> No presente trabalho, de acordo com os cálculos do Thermo-Calc, há apenas traços, até no máximo de 4%, de ferrita delta, quando o bloco de DIN X20Cr13 é aquecido no FB (1.240 °C), o que não comprometeria as propriedades mecânicas do material. O aumento da temperatura na superfície interna da lupa (1.270 °C), devido à maior deformação e à baixa capacidade de extração de calor pela ponta de perfuração, favorece o aparecimento de ferrita delta, cuja fração volumétrica está próxima de 15%, sob condições de equilíbrio. Como a etapa de perfuração é muito rápida (inferior a 10s), uma análise isolada no Thermo-Calc não seria suficiente, mas sim orientadora.

Pode-se considerar que tempos de austenitização acima de 30 minutos, para as condições experimentais, representam condições próximas ao equilíbrio. O interior de todas as amostras austenitizadas se constituiu predominantemente por martensita. Apenas na amostra austenitizada a 1.350 °C por 60 minutos (Figura 6f), cuja condição de tratamento térmico foi a mais severa, observaram-se grãos de ferrita delta poligonal (alotriomórfica) entre os contornos de grãos da martensita. Contudo, para esta condição a fração volumétrica de ferrita delta foi de apenas 1,3%.

Os cálculos do Thermo-Calc obtiveram uma fração volumétrica maior de ferrita delta, do que a calculada experimentalmente via análise das micrografias, conforme os dados da Tabela 2. 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 de uma interface.<sup>(10)</sup> A energia de ativação para nucleação depende do tipo de sítio para a potencial nucleação, como 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 X20Cr13 no estado como recebido, tem-se que na presença de carbonetos esferoidizados, um tempo maior é necessário para a dissolução completa e homogeneização deles na austenita. Sabe-se que 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, um

gradiente de concentrações poderá se formar 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 concentrações durante a austenitização das amostras.

Certamente, as divergências entre os resultados do Thermo-Calc e os experimentais apresentam causas complexas, que envolvem a cinética de transformação de fases. Os cálculos do Thermo-Calc para diagramas de fases de aços multicomponentes se referem ao estado equilíbrio e não podem ser considerados sozinhos no estudo de uma sequência de reações de um sistema. A cinética pode evitar a formação direta de microestruturas de equilíbrio, favorecendo o aparecimento de fases metaestáveis, que podem alterar a composição química e, assim, a força motriz para qualquer reação subsequente.<sup>(11)</sup>

A ocorrência de descarbonetação nas amostras foi um fenômeno significativo, indicando que houve contaminação de oxigênio na atmosfera do forno. Isto promoveu a formação de ferrita na superfície das amostras tratadas termicamente, o que pode ser visualizado nas regiões claras das micrografias das Figuras 4 a 6. Observou-se também que, quanto maior o tempo e a temperatura de austenitização, maior foi a região descarbonetada com a consequente formação de ferrita. A perda de carbono leva a uma modificação da microestrutura e prejudica as propriedades mecânicas do material nas regiões próximas às áreas descarbonetadas.<sup>(12)</sup> Uma maneira para se conseguir a transformação da austenita em ferrita é a partir da remoção de carbono de uma amostra pelo processo de descarbonetação.<sup>(13)</sup> Os aços inoxidáveis martensíticos são suscetíveis à descarbonetação da superfície durante os tratamentos térmicos, se a atmosfera do forno não for controlada devidamente.<sup>(1)</sup> Pelos resultados obtidos nos tratamentos térmicos, pode-se concluir que o aço DIN X20Cr13, durante o tempo de encharque no FB, está suscetível ao processo de descarbonetação.

## 5 CONCLUSÕES

Os estudos quantitativos e qualitativos da liga DIN X20Cr13 no software Thermo-Calc forneceram informações importantes sobre o equilíbrio de fases para as condições do processamento de tubos sem costura. De acordo com este software, sob condições de equilíbrio, há apenas traços de ferrita delta quando este aço é aquecido no forno de aquecimento de blocos, o que não comprometeria as propriedades mecânicas deste material. 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 esta etapa é muito 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 provavelmente envolvem a cinética de transformação de fases. Os cálculos do Thermo-Calc para diagramas de fase de aços multicomponentes se referem ao estado de equilíbrio e portanto, não podem ser considerados sozinhos no estudo de uma sequência de reações de um sistema.

O aço DIN X20Cr13, durante o tempo de encharque no forno de aquecimento de blocos, está susceptível à descarbonetação da austenita, portanto a ferrita originária desta descarbonetação pode estar comprometendo as propriedades mecânicas e promovendo o aparecimento de defeitos nesse material.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico, pelo suporte financeiro; ao Prof. Dr. André Luiz Vasconcellos da Costa e Silva, da EEIMVR-UFF pelo apoio dado durante as simulações no Thermo-Calc; ao gerente de Tecnologia da Villares Metals, Celso Barbosa e ao engenheiro Alexandre Sokolowski, pelas análises realizadas no decorrer do presente trabalho. Ronaldo Barbosa também agradece o financiamento recebido da Fapemig, Edital de Pesquisadores Mineiros e à Capes pelo suporte ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas.

## 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.33-36, mai. 2007.
- 2 OÑORO, J. Martensite microstructure of 9-12%Cr steels weld metals, *Journal of Materials Processing Technology*, n.180, n.1-3, p.137-142, dez. 2006.
- 3 CARVALHO, R. N. *Aspectos da Precipitação e da Recristalização na Laminação Contínua de Tubos sem Costura*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2007. 231p. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica).
- 4 KLOTZ, E. U., SOLENTHALER, C., UGGOWITZER, P. J. Martensitic-Austenitic 9-12%Cr steels – alloy design, microstructural stability and mechanical properties, *Materials Science & Engineering: A*, v.476, n.1-2, p.186-194, mar. 2008.
- 5 SCHNEIDER, A., INDEN, G. Simulation of the kinetics of precipitation reactions in ferritic steels, *Acta Materialia*, v.53, n.2, p.519-531, jan. 2005.
- 6 BALDISSINN, D., BARICCO, M., BATTEZZATI, L. Microstructures in rapidly solidified AISI 304 interpreted according to phase selection theory, *Materials Science & Engineering: A*, v.449-451, p.999-1002, mar. 2007.
- 7 REISCH, A. W., BRUMMER, M., HADLER, B., WOLBANK, B., WERNER, E. A. Influence of temperature, cold deformation and a constant mechanical load on the microstructural stability of a nitrogen alloyed duplex stainless steel. *Materials Science & Engineering: A*, v.416, n.1-2, p.1-10, jan. 2006.
- 8 KEDDAM, M., DJEGHLAL, M. E., BARRALLIER, L. The use of Calphad approach to analyse the phase stability of nitrided 32CrMoV13 grade steel: validation by XRD experiment, *Materials Letters*: v.59, n.10, p.1214-1218, abr. 2005.
- 9 KNEŽEVIĆ, V., BALUN, J., SAUTHOFF, G., INDEN, G., SCHNEIDER, A. Design of martensitic/ferritic heat-resistant steels for application at 650°C with supporting thermodynamic modelling, *Materials Science & Engineering A*, v.477, n.1-2, p.334-343, mar. 2008.
- 10 OFFERMAN, S. E., STRANDLUND, H., DIJK, N. H., SIETSMA, J., LAURIDSEN, E. M., MARGULIES, L., POULSEN, H. F., AGREN, J., ZWAAG, S. Ferrite formation during slow continuous cooling in steel 2007, *Materials Science Forum*, v.550, p.357-362, 2007.
- 11 ROBSON, J. D., BHADRESHIA, H. K. D. H. Kinetics of precipitation in power plant steels, *Calphad*, v.20, n.4, p.447-460, 1996.
- 12 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, p.3419-3426, 2008.
- 13 BRÉCHET, Y. J. M., HUTCHINSON, C., PURDY, G., ZUROB, H. Diffusion and phase transformations in steels: a tool for experimentation and method for modeling, *Defect and Diffusion Forum*, v.249, p.239-246, 2006.