

Tema: Metalurgia física e comportamento de materiais em temperaturas elevadas

## ESTUDO DA REVERSÃO DA AUSTENITA EM UM AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO-FERRÍTICO\*

Tatiane Augusta Almeida dos Santos<sup>1</sup>

Ricardo Nolasco de Carvalho<sup>2</sup>

Adriana da Cunha Rocha<sup>3</sup>

Marcelo de Almeida Cunha Ferreira<sup>4</sup>

Vicente Tadeu Lopes Buono<sup>5</sup>

### Resumo

A evolução da microestrutura de um aço inoxidável bifásico com estrutura martensítico-ferrítica (AIMF) desenvolvido pela Vallourec Tubos do Brasil S.A. foi estudada durante o tratamento térmico de revenimento através de medições *in situ* das frações de fase por difração de raios X. Para a liga de AIMF o revenimento é realizado para ajuste das propriedades do material e assim como ocorre com as ligas de aço inoxidável supermartensítico (AIS), este tratamento é realizado em temperaturas intercríticas. Após o resfriamento, uma quantidade da austenita revertida pode se transformar novamente em martensita enquanto outra pode permanecer retida na estrutura. Para conhecer melhor a ocorrência deste fenômeno para a liga de AIMF é essencial avaliar a sua evolução microestrutural durante o revenimento. Neste trabalho, a reversão da austenita em diferentes temperaturas de revenimento foi analisada através de difração de raios X *in situ*. As amostras foram também caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura. A propriedade mecânica após diferentes condições de revenimento foi avaliada em ensaio de tração. Foi observado que há uma temperatura crítica em que a austenita revertida se torna mais estável e não se transforma durante o resfriamento subsequente.

**Palavras-chave:** Aço inoxidável bifásico; Austenita retida; Reversão da austenita.

### STUDY OF THE AUSTENITE REVERSION IN A MARTENSITIC-FERRITIC STAINLESS STEEL

#### Abstract

The microstructural evolution of a dual-phase stainless steel with a martensitic-ferritic structure (AIMF) developed by Vallourec Tubos do Brasil S.A. was investigated using in-situ high temperature X-ray diffraction. The tempering of this alloy is performed for adjustment of properties, and such treatment is accomplished at intercritical temperatures. After cooling, some amount of this reversed austenite may transform into untempered martensite while other part stay retained. To better understand such phenomenon for an AIMF alloy it is essential to evaluate the evolution and the relationship between these microstructures during tempering. In this work, the formation of reversed austenite was analyzed by means of HT-XRD at different temperatures. Specimens were also characterized using scanning electron microscopy. A mechanical property as strength was evaluated at different tempering conditions. It was observed that there is a critical tempering temperature in which reverted austenite tends to stabilize and remain untransformed during cooling.

**Keywords:** Dual-phase stainless steel; Retained austenite; Austenite reversion.

<sup>1</sup> Engenheira Metalurgista, Mestre em Engenharia Metalúrgica pela UFGM, Engenheira do Setor de Controle de Qualidade e Pesquisa da Laminação Contínua, Vallourec Tubos do Brasil S.A., Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>2</sup> Engenheiro Mecânico, Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela UFGM, Pesquisador do Setor de Pesquisa e Desenvolvimento, Vallourec Tubos do Brasil S.A., Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>3</sup> Engenheira Metalurgista, PHD pela Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL) em Berkeley, California, Pesquisadora do Laboratório de Ensaios não Destrutivos, Corrosão e Soldagem, LNDC, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFRJ, RJ, Brasil.

<sup>4</sup> Engenheiro Metalurgista, Graduado em Engenharia Metalúrgica pela UFGM, Superintendente do Setor de Pesquisa e Desenvolvimento, Vallourec Tubos do Brasil S.A., Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>5</sup> Físico, Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Minas pela UFGM, Professor do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DEMET), UFGM, MG, Brasil.

\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Devido à excelente combinação de propriedades, os aços inoxidáveis Supermartensíticos (AIS), que contêm de 11 a 13% de cromo e adições de níquel e molibdênio sempre atraíram o interesse da indústria de óleo e gás para a aplicação em extração de petróleo em alto mar (*offshore*). Para esta aplicação, a Vallourec Tubos do Brasil produz tubos de aço sem costura em diversas ligas, entre elas a de AIS, através do processo de laminação a quente e tratamento térmico de têmpera e revenimento. Esta liga combina elevada resistência mecânica, boa tenacidade, boa resistência a corrosão e soldabilidade [1-4], sendo uma alternativa aos aços inoxidáveis Duplex em algumas aplicações.

Após a realização de diversos testes de corrosão em busca da aplicação dos AIS em determinados poços de extração de petróleo no pré-sal, verificou-se que seria necessário um material com melhor resistência a corrosão, dando origem ao projeto de desenvolvimento de uma modificação dos AIS o qual é chamado de aço inoxidável Martensítico-Ferrítico (AIMF).

A liga de AIMF desenvolvida pela Vallourec Tubos do Brasil S.A. foi baseada no AIS e adicionando-se maiores quantidades de cromo e molibdênio, elementos essenciais para a resistência a corrosão. Atualmente, esta nova liga está na fase final de seu desenvolvimento e diversos estudos foram lançados buscando melhor conhecimento do comportamento da mesma.

É conhecido que a robustez das propriedades dos AIS depende fortemente da sua microestrutura final, especificamente da fração de austenita retida, a qual é muito sensível ao tratamento térmico [2]. Para atingir as propriedades adequadas, o tratamento térmico deste material consiste em austenização, seguida de têmpera em água até a temperatura ambiente para a formação de martensita, e subsequente revenimento. Para a liga de AIMF, rotas de tratamento similares a adotada para os AIS foram propostas e esperava-se comportamento similar. O revenimento dos AIMF, da mesma forma que nos AIS, é realizado em temperaturas ligeiramente acima de  $A_{c1}$  e, desta forma, pode-se provocar a reversão da martensita em austenita. Para os AIS, a austenita revertida durante o revenimento pode se manter retida na microestrutura ou se transformar novamente em martensita (martensita recém-formada). Do mesmo modo, devido à similaridade da liga, é também esperada a ocorrência deste fenômeno durante o revenimento do AIMF.

Assim, devido à influência da quantidade de austenita retida na microestrutura nas propriedades do material, vários autores estudaram o fenômeno da reversão da austenita em ligas de AIS, tendo verificado que as quantidades de austenita retida dependem da quantidade de elementos gamagêneos dissolvidos na austenita, além da temperatura e do tempo de processamento. [2,5-7]

Neste trabalho foi realizado o estudo do fenômeno da reversão da austenita durante o revenimento em amostras da liga de AIMF tendo em vista a compreensão deste fenômeno nesta liga e da sua influência nas propriedades do material. Para tal fim, foram realizadas medidas da quantidade de austenita retida durante tratamentos de revenimentos realizados a temperaturas diferentes. Foi possível verificar a quantidade total de austenita revertida e retida para cada condição de tratamento e correlacionar as diferentes microestruturas com resultados de propriedade mecânica.

---

\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste trabalho, foram usadas amostras de tubo de aço inoxidável martensítico-ferrítico cuja composição química é apresentada na tabela seguir.

**Tabela 1.** Composição química (% em peso) da liga utilizada

C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu
0,012	0,23	0,32	14,36	4,71	3,29	0,86

As barras desta liga produzidas pela Villares Metals S.A. foram laminadas em tubos de diâmetro externo 133mm e espessura de parede 22mm na Vallourec tubos do Brasil. Em seguida, os tubos foram tratados termicamente à mesma temperatura. Este tratamento consistiu em austenitização à temperatura de 1000°C por 30 minutos seguido de resfriamento em água. Após a têmpera, foram retiradas amostras na seção longitudinal do tubo para a realização de difratometria de raios X *in situ* (DRX *in situ*) em um D8 Discover (Bruker AXS) que utiliza radiação de cobalto Co-K $\alpha$ .

A difração de raios X foi realizada em temperaturas diferentes, sendo elas 600, 650, 675, 700, 725 e 750°C. As amostras foram aquecidas até a temperatura de encharque a uma taxa fixa de 0,2°C.s<sup>-1</sup>. Para cada amostra foi utilizado o tempo de encharque de 60 minutos. Foram realizadas varreduras em cada amostra antes do aquecimento, na temperatura de encharque e após o resfriamento ao ar. Foram identificadas e quantificadas as fases presentes antes do tratamento, na etapa final do tratamento e após o resfriamento da amostra.

Após a realização dos ciclos de revenimento as amostras foram caracterizadas através de microscopia eletrônica de varredura.

De acordo com os resultados obtidos via DRX *in situ*, foram selecionadas temperaturas diferentes para a realização de tratamentos térmicos de revenimento em laboratório. Assim, foi possível obter diferentes microestruturas nas amostras tratadas as quais foram submetidas ao ensaio de tração para a avaliação da influência destas microestruturas nos resultados do limite de escoamento e da resistência a tração.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 mostra os resultados da quantificação das estruturas presentes nas amostras antes da realização do tratamento térmico no difratômetro de raios-X *in situ*, ao final do tratamento térmico e após o resfriamento à temperatura ambiente.

**Tabela 2.** Quantificação das fases de acordo com as temperaturas de tratamento de revenimento realizados no difratômetro de raios X *in situ* para diferentes etapas

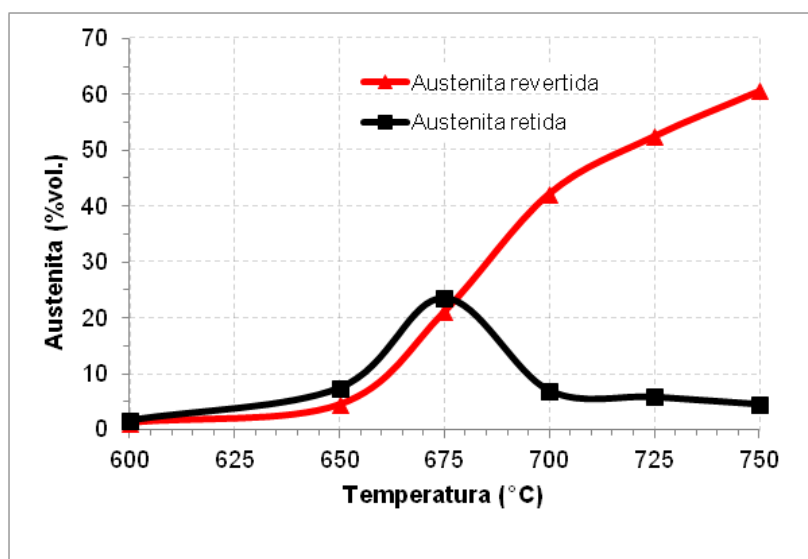
Etapa	Quantidade de fase (% vol.)											
	600°C		650°C		675°C		700°C		725°C		750	
	CCC	CFC	CCC	CFC	CCC	CFC	CCC	CFC	CCC	CFC	CCC	CFC
1	98,2	1,8	97,8	2,2	97,8	2,2	98,0	2,0	98,4	1,6	98,4	1,6
2	98,8	1,2	95,6	4,4	79,0	21,0	57,8	42,2	47,5	52,5	39,4	60,6
3	98,4	1,6	92,6	7,4	76,4	23,6	93,0	7,0	94,2	5,8	95,5	4,5

1 = antes do aquecimento; 2 = ao final do tempo de encharque e antes do resfriamento; 3 = após o resfriamento.

\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

Os picos identificados nos difratogramas são correspondentes à estrutura cúbica de face centrada (CFC) da austenita e à estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) da ferrita, dada a presença de martensita revenida e ferrita delta neste aço.

Na Figura 1 é possível verificar as quantidades de austenita retida em função da temperatura de tratamento. Observa-se que até a temperatura de 675°C a quantidade de austenita retida após o tratamento é crescente até atingir um máximo de 23,6%. Nos tratamentos realizados acima de 675°C há diminuição da quantidade desta fase na microestrutura do material. Este comportamento é similar ao apresentado pelo AIS, mas no AIMF este fenômeno ocorre a temperaturas mais altas, pois enquanto para os AIS o máximo de austenita retida se dá em torno de 630°C [2,8], para o AIMF este máximo ocorreu em torno de 680°C.



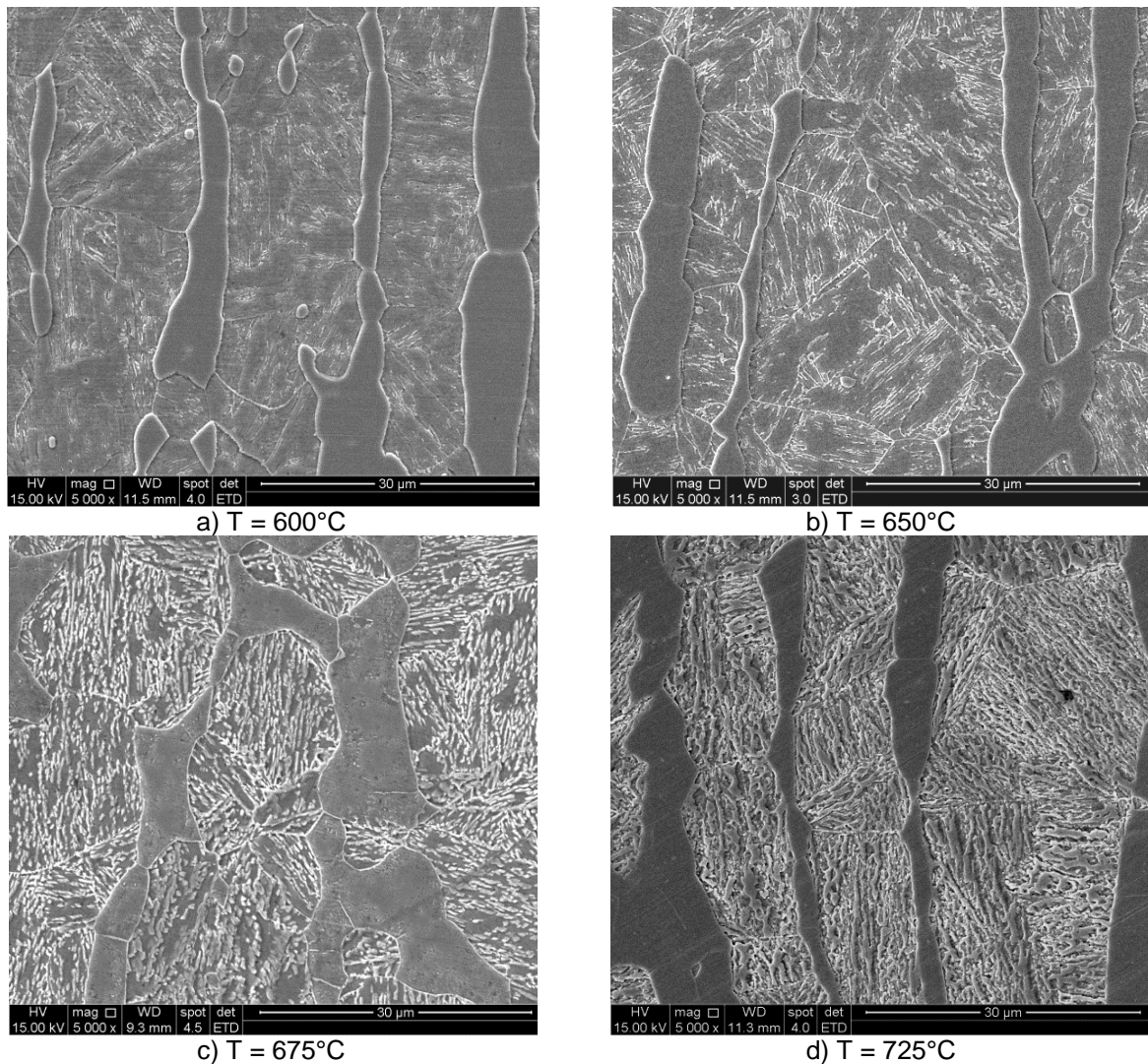
**Figura 1.** Quantidades de austenita revertida e retida para cada temperatura de revenimento realizado no DRX *in situ*

Ainda na Figura 1, é possível verificar também que até 675°C a quantidade de austenita revertida (austenita relativa à última medição realizada na temperatura de revenimento) é ligeiramente menor do que a quantidade de austenita retida (austenita que permanece retida na estrutura do material após o resfriamento da amostra). Isso se deve ao fato de que, dados os parâmetros utilizados, cada varredura do difratômetro de raios X tem duração de 11 minutos para ser executada. Assim, ao longo da varredura antes do resfriamento houve tempo suficiente para a transformação de uma quantidade adicional de austenita revertida a qual se manteve retida após o resfriamento. Da mesma forma, o erro inerente à técnica de quantificação pode também ter contribuído para tal diferença.

A ocorrência da diminuição do percentual de austenita retida a partir de determinadas temperaturas é explicada na literatura por diferentes trabalhos [8-12]. Em baixas temperaturas de revenimento, a nucleação de austenita revertida ocorre inicialmente em locais com maior quantidade de elementos de liga, principalmente o níquel o qual é um forte estabilizador da austenita, dando origem a uma austenita rica em soluto e por isso com temperatura  $M_s$  mais baixa e portanto com elevada estabilidade térmica. Por esse motivo, a austenita revertida em baixas temperaturas tende a se manter estável mesmo após o resfriamento. Já a temperaturas maiores de tratamento, há um favorecimento da nucleação desta fase em diversos sítios e não necessariamente apenas nos de maior concentração de solutos ou de

\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

elementos estabilizadores desta fase, desta forma uma austenita menos estável é revertida e esta se transformará em martensita recém formada (martensita não revenida proveniente da austenita revertida) após o resfriamento.



**Figura 2.** Imagens de elétrons secundários das microestruturas das amostras após os tratamentos de revenimento a 600°C, 650°C, 675°C e 725°C via DRX *in situ*, ataque *Villela III*.

Exemplos das microestruturas das amostras após os ciclos de revenimento analisadas através de microscopia eletrônica de varredura são mostrados na Figura 2. As amostras revenidas a baixas temperaturas (entre 600 e 675°C) apresentaram típica microestrutura martensítica em ripas contendo diferentes quantidades de partículas de austenita precipitando tanto entre as ripas da martensita quanto nos contornos de grão da austenita prévia. Segundo a literatura, aços similares ao AIMF tais como o AIS apresentam esta morfologia da austenita retida correspondente a precipitados em forma de partículas-placas finas e menores que 1µm [13]. Além da estrutura martensítica revenida e da austenita retida, é possível também distinguir a presença de regiões ferríticas as quais não foram atacados pelo reativo *Villela III*.

Na amostra tratada à temperatura de 600°C a presença da fase austenítica é pouco perceptível, o que justifica as baixas quantidades detectadas via difratometria. No entanto, nas amostras tratadas nas temperaturas 650°C e 675°C é possível notar

\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

quantidades consideráveis da austenita retida na forma de partículas-placas finas e brilhantes. A análise da composição química das fases por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) evidenciou o enriquecimento de níquel nas partículas de austenita retida (Tabela 3), o que é coerente uma vez que este é um elemento estabilizador desta fase.

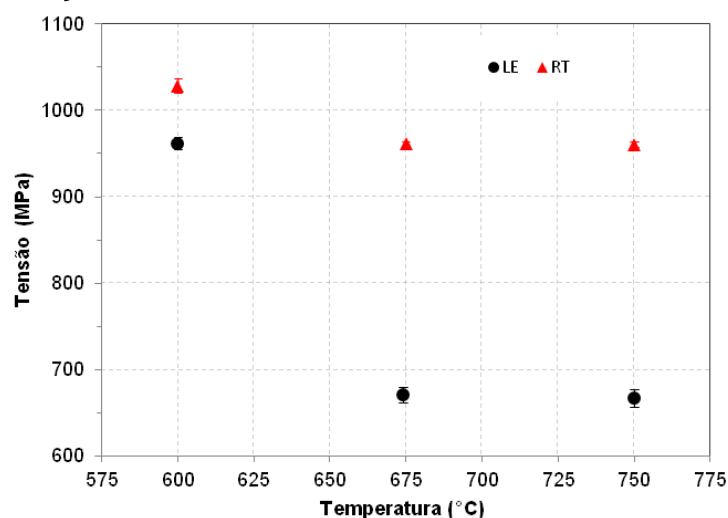
**Tabela 3.** Análise química (% em peso) por EDS de regiões martensíticas, regiões ferríticas e das partículas-placas de austenita retida para as amostras tratadas nas temperaturas de 650°C e 657°C via DRX *in situ*

Áreas analisadas	Elementos (% peso)					
	Mo		Cr		Ni	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
Austenita retida	3,2	0,5	14,0	0,7	8,2	0,8
Ferrita	4,8	0,8	17,3	0,7	4,0	0,7
Martensita revenida	3,2	0,6	14,9	0,8	5,7	1,0

As amostras tratadas entre 700°C e 750°C apresentaram aspecto diferente das demais em relação à morfologia da matriz martensítica presente. Esta morfologia diferencia-se da morfologia da martensita revenida e é relativa à martensita recém formada presente em maior quantidade nestas amostras e decorrente da transformação da austenita revertida, sendo esta menos estável para estas temperaturas de transformação. Não foi possível identificar a presença de partículas de austenita retida nestas amostras.

Com o objetivo de se avaliar a influência de diferentes microestruturas na resistência mecânica deste aço, foram selecionadas as temperaturas de 600°C, 675°C e 750°C para a realização dos revenimentos em laboratório em corpos de prova para a realização dos ensaios de tração. Foi realizado um total de 6 ensaios de tração por condição de tratamento.

As médias e os desvios padrões das medidas obtidas nos ensaios de tração para as temperaturas de tratamento são mostrados na Figura 3. A variação dos resultados para cada condição de tratamento é baixa, e com o aumento da temperatura de revenimento verificou-se uma queda do limite de escoamento em cerca de 300MPa e da resistência à tração em cerca de 70MPa.



**Figura 3.** Limite de escoamento (LE) e limite de resistência à tração (RT) após revenimento nas temperaturas de 600°C, 675°C e 750°C em laboratório.

\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

Considerando-se os resultados da DRX *in situ* e as análises realizadas através de microscopia eletrônica de varredura, pode-se inferir que as microestruturas presentes nas amostras tratadas nestas temperaturas são constituídas por: a) martensita revenida e ferrita majoritariamente; b) martensita revenida, ferrita e cerca de 20% de austenita retida; e c) cerca de 55% de martensita recém formada, ferrita e cerca de 4% de austenita retida.

A austenita retida presente em alto teor na amostra tratada na temperatura de 675°C pode ter acentuado a queda da resistência mecânica desta liga, o que também é relatado na literatura [14]. Da mesma forma, para a amostra tratada à temperatura de 750°C, a presença de cerca de 55% de martensita recém formada indicaria que esta fase tem efeito similar ao da austenita retida diminuindo a resistência mecânica da liga.

#### 4 CONCLUSÃO

A evolução da microestrutura de um aço inoxidável martensítico-ferrítico desenvolvido pela Vallourec Tubos do Brasil S.A. foi estudada e observou-se o fenômeno da reversão da austenita para tratamentos de revenimento realizados a temperaturas intercríticas.

Foi possível observar a presença de austenita revertida para as temperaturas de revenimento no intervalo entre 600 e 750°C. As quantidades de austenita revertida aumentam com o aumento da temperatura de revenimento.

Do mesmo modo que ocorre para os aços inoxidáveis supermartensíticos, diferentes quantidades de austenita retida após o tratamento de revenimento intercrítico foram encontradas, sendo que há uma temperatura crítica na qual o volume de austenita retida atinge um valor máximo. Para o aço estudado foi possível obter até 23,6% de austenita retida na temperatura de revenimento de 675°C.

Foi avaliada a relação entre a resistência mecânica e a temperatura de revenimento e observou-se uma acentuada diminuição do limite de escoamento com a realização do tratamento em temperaturas maiores. A diminuição desta propriedade para a amostra tratada a 675°C pode estar associada à presença da fase austenita retida (23,6%) e para a amostra tratada a 750°C estaria associada à maior quantidade de martensita recém formada a partir da austenita revertida no tratamento (55%).

#### Agradecimentos

Agradecimentos à Vallourec Tubos do Brasil S.A., à Villares Metals S.A., à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES/PROEX), Brasília, DF, Brasil e ao Laboratório de Ensaios não Destrutivos, Corrosão e Soldagem.

#### REFERÊNCIAS

- 1 Carrouge D. Transformations in Supermartensitic Stainless Steels [PHD thesis]. Cambridge: Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge; 2002.
- 2 Bojack A, Zhao L, Morris PF, Sietma J. In-situ Determination of Austenite and Martensite formation in 13Cr6Ni2Mo Supermartensitic Stainless Steel. Materials Characterization. 2012;71:77-86.

\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

- 3 Haynes AG. Some Factors Governing the Metallurgy and Weldability of 13 %Cr and Newer Cr-Ni Martensitic Stainless Steels. Supermartensitic Stainless Steels. Bélgica; 1999.
- 4 Biagiotti PE, Reichman JS. Justifying the Use of 13Cr Steels for Corrosive CO<sub>2</sub> Operations. In: 81 Corrosion - National Association of Corrosion Engineers Annual Conference; 1995; NACE International.
- 5 Song YY, Ping, DH, Yin, FX, Li XY, Li YY. Microstructural Evolution and Low Temperature Impact Toughness of a Fe-13%Cr-4%Ni-Mo Martensitic Stainless Steel. Materials Science and Engineering A. 2010;527:614-618.
- 6 Bilmes, PD, Solari, M, Llorente, CL. Characteristics and Effects of Austenite Resulting from Tempering of 13Cr–NiMo Martensitic Steel Weld Metals. Materials Characterization. 2001;46:285-296.
- 7 Nakada N, Tsuchiyama T, Takaki S, Miyano N. Temperature Dependence of Austenite Nucleation Behavior from Lath Martensite. ISIJ International; 2011;51(2):299-304.
- 8 Park JY, Park YS. The Effects of Heat Treatment Parameters on Corrosion Resistance and Phase Transformations of 14Cr-3Mo Martensitic Stainless Steel. Material Science and Engineering A. 2007;449-451:1131-34.
- 9 Ma XP, Wang LJ, Liu CM, Subramanian SV. Role of Nb in Low Interstitial 13Cr Super Martensitic Stainless Steel. Material Science and Engineering A. 2011;528:6812-18.
- 10 Leem DS, Lee YD, Jun JH, Choi CS. Amount of Retained Austenite at Room Temperature After Reverse Transformation of Martensite to Austenite in an Fe-13%Cr-7%Ni-3%Si Martensitic Stainless Steel. Scripta Materialia. 2001;45:767-772.
- 11 Lee YK, Shin HS, Leem DS, Choi JY, Jin W, Choi CS. Reverse Transformation Mechanism of Martensite to Austenite and Amount of Retained Austenite After Reverse Transformation in Fe–3Si–13Cr–7Ni (wt-%). Material Science and Technology. 2003;19:393-398.
- 12 Song Y, Li X, Rong L, Li, Y. The Influence of Tempering Temperature on the Reversed Austenite Formation and Tensile Properties in Fe-13%Cr-4%Ni-Mo Low Carbon Martensite Stainless Steels. Material Science and Engineering A. 2011;528:4075-79.
- 13 Bilmes PD, Llorente CL, Méndez CM, Gervasi CA. Microstructure, heat treatment and pitting corrosion of 13CrNiMo plate and weld metals. Corrosion Science, 2009;51:876-881.
- 14 Nakagawa H, Miyazaki T. Effect of Retained Austenite on the Microstructure and Mechanical Properties of Martensitic Precipitation Hardening Stainless Steel. Journal of Materials Science. 1999;34:3901-08.

---

\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.