

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Dissertação de Mestrado

“MICROESTRUTURA E DEFORMAÇÃO A QUENTE DE UM AÇO DIN X20CR13
NA LAMINAÇÃO DE TUBOS SEM COSTURA”

Autora: Meire Guimarães Lage

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo A. N. M. Barbosa

Co-Orientador: Eng. Dr. Ricardo Nolasco de Carvalho

DEZEMBRO/2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Meire Guimarães Lage

“MICROESTRUTURA E DEFORMAÇÃO A QUENTE DE UM AÇO DIN X20CR13
NA LAMINAÇÃO DE TUBOS SEM COSTURA”

Dissertação de Mestrado Apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica e de Minas, da Universidade Federal de Minas Gerais.

Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo A. N. M. Barbosa

Co-Orientador: Eng. Dr. Ricardo Nolasco de Carvalho

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2008

“Aprender é a única coisa de que a mente nunca se cansa,
nunca tem medo e nunca se arrepende.”

Leonardo da Vinci

Dedico este trabalho aos meus pais, que sempre me deram apoio incondicional e à minha querida avó, Maria da Conceição, por suas orações.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pois sem Ele nada seria possível;

Aos meus pais, José e Geralda, e irmãos, Jane e Luciano, pelo apoio e pelos incentivos;

Ao meu orientador, professor Ronaldo Barbosa por acreditar em minha capacidade, pela paciência, pelas explicações e pela grande orientação dada na elaboração deste trabalho;

Ao meu co-orientador, engenheiro Ricardo Nolasco, pelas explicações e pela grande ajuda no decorrer do presente trabalho;

Ao professor Dagoberto Brandão Santos, pela paciência e explicações das minhas inúmeras dúvidas sobre metalografia;

Ao professor André Luiz Costa e Silva da EEIMVR-UFF, pelas explicações e ajuda no entendimento do software Thermo-Calc;

Ao professor Oscar Balancin da UFSCAR, pelo auxílio e realização de ensaios mecânicos de torção a quente;

Ao Gerente de Tecnologia da Villares Metals, Celso Barbosa; e ao engenheiro Alexandre Sokolowski, pelas análises realizadas no decorrer do presente trabalho;

Aos professores do CPGEM, pelas valiosas explicações nas disciplinas do curso de mestrado;

Ao meu amigo Welbert, pela realização dos ensaios de torção;

À funcionária do DEMET Patrícia, pelas análises feitas no MEV;

À secretária do CPGEM Cida Pacheco, pelo auxílio no decorrer do curso de mestrado;

Aos meus amigos do mestrado Renata, Fagner, Welbert, Jorge e Katty pelos momentos de descontração durante o almoço e na sala de estudos;

Ao CNPq, pelo apoio financeiro do presente trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE NOTAÇÕES	xiv
RESUMO	xvii
ABSTRACT	xviii
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	19
CAPÍTULO 2: OBJETIVOS	20
CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 Modelamento Computacional da Termodinâmica	21
3.1.1 Modelo físico-químico de solução	22
3.1.2 Aplicação às transformações de fases no estado sólido	25
3.2 Aços Inoxidáveis Martensíticos.....	28
3.2.1 Tipos de aços inoxidáveis martensíticos	29
3.2.2 Efeitos dos elementos de liga	31
3.2.3 Microestrutura dos aços inoxidáveis martensíticos.....	37
3.2.3.1 Martensita	38
3.2.3.2 Ferrita delta.....	39
3.2.3.3 Austenita retida e Fases secundárias	44
3.3 Fabricação de Tubos Sem Costura	45
3.3.1 Produção de tubos sem costura na Vallourec & Mannesmann do Brasil... 45	
3.3.1.1 Forno de aquecimento de blocos	45
3.3.1.2 Processo de laminação de tubos sem costura	46
CAPÍTULO 4: MATERIAL E METODOLOGIA	49
4.1 Material Estudado.....	49
4.1.1 Amostragem	50
4.2 Simulações no Thermo-Calc	50

4.3	Tratamentos Térmicos	51
4.4	Caracterização da Microestrutura.....	51
4.4.1	Microscopia Ótica e Microscopia Eletrônica de Varredura	52
4.5	Ensaio Mecânicos	52
4.5.1	Ensaio Mecânicos de torção a quente	52
CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÃO		56
5.1	Simulações via Thermo-Calc.....	56
5.1.1	Discussão	59
5.2	Análise Microestrutural	61
5.2.1	Amostra no estado como recebido.....	61
5.2.2	Amostras austenitizadas com atmosfera de proteção de argônio	63
5.2.3	Amostras austenitizadas sem atmosfera de proteção de argônio.....	74
5.2.4	Análises realizadas no MEV-EDS.....	77
5.2.5	Discussão	79
5.3	Ensaio Mecânicos de Torção a Quente	82
5.3.1	Ensaio de Torção Simples.....	82
5.3.1.1	Discussão	87
CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES		93
CAPÍTULO 7: SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....		95
CAPÍTULO 8: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		96

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Curvas de Energia Livre de Gibbs para as fases α e γ no sistema Fe-C (INDEN et al., 2003).	26
Figura 3.2. Diagrama de equilíbrio do sistema Fe-C.....	27
Figura 3.3. Curvas de energia livre para o sistema Fe-C (PORTER, 1992).	27
Figura 3.4. Efeito da concentração de cromo sobre o tamanho do campo austenítico (KRAUSS, 1997).....	31
Figura 3.5. Diagrama de equilíbrio para o sistema Fe-C-Cr, de um aço baixo teor de carbono (CARROUGE, 2002).....	32
Figura 3.6. Influência do Ni sobre a faixa de estabilidade da austenita no sistema Fe-Cr (CARROUGE, 2002).	33
Figura 3.7. Influência do Mo sobre a faixa de estabilidade da austenita no sistema Fe-Cr (CARROUGE, 2002).	34
Figura 3.8. Diagrama de equilíbrio para o sistema ternário Fe-Cr-C com 13%Cr em peso. L, c_1 e c_2 , referem-se à fase líquida, $M_{23}C_6$ e M_7C_3 , respectivamente (CARROUGE, 2002).	35
Figura 3.9. Ampliação do campo austenítico no sistema Fe-Cr para diferentes teores de carbono e nitrogênio (%peso) (PADILHA et al., 2004).....	36

Figura 3.10. Microestrutura de um aço inoxidável martensítico no estado recozido, constituído de carbonetos esferoidizados, dispersos na matriz ferrítica (CARDOSO et al., 2003).....	37
Figura 3.11. Rede de ferrita delta em uma matriz martensítica revenida (OÑORO, 2006).....	40
Figura 3.12. Ferrita delta poligonal em uma matriz martensítica revenida (OÑORO, 2006).....	40
Figura 3.13. Ferrita delta globular em uma matriz martensítica revenida (OÑORO, 2006).....	41
Figura 3.14. Diagrama de Schaeffler. F, M e A representam a ferrita, austenita e martensita, respectivamente (PADILHA et al., 2002).	42
Figura 3.15. Diagrama Ferrita-Martensita com linhas de ferrita em fração volumétrica (CARROUGE, 2002).	43
Figura 3.16. Linha de laminação contínua de tubos sem costura da V&M do Brasil (CARVALHO, 2007).	46
Figura 3.17. Processo de perfuração (CARVALHO, 2007).....	47
Figura 4.1. Seção de amostragem no tubo sem costura.....	50
Figura 4.2. Dimensões (em mm) do corpo de prova do tubo de DIN X20Cr13 para ensaios de torção a quente.	54
Figura 4.3. Ciclos térmicos empregados durante os ensaios de torção simples.	55

Figura 5.1. Diagrama Temperatura versus Fração volumétrica de equilíbrio das fases do aço DIN X20Cr13, para uma composição química fixa.....	57
Figura 5.2. Diagrama de equilíbrio de fases Temperatura versus Teor de carbono para o aço DIN X20Cr13.....	58
Figura 5.3. Diagrama de equilíbrio de fases Temperatura versus Teor de cromo para o aço DIN X20Cr13.....	58
Figura 5.4. Micrografia da amostra no estado como recebido do tubo de DIN X20Cr13. Ataque: Villela.....	61
Figura 5.5. Microanálise EDS da matriz ferrítica da amostra no estado como recebido do tubo de DIN X20Cr13.	62
Figura 5.6. Microanálise EDS do carboneto presente na matriz ferrítica do tubo de DIN X20Cr13, no estado como recebido.	62
Figura 5.7. Micrografias das amostras austenitizadas a 1250°C por 15 minutos, com atmosfera de proteção de argônio, temperadas em água: (a) superfície e (b) interior da amostra.	64
Figura 5.8. Micrografias das amostras austenitizadas a 1250°C por 30 minutos, com atmosfera de proteção de argônio, temperadas em água: (a) superfície e (b) interior da amostra.	65
Figura 5.9. Micrografias das amostras austenitizadas a 1250°C por 60 minutos, com atmosfera de proteção de argônio, temperadas em água: (a) superfície e (b) interior da amostra.	66

- Figura 5.10.** Micrografias das amostras austenitizadas a 1300°C por 15 minutos, com atmosfera de proteção de argônio, temperadas em água: (a) superfície e (b) interior da amostra. 67
- Figura 5.11.** Micrografias das amostras austenitizadas a 1300°C por 30 minutos, com atmosfera de proteção de argônio, temperadas em água: (a) superfície e (b) interior da amostra. 68
- Figura 5.12.** Micrografias das amostras austenitizadas a 1300°C por 60 minutos, com atmosfera de proteção de argônio, temperadas em água: (a) superfície e (b) interior da amostra. 69
- Figura 5.13.** Micrografias das amostras austenitizadas a 1350°C por 15 minutos, com atmosfera de proteção de argônio, temperadas em água: (a) superfície e (b) interior da amostra. 70
- Figura 5.14.** Micrografias das amostras austenitizadas a 1350°C por 30 minutos, com atmosfera de proteção de argônio, temperadas em água: (a) superfície e (b) interior da amostra. 71
- Figura 5.15.** Micrografias das amostras austenitizadas a 1350°C por 60 minutos, com atmosfera de proteção de argônio, temperadas em água: (a) superfície e (b) interior da amostra. 72
- Figura 5.16.** Micrografias das amostras austenitizadas a 1250°C por 30 minutos, sem atmosfera de proteção de argônio, temperadas em água: (a) superfície e (b) interior da amostra. Ataque: Villela..... 75
- Figura 5.17.** Micrografias das amostras austenitizadas a 1300°C por 30 minutos, sem atmosfera de proteção de argônio, temperadas em água: (a) superfície e (b) interior da amostra. Ataque: Villela..... 76

- Figura 5.18.** Micrografia da amostra austenitizada a 1250°C por 60 minutos, com atmosfera de proteção de argônio, temperada em água. Detalhe para a região descarbonetada. Ataque: Villela..... 77
- Figura 5.19.** Micrografia da amostra austenitizada a 1250°C por 30 minutos, sem atmosfera de proteção de argônio, temperada em água. Detalhe para a região descarbonetada. Ataque: Villela..... 78
- Figura 5.20.** Curva tensão-deformação para o aço DIN X20Cr13, submetido à diferentes taxas de deformação, na temperatura de 900°C..... 82
- Figura 5.21.** Curva tensão-deformação para o aço DIN X20Cr13, submetido à diferentes taxas de deformação, na temperatura de 1000°C..... 83
- Figura 5.22.** Curva tensão-deformação para o aço DIN X20Cr13, submetido à diferentes taxas de deformação, na temperatura de 1100°C..... 83
- Figura 5.23.** Curva tensão-deformação para o aço DIN X20Cr13, submetido à diferentes taxas de deformação, na temperatura de 1200°C..... 84
- Figura 5.24.** Curva tensão-deformação para o aço DIN X20Cr13, submetido à diferentes taxas de deformação, na temperatura de 1250°C..... 84
- Figura 5.25.** Micrografias do aço DIN X20Cr13, submetido ao ensaio mecânico de torção a quente à temperatura de 1100°C, nas seguintes taxas de deformação: (a) 1s⁻¹ e (b) 10s⁻¹..... 86
- Figura 5.26.** Relação entre $\ln \sinh(\alpha\sigma_p)$ e $1/T \times 10^4$ 88
- Figura 5.27.** Relação entre $\ln \sinh(\alpha\sigma_p)$ e \ln da taxa de deformação. 88

Figura 5.28. Relação entre $\ln Z$ e σ_p 91

Figura 5.29. Relação entre $\ln \varepsilon_p$ e Z 91

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1. Composições dos aços inoxidáveis martensíticos da série AISI 400 (KRAUSS, 1997).....	30
Tabela III.2. Efeito da adição de carbono sobre a dureza da martensita em aços 12Cr 0,25Si 0,02N (% peso), depois de têmpera a 1050°C (CARROUGE, 2002).....	39
Tabela III.3. Evolução das fórmulas para Cr e Ni equivalentes (CARROUGE, 2002).	43
Tabela IV. 1. Composição química do aço DIN X20Cr13 (% em peso).	49
Tabela IV.2. Parâmetros dos ensaios de torção simples.....	55
Tabela V.1. Resultados das simulações para as frações volumétricas de equilíbrio da fase delta, obtidas nos diagramas das Figuras 5.1, 5.2 e 5.3.	60
Tabela V.2. Resultados do Thermo-Calc e da análise metalográfica para a fração volumétrica de ferrita delta nas amostras austenitizadas.....	79
Tabela V.3. Valores da tensão de pico (σ_p) e da deformação de pico (ϵ_p) para diferentes condições do ensaio de torção.	85
Tabela V.4. Valores do parâmetro Z em diferentes condições de temperatura e taxa de deformação.	92

LISTA DE NOTAÇÕES

G	Energia Livre de Gibbs
CALPHAD	Computer Calculation of Phase Diagrams
G_T	Energia Livre de Gibbs Total
CEF	Formalismo da Energia dos Compostos
A	Parâmetro da equação da estrutura de uma fase de acordo com o CEF
B	Parâmetro da equação da estrutura de uma fase de acordo com o CEF
D	Parâmetro da equação da estrutura de uma fase de acordo com o CEF
E	Parâmetro da equação da estrutura de uma fase de acordo com o CEF
F	Parâmetro da equação da estrutura de uma fase de acordo com o CEF
k	Coefficiente estequiométrico relativo à primeira sub-rede da equação da estrutura de uma fase
l	Coefficiente estequiométrico relativo à segunda sub-rede da equação da estrutura de uma fase
${}^i y_J^{SL}$	Fração de sítio da espécie J na fase i , na sub-rede SL
n	Número de moles (ou átomos) do sistema
i	Fases constituintes de um sistema
f^i	Fração das fases do sistema
G^m	Energia livre do sistema para 1 mol de componentes
G_i^m	Energia livre do sistema para 1 mol de componentes, relativa à fase i
T	Temperatura absoluta do sistema
P	Pressão do sistema
X_J^i	Fração molar da espécie J na fase i
a^{SL}	Constante relacionada à estequiometria de uma fase em particular
${}^i y_{Va}^{SL}$	Fração de sítios de lacunas na sub-rede intersticial
${}^0 g_k^i$	Energia Livre de Gibbs da espécie k , pura, na fase i
S	Entropia ideal de mistura
${}^{magn.} g^i$	Contribuição do termo relativo aos efeitos magnéticos à energia livre do sistema

$^{ex}g^i$	Energia Livre de Gibbs em excesso
μ_k^i	Potencial químico da espécie k na fase i
N	Número de componentes do sistema
π	Número de fases em equilíbrio no sistema
F	Número de graus de liberdade do sistema
x_0	Composição inicial do sistema
α	Ferrita
γ	Austenita
x_e^α	Concentração de equilíbrio na ferrita
x_e^γ	Concentração de equilíbrio na austenita
x^α	Concentração na ferrita
x^γ	Concentração na austenita
δ	Ferrita delta
CCC	Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado
CFC	Estrutura cristalina cúbica de face centrada
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AISI	American Iron and Steel Institute
HRC	Dureza Rockwell C
SMSS	SuperMartensitic Stainless Steel
M_s	Temperatura de transformação martensítica
ZAC	Zona Afetada pelo Calor
TCC	Estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado
V_M	Fração de martensita
T_q	Temperatura de resfriamento
Cr_{eq}	Cromo equivalente
Ni_{eq}	Níquel equivalente
FB	Forno de Aquecimento de Blocos
LP	Laminador Perfurador
LR	Laminador Redutor
LC	Laminador Contínuo
FI	Forno Intermediário

LE	Laminador Redutor Estirador
τ	Torque
<i>FST</i>	Capacidade da célula de torque
<i>FS</i>	Porcentagem relativa ao cálculo do torque ou do número de voltas
<i>R</i>	Raio do cp do ensaio mecânico de torção a quente
<i>nv</i>	Número de voltas que o cp foi submetido durante o ensaio de torção a quente
<i>FSV</i>	Escala do número de voltas
θ	Deformação angular
ε_{eq}	Deformação equivalente
<i>L</i>	Comprimento útil do corpo de prova
cp	Corpo de prova
ε	Deformação
$\dot{\varepsilon}$	Taxa de deformação
σ_p	Tensão de pico
σ_s	Tensão de estado estacionário
σ	Tensão de fluxo
ε_p	Deformação de pico
σ	Tensão de fluxo
<i>Q</i>	Energia de ativação para a deformação a quente
<i>R</i>	Constante universal dos gases
<i>A</i>	Constante independente da temperatura de deformação
α	Constante independente da temperatura de deformação
<i>n</i>	Constante independente da temperatura de deformação
<i>Z</i>	Parâmetro de Zener-Hollomon
<i>X</i>	Fração volumétrica recristalizada
<i>t</i>	Tempo
<i>B</i>	Constante da equação de Avrami
<i>n</i>	Constante da equação de Avrami
σ_m	Tensão de fluxo para o encruamento do material
$\sigma_o^{5\%}$	Tensão de fluxo para recristalização completa do material
$\sigma_y^{5\%}$	Tensão de fluxo para recristalização parcial do material

RESUMO

O aço inoxidável martensítico DIN X20Cr13 é uma liga de alto valor agregado, sendo muito utilizada como produtos tubulares destinados à extração de petróleo e gás natural. No presente trabalho, o software Thermo-Calc foi a ferramenta para obtenção de diagramas de equilíbrios de fases no estado sólido. O aço DIN X20Cr13 foi submetido à tratamentos térmicos susceptíveis à formação de ferrita delta, com o objetivo de caracterizar e quantificar esta fase. Esta liga também foi caracterizada mecanicamente, via ensaios mecânicos de torção a quente, com o objetivo de avaliar a trabalhabilidade a quente do material. Os resultados obtidos mostraram que não se formou ferrita delta em quantidades que comprometessem as propriedades mecânicas, nas condições de processamento industrial de tubos sem costura. A ferrita originária da descarbonetação da austenita pode estar relacionada ao comprometimento dessas propriedades, promovendo o aparecimento de defeitos (dobras) nos tubos sem costura. Sob as condições de deformação estudadas, foram obtidas, para a liga DIN X20Cr13, as equações que relacionam a tensão de pico com a velocidade e a temperatura de deformação.

ABSTRACT

The DIN X20Cr13 stainless steel is a high technological alloy usually used in oil industry for onshore and offshore tubing applications. In this study DIN X20Cr13 equilibrium diagrams were made by Thermo-Calc software to study transformation reactions in solid state phases. This stainless steel was submitted to different heat treatments in order to generate delta ferrite to characterize and quantify it. Hot torsion tests were made to study DIN X20Cr13 mechanical properties and softening kinetic. The results showed that polygonal delta ferrite was not built with quantity enough to damage DIN X20Cr13 steel mechanical properties during the rolling process seamless steel tubes. The ferrite originated from the decarburized austenite could be related to the damage on DIN X20Cr13 mechanical properties by promoting wrinkles in seamless steel tubes. The hot deformation equation and the peak stress equation for DIN X20Cr13 could be described in this study.

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

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 a corrosão, associada à boa resistência mecânica. Todavia, tais propriedades podem ser prejudicadas pela presença de ferrita delta e precipitação de fases complexas.

Nos processos de conformação, a formação da ferrita delta é determinada principalmente pela composição química e pela temperatura de trabalho a quente. Os elementos de liga, principalmente C e Cr, têm forte influência sobre as transformações microestruturais que podem ocorrer durante os processos de conformação. A presença de ferrita delta 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 desta fase.

O presente trabalho foi direcionado ao estudo dos processamentos termomecânicos do aço DIN X20Cr13 propensos à formação de ferrita delta, para as condições de laminação contínua de tubos sem costura. Devido ao alto valor agregado deste material e também à crescente demanda por produtos tubulares destinados à extração de petróleo e gás natural, justifica-se o estudo desta liga.

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS

A presença de ferrita delta pode ser prejudicial durante a etapa de laminação, pois além de apresentar elevada resistência à conformação, pode ocorrer precipitação preferencial de carbonetos nos contornos de grãos desta fase. A liga estudada no presente trabalho, DIN X20Cr13, deve ser processada na laminação de tubos sem costura com um máximo de 3% de ferrita delta para garantir a ausência de falhas e/ou defeitos durante os processos de conformação. Entretanto, desconhecem-se as influências de processos termomecânicos, anteriores à conformação do tubo sem costura, sobre a formação de ferrita delta. Também, são desconhecidas se tanto a morfologia, quanto a fração desta fase são adequadas à conformação do material estudado na linha de tubos.

O presente trabalho tem como objetivos gerais:

- i. Caracterizar microestruturalmente tubos sem costura, procurando identificar condições que propiciem a formação de ferrita delta em particular;
- ii. Caracterizar mecanicamente o material através de ensaios mecânicos de torção a quente.

Como objetivos específicos desta dissertação, podem-se citar:

- i. Caracterizar microestruturalmente o material no estado como recebido;
- ii. Realizar simulações no software Thermo-Calc, visando prever frações de ferrita delta formadas e sob quais condições;
- iii. Obter ferrita delta a partir de tratamentos térmicos, à temperaturas e tempos selecionados, visando a caracterização microestrutural desta fase no aço DIN X20Cr13.

CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Modelamento Computacional da Termodinâmica

O estudo termodinâmico das transformações de fases busca o entendimento de como uma ou mais fases, presentes em uma liga, variam em um sistema. As transformações de fases ocorrem devido à instabilidade do sistema que tende a um estado final de menor energia, ou seja, maior estabilidade. Os diagramas de equilíbrio de fases são construídos a partir de dados termodinâmicos, tais como a Energia Livre de Gibbs (G), dentre outros. Embora a relação conceitual entre a termodinâmica e os diagramas seja conhecida há mais de um século, durante muitas décadas a única forma de obtenção desses diagramas foi a partir da realização de experimentos de equilíbrio. Segundo SILVA (2007), Larry Kaufman foi o pioneiro no cálculo dos valores das propriedades termodinâmicas de fases metaestáveis, inacessíveis experimentalmente. O trabalho de Kaufman, na década de 60, foi a base para o desenvolvimento do método *Computer Calculation of Phase Diagrams* (CALPHAD), empregado atualmente.

A metodologia dos algoritmos baseados no CALPHAD consiste em expressar a energia livre de Gibbs de sistemas multicomponentes através de equações algébricas, em função da pressão, temperatura e composição química. São partes fundamentais do método os modelos numéricos que representam a estabilidade termodinâmica das diferentes estruturas cristalinas envolvidas no sistema e o procedimento numérico de minimização das expressões algébricas da energia livre de Gibbs. As equações para estimar a energia livre de Gibbs são construídas de acordo com a termodinâmica clássica das soluções, contendo uma série de parâmetros de ajuste que podem ser otimizados em função de informações experimentais ou valores estimados por outros métodos de cálculo termodinâmico. Um ponto importante do método CALPHAD é o procedimento de avaliação e otimização dos parâmetros termodinâmicos armazenados no banco de dados. Isto consiste na seleção dos dados experimentais adequados, dos modelos numéricos que expressem a energia livre de Gibbs e na otimização dos parâmetros de ajuste que maximizem a correspondência entre os dados experimentais e os calculados. Um banco de dados e um programa computacional adequado são usados para o cálculo

dos diagramas de fase e/ou das propriedades termodinâmicas de sistemas multicomponentes. O que diferencia esse método de outros similares é a possibilidade do uso de informações, provenientes de sistemas binários e/ou ternários, para prever com alto grau de aproximação as propriedades termodinâmicas de sistemas ternários, quaternários e de ordem maior (GARZÓN et al., 2006).

Atualmente, tem-se uma grande quantidade de banco de dados comerciais e diversos programas computacionais. O equilíbrio termodinâmico, para uma variedade de sistemas, pode ser avaliado por métodos computacionais que utilizam a metodologia CALPHAD, tais como Thermo-Calc, MTDData, Chemsage e F*A*C*T (KOZESCHNIK, 2000). O software Thermo-Calc possui um banco de dados relativo ao equilíbrio de fases, diagrama de fases e transformações de fase, sendo utilizado no cálculo de propriedades termodinâmicas e diagramas de fases. Pode, também, ser empregado nos processos de sinterização, reatores pirometalúrgicos, microsegregação, fundição, desenvolvimento de novos materiais, reações gás-sólido etc. Portanto, é uma ferramenta que economiza tempo, reduzindo os custos de experimentos (ANDERSSON et al., 2002).

3.1.1 Modelo físico-químico de solução

Um sistema multi-componente e multi-fásico a uma dada temperatura, pressão e composição sempre tenderá a um estado de menor Energia Livre de Gibbs Total, G_T . O estado de equilíbrio termodinâmico é alcançado quando nenhum fator, interno ou externo, perturba o sistema (KOZESCHNIK, 2000). A descrição termodinâmica de um sistema multicomponente necessita da construção de uma função termodinâmica para cada fase possível nele. No software Thermo-Calc o modelamento de algumas fases, como por exemplo austenita e ferrita em aços, fases intermetálicas e diversos compostos, é feito usando-se o Formalismo da Energia dos Compostos (CEF), também conhecido como Modelo de Sub-Redes (GARZÓN et al., 2006).

Segundo HILLERT (2001), o CEF começou como um método puramente matemático, baseado em expressões analíticas para a energia livre de Gibbs, empregando-se frações molares de átomos dentro de sub-redes individuais ou frações de sítios. Adicionalmente, misturas aleatórias dentro de cada sub-rede foi considerada no cálculo da entropia

configuracional. O CEF foi construído a fim de descrever modelos de propriedades termodinâmicas de fases com duas ou mais sub-redes, que mostram variação de composição e solução de fases. A estrutura da fase é representada pela fórmula:

$$(A,B)_k(D,E,F)_l \quad (3.1)$$

na qual a distribuição de A e B ocorre na primeira sub-rede e, D , E e F se distribuem na segunda sub-rede. Os coeficientes k e l são os coeficientes estequiométricos. A constituição da fase é descrita pela fração de sítios individuais, ${}^i y_J^{SL}$, para cada sub-rede SL da fase i . Assim, o somatório de cada sub-rede será $\sum {}^i y_J^{SL} = 1$, na qual J pode representar um átomo, molécula, íon lacuna. Uma descrição mais detalhada do Formalismo da Energia dos Compostos encontra-se nos trabalhos publicados de FRISK et al. (2001) e de HILLERT (2001).

Para uma abordagem mais simplificada do CEF, a energia livre de um sistema fechado, à pressão constante, que possui n moles de átomos é dada por G_T . Considerando que o sistema possua várias fases i com frações f^i , sua G_T pode ser escrita como (KOZESCHNIK, 2000):

$$G_T = nG^m = n \sum_{i=fases} f^i G_i^m \quad (3.2)$$

G^m refere-se à energia livre de Gibbs do sistema para um mol de componentes e G_i^m é o valor correspondente para a fase i .

Considerando-se um sistema de tamanho constante ($n = 1$ mol), a uma dada temperatura T e pressão P , X_J^i representa a fração molar da espécie J na fase i . Se o sistema está em equilíbrio termodinâmico, a alteração de qualquer variável do sistema, podendo ser fração das fases (f^i) ou composição (X_J^i), aumentará o valor de G_T , levando à configuração termodinâmica menos estável. Assim, o critério de equilíbrio para o sistema pode ser expresso em termos de um valor mínimo para G^m , ou seja:

$$G^m(T, P, f^i, X_J^i)_{\text{equil.}} = \sum_i f^i G_i^m(T, P, f^i, X_J^i)_{\text{equil.}} = \text{mínimo} \quad (3.3)$$

A termodinâmica de fases condensadas é descrita considerando-se que a estrutura cristalina se constitui de várias sub-redes. Deste modo, a fração molar da espécie J na fase i pode ser escrita como:

$$X_J^i = \frac{\sum_{SL} a^{SL}({}^i y_J^{SL})}{\sum_{SL} a^{SL}(1 - {}^i y_{Va}^{SL})} \quad (3.4)$$

A expressão 3.4 foi introduzida por Hillert e Staffanson na década de 70. Ela relaciona a quantidade total de um elemento em uma fase com a soma da massa total de suas frações de sítios individuais, ${}^i y_J^{SL}$, para cada sub-rede, SL . A Equação 3.4 representa a forma básica do Modelo de Sub-redes. O fator a^{SL} é uma constante relacionada à estequiometria de uma fase particular e ${}^i y_{Va}^{SL}$ é a fração de sítios de lacunas na sub-rede intersticial. O Modelo de Sub-redes requer o conhecimento das frações de sítios ${}^i y_J^{SL}$, ao invés das frações molares X_J^i . Consequentemente, reescrevendo a Equação 3.3, a condição matemática que representa o equilíbrio termodinâmico para o Modelo de Sub-redes será:

$$G^m(T, P, f^i, {}^i y_J^{SL})_{\text{equil.}} = \sum_i f^i G_i^m(T, P, f^i, {}^i y_J^{SL})_{\text{equil.}} = \text{mínimo} \quad (3.5)$$

A energia livre de Gibbs molar G_i^m da fase i em uma rede multicomponente pode ser representada pelas frações das energias livres de Gibbs de seus constituintes puros ${}^0 g_J^i$, pela entropia ideal de mistura S , pelo termo da contribuição dos efeitos magnéticos ${}^{magn.} g^i$ e pela Energia Livre de Gibbs em excesso ${}^{ex} g^i$:

$$G_i^m = \sum_k X_k^i \cdot {}^0 g_k^i - TS + {}^{magn.} g^i + {}^{ex} g^i \quad (3.6)$$

3.1.2 Aplicação às transformações de fases no estado sólido

Para o estudo das mudanças de fases em sistemas de ligas deve-se avaliar a dependência da G com a composição, temperatura e pressão. Interessa-se também saber como a energia livre de uma dada fase varia quando átomos são adicionados ou removidos, ou seja, o potencial químico de uma espécie em uma fase, μ_k^i . Durante a transformação, o potencial químico das fases é equivalente. A consequência desta condição é a regra das fases de Gibbs, na qual se um sistema contiver N componentes e π fases em equilíbrio, o número de graus de liberdade F será dado por:

$$F = 2 - \pi + N \quad (3.7)$$

Portanto, o número de graus de liberdade de um sistema é estabelecido quando são especificadas a temperatura, pressão e composição de todas as fases presentes. Em termodinâmica a relação entre o número de equações a resolver e o número de variáveis é expresso através da Equação 3.7 (SILVA, 2006).

A Figura 3.1 expõe os conceitos abordados anteriormente, considerando o sistema Fe-C de composição inicial x_0 . As concentrações de equilíbrio na ferrita (α) e na austenita (γ), x_e^α e x_e^γ respectivamente, são obtidas pela tangente comum às curvas de energia livre. No equilíbrio, o potencial químico do ferro é equivalente tanto na austenita quanto na ferrita; o mesmo raciocínio é válido para o carbono. Para uma condição cuja concentração seja x^α e x^γ tem-se que o potencial químico do carbono é o mesmo para ambas as fases. Entretanto, existe uma diferença para potencial químico do ferro nas fases α e γ , o que fornece a força motriz para a ocorrência da transformação de fase (INDEN et al., 2003).

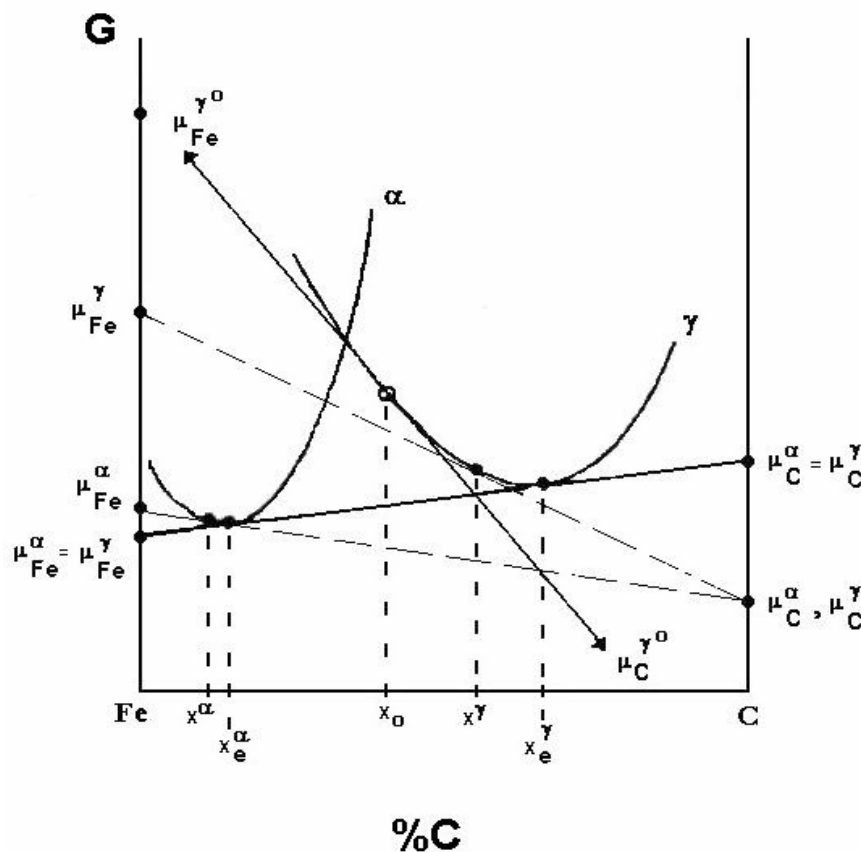


Figura 3.1. Curvas de Energia Livre de Gibbs para as fases α e γ no sistema Fe-C (INDEN et al., 2003).

Embora seja um sistema simplificado, quando comparado ao sistema de uma liga composta por vários elementos, o diagrama de equilíbrio do sistema Fe-C é útil para a compreensão das transformações de fases. A Figura 3.2 mostra a região do campo de estabilidade da ferrita delta (δ). Nesta figura, sob condições de resfriamento lento, a uma concentração x , ocorrerá a transformação do líquido em δ (cúbica de corpo centrado - CCC) e, posteriormente, transformação de δ em γ (cúbica de face centrada - CFC). A Figura 3.3 ilustra as curvas de Energia Livre da região do diagrama Fe-C às temperaturas T_1 , T_2 e T_3 , mostrando a variação do potencial químico das fases líquida, δ e γ , durante o resfriamento.

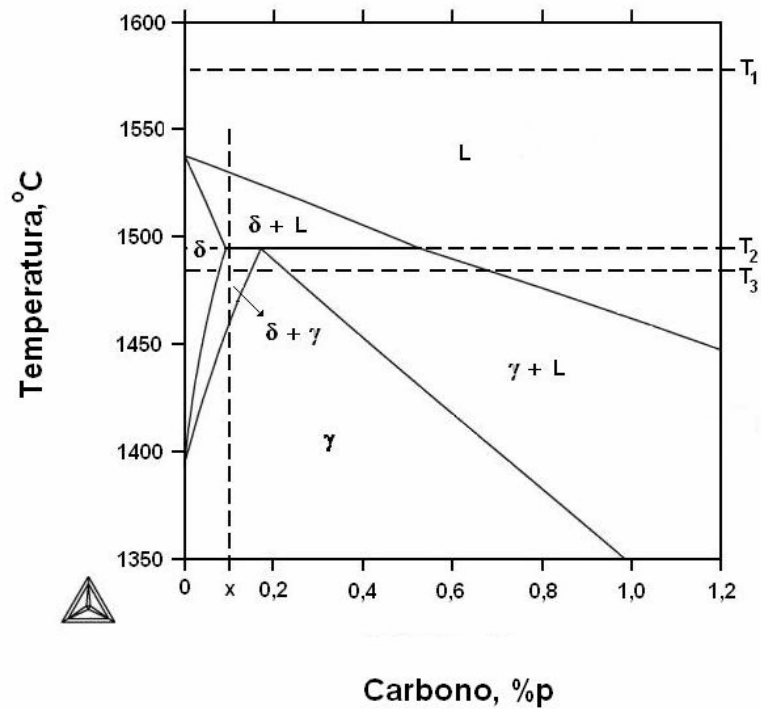


Figura 3.2. Diagrama de equilíbrio do sistema Fe-C.

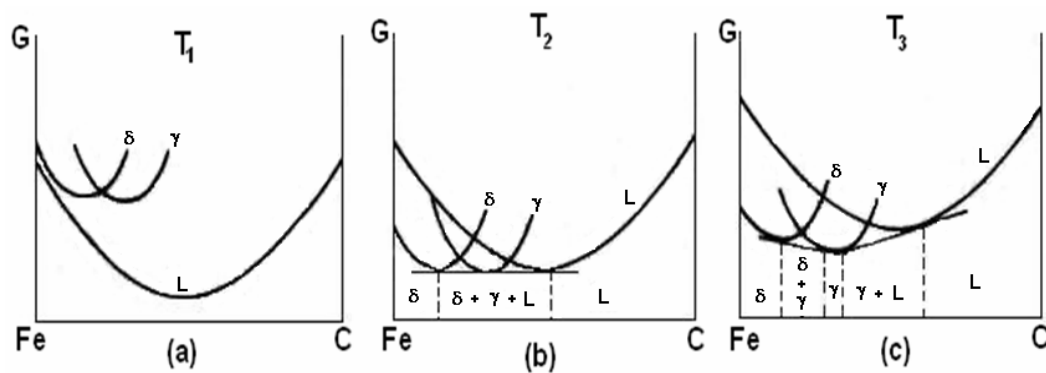


Figura 3.3. Curvas de energia livre para o sistema Fe-C (PORTER, 1992).

Conforme consta nas Figuras 3.2 e 3.3, em T_1 a fase estável é a líquida, pois possui a menor energia livre (diagrama a). No ponto peritético, à T_2 , as três fases estão em equilíbrio e a tangente das curvas de energia livre é comum para todas as fases

(diagrama b). Diminuindo-se a temperatura até T_3 , dependendo da concentração de carbono, existirão faixas de estabilidade nas quais poderão ocorrer a presença de uma só fase ou mistura de fases (diagrama c). Para que as transformações aconteçam é necessária a partição do carbono entre as fases e, no caso de uma liga complexa, a partição dos elementos substitucionais também se faz necessária (PORTER, 1992).

3.2 Aços Inoxidáveis Martensíticos

O descobrimento dos aços inoxidáveis é atribuído ao inglês Harry Brearly, que estudou uma liga ferro-cromo com aproximadamente 13%Cr. O aço estudado por Brearly, em 1912, era similar ao aço inoxidável martensítico ABNT 420. Os aços inoxidáveis martensíticos contêm mais que 10,5%Cr e outros elementos de liga estabilizantes da austenita, tais como o carbono, nitrogênio, níquel e manganês, para permitir o tratamento térmico de têmpera. O carbono é mantido a uma concentração que permite a transformação de ferrita em austenita à altas temperaturas. A composição química deve ser balanceada para evitar a formação de ferrita delta na temperatura de austenitização, pois esta fase na estrutura temperada pode comprometer as propriedades do aço (KOLUKISA, 2007). Os aços inoxidáveis martensíticos são austenitizados entre 925 a 1065°C, faixa de temperatura na qual ocorre a dissolução de carbonetos e decomposição de ferrita delta, oriunda da estrutura bruta de fusão. Posteriormente, são temperados para se obter máxima dureza e resistência ao desgaste. Estes materiais são recozidos para uma estrutura ferrítica com carbonetos esferoidizados, obtendo-se máximas ductilidade e usinabilidade. O recozimento é acompanhado por um aquecimento subcrítico, à temperaturas medianas de 650 a 760 °C, ou pelo aquecimento à elevadas temperaturas, seguido de resfriamento lento (KRAUSS, 1997).

Os aços inoxidáveis martensíticos são uma alternativa quando comparados aos austeníticos. Embora os aços inoxidáveis austeníticos apresentem propriedades mecânicas vantajosas, suas propriedades físicas (elevado coeficiente de expansão térmica e baixa condutividade térmica) são inferiores às dos aços inoxidáveis martensíticos. Tais propriedades são especificadas quando a aplicação requer elevada resistência à tração, à fluência e à fadiga, combinadas com resistência à corrosão e utilizações à elevadas temperaturas (600-620°C) (KLUEH et al., 2005). Os aços

inoxidáveis martensíticos são normalmente empregados como matéria-prima para a construção de turbinas hidráulicas; instrumentos cirúrgicos; carcaças e rotores de bombas; tubulações para exploração e extração de petróleo e tubulações de vapor e gases, em termelétricas (KLOTZ et al., 2008).

Os aços inoxidáveis martensíticos têm grande temperabilidade devido ao elevado conteúdo de elementos de liga. A distribuição de precipitados, que impedem a movimentação dos contornos de subgrãos, é responsável pela elevada resistência mecânica destes aços. Assim, diferentes elementos formadores de carbonetos e nitretos, tais como Cr, W, Nb, V, Ta e Ti são adicionados na composição química dos aços inoxidáveis martensíticos para promover o endurecimento por precipitação (KNEŽEVIĆ et al, 2002). Estes aços são solubilizados na região monofásica austenítica e então, temperados para a formação da estrutura martensítica.

O elevado conteúdo de elementos de liga nos aços inoxidáveis martensíticos requer um cuidado durante as operações de conformação a quente destes materiais. Os elementos de liga (especialmente carbono e cromo) têm forte influência sobre as transformações microestruturais que podem ocorrer durante essas operações. Outro importante fator correlacionado às transformações de fase na conformação a quente dos aços inoxidáveis martensíticos é a microestrutura no estado como recebido, que é normalmente composta por carbonetos globulares em uma matriz ferrítica. Nos processos de conformação a quente, o rápido aquecimento leva ao coalescimento dos carbonetos, dificultando a homogeneização da composição química da austenita (CARDOSO et al., 2003).

3.2.1 Tipos de aços inoxidáveis martensíticos

A Tabela III.1 lista a composição dos aços inoxidáveis martensíticos da série AISI 400 mais comuns. Geralmente, estes aços apresentam baixo teor de carbono, ficando limitados a uma dureza máxima de 45 HRC. Os aços pertencentes ao tipo 440 possuem a maior dureza, 60 HRC, devido ao maior teor de carbono. Entre os aços inoxidáveis martensíticos o mais conhecido é o aço AISI 420, com pouco mais de 12% de Cr e aproximadamente 0,35% de C. Os aços contendo um máximo de 0,15%C apresentam boa resistência à corrosão atmosférica, sejam na condição de recozido quanto

temperado, pois este teor de carbono não é suficiente para remover muito cromo da solução sólida.

Tabela III.1. Composições dos aços inoxidáveis martensíticos da série AISI 400 (KRAUSS, 1997).

Classificação	Composição nominal, %				
	C	Mn	Cr	Ni	Outros
403	0,15 máx.	1,0	11,5-13	-	-
410	0,15 máx.	1,0	11,5-13	-	-
416	0,15 máx.	1,2	12-14	-	0,15S mín.
420	0,15 mín.	1,0	12-14	-	-
431	0,20 máx.	1,0	15-17	1,2-2,5	-
440A	0,60-0,75	1,0	16-18	-	0,75Mo máx.
440B	0,75-0,95	1,0	16-18	-	0,75Mo máx.
440C	0,95-1,20	1,0	16-18	-	0,75Mo máx.

Nas últimas décadas, foram desenvolvidas novas classes de aços inoxidáveis martensíticos com composição química variando entre 0,01 a 0,1% C; 11 a 13% Cr e 2 a 6% Ni, com o objetivo de atender às necessidades das indústrias petrolíferas, por apresentarem boa resistência à corrosão em ambientes de média agressividade, associada à boa resistência mecânica. Um exemplo são os aços inoxidáveis super martensíticos (SuperMartensitic Stainless Steel - SMSS), que são caracterizados com base no sistema Fe-Cr-Ni-Mo, possuindo baixos teores de C, N, P e S. Classificam-se em três classes: baixo teor de Cr, Ni e Mo (11%Cr, 2,5%Ni, 0,1%Mo); médio teor de Ni e Mo (12%Cr, 4,5%Ni e 1,5%Mo) e alto teor de Ni e Mo (12%Cr, 6,5%Ni e 2,5%Mo). Contudo, o uso dessas ligas tem sido restrito pelo fato de ser um desenvolvimento recente e muitas de suas propriedades ainda serem motivo de investigações.

3.2.2 Efeitos dos elementos de liga

Para compreender a metalurgia da família de aços inoxidáveis martensíticos, devem ser considerados os efeitos dos elementos de liga sobre a estabilidade das fases e sobre as propriedades desses materiais:

i. Cromo

Cromo é um forte estabilizador da ferrita e é o elemento responsável pela formação da camada passiva na superfície do aço. A quantidade mínima deste elemento para garantir a proteção contra a corrosão é de 10,5% em peso. Conforme a Figura 3.4, a adição de cromo ao sistema Fe-Cr-C estabiliza a fase CCC do ferro, expandindo-a. Assim, a fase austenítica é diminuída, produzindo o “loop” da fase gama (KRAUSS, 1997). O excesso na adição de cromo resulta na formação de ferrita delta, o que diminui a resistência e a tenacidade dos aços inoxidáveis martensíticos (KIMURA et al., 2004).

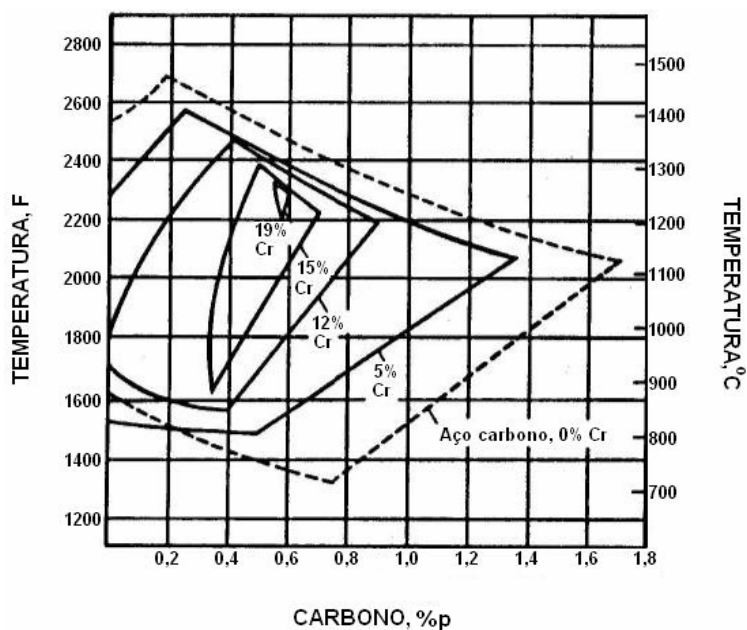


Figura 3.4. Efeito da concentração de cromo sobre o tamanho do campo austenítico (KRAUSS, 1997).

Segundo CARROUGE (2002), aços inoxidáveis baixo carbono (liga Fe-Cr-C baixo teor de C) são ferríticos ou martensíticos, sendo a microestrutura dependente da composição. Analisando-se a Figura 3.5, tem-se que:

- Para um conteúdo de cromo abaixo de 12% em peso, é possível obter uma microestrutura completamente martensítica, desde que o aço esteja completamente austenítico à elevadas temperaturas;
- Para teores de cromo acima de 14% em peso, uma estrutura completamente ferrítica é obtida mesmo à elevadas de temperaturas. Assim, o material não pode ser endurecido por têmpera.

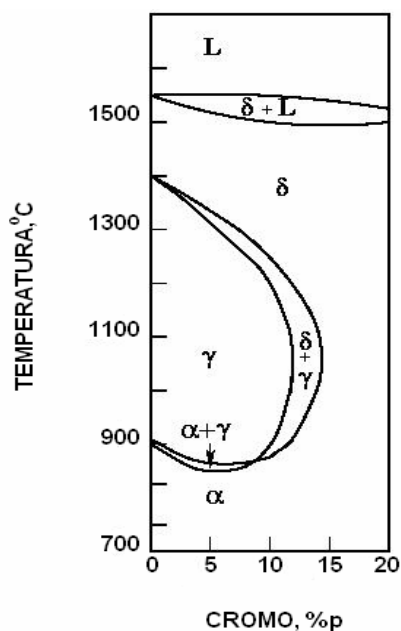


Figura 3.5. Diagrama de equilíbrio para o sistema Fe-C-Cr, de um aço baixo teor de carbono (CARROUGE, 2002).

ii. Níquel

O níquel é um elemento austenitizante (Figura 3.6), capaz de abaixar a temperatura de transformação martensítica (M_s), retardando a difusão do carbono (CARROUGE,

2002). Normalmente, a concentração de níquel é mantida baixa nos aços inoxidáveis martensíticos, assim, a austenita é estabilizada por outros elementos de liga.

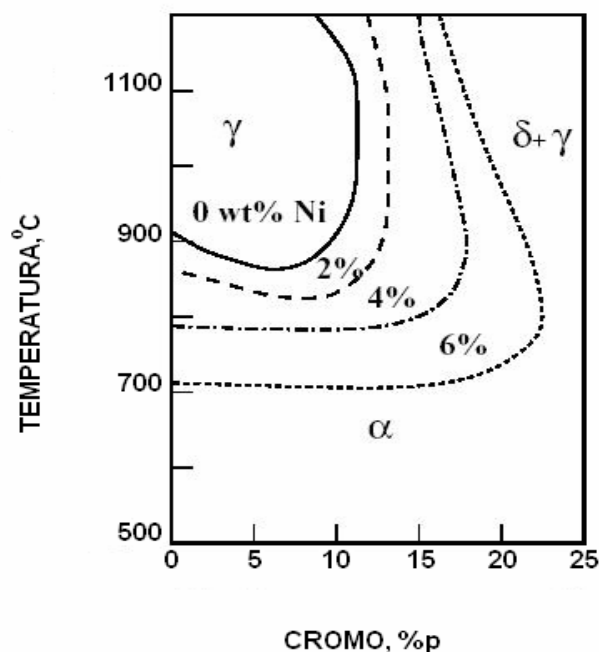


Figura 3.6. Influência do Ni sobre a faixa de estabilidade da austenita no sistema Fe-Cr (CARROUGE, 2002).

iii. Molibdênio

A adição de molibdênio ao sistema Fe-Cr-Ni, além de estabilizar a ferrita, provoca o aparecimento de fases intermetálicas. Molibdênio é introduzido para melhorar a resistência à corrosão localizada (pite), mas também é eficiente na promoção do endurecimento por solução sólida, melhorando assim, as propriedades de fluência dos aços inoxidáveis (PADILHA et al., 2002). O teor de molibdênio (Figura 3.7) na liga deve ser balanceado com a adição de elementos estabilizantes da austenita, tais como carbono, nitrogênio e níquel. Dependendo da corrosividade do ambiente, a quantidade de molibdênio deve estar entre 0-3% em peso. Um elevado conteúdo deste elemento intensifica a formação de fases secundárias, tais como fase Laves (ou épsilon: Fe_2Mo) e carbonetos (CARROUGE, 2002).

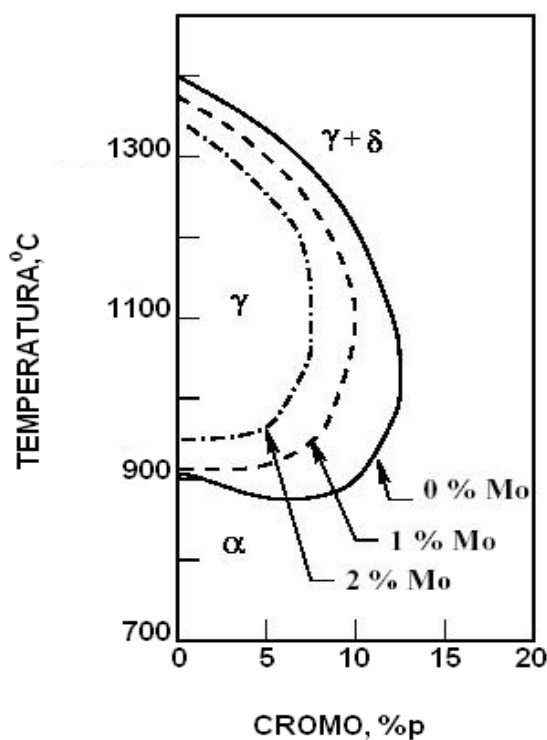


Figura 3.7. Influência do Mo sobre a faixa de estabilidade da austenita no sistema Fe-Cr (CARROUGE, 2002).

iv. Carbono e Nitrogênio

Carbono é forte estabilizador da austenita em ligas Fe-Cr (Figura 3.8) e atua no endurecimento por precipitação, principalmente quando Nb, Ti ou V estão presentes na composição da liga. O aumento da resistência quando os aços inoxidáveis martensíticos são tratados termicamente depende principalmente do teor de carbono, que pode variar nestes tipos de aços. De acordo com CARROUGE (2002), a adição crescente de carbono eleva a dureza da martensita e provoca um aumento na quantidade precipitada de fases secundárias, tais como Cr_7C_3 e M_2X , (M = metal, normalmente Cr e X = C ou N).

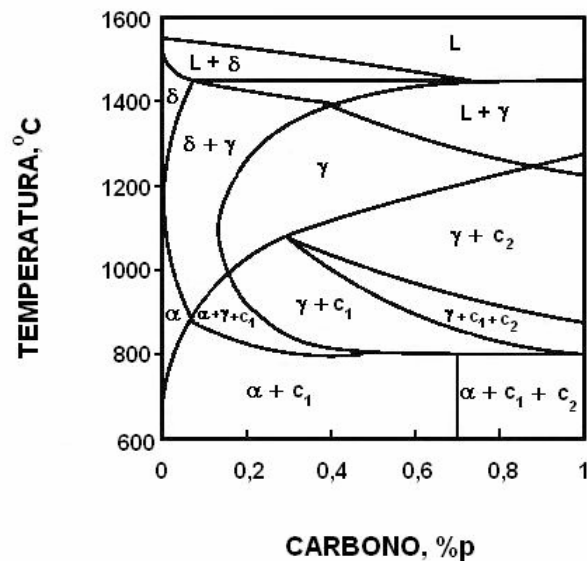


Figura 3.8. Diagrama de equilíbrio para o sistema ternário Fe-Cr-C com 13%Cr em peso. L, c_1 e c_2 , referem-se à fase líquida, $M_{23}C_6$ e M_7C_3 , respectivamente (CARROUGE, 2002).

Com o objetivo de aumentar a resistência, nitrogênio também é adicionado, pois é um elemento que atua na resistência por solução sólida, tem elevada solubilidade na austenita e melhora a resistência à corrosão (CHAUHAN et al., 2008). Um aumento do teor deste elemento na liga intensifica a dispersão fina de precipitados na matriz, principalmente de M_2X . Segundo SAN MARTIN et al. (2007), carbono e nitrogênio têm um efeito comprometedor sobre a cinética da transformação martensítica e sobre a tenacidade do aço. Portanto, seus níveis devem ser mantidos baixos, através da adição de elementos formadores de nitretos ou carbonetos. De acordo com a Figura 3.9, a presença de pequenos teores de carbono e nitrogênio são suficientes para ampliar o campo austenítico, que pode estender-se para cerca de 26%Cr na presença de combinações de 0,19%C e 0,02%N ou 0,25%N e 0,05%C (PADILHA et al., 2004).

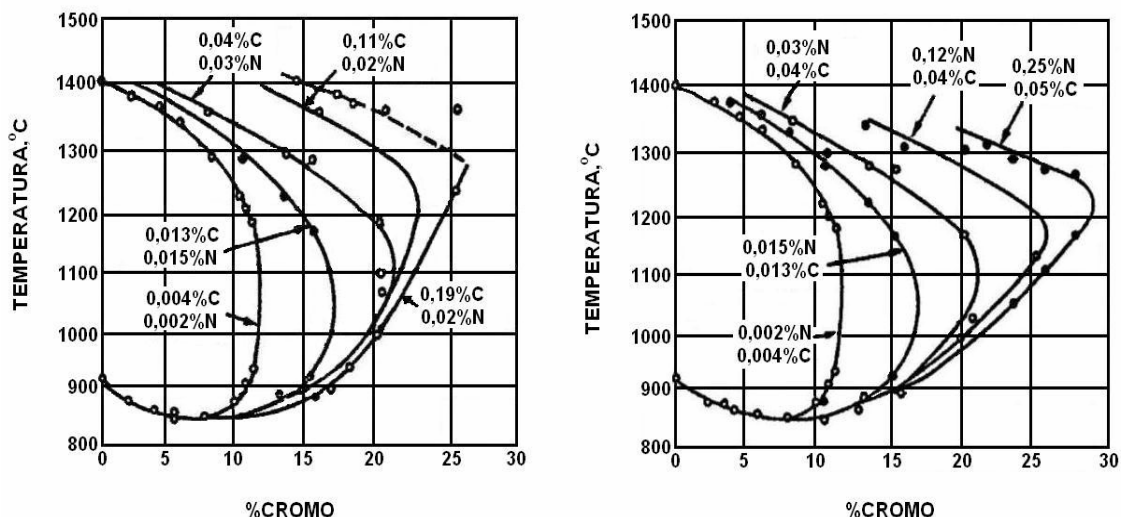


Figura 3.9. Ampliação do campo austenítico no sistema Fe-Cr para diferentes teores de carbono e nitrogênio (%peso) (PADILHA et al., 2004).

v. Outros elementos

- Manganês é estabilizante da austenita e atua na resistência à corrosão (KNEŽEVIÈ et al, 2008). Nos aços inoxidáveis, é adicionado para substituir o níquel por razões econômicas;
- O cobre é um elemento gamagêneo e contribui para a resistência à corrosão. Tem uma solubilidade relativamente baixa na ferrita e forma precipitados ricos em cobre, que podem fornecer sítios de nucleação para a fase de Laves (KNEŽEVIÈ et al, 2008);
- Silício é estabilizante da ferrita e não têm efeito direto sobre a precipitação de carbonetos e sobre a dureza da martensita. Contudo, para manter uma microestrutura completamente austenítica à elevadas temperaturas, a concentração de silício não pode exceder 0,7% em peso;
- O titânio, forte estabilizador da ferrita, limita a precipitação de carbonitretos de cromo, molibdênio e vanádio, tais como M_2X e MX , que podem reduzir a resistência à corrosão e provocar endurecimento secundário durante o revenimento. Esse elemento também é efetivo na manutenção de uma microestrutura fina na Zona Afetada pelo Calor (ZAC), devido ao efeito dos

precipitados de TiN sobre a movimentação das discordâncias (ancoramento de contornos) (CARROUGE, 2002);

- Com relação ao vanádio, a maior porção deste elemento está na matriz do que nos carbonetos, mas precipitados VC são observados em aços com elevado teor de Si. Na ferrita delta pode ocorrer precipitação de V_4C_3 (CARROUGE, 2002);
- O nióbio, assim como o Ti, inibe a formação de carboneto de cromo, pois apresenta maior afinidade pelo carbono. Assim, precipita-se carboneto de nióbio e o cromo permanece em solução sólida.

3.2.3 Microestrutura dos aços inoxidáveis martensíticos

Segundo RODRIGUES et al., (2004), aços inoxidáveis martensíticos apresentam uma microestrutura formada de martensita com precipitados, austenita retida e/ou ferrita delta. Estes materiais são comercializados no estado recozido, apresentando uma matriz ferrítica com carbonetos esferoidizados dispersos, conforme micrografia da Figura 3.10.

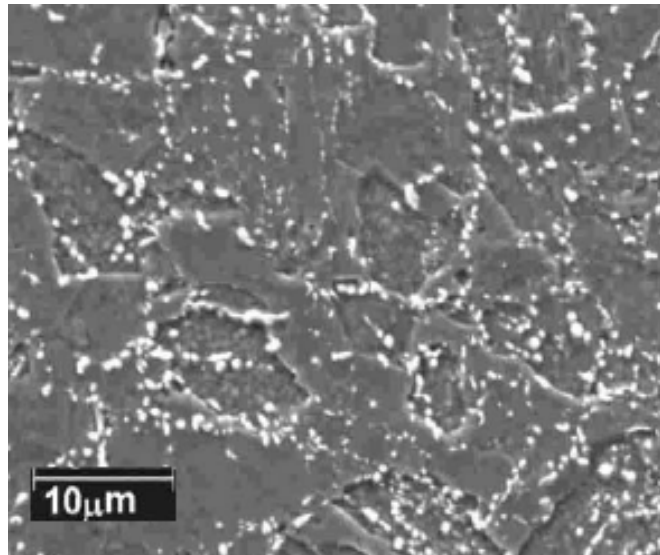


Figura 3.10. Microestrutura de um aço inoxidável martensítico no estado recozido, constituído de carbonetos esferoidizados, dispersos na matriz ferrítica (CARDOSO et al., 2003).

3.2.3.1 Martensita

A martensita é o produto da transformação adifusional da austenita, durante o tratamento térmico de têmpera. O carbono, que estava em solução sólida nos sítios octaédricos na austenita, fica retido na martensita que contém três vezes mais interstícios octaédricos, dispostos em três sub-redes. Quando átomos de carbono se alojam em algumas destas sub-redes, a martensita adota uma estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC) (CARROUGE, 2002).

A transformação da martensita é atérmica, ou seja, a quantidade de martensita formada depende apenas do resfriamento abaixo da temperatura M_s e não do tempo em que o material fica exposto a esta temperatura. Este comportamento é expresso pela equação 3.8 (CARROUGE, 2002):

$$V_m = \exp[-0,011(M_s - T_q)] \quad (3.8)$$

na qual V_m é a fração de martensita e T_q é a temperatura de resfriamento abaixo de M_s .

Segundo CARROUGE (2002), as tensões associadas com a formação da martensita são grandes, forçando-a a adotar o formato de lâminas para melhor acomodar a deformação. Em ligas contendo menos de 0,6% de carbono (% peso) a martensita se forma em ripas que estão alinhadas paralelamente uma às outras. A deformação tetragonal causada pelo carbono retido na estrutura impede a movimentação das discordâncias, sendo este o motivo pelo qual a martensita é mais dura do que a austenita. A dureza da martensita aumenta significativamente com o conteúdo de carbono, conforme os dados dispostos na Tabela III.2.

Tabela III.2. Efeito da adição de carbono sobre a dureza da martensita em aços 12Cr 0,25Si 0,02N (% peso), depois de têmpera a 1050°C (CARROUGE, 2002).

Carbono %peso	0,068	0,133	0,206	0,450	0,600
Dureza HV 10 _{kg}	364	462	480	580	620

3.2.3.2 Ferrita delta

De uma maneira geral, a presença de ferrita delta nos aços inoxidáveis está associada à menores valores de tenacidade. Apesar desta fase ser dúctil e tenaz, ela quase não dissolve carbono em sua matriz e durante um resfriamento mais lento pode formar precipitados em seu contorno, sendo esta uma das causas que leva à diminuição da tenacidade do material. A ferrita delta apresenta maior susceptibilidade às transformações de fase do que a austenita, em virtude do maior coeficiente de difusão associado à sua estrutura cristalina CCC e à alta concentração de alguns elementos, como o Cr e Mo, nela dissolvidos. Como consequência da instabilidade da ferrita, as fases secundárias podem ser formadas durante os tratamentos térmicos. As Figuras 3.11, 3.12 e 3.13 ilustram algumas morfologias que a ferrita delta pode apresentar em aços inoxidáveis martensíticos quando soldados. A presença de ferrita delta em redes reduz a fluência e a tenacidade, enquanto que a morfologia poligonal (Figura 3.12) produz uma redução significativa na dureza e, também, na tenacidade do material.

De acordo com OÑORO (2006), os aços inoxidáveis martensíticos têm tendência a formar ferrita delta principalmente durante os processos de soldagem. A presença desta fase tem sido relacionada à vários efeitos negativos sobre as propriedades mecânicas desses materiais. A ferrita delta pode promover o aparecimento de trincas no material durante a solidificação, fragilizando-o nas temperaturas de serviço.



Figura 3.11. Rede de ferrita delta em uma matriz martensítica revenida (OÑORO, 2006).

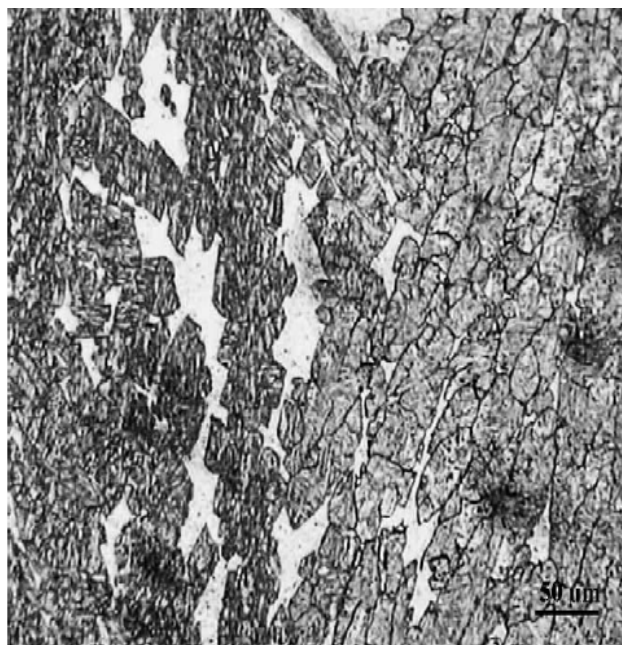


Figura 3.12. Ferrita delta poligonal em uma matriz martensítica revenida (OÑORO, 2006).

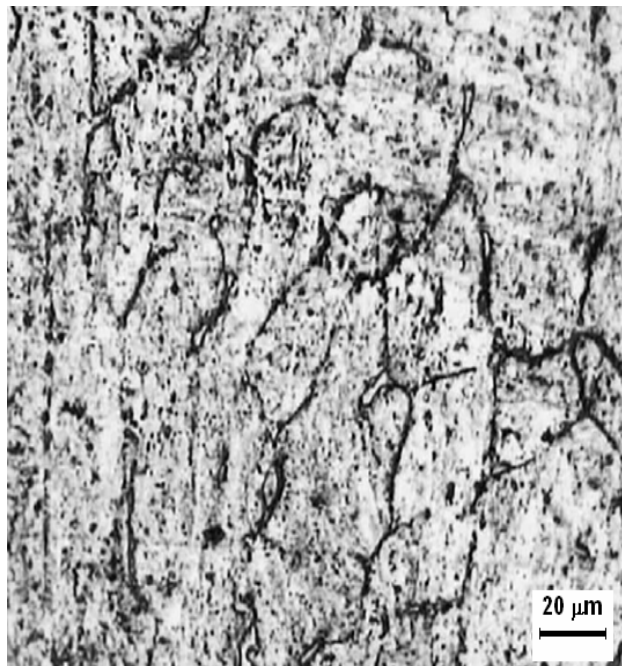


Figura 3.13. Ferrita delta globular em uma matriz martensítica revenida (OÑORO, 2006).

Em aços inoxidáveis duplex e austeníticos, a quantificação da ferrita delta é realizada pelo método magnético. Todavia, este método não é aplicável aos aços inoxidáveis martensíticos, pois tanto a martensita quanto a ferrita são ferro-magnéticas. Assim, a quantificação da fração de ferrita nos aços inoxidáveis martensíticos é através de métodos padrões de contagem de pontos, especificados em normas, ou análise de imagens por softwares. Segundo CARROUGE (2002), um grande número de investigadores forneceu equações e diagramas para prever a quantidade máxima de ferrita delta presente nos aços inoxidáveis. A maioria dos trabalhos relacionados com a previsão de ferrita delta em tais aços foi realizada no campo da soldagem. Para se avaliar o efeito dos elementos presentes na composição química da liga, foram desenvolvidas expressões que os agruparam, conforme seus efeitos ferritizantes e austenitizantes em respectivamente, Cromo Equivalente (Cr_{eq}) e Níquel Equivalente (Ni_{eq}). O Diagrama de Schaeffler (Figura 3.14), desenvolvido nos anos 50, oferece um método de representação do efeito da composição da liga para a microestrutura do metal de solda à temperatura ambiente e fração volumétrica das fases. As regiões do diagrama representam a microestrutura de cada classe de aço inoxidável. Portanto, o método de

Schaeffler permite uma primeira avaliação da microestrutura como função da composição da liga (PADILHA et al., 2002). Para a utilização deste diagrama, calculam-se os equivalentes de Cr e Ni (Equações 3.9 e 3.10), assim a microestrutura é determinada pela localização do ponto (Cr_{eq} , Ni_{eq}) no diagrama.

$$Ni_{eq} = Ni + 30C + 0,5Mn \quad (\% \text{peso}) \quad (3.9)$$

$$Cr_{eq} = Cr + Mo + 1,5Si + 0,5Nb \quad (\% \text{peso}) \quad (3.10)$$

O Diagrama de Schaeffler foi melhorado pela adição da contribuição do nitrogênio no Diagrama de DeLong. Outros estudos foram feitos nesse sentido e o diagrama da Figura 3.15 fornece o teor de ferrita em fração volumétrica e representa um melhoramento significativo para a previsão na região deste diagrama composta por ferrita e martensita. A Tabela III.3 mostra a evolução das fórmulas para Cr_{eq} e Ni_{eq} (CARROUGE, 2002).

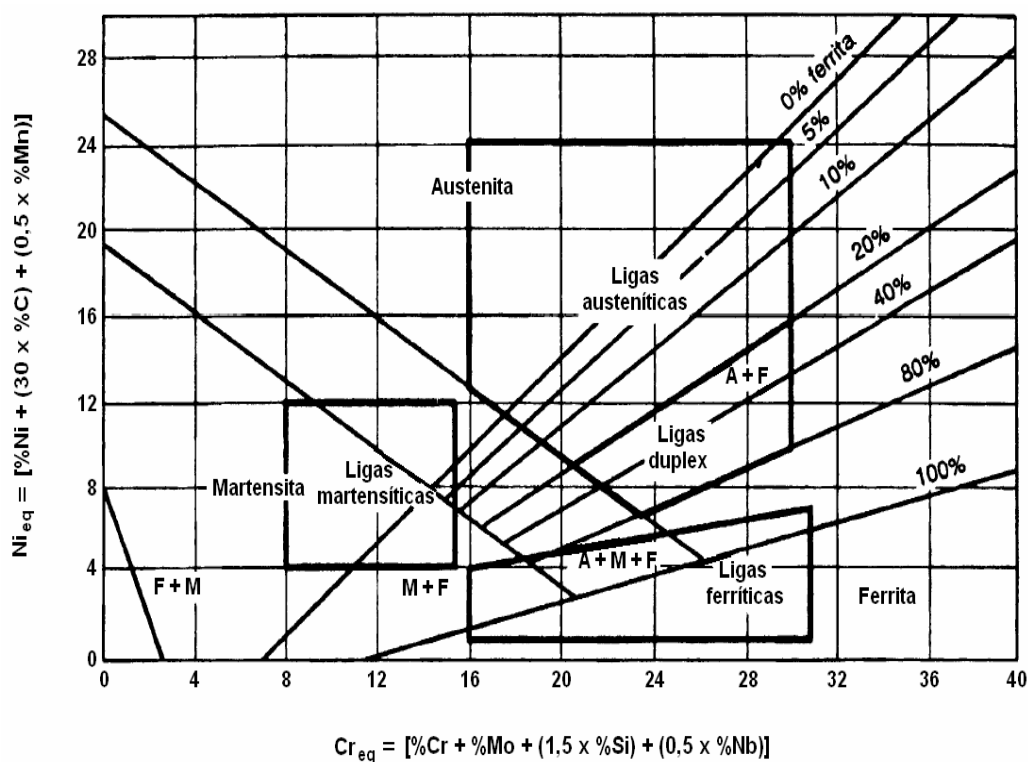


Figura 3.14. Diagrama de Schaeffler. F, M e A representam a ferrita, austenita e martensita, respectivamente (PADILHA et al., 2002).

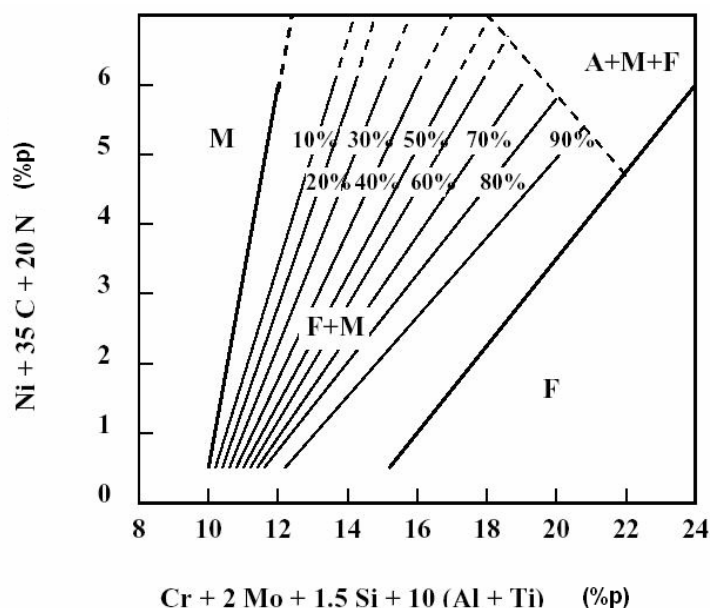


Figura 3.15. Diagrama Ferrita-Martensita com linhas de ferrita em fração volumétrica (CARROUGE, 2002).

Tabela III.3. Evolução das fórmulas para Cr e Ni equivalentes (CARROUGE, 2002).

Fonte	Ano	Cr _{eq} (%peso)	Ni _{eq} (%peso)
Schaeffler	1949	Cr+Mo+1,5Si+0,5Nb	Ni+0,5Mn+30C
DeLong et al.	1956	Cr+Mo+1,5Si+0,5Nb	Ni+0,5Mn+30(C+N)
Kaltenhauser	1971	Cr+6Si+8Ti+4Mo+2Al	4Ni+2Mn+40(C+N)
WRC-1992	1992	Cr+Mo+0,7Nb	Ni+0,25Cu+35C+20N
Balmforth et al.	2000	Cr+2Mo+10(Al+Ti)	Ni+35C+20N

Os diagramas de Schaeffler e de DeLong oferecem um caminho prático para a estimativa quantitativa da microestrutura do material, contudo o efeito que a taxa de resfriamento pode ter sobre estes balanços ainda não foram relatados (CARROUGE, 2002). Além disso, de acordo com BRIGGS et al. (1965), as expressões para Cr_{eq} e Ni_{eq} apresentam exatidão limitada, pois não consideram a segregação, que pode ter influência em alguns casos.

3.2.3.3 Austenita retida e Fases secundárias

Segundo CARROUGE (2002), a austenita pode estar presente em aços inoxidáveis martensíticos como resultado de dois diferentes processos. A adição de elementos substitucionais abaixa a temperatura M_s e, conseqüentemente, ao se resfriar no campo austenítico, pode ocorrer uma transformação martensítica incompleta. Por outro lado, a austenita pode ser retida na microestrutura como um resultado de um recozimento intercrítico, ou seja, realizado a uma temperatura acima do início da formação da austenita. Neste caso, a quantidade de austenita é dependente das condições do tratamento térmico.

Em aços inoxidáveis martensíticos a tenacidade e a ductilidade aumentam quando grãos austeníticos encontram-se dispersos na matriz martensítica. Quando a austenita retida está presente próxima a uma trinca, o campo de deformação nesta região induz a transformação em martensita. Esta transformação mecanicamente induzida pode absorver energia e assim, elevar a tenacidade. A expansão volumétrica associada à transformação martensítica tende a fechar a trinca e aliviar a tensão na região. Este mecanismo absorve a energia de deformação durante a fratura e assim, limita a extensão da trinca (CARROUGE, 2002).

Conforme KOLUKISA (2007), os aços inoxidáveis martensíticos são geralmente imunes à formação da fase sigma. A formação desta fase intermetálica é decorrente da decomposição da ferrita delta, através de uma transformação eutetóide. Portanto, como há um controle sobre a quantidade de ferrita delta presente nos aços inoxidáveis martensíticos, a fase sigma não se formará. O estudo da fase sigma tem interesse tecnológico para o caso dos aços inoxidáveis com microestrutura duplex (austenita e ferrita), pois esta fase está associada com a queda da concentração de Cr e Mo nos contornos de grãos e, conseqüentemente, pode ter um efeito prejudicial sobre a resistência à corrosão por pite (REISCH et al., 2006).

A presença de molibdênio e cromo na composição dos aços inoxidáveis pode levar à formação da fase chi (χ , $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$), de estrutura CCC, após o tratamento térmico, principalmente nos contornos de grãos e próxima às discordâncias dentro da matriz. A

precipitação desta fase nos contornos de grãos promove a diminuição do conteúdo de cromo em uma extensão que pode promover a corrosão intergranular. A diminuição de reforçadores de solução sólida (Cr, Mo, Ni) devido à formação da fase chi pode resultar em uma forte queda do limite de elasticidade e também um efeito reverso sobre a tenacidade e a ductilidade do material (XU et al., 2007).

A fórmula $M_{23}C_6$ é a notação mais geral para o carboneto $Cr_{23}C_6$, podendo o Fe, Ni e Mo substituir o átomo de Cr. Este carboneto possui estrutura CFC e se precipita preferencialmente nas regiões dos contornos de grãos e nas discordâncias no interior destes. Sua presença está associada à sensitização, ou corrosão intergranular, e também, com a diminuição da ductilidade e tenacidade.

3.3 Fabricação de Tubos Sem Costura

3.3.1 Produção de tubos sem costura na Vallourec & Mannesmann do Brasil

3.3.1.1 Forno de aquecimento de blocos

Os blocos com 180mm de diâmetro, produzidos na Villares Metals, são aquecidos no Forno de Aquecimento de Blocos (FB) da V&M do Brasil, para serem laminados. O FB é um forno de aquecimento rotativo do tipo contínuo, no qual o material frio é carregado na soleira, a qual à medida que gira, leva-o às zonas de temperatura cada vez mais altas, fazendo um ciclo completo através do forno. Na V&M do Brasil, este forno apresenta 278 posições para blocos com até 5m de comprimento e opera com uma mistura de gás de alto-forno e gás natural, podendo atingir uma temperatura de 1350°C.

Blocos com diâmetro de 180mm e comprimentos específicos são aquecidos no FB, para serem encaminhados ao processo de laminação. O aquecimento dos blocos no FB ocorre na faixa de temperatura de 1240 a 1300°C para a maioria dos produtos. O tempo de forno depende fundamentalmente do diâmetro do bloco, da análise química e dos set-points das zonas de aquecimento. Um sistema “on-line” de otimização gerencia os parâmetros do forno e orienta o desenformamento do material, baseando-se na temperatura calculada para o centro do bloco e na heterogeneidade ao longo da seção deste (CARVALHO, 2007).

3.3.1.2 Processo de laminação de tubos sem costura

De acordo com CARVALHO (2007), a linha de laminação contínua da V&M do Brasil, esquematizada na Figura 3.16, opera desde 1995 na usina Barreiro em Belo Horizonte – MG, produzindo tubos de aço sem costura com diâmetros de 26,9 a 177,8mm e comprimentos de 6,0 a 22,0m. As principais aplicações desses produtos estão no setor automotivo e indústrias petroquímicas.

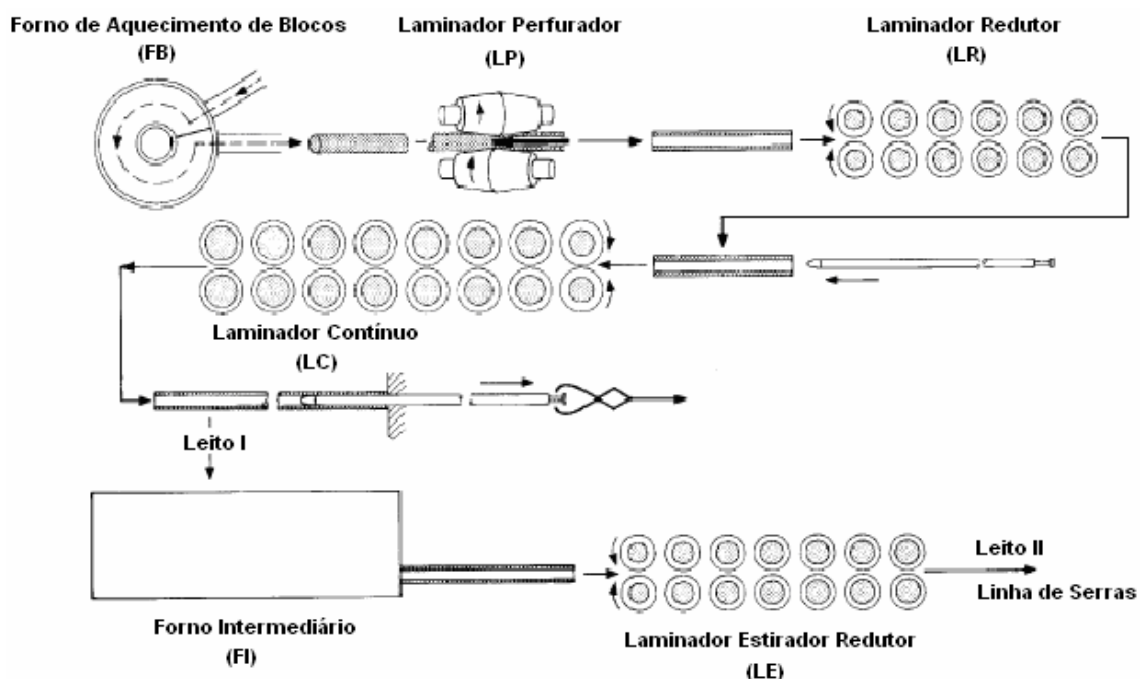


Figura 3.16. Linha de laminação contínua de tubos sem costura da V&M do Brasil (CARVALHO, 2007).

Após o desenformamento, o bloco segue sobre um leito de rolos ao Laminador Perfurador (LP) em aproximadamente 40s com uma queda de temperatura estimada em 20°C. O LP é composto por dois cilindros em forma de barril, cujos eixos apresentam uma inclinação de 12°. Este laminador tem a função de perfurar os lingotes previamente aquecidos no FB. A principal característica desta primeira etapa de laminação é a formação de um vazio no centro da peça, devido às tensões trativas produzidas pelos cilindros. Para evitar expansão excessiva e controlar o diâmetro da lupa, duas guias

posicionadas a 90° do par de cilindros confinam o material na região central do passe do laminador perfurador, conforme mostrado na Figura 3.17. Após a laminação no LP, a temperatura na superfície externa da lupa é de aproximadamente 1200°C. A temperatura na superfície interna é cerca de 50°C acima da observada na superfície externa, devido à maior deformação e à baixa capacidade de extração de calor pela ponta de perfuração.

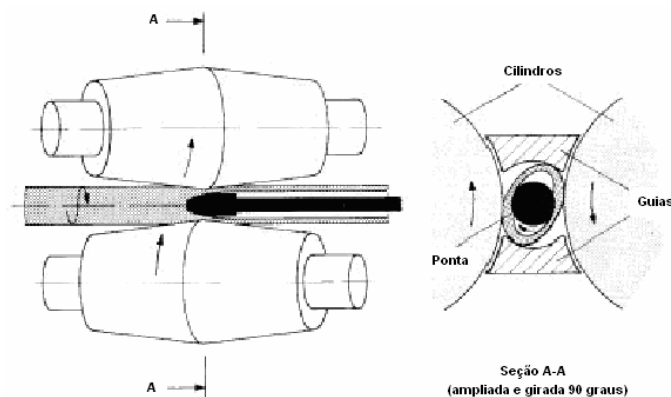


Figura 3.17. Processo de perfuração (CARVALHO, 2007).

Após a laminação, o conjunto biela/ponta é retirado e a lupa é removida lateralmente através de uma rampa inclinada, até a entrada do Laminador Redutor (LR) que padronizará o diâmetro da lupa para o Laminador Contínuo (LC). O LR possui seis cadeiras, cada uma com três cilindros dispostos a 120°. A transferência da lupa até o LR demora aproximadamente 20s e a queda de temperatura é estimada em aproximadamente 20°C. Assim, a lupa entra no LR a aproximadamente 1180°C e, após a laminação nas 6 cadeiras sua temperatura será de aproximadamente 1170°C. Em seguida, no LC, o mandril é introduzido na lupa, passando ambos através de oito cadeiras, cada uma com dois cilindros. Nesta etapa, a lupa entra no LC a aproximadamente 1150°C e, após a laminação nas 6 cadeiras, sua temperatura será maior do que 1000°C. As lupas são produzidas em três diâmetros padronizados, com espessuras de parede bastante próximas as do produto final.

A lupa segue para o Leito de Resfriamento (Leito I), antes de ser reaquescida no Forno Intermediário (FI), cuja temperatura pode atingir 1050°C. Após ser desenformado e

descarepado, o material é processado no Laminador Redutor Estirador (LE), que pode trabalhar com até vinte e quatro cadeiras, cada qual com três cilindros dispostos a 120° entre si. Posteriormente, a lupa é resfriada naturalmente no Leito II e em seguida, é encaminhada à linha de serras para ser cortada no comprimento final do produto. Os produtos são agrupados e seguem para linha de ajustagem para processamentos adicionais.

CAPÍTULO 4: MATERIAL E METODOLOGIA

4.1 Material Estudado

Neste trabalho foi utilizado o aço inoxidável martensítico DIN X20Cr13, cuja composição química está especificada na Tabela IV. 1. Este material é empregado como produtos tubulares na extração de petróleo, o que requer resistências mecânica e a corrosão elevadas.

Tabela IV. 1. Composição química do aço DIN X20Cr13 (% em peso).

C	Si	Mn	S	P	Ni	Cr	Mo	Cu	Al	V	Nb	Ti	N
0,21	0,35	0,6	0,005	0,02	0,2	13,4	0,08	0,2	0,003	0,08	0,01	0,01	0,05

O aço DIN X20Cr13 é fornecido, principalmente, pela empresa Villares Metals à V&M do Brasil, na forma de blocos laminados, descascados e recozidos, com diâmetro de 180mm. Esta liga não deve apresentar interrupções, emendas, dobras, inclusões e trincas; o teor de ferrita delta deve ser inferior a 3%. Na V&M do Brasil, estes blocos são reaquecidos no FB, a 1240°C, com um tempo de encharque de 30 minutos, aproximadamente. Posteriormente, são encaminhados ao processo de laminação de tubos sem costura, conforme já descrito no presente trabalho. A temperatura do bloco quando este é perfurado no LP é de aproximadamente 1220°C, gastando um tempo aproximado de 40s do FB até o LP. Após o processamento mecânico, o tubo de aço inoxidável é temperado e revenido, recebendo a classificação API L8013Cr. As dimensões do tubo dependerão das especificações do cliente.

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 a corrosão e, suspeita-se também sua relação com o aparecimento de defeitos, tais como dobras, durante a conformação mecânica do material.

4.1.1 Amostragem

Amostras foram retiradas da seção longitudinal do tubo sem costura da liga DIN X20Cr13, conforme esquematizado na Figura 4.1. O tubo apresentava 14,8mm de espessura de parede. Foram separadas amostras para tratamento térmico e para usinagem de corpos de prova para ensaios mecânicos de torção a quente.

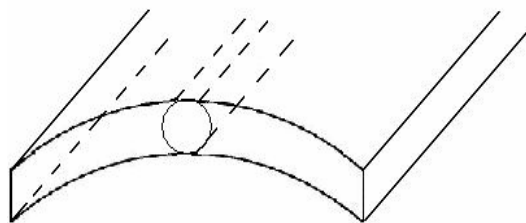


Figura 4.1. Seção de amostragem no tubo sem costura.

4.2 Simulações no Thermo-Calc

A partir da composição da liga (Tabela IV.1) foram feitas simulações no software Thermo-Calc, versão 4, empregando do banco de dados TCFE4 para aços e ferro-ligas. Este software calcula a energia livre de Gibbs mínima para as fases mais estáveis, usando funções ajustadas de vários dados termodinâmicos experimentais, tais como, potencial químico, entalpias, contornos de fases e solubilidade de elementos. As simulações realizadas no Thermo-Calc tiveram como objetivos:

- i. mapear as faixas de estabilidade das fases de maior interesse, quais sejam, austenita e ferrita delta;
- ii. estudar a influência dos elementos C e Cr sobre o campo de estabilidade destas fases.

Tais objetivos visaram um estudo das fases presentes no bloco do aço DIN X20Cr13 durante o encharque deste material no FB e na primeira etapa de laminação, ou seja, no LP.

4.3 Tratamentos Térmicos

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, modelo INFRATHERM-ANALÓGICA, refrigerado a água e revestido por uma carcaça de alumínio. Este forno é aquecido por radiação de quatro lâmpadas alógenas com filamento de tungstênio, tendo argônio como atmosfera de proteção contra oxidação. Um controlador EUROTHERM, modelo 2408, equipado com um microprocessador digital com estabilidade de temperaturas de $\pm 1\text{K}$ foi utilizado nos experimentos.

A amostra do material, na forma de cubos com aresta de aproximadamente 5mm, foi acoplada a um termopar, tipo cromel-alumel, e inserida no tubo de quartzo na região central do forno, sob fluxo de argônio. As amostras foram austenitizadas com atmosfera de proteção de argônio nas faixas de temperaturas susceptíveis à formação de ferrita delta, quais sejam 1250, 1300 e 1350°C. O ciclo térmico utilizado constituiu-se no aquecimento dos corpos de prova da temperatura ambiente até a temperatura de interesse, em 10 minutos. Para cada temperatura, foram feitos tratamentos térmicos durante 15, 30 e 60 minutos. Foram realizados também tratamentos térmicos à 1250 e 1300°C, durante 30 minutos, sem atmosfera de proteção de argônio para forçar a descarbonetação da amostra, com o propósito de simular as condições industriais de encharque do bloco de DIN X20Cr13 no FB. Posteriormente, para todos os tratamentos térmicos, foi efetuada têmpera em água, em no máximo 10s, após a retirada dos corpos de prova do forno.

4.4 Caracterização da Microestrutura

A caracterização da microestrutura foi feita no material como recebido e nas amostras submetidas aos tratamentos térmicos. Após o embutimento das amostras em resina termofixa, foram realizados os seguintes procedimentos:

- i. Lixamento sob fluxo de água das amostras embutidas, utilizando-se lixas de carvão de silício de 100, 240, 300, 400, 600 e 1000mesh, nesta sequência;
- ii. Polimento das amostras em pano, com pasta abrasiva de diamante, de 9, 3 e 1 μm , nesta sequência;

iii. Ataque com reagente Villela.

4.4.1 Microscopia Ótica e Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise metalográfica das amostras foi realizada através do microscópio óptico (MO) e do microscópio eletrônico de varredura, equipado com espectrômetro de raios-X dispersivo em energia (MEV-EDS).

No microscópio ótico Leitz modelo Durimet II foram efetuadas análises metalográficas de seções polidas das amostras. A quantificação da fração volumétrica de ferrita delta nas amostras foi realizada através de análise de imagens pelo software IMAGE J 1.38. No MEV marca JEOL modelo JSM 6360 LV, equipado com EDS, foram feitas análises químicas quantitativas de micro-regiões das amostras, mapeamento da distribuição dos elementos químicos e exames metalográficos através de análise de imagens.

4.5 Ensaios Mecânicos

4.5.1 Ensaios Mecânicos de torção a quente

Ensaios mecânicos de torção a quente objetivaram a caracterização da trabalhabilidade a quente do aço DIN X20Cr13. Foram obtidas curvas tensão-deformação simples. Tais ensaios foram realizados em um equipamento servo-hidráulico computadorizado, marca MTS, modelo 810-14. A unidade servo-hidráulica de torção consiste de um motor hidráulico, controlado por uma servo-válvula. O forno utilizado nos tratamentos térmicos completa o equipamento para a realização dos ensaios mecânicos de torção a quente. A interface, modelo OMEGA WB-ASC CARD, acoplada ao equipamento servo-hidráulico da MTS, juntamente com o software TESTSTAR foram utilizados para coletar os dados dos ensaios. No geral, a máquina de torção permite uma taxa de deformação de 10^{-2} a $10s^{-1}$ e uma temperatura de trabalho que pode alcançar $1370^{\circ}C$.

A aquisição dos dados pela máquina de torção se dá pelos sinais de torque e de deformação, ambos medidos em Volt, lidos durante cada ensaio de torção, que são convertidos em tensão-deformação. Inicialmente, o torque τ é calculado pela Equação 4.1:

$$\tau = \frac{\text{leitura (Volt)}}{10} \times FST \times \frac{FS}{100\%} \quad (4.1)$$

na qual FST é a capacidade da célula de torque, 30Nm, e FS uma porcentagem, 10, 20, 50 ou 100% da capacidade máxima da célula de torque. A tensão equivalente é calculada usando-se a Equação 4.2, sendo R o raio do corpo de prova.

$$\sigma = \frac{3,3\sqrt{3}}{2\pi R^3} \tau \quad (4.2)$$

O número de voltas (n_v) é obtido da leitura em volts de um potenciômetro medidor de rotação angular usando a expressão 4.3:

$$n_v = \frac{\text{leitura (volts)}}{10} \times FSV \times \frac{FS}{100\%} \quad (4.3)$$

na qual FSV é a escala do número de voltas, neste caso 30 voltas, e FS é uma porcentagem 10, 20, 50 ou 100% do valor máximo do número de voltas. A deformação angular, θ , é então calculada conforme a Equação 4.4:

$$\theta = 2\pi n_v \quad (4.4)$$

Assim, a deformação equivalente, ε_{eq} , é dada pela expressão 4.5, na qual L é o comprimento útil do corpo de prova:

$$\varepsilon_{eq} = \frac{\theta R}{L\sqrt{3}} \quad (4.5)$$

Os corpos de prova (cp's) para torção foram usinados a partir do tubo sem costura do aço DIN X20Cr13, com eixo de torção dos cp's paralelos à direção longitudinal do tubo. Os cp's possuíam um comprimento útil de 19mm e 6,4mm de diâmetro. Os detalhes das dimensões dos cp's estão ilustrados na Figura 4.2.

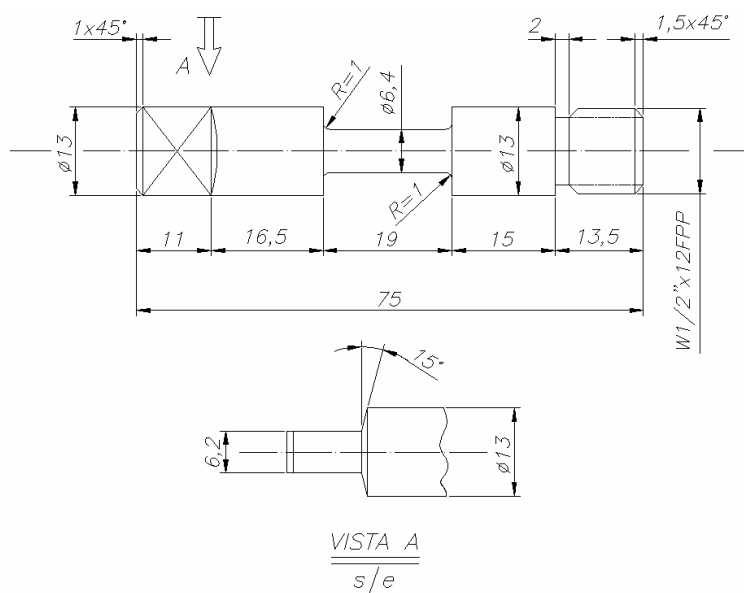


Figura 4.2. Dimensões (em mm) do corpo de prova do tubo de DIN X20Cr13 para ensaios de torção a quente.

Durante os testes, o cp foi rosqueado à garra direita do equipamento de torção e inserido no tubo de quartzo, encaixando-se à garra esquerda. Dentro do tubo, uma pressão positiva de argônio foi mantida para evitar a oxidação do cp. Um termopar tipo cromel-alumel foi acoplado ao cp para a medição da temperatura.

O procedimento do ensaio de torção simples para obtenção das curvas Tensão x Deformação consistiu em aquecer o cp a uma temperatura de 1250°C, mantendo-se por 5min, e em seguida resfriá-lo até a temperatura de deformação a uma taxa de 1°C/s. A amostra permaneceu nesta temperatura por 3min com o objetivo de promover sua homogeneização. A deformação (ε) aplicada foi de 3 e as taxas de deformação ($\dot{\varepsilon}$) 0,1; 1 e 10s⁻¹. As condições de processamento descritas acima estão detalhadas Tabela IV.2 e esquematizadas na Figura 4.3.

Tabela IV.2. Parâmetros dos ensaios de torção simples.

Temperatura de ensaio (°C)	Deformação = 3		
	Taxa de deformação (s ⁻¹)		
900	0,1	1,0	10,0
1000	0,1	1,0	10,0
1100	0,1	1,0	10,0
1200	0,1	1,0	10,0
1250	0,1	1,0	10,0

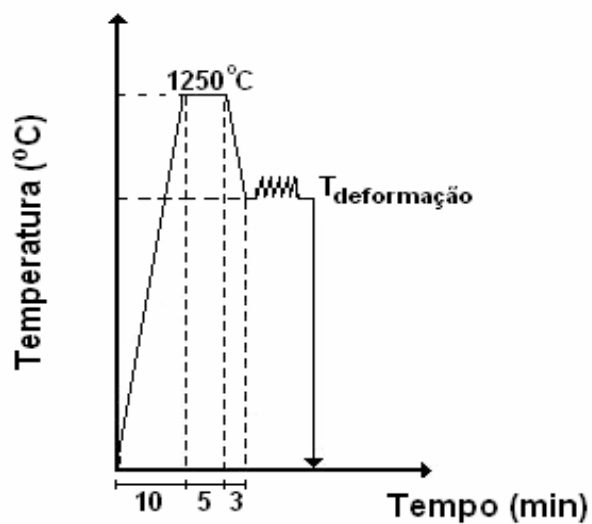


Figura 4.3. Ciclos térmicos empregados durante os ensaios de torção simples.

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Simulações via Thermo-Calc

A partir da simulação no software Thermo-Calc, versão 4, utilizando o banco de dados TCFE4, foi obtido o diagrama de equilíbrio fração volumétrica versus temperatura (Figura 5.1), para uma composição química fixa, conforme especificada na Tabela IV.1. Nas simulações foi dada ênfase ao campo de estabilidade das fases ferrita e austenita, visto que a presença de ferrita delta pode comprometer as propriedades mecânicas e promover o aparecimento de defeitos na superfície dos tubos sem costura. Concomitante ao fator descrito acima, estão as temperaturas de processamento dos tubos sem costura (também apresentadas na Figura 5.1): 1240°C no forno de aquecimentos de blocos (FB); no laminador perfurador (LP), 1220°C na superfície externa da lupa e 1270°C na superfície interna.

O diagrama de equilíbrio da Figura 5.1 mostra que o início da solidificação da liga ocorre a aproximadamente 1480°C, com formação de ferrita delta. Esta fase permanece estável até uma temperatura um pouco abaixo de 1240°C. A austenita também se forma à temperaturas elevadas, sendo estável na faixa entre 1417 a 790°C. A coexistência das fases delta e gama ocorre entre 1417 a 1240°C. Nas temperaturas de interesse da laminação de tubos sem costura, ou seja 1270, 1240 e 1220°C, há predominância da austenita, com frações volumétricas de equilíbrio de 85, 97 e 100%, respectivamente.

As Figuras 5.2 e 5.3 são diagramas de equilíbrio Temperatura versus Composição (% peso) de carbono e cromo, respectivamente. Estes diagramas mostram o efeito do carbono e do cromo sobre o campo de estabilidade do ferro CCC e CFC. Nessas simulações, apenas o carbono e o cromo variaram, enquanto os outros elementos, constituintes da liga DIN X20Cr13, permaneceram fixos. O diagrama da Figura 5.1 representa uma isopleta dos diagramas das Figuras 5.2 e 5.3, correspondente às composições químicas de 0,21 e 13,4% de carbono e cromo, nesta ordem.

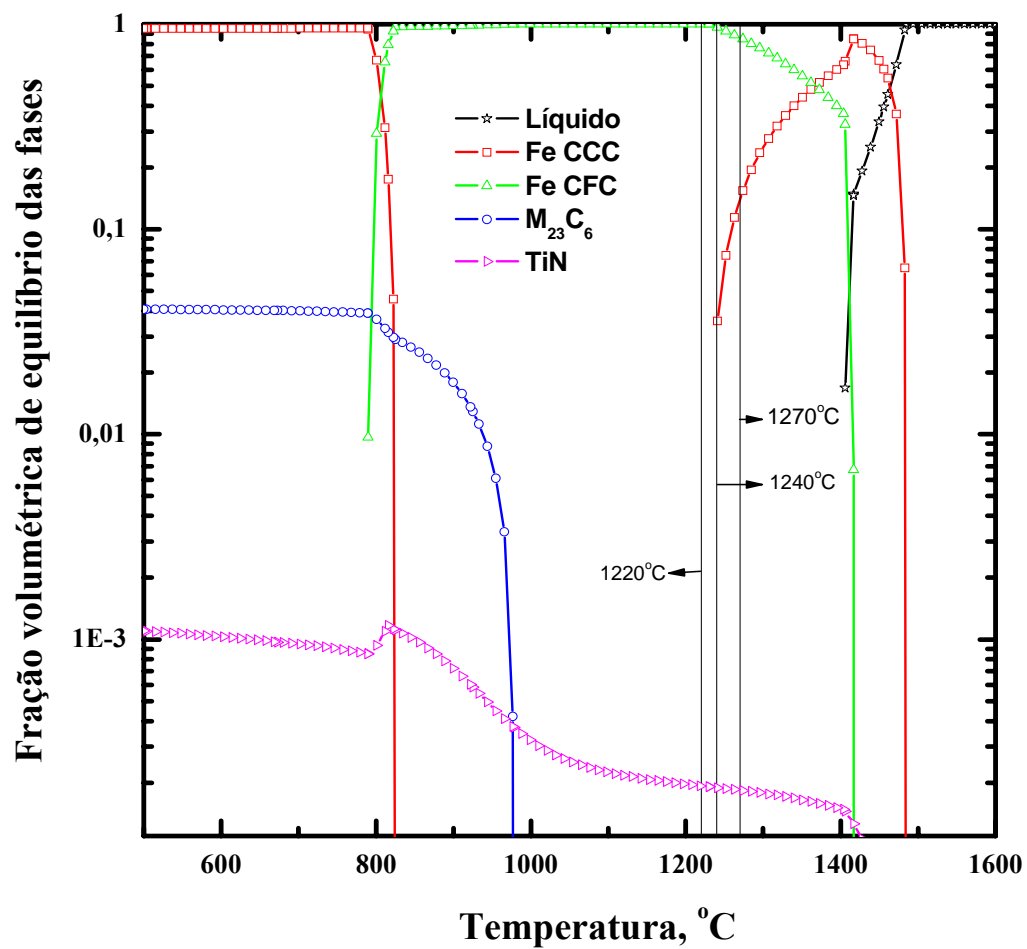


Figura 5.1. Diagrama Temperatura versus Fração volumétrica de equilíbrio das fases do aço DIN X20Cr13, para uma composição química fixa.

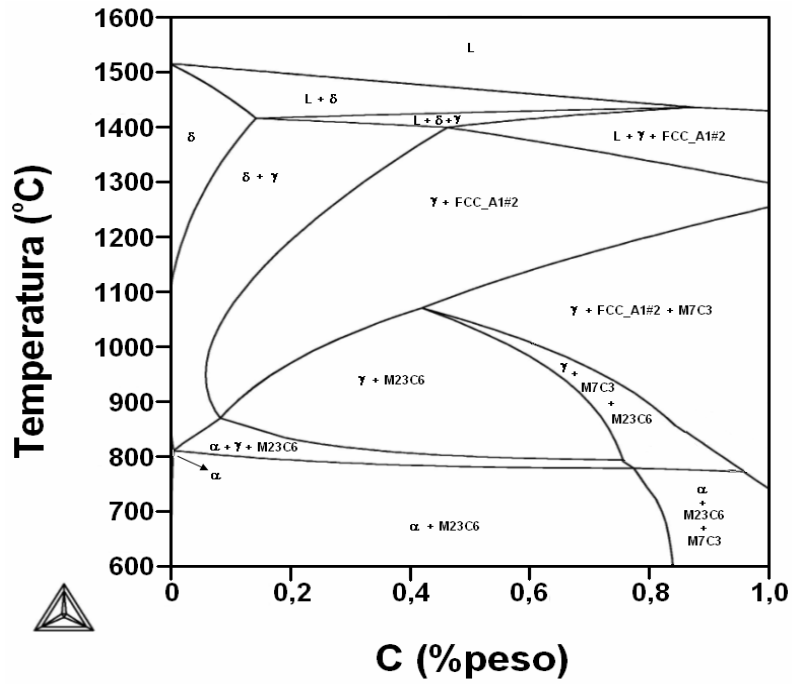


Figura 5.2. Diagrama de equilíbrio de fases Temperatura versus Teor de carbono para o aço DIN X20Cr13.

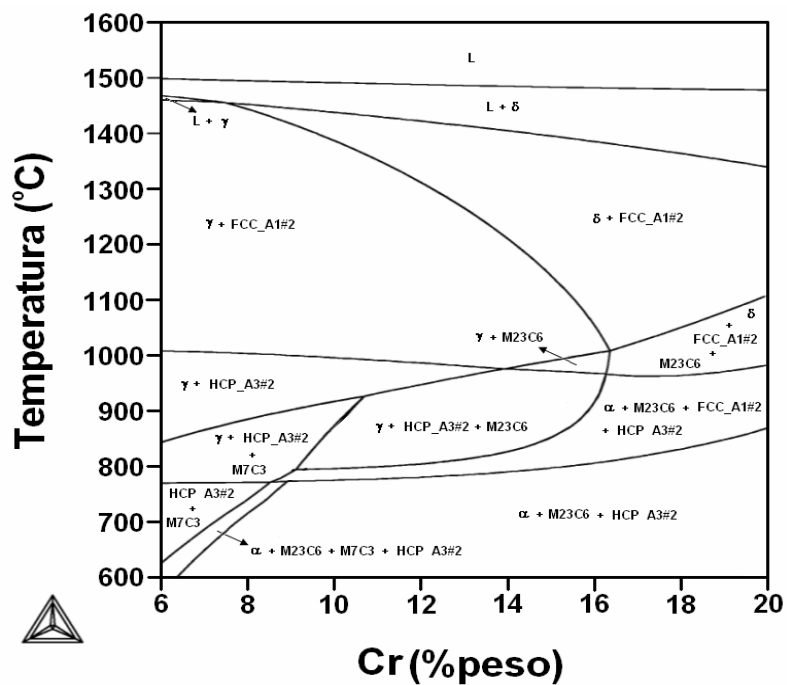


Figura 5.3. Diagrama de equilíbrio de fases Temperatura versus Teor de cromo para o aço DIN X20Cr13.

Observa-se nas Figuras 5.2 e 5.3 que a liga DIN X20Cr13 solidifica-se inicialmente com uma estrutura CCC (fase delta) e na sequência, formam-se austenita e os precipitados $M_{23}C_6$, FCC_A1#2 e HCP_A3#2. O precipitado FCC_A1#2 é um nitreto de titânio, com estrutura CFC, enquanto o precipitado HCP_A3#2 é um carboneto de estrutura hexagonal, rico em Fe e Cr. 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. Da análise das Figuras 5.2 e 5.3, tem-se que baixas concentrações de carbono e altas concentrações de cromo favorecem a fase CCC do ferro. Para o aço DIN X20Cr13 ser laminado completamente no campo austenítico e ser temperado, a quantidade mínima de carbono deve ser aproximadamente 0,08% e uma quantidade máxima de cromo de aproximadamente 16,4%. A 1240°C, que corresponde à temperatura de encharque no FB, o material se encontra no campo bifásico $\delta + \gamma$ (Figura 5.2), com uma fração de ferrita delta próxima de 20%. Com relação ao diagrama da Figura 5.3, o encharque ocorre um pouco abaixo do limite entre as fases δ e γ . Nas temperaturas de laminação no LP, a superfície externa da lupa está completamente no campo austenítico (1220°C), em ambos os diagramas Temperatura versus Composição. Contudo, a superfície interna, à 1270°C, encontra-se no campo bifásico com uma fração de 33% de ferrita delta para o diagrama da Figura 5.2 e uma fração predominantemente ferrítica na Figura 5.3.

5.1.1 Discussão

A Tabela 5.1 mostra os resultados encontrados nas simulações feitas no Thermo-Calc, considerando a fração volumétrica de equilíbrio da fase delta, obtida nos diagramas das Figuras 5.1 a 5.3. Para a temperatura de 1220°C os resultados foram iguais. Na temperatura de 1240°C a maior divergência foi obtida pelo diagrama da Figura 5.2, relativo ao teor de carbono, o qual forneceu uma maior fração de ferrita delta. À 1270°C os resultados foram muito distintos. Uma possível explicação para os resultados obtidos com o diagrama da Figura 5.2 é que uma pequena variação na quantidade de carbono exerce uma influência maior no sistema, comparada a uma mesma variação de cromo. Considerando-se o diagrama da Figura 5.1 e os diagramas das Figuras 5.2 e 5.3, o cálculo destes últimos pelo Thermo-Calc é mais complexo, o que pode gerar desvios durante a simulação do software. Portanto, o diagrama Fração volumétrica de equilíbrio das fases versus Temperatura (Figura 5.1) seria o mais adequado quantitativamente para

se estudar uma liga específica, tal como a liga DIN X20Cr13, pois foi obtido a partir de uma composição química fixa. Já os diagramas de Temperatura versus Composição (Figuras 5.2 e 5.3) são mais indicados no estudo qualitativo da influência dos elementos de liga C e Cr sobre o campo de estabilidade das fases CCC e CFC.

Tabela V.1. Resultados das simulações para as frações volumétricas de equilíbrio da fase delta, obtidas nos diagramas das Figuras 5.1, 5.2 e 5.3.

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

Diversos artigos publicados (KLOTZ et al., 2008; SCHNEIDER et al., 2005; BALDISSIN et al., 2007; REISCH et al., 2006; KEDDAM et al., 2005; KNEŽEVIĆ et al., 2008) utilizaram os cálculos do software Thermo-Calc para projetar ligas e estudar as já desenvolvidas. No presente trabalho, o estudo da liga DIN X20Cr13 neste software forneceu informações importantes sobre o equilíbrio de fases para as condições iniciais de processamento de tubos sem costura. Portanto, sob condições de equilíbrio, há apenas traços de ferrita delta (no máximo 4%), quando o bloco de DIN X20Cr13 é aquecido no FB (1240°C), o que não comprometeria as propriedades mecânicas do material. O aumento da temperatura na superfície interna da lupa (1270°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. Seria necessário um estudo de maior complexidade, que envolvesse também a cinética de transformação de fases e a influência das condições mecânicas de deformação do material no LP.

5.2 Análise Microestrutural

5.2.1 Amostra no estado como recebido

A Figura 5.4 mostra a microestrutura do tubo do aço DIN X20Cr13 no estado como recebido. Este material encontra-se recozido apresentando matriz ferrítica com microestrutura de esferoidita.

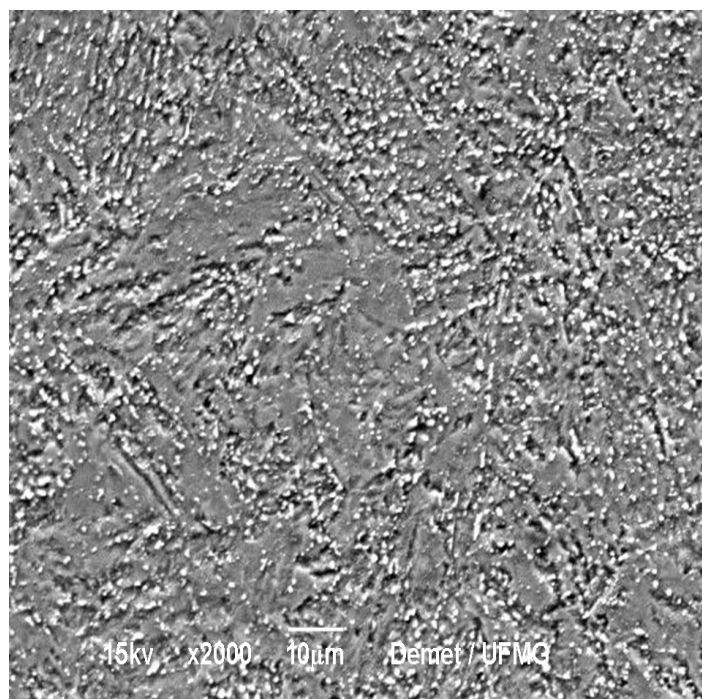


Figura 5.4. Micrografia da amostra no estado como recebido do tubo de DIN X20Cr13. Ataque: Villela.

Foram realizadas microanálises via EDS da matriz ferrítica e dos carbonetos esferoidizados da amostra no estado como recebido. Os resultados estão mostrados nos espectros das Figuras 5.5 e 5.6 para a matriz ferrítica e para os carbonetos, respectivamente.

Os resultados das microanálises mostraram uma homogeneidade na composição química da microestrutura do material no estado como recebido. Os elementos Fe e Cr

foram predominantes tanto para a composição química da matriz ferrítica, quanto para a dos carbonetos esferoidizados.

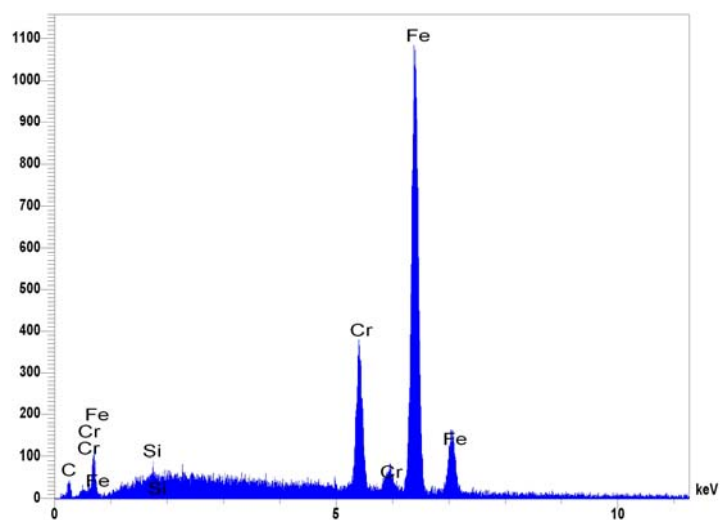


Figura 5.5. Microanálise EDS da matriz ferrítica do tubo da amostra no estado como recebido do tubo de DIN X20Cr13.

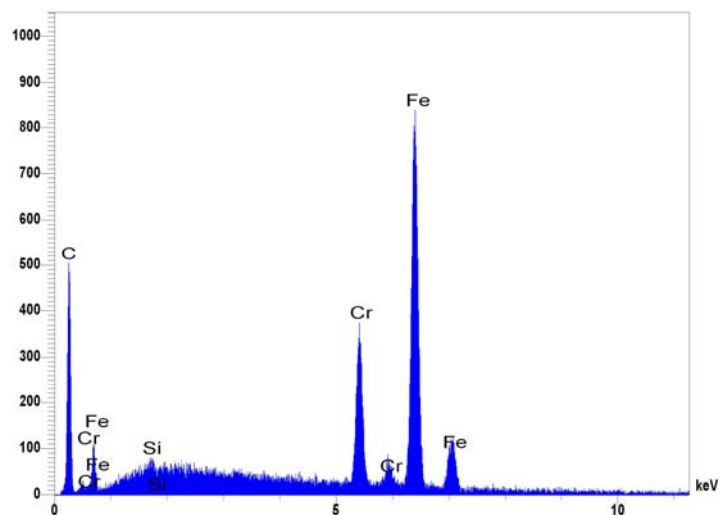


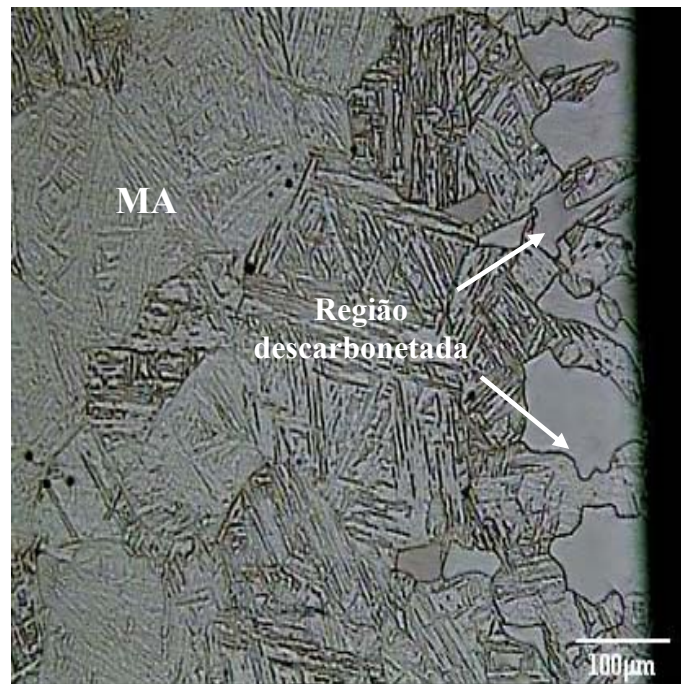
Figura 5.6. Microanálise EDS do carboneto presente na matriz ferrítica do tubo do aço DIN X20Cr13, no estado como recebido.

A quantidade encontrada para o Fe e o Cr foi de aproximadamente 82 e 16% (% em peso), respectivamente. Para o Si, a porcentagem foi de aproximadamente 0,76%. A quantidade dos outros elementos de liga, tais como Mn, Ni e Cu, não foi detectada durante a análise devido à baixa concentração destes elementos na liga.

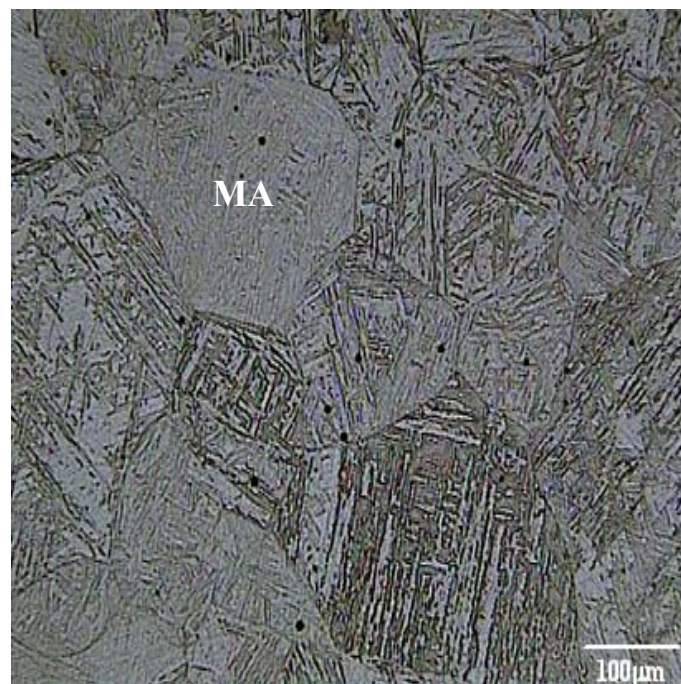
5.2.2 Amostras austenitizadas com atmosfera de proteção de argônio

As Figuras 5.7 a 5.15 mostram seções polidas e atacadas com reagente Villela de amostras do tubo sem costura da liga DIN X20CR13, submetidas à diferentes tempos e temperaturas de austenitização. Durante o tratamento térmico, as amostras foram protegidas com argônio para evitar a descarbonetação das mesmas.

De um modo geral, o interior das amostras austenitizadas constituiu-se predominantemente por martensita (MA), com grãos grossos. A matriz martensítica está disposta em agulhas muito finas (ripas) de distribuição homogênea, formando blocos com a mesma orientação cristalográfica. Apenas a amostra austenitizada a 1350°C por 60 minutos (Figura 5.15 b) apresentou grãos de ferrita delta (δ) entre os grãos de martensita. Todas as amostras sofreram descarbonetação, mesmo com a utilização de atmosfera de proteção de argônio dentro do forno. A descarbonetação da austenita promoveu a formação de ferrita na superfície das amostras tratadas termicamente, o que pode ser visualizado nas regiões claras (sem ripas) das micrografias das Figuras 5.7 a 5.15. Observou-se também que quanto maior o tempo e a temperatura de tratamento térmico, maior foi a região descarbonetada, com a conseqüente formação de ferrita.

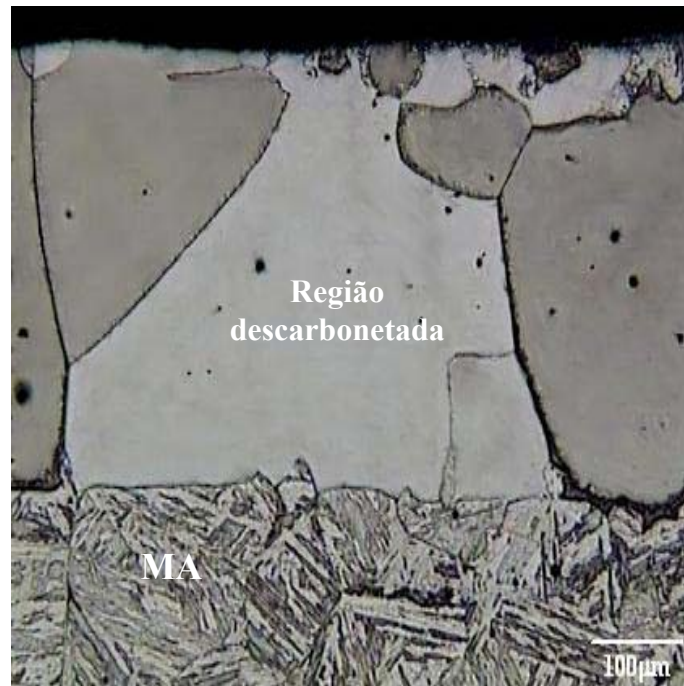


(a)



(b)

Figura 5.7. Micrografias das amostras austenitizadas a 1250°C por 15 minutos, com atmosfera de proteção de argônio, temperadas em água: (a) superfície e (b) interior da amostra.

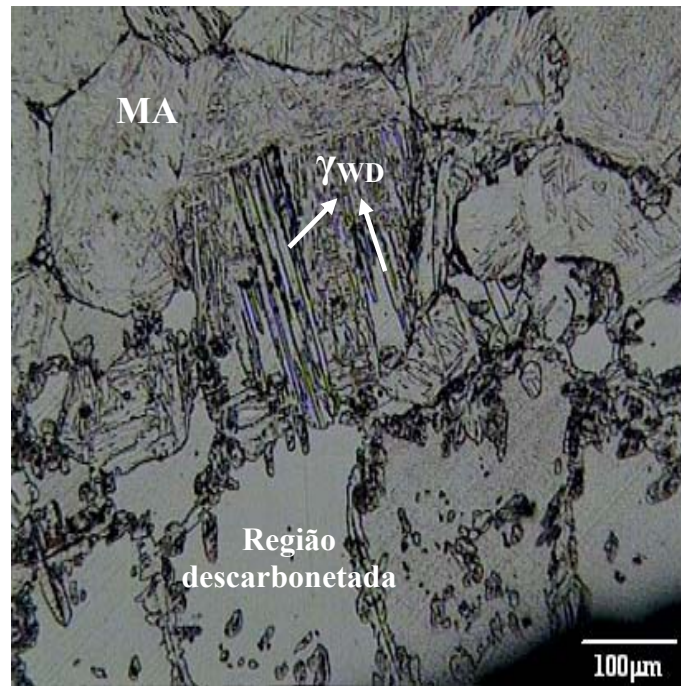


(a)

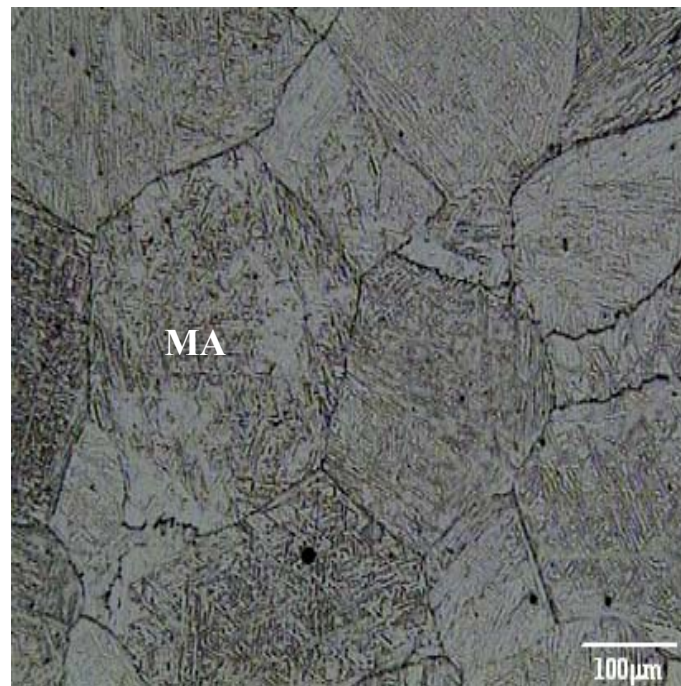


(b)

Figura 5.8. Micrografias das amostras austenitizadas a 1250°C por 30 minutos, com atmosfera de proteção de argônio, temperadas em água: (a) superfície e (b) interior da amostra.

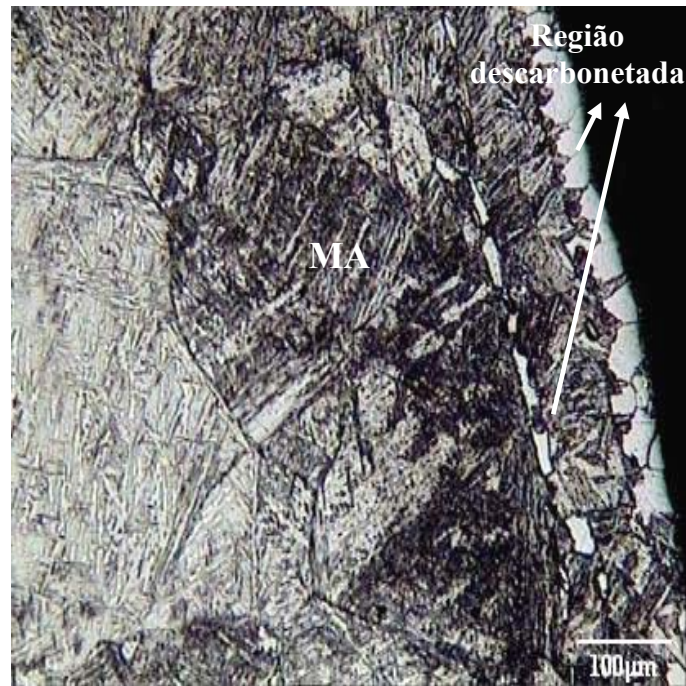


(a)

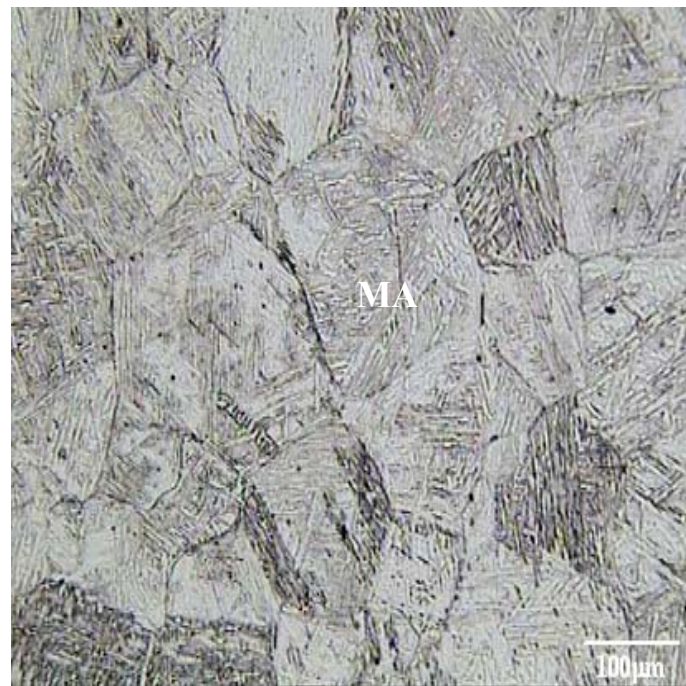


(b)

Figura 5.9. Micrografias das amostras austenitizadas a 1250°C por 60 minutos, com atmosfera de proteção de argônio, temperadas em água: (a) superfície e (b) interior da amostra.

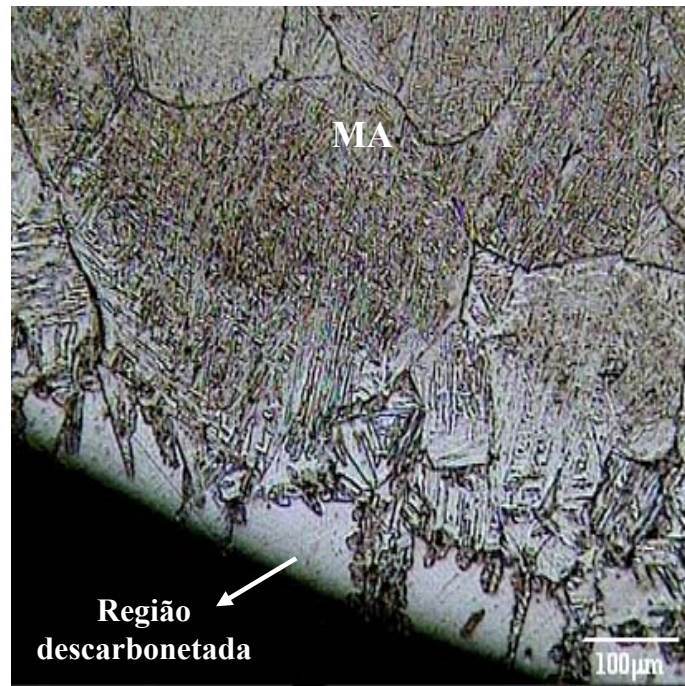


(a)

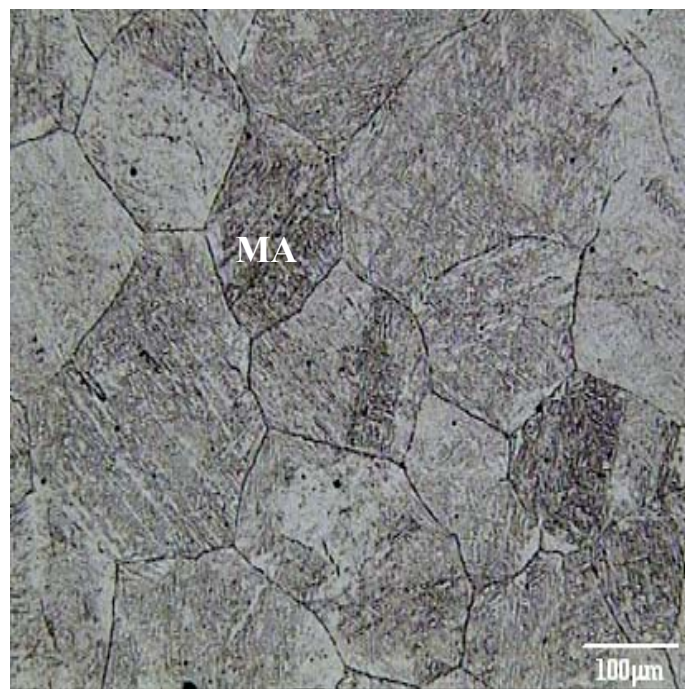


(b)

Figura 5.10. Micrografias das amostras austenitizadas a 1300°C por 15 minutos, com atmosfera de proteção de argônio, temperadas em água: (a) superfície e (b) interior da amostra.

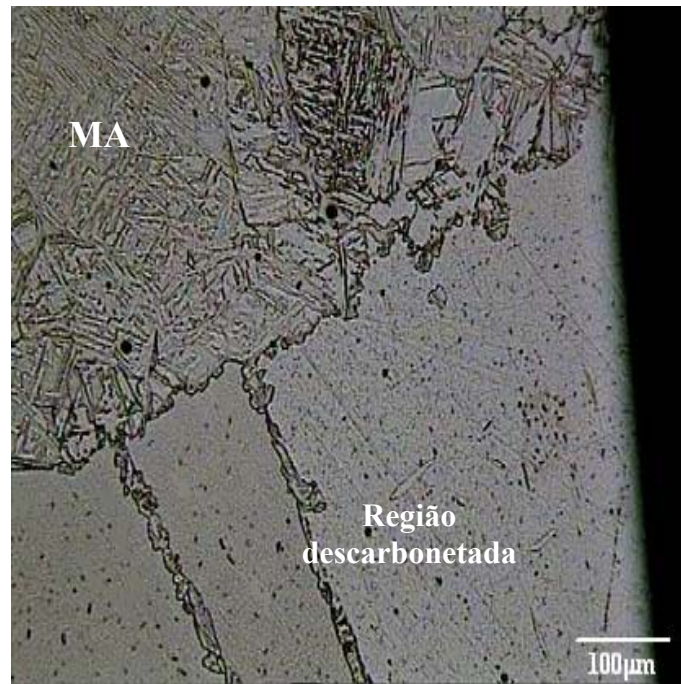


(a)

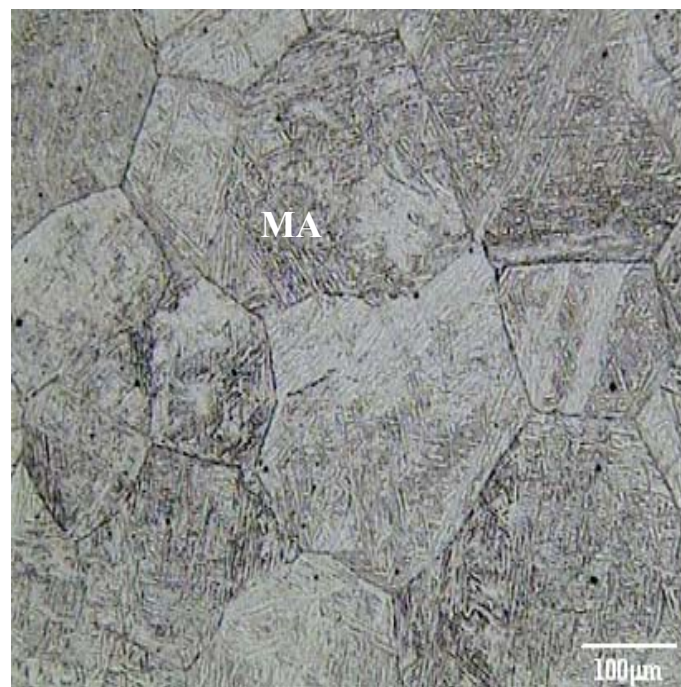


(b)

Figura 5.11. Micrografias das amostras austenitizadas a 1300°C por 30 minutos, com atmosfera de proteção de argônio, temperadas em água: (a) superfície e (b) interior da amostra.

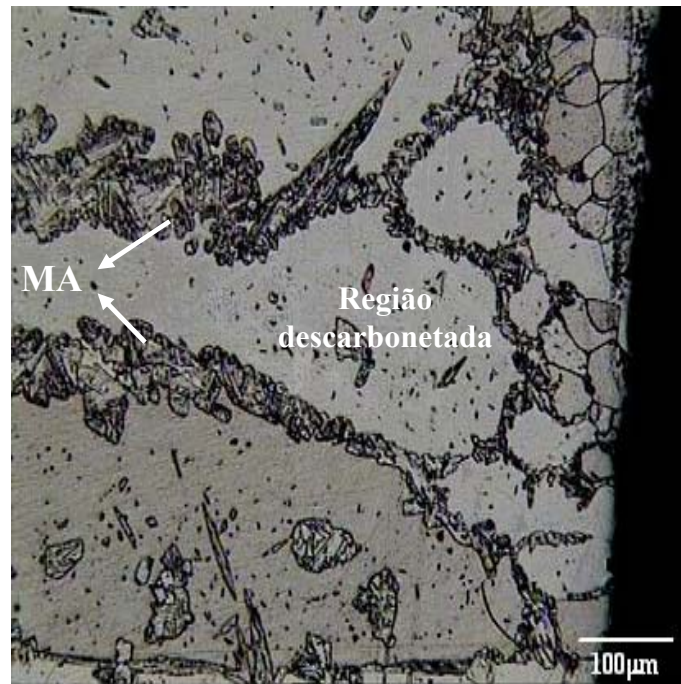


(a)

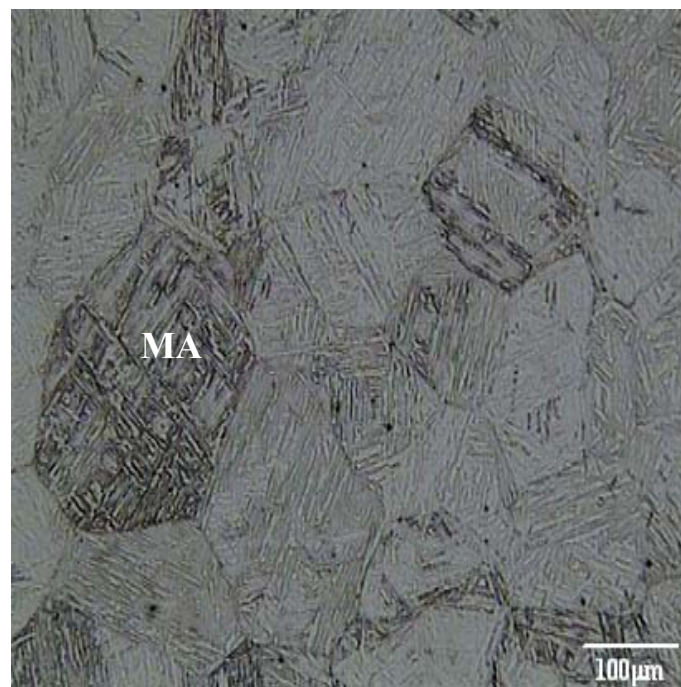


(b)

Figura 5.12. Micrografias das amostras austenitizadas a 1300°C por 60 minutos, com atmosfera de proteção de argônio, temperadas em água: (a) superfície e (b) interior da amostra.

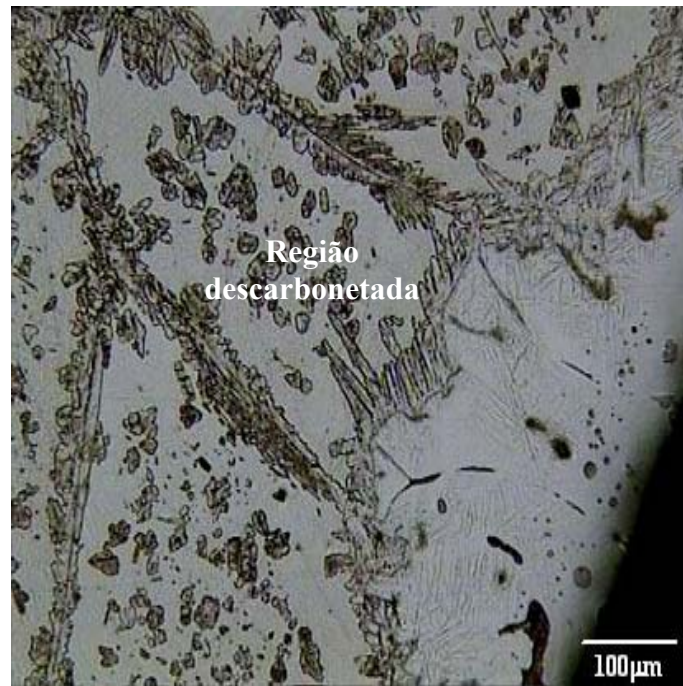


(a)

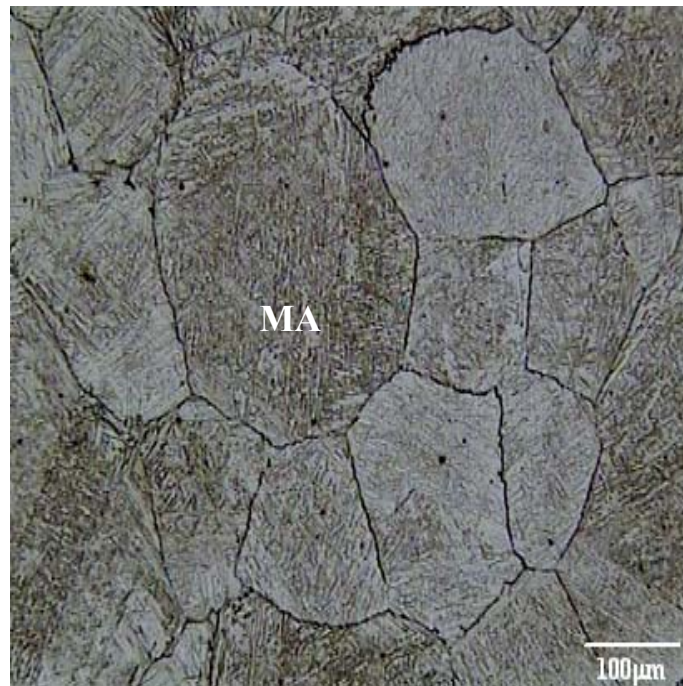


(b)

Figura 5.13. Micrografias das amostras austenitizadas a 1350°C por 15 minutos, com atmosfera de proteção de argônio, temperadas em água: (a) superfície e (b) interior da amostra.

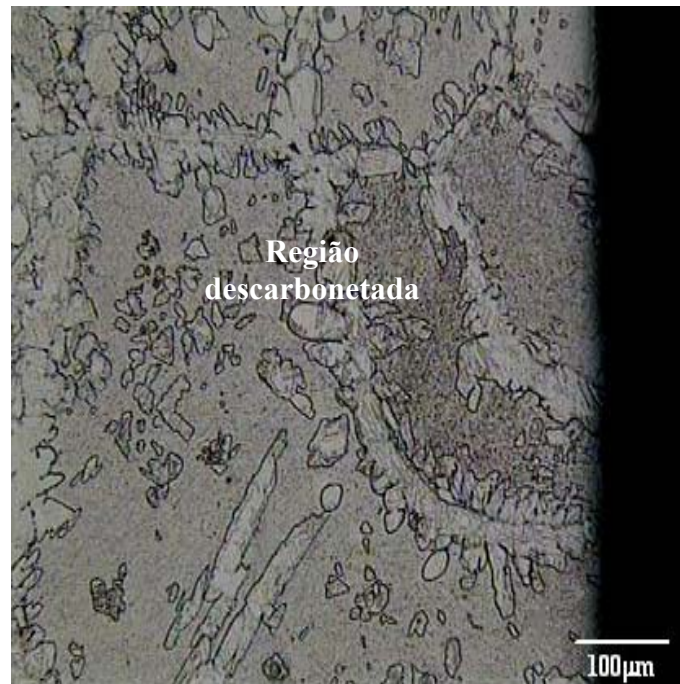


(a)

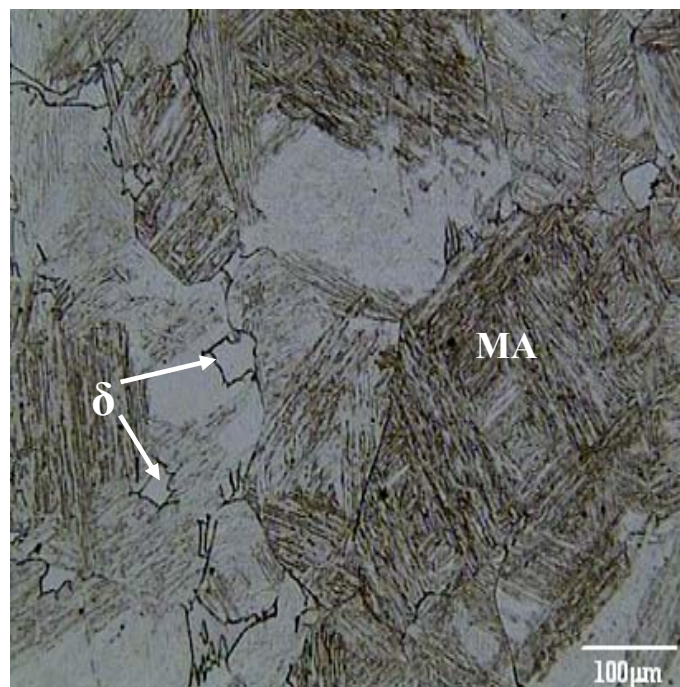


(b)

Figura 5.14. Micrografias das amostras austenitizadas a 1350°C por 30 minutos, com atmosfera de proteção de argônio, temperadas em água: (a) superfície e (b) interior da amostra.



(a)



(b)

Figura 5.15. Micrografias das amostras austenitizadas a 1350°C por 60 minutos, com atmosfera de proteção de argônio, temperadas em água: (a) superfície e (b) interior da amostra.

Abaixo, estão especificadas as principais características observadas nas amostras austenitizadas a 1250, 1300 e 1350°C:

➤ Austenitização a 1250°C

Para o tempo de 15 minutos, a região descarbonetada foi pequena (no máximo 10µm) e descontínua, ou seja, algumas regiões da superfície da amostra não sofreram descarbonetação. Porém, para o tempo de 30 minutos a descarbonetação foi mais evidente e se concentrou apenas em uma região da amostra. Uma explicação para esta concentração da descarbonetação foi uma possível contaminação do argônio, utilizado nos tratamentos térmicos.

A região descarbonetada da amostra austenitizada durante 60 minutos foi contínua. Nesta amostra, a austenita de Widmanstätten (γ_{WD}) pode ter se formado a partir da nucleação e crescimento de plaquetas paralelas, ao longo de planos cristalográficos específicos da matriz martensítica, próxima da região descarbonetada; outra possibilidade é a formação a partir do resfriamento da ferrita, formada à elevadas temperaturas, que pode dissolver quantidades significativas de carbono. A intensa descarbonetação da austenita favoreceu a formação de ferrita, em cujos contornos de grãos, e também no interior destes, foi observada a presença de austenita, que sob resfriamento abaixo de M_s se transformou em martensita. Portanto, uma heterogeneidade na concentração de carbono na região descarbonetada favoreceu o aparecimento dessa microestrutura diversificada próxima à superfície da amostra austenitizada por 60 minutos. Ressalta-se também que para todos os tempos de austenitização, o interior das amostras ficou completamente martensítico.

➤ Austenitização a 1300°C

A região descarbonetada das amostras austenitizadas a 1300°C foi descontínua em todos os tempos de tratamento térmico. Para a amostra relativa ao tempo de 60 minutos, a descarbonetação foi significativa, porém se concentrou em uma só região. Apenas as amostras austenitizadas durante 30 e 60 minutos apresentaram microestruturas heterogêneas (martensita, ferrita e austenita de Widmanstätten) na

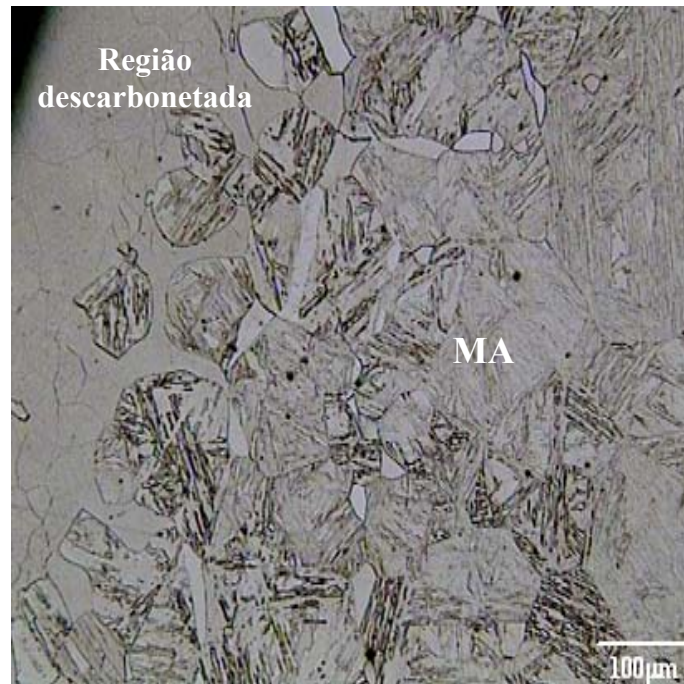
região descarbonetada, semelhantes às encontradas na amostra austenitizada a 1250°C por 60 minutos. Novamente, o interior das amostras ficou completamente martensítico.

➤ Austenitização a 1350°C

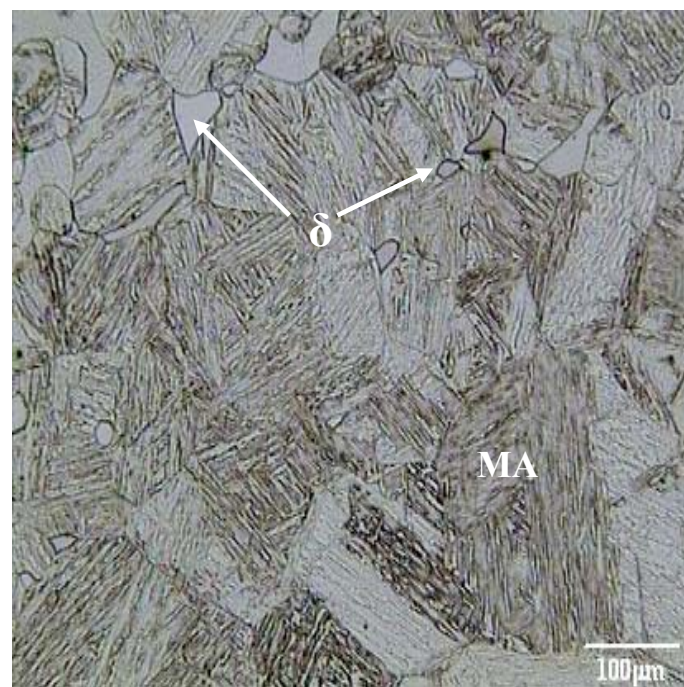
Todas as amostras apresentaram regiões descarbonetadas significativas e contínuas. A microestrutura destas regiões foi bastante heterogênea e com granulação diversa. Para os tempos de austenitização de 15 e 30 minutos, não ocorreu formação de ferrita delta no interior da amostra. Todavia, a amostra relativa ao tempo de 60 minutos apresentou uma fração volumétrica de ferrita delta de aproximadamente 1,3%. A ferrita delta alotriomórfica (δ) se desenvolveu sob condições próximas do equilíbrio. Assim, teve-se tempo suficiente para a difusão com a consequente nucleação e crescimento desta fase nos contornos de grãos da austenita.

5.2.3 Amostras austenitizadas sem atmosfera de proteção de argônio

As Figuras 5.16 e 5.17 mostram as micrografias para as amostras austenitizadas sem atmosfera de proteção no forno, para as temperaturas de 1250 e 1300°C durante 30 minutos. Novamente, o interior das amostras foi constituído por martensita na forma de ripas, com apenas traços de ferrita delta (áreas claras nas micrografias) nos contornos de grãos da martensita. Contudo, a região descarbonetada foi contínua e aumentou significativamente, quando comparada às amostras austenitizadas com atmosfera de proteção de argônio.

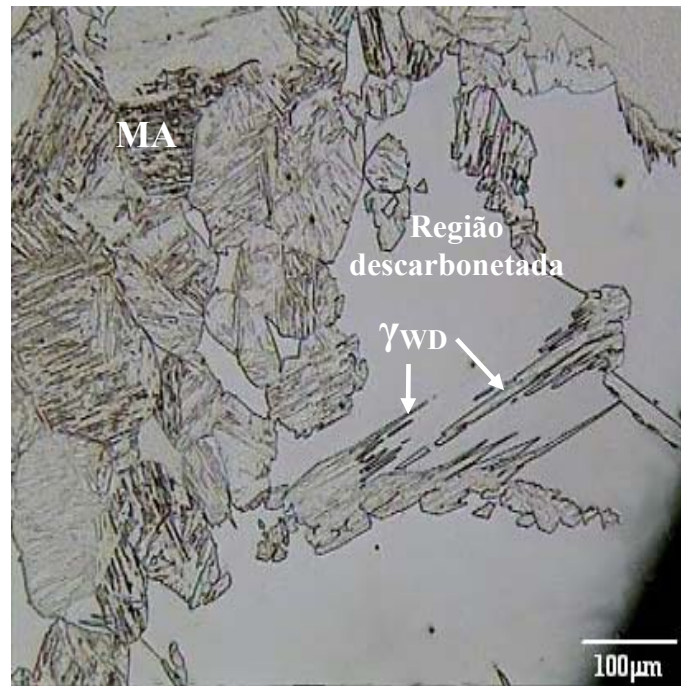


(a)

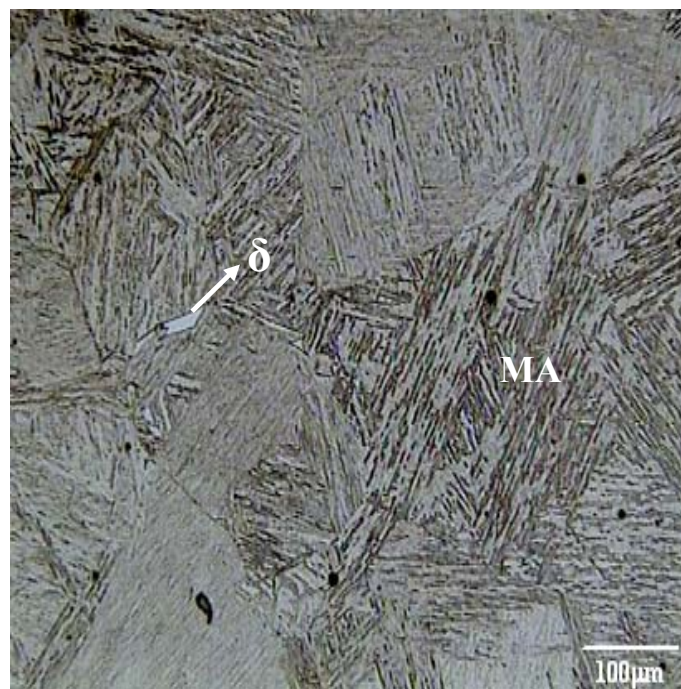


(b)

Figura 5.16. Micrografias das amostras austenitizadas a 1250°C por 30 minutos, sem atmosfera de proteção de argônio, temperadas em água: (a) superfície e (b) interior da amostra. Ataque: Villela.



(a)



(b)

Figura 5.17. Micrografias das amostras austenitizadas a 1300°C por 30 minutos, sem atmosfera de proteção de argônio, temperadas em água: (a) superfície e (b) interior da amostra. Ataque: Villela.

5.2.4 Análises realizadas no MEV-EDS

As análises no MEV-EDS foram realizadas na amostra austenitizada à 1250°C durante 60 minutos com atmosfera de proteção de argônio (Figura 5.18) e na amostra austenitizada a 1250°C durante 30 minutos sem atmosfera de proteção de argônio (Figura 5.19). A amostra austenitizada a 1250°C por 30 minutos com atmosfera de proteção não foi analisada, devido à concentração da descarbonetação em uma só região da amostra.

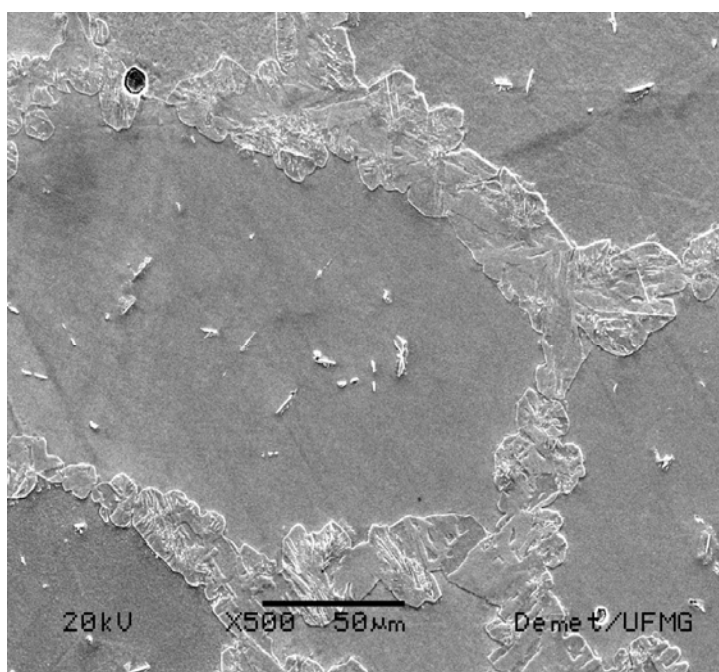


Figura 5.18. Micrografia da amostra austenitizada a 1250°C por 60 minutos, com atmosfera de proteção de argônio, temperada em água. Detalhe para a região descarbonetada. Ataque: Villela.

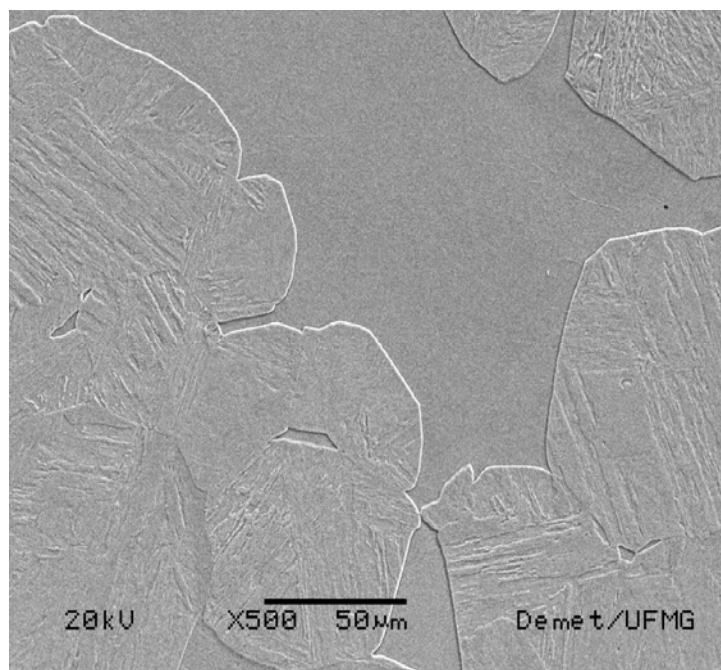


Figura 5.19. Micrografia da amostra austenitizada a 1250°C por 30 minutos, sem atmosfera de proteção de argônio, temperada em água. Detalhe para a região descarbonetada. Ataque: Villela.

Na amostra austenitizada com atmosfera de proteção de argônio, a região descarbonetada apresenta grãos de ferrita em cujos contornos existem redes de austenita, que se transformaram em martensita durante a têmpera. No interior dos grãos de ferrita ainda persistem pequenos grãos de austenita. Para a amostra tratada termicamente sem atmosfera de proteção de argônio, tais redes de austenita desaparecem. Formaram-se grandes grãos ferríticos na superfície descarbonetada e grãos poligonais de ferrita nos contornos de grãos da martensita, que se encontram logo abaixo da região descarbonetada. Para estas duas amostras, foi realizada análise de filtro por elementos no MEV. Mas devido à baixa concentração dos elementos de liga, exceto o cromo, essa análise não foi satisfatória.

Pelos resultados dos mapeamentos, observou-se uma distribuição homogênea do cromo, tanto na ferrita, quanto na martensita, ou seja, não se formou gradientes de concentração deste elemento numa região específica da amostra.

5.2.5 Discussão

O objetivo dos tratamentos térmicos foi obter a ferrita delta para posterior caracterização e quantificação. Estes tratamentos foram realizados próximos das condições industriais de processamento de tubos sem costura do aço DIN X20Cr13 e, também, em condições mais severas (temperaturas mais elevadas e tempos mais longos). Os resultados obtidos mostraram que não houve formação de ferrita delta em quantidade (acima de 3%) que pudesse comprometer as propriedades mecânicas do material.

Os resultados obtidos para as frações volumétricas de ferrita delta nos tratamentos térmicos não ficaram próximos dos valores previstos pelo software Thermo-Calc, conforme mostrado na Tabela V.2. Os cálculos do Thermo-Calc obtiveram uma fração volumétrica maior de ferrita delta, do que a calculada experimentalmente via análise das micrografias.

Tabela V.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

Pode-se considerar que tempos de austenitização acima de 30 minutos, para as condições experimentais, representam condições próximas do equilíbrio. Para todas as amostras austenitizadas durante 30 minutos não se formou de ferrita delta. Na austenitização realizada a 1350°C por 60 minutos, cuja condição de tratamento térmico foi a mais severa, observou-se a nucleação e o crescimento de 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 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 (OFFERMAN et al., 2007). 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 tubo do aço DIN X20Cr13 no estado como recebido, antes dos tratamentos térmicos, 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 concentração química poderá se formar nas regiões próximas aos carbonetos. Logo, seriam criados sítios preferenciais para nucleação de ferrita delta. Pelos resultados das metalografias e pelo mapeamento dos elementos químicos no MEV, pôde-se inferir que não se formaram gradientes de concentração nas amostras austenitizadas. A presença de ferrita delta é muito citada em estudos de materiais com estrutura bruta de solidificação, devido ao efeito da segregação. Porém, tal ferrita pode ser dissolvida durante as etapas de aquecimento e laminação (NAKAGAWA et al., 1999). No presente trabalho, o efeito da segregação sobre a formação de ferrita delta, durante as etapas de processamento no FB e no LP de tubos sem costura da liga DIN X20Cr13, provavelmente não teria influência, visto que não ocorreram gradientes de concentração nas amostras austenitizadas.

Certamente, as divergências entre os resultados do Thermo-Calc e os experimentais apresentam causas complexas, que envolvem a cinética de transformações de fases. Os cálculos do Thermo-Calc para diagramas de fases de aços multicomponentes se referem ao estado de equilíbrio e não podem ser considerados sozinhos no estudo de uma sequência de reações de um sistema. Segundo ROBSON et al. (1996), 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.

A ocorrência de descarbonetação nas amostras foi um fenômeno significativo para o presente estudo. De acordo com MERCIER et al. (2008), a descarbonetação do aço corresponde à perda de átomos de carbono por difusão através da superfície do material,

facilitada pela atração do oxigênio e por temperaturas elevadas. A perda de carbono leva a uma modificação da microestrutura e prejudica as propriedades mecânicas do material nas regiões próximas às áreas descarbonetadas. Segundo BRÉCHET et al. (2006), 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. Os aços inoxidáveis martensíticos são suscetíveis à descarbonetação da superfície durante os tratamentos térmicos, se a atmosfera do forno não for controlada devidamente (KOLUKISA, 2007). 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.

Como conclusões gerais, tem-se que a ferrita delta, nucleada entre os contornos de grãos da austenita, não se formou em quantidades suficientes para comprometer as propriedades mecânicas do aço DIN X20Cr13 nas condições de processamento industrial de tubos sem costura. A ferrita originária da descarbonetação da austenita pode estar comprometendo as propriedades mecânicas e promovendo o aparecimento de defeitos (dobras) nesse material. Seriam necessários estudos mais detalhados sobre a cinética de transformações de fases para entender o porquê da divergência entre os resultados do Thermo-Calc e os experimentais. Também seriam relevantes estudos na região descarbonetada, tais como velocidade da interface e propriedades mecânicas da área afetada pela descarbonetação.

5.3 Ensaios Mecânicos de Torção a Quente

5.3.1 Ensaios de Torção Simples

As Figuras 5.20 a 5.24 apresentam as curvas de fluxo do aço DIN X20Cr13 obtidas à diferentes condições de deformação.

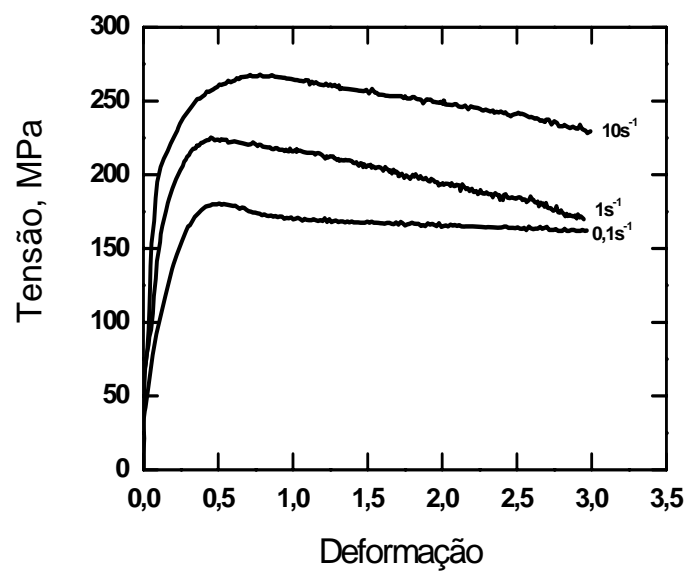


Figura 5.20. Curva tensão-deformação para o aço DIN X20Cr13, submetido à diferentes taxas de deformação, na temperatura de 900°C.

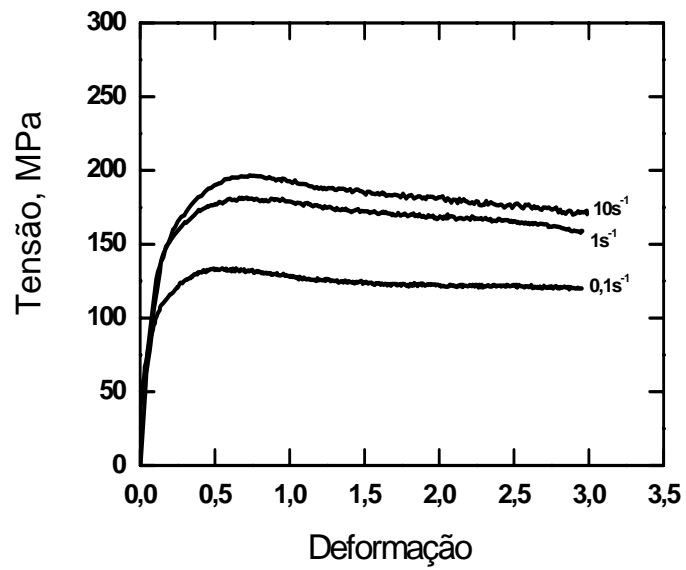


Figura 5.21. Curva tensão-deformação para o aço DIN X20Cr13, submetido à diferentes taxas de deformação, na temperatura de 1000°C.

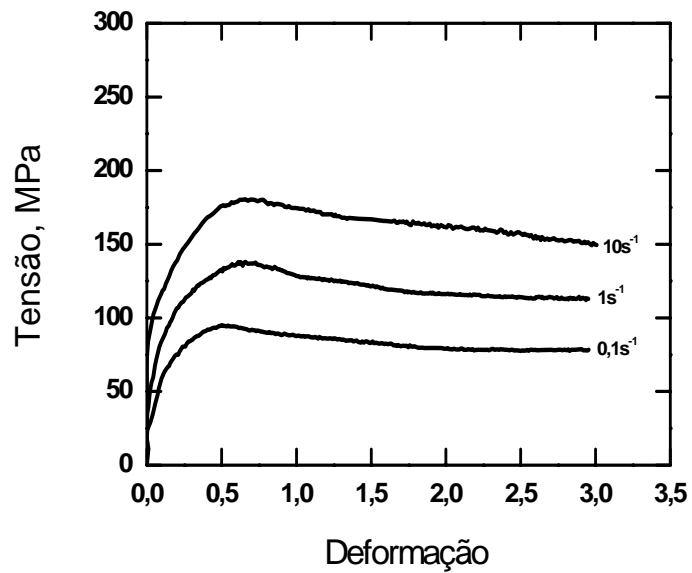


Figura 5.22. Curva tensão-deformação para o aço DIN X20Cr13, submetido à diferentes taxas de deformação, na temperatura de 1100°C.

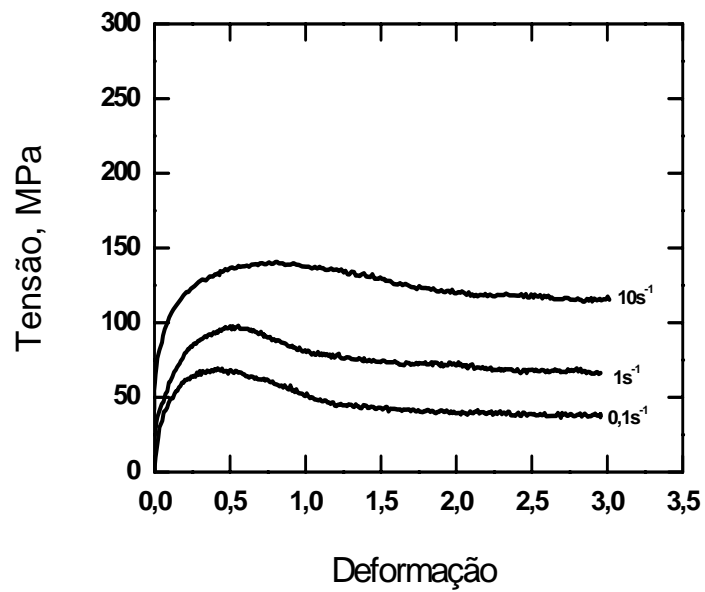


Figura 5.23. Curva tensão-deformação para o aço DIN X20Cr13, submetido à diferentes taxas de deformação, na temperatura de 1200°C.

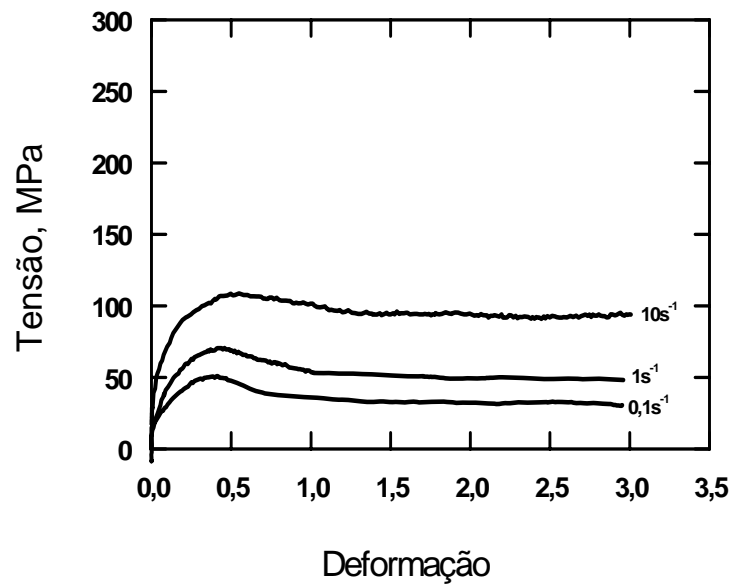


Figura 5.24. Curva tensão-deformação para o aço DIN X20Cr13, submetido à diferentes taxas de deformação, na temperatura de 1250°C.

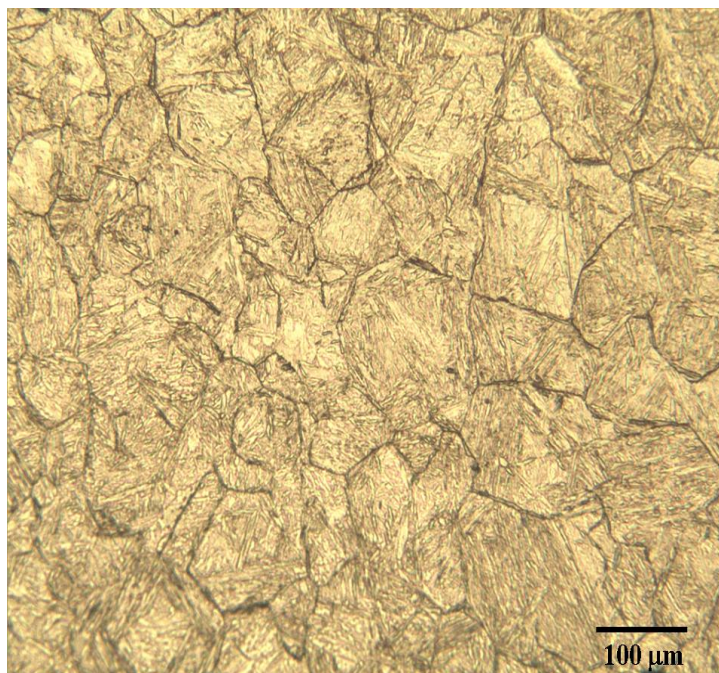
A partir das curvas de fluxo obtidas, observou-se que os valores para a tensão de pico (σ_p) e para a tensão do estado estacionário (σ_s) aumentam com a diminuição da temperatura de deformação e com o aumento da taxa de deformação. Para uma temperatura específica, quanto maior a taxa de deformação, maior o encruamento e maiores as tensões de pico e de estado estacionário. Para uma dada taxa de deformação, quanto maior a temperatura de deformação, maior a taxa de amaciamento dinâmico e menores os valores das tensões de pico e de estado estacionário. A Tabela V.3 apresenta os valores das tensões e deformações de pico, obtidas a partir das curvas das Figuras 5.20 a 5.24.

Tabela V.3. Valores da tensão de pico (σ_p) e da deformação de pico (ϵ_p) para diferentes condições do ensaio de torção.

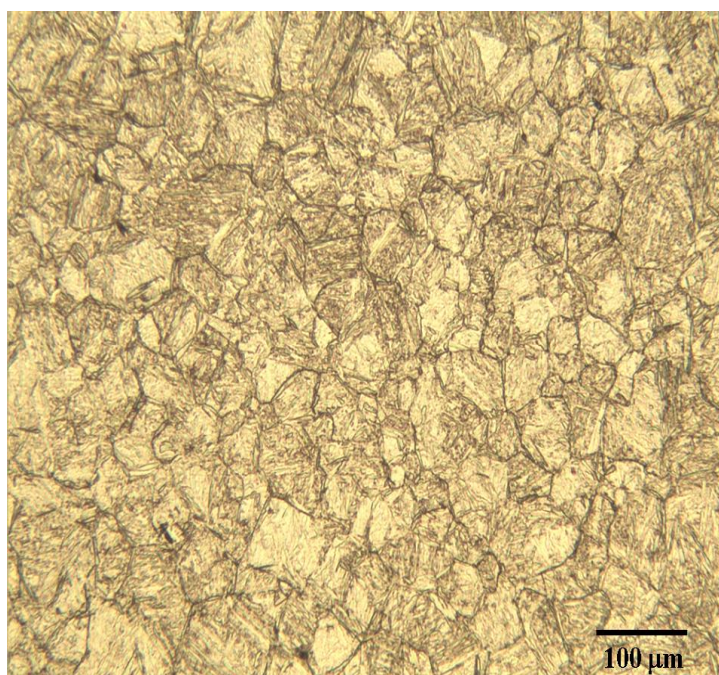
Temperatura de deformação, K	$\sigma_p(\text{MPa}) / \epsilon_p$		
	$0,1\text{s}^{-1}$	$1,0\text{s}^{-1}$	10s^{-1}
1173	181,13 / 0,48	223,85 / 0,49	266,02 / 0,72
1273	132,16 / 0,51	181,14 / 0,65	196,00 / 0,73
1373	94,28 / 0,50	135,09 / 0,63	178,47 / 0,69
1473	66,35 / 0,41	95,19 / 0,34	136,93 / 0,81
1523	47,23 / 0,39	70,52 / 0,42	107,25 / 0,52

A curva de fluxo relativa à temperatura de 900°C e taxa de deformação de $0,1\text{s}^{-1}$ apresentou um pico de tensão seguido do estado estacionário, indicando a ocorrência de recristalização dinâmica. Para as outras taxas de deformação, o pico de tensão apareceu, mas o estado estacionário não foi atingido para a deformação aplicada no ensaio. As curvas relativas às outras temperaturas de ensaio apresentaram o comportamento característico da recristalização dinâmica em todas as taxas de deformação aplicadas.

A Figura 5.25 apresenta as micrografias das amostras submetidas ao ensaio mecânico de torção à temperatura de 1100°C nas taxas de 1 e 10s^{-1} . A micrografia relativa à taxa de 1s^{-1} apresentou grãos mais grossos, em comparação à micrografia da amostra correspondente a taxa de 10s^{-1} .



(a)



(b)

Figura 5.25. Micrografias do aço DIN X20Cr13, submetido ao ensaio mecânico de torção a quente à temperatura de 1100°C, nas seguintes taxas de deformação: (a) 1s^{-1} e (b) 10s^{-1} .

5.3.1.1 Discussão

No presente trabalho, adotou-se o modelo proposto por Sellars para descrever o regime de encruamento do material. Neste modelo, a relação entre a tensão de fluxo (σ), a temperatura de deformação (T) e a taxa de deformação ($\dot{\epsilon}$) é representada por uma função de seno hiperbólico, conforme a equação 5.1 (WANG et al., 2008):

$$\dot{\epsilon} = A[\sinh(\alpha\sigma_p)]^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (5.1)$$

Nesta equação, Q é a energia de ativação para a deformação a quente, R é a constante dos gases, T é a temperatura absoluta e σ_p a tensão de pico. A , α e n são constantes independentes da temperatura de deformação. No presente trabalho, foi considerado α igual a $0,012\text{MPa}^{-1}$.

Manipulando-se algebricamente a Equação 5.1 e rearranjando-a, obtém-se a Equação 5.2:

$$\ln \sinh(\alpha\sigma_p) = -\frac{1}{n} \ln A + \frac{1}{n} \ln \dot{\epsilon} + \frac{1}{n} \frac{Q}{RT} \quad (5.2)$$

Considerando-se a equação 5.2, observa-se que quando a taxa de deformação (ou a temperatura) é constante, existe uma relação linear entre o logaritmo da tensão de pico e o logaritmo da temperatura de deformação (ou da taxa de deformação). As Figuras 5.26 e 5.27 mostram a relação da tensão de pico com a taxa de deformação e a temperatura de deformação, respectivamente, para os resultados das curvas de fluxo do aço DIN X20Cr13.

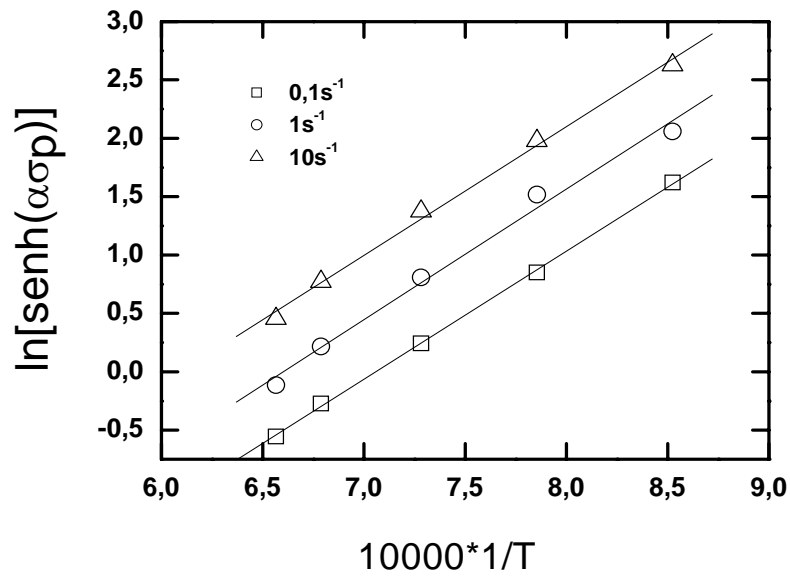


Figura 5.26. Relação entre $\ln \sinh(\alpha\sigma_p)$ e $1/T \times 10^4$.

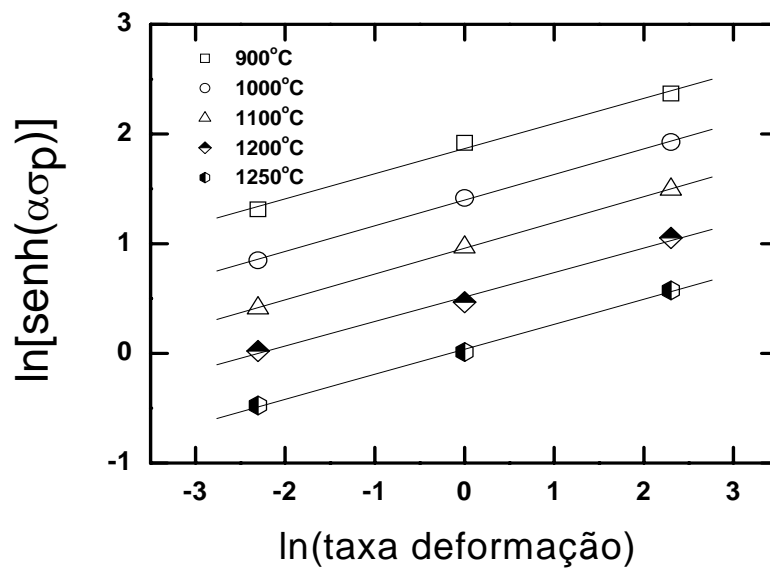


Figura 5.27. Relação entre $\ln \sinh(\alpha\sigma_p)$ e \ln da taxa de deformação.

Para a análise das Figuras 5.26 e 5.27, tomou-se as derivadas parciais de ambos os lados da Equação 5.2, obtendo-se as Equações 5.3 e 5.4:

$$\frac{1}{n} = \left[\frac{\partial \ln \sinh(\alpha \sigma_p)}{\partial \ln \dot{\epsilon}} \right]_T \quad (5.3)$$

$$Q = nR \left[\frac{\partial \ln \sinh(\alpha \sigma_p)}{\partial (1/T)} \right]_{\dot{\epsilon}} \quad (5.4)$$

A partir das Equações 5.3 e 5.4 e das análises de regressão das Figuras 5.28 e 5.29, foram encontrados os seguintes valores: $Q = 400,17 \text{kJ.mol}^{-1}$; $n = 4,35$ e $A = 4,37 \times 10^{13}$. Portanto, sob as condições de deformação relativas aos ensaios realizados, a equação de deformação para o aço DIN X20Cr13 pode ser representada por:

$$\dot{\epsilon} = 4,37 \times 10^{13} [\sinh(\alpha \sigma_p)]^{4,35} \exp\left(-\frac{400170}{RT}\right) \quad (5.5)$$

Como mencionado por MEDINA et al (1996), a energia de ativação para a auto-difusão do Fe na austenita (272kJ.mol^{-1}) varia com a presença de solutos. O valor da energia de ativação também depende da fração atômica de cada soluto, do volume atômico do átomo de soluto e de outros fatores. A energia de ativação pode ser relacionada com o processo de ativação térmica em escala atômica, que controla a migração do contorno de grão (OUDIN et al., 2004). O valor calculado para a energia de ativação no presente trabalho ($400,17 \text{kJ.mol}^{-1}$) é relativamente mais elevado do que a energia de ativação para o Fe puro. Este fato pode ser atribuído à presença de elementos de liga na composição do aço (CHO et al, 2001).

São escassos trabalhos científicos relativos às propriedades mecânicas de aços semelhantes ao DIN X20Cr13. No trabalho de WANG et al (2008), foi estudado um aço com 0,13%C e 12%Cr com elementos de liga semelhantes ao DIN X20Cr13. Neste trabalho, foram realizados testes mecânicos por compressão usando uma Gleeble-3500, com temperaturas de ensaios de 900 a 1200°C e à taxas de deformação variadas (0,01;

0,1; 1 e 10s^{-1}). Os autores encontraram $Q = 439\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $n = 4,42$ e $A = 1,773 \times 10^{15}$. Os resultados obtidos com o aço DIN X20Cr13 e os obtidos por WANG et al (2008) foram relativamente próximos.

Foi avaliado também o parâmetro de Zener-Hollomon (Z) e sua relação com a tensão de pico. Este parâmetro pode ser usado para caracterizar a combinação dos efeitos da taxa e da temperatura de deformação sobre os processos de conformação mecânica, especialmente sobre a resistência à deformação, conforme mostra a equação 5.6:

$$Z = \dot{\varepsilon} \cdot \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (5.6)$$

A função representada pela Equação 5.1 pode ser simplificada uma função mais simples, como a representada pela Equação 5.7:

$$f(\sigma) = B e^{\beta \sigma_p} \quad (5.7)$$

Manipulando-se algebricamente a Equação 5.7, obtem-se a Equação 5.8, que representa a equação de uma reta:

$$\ln Z = \ln B + \beta \sigma_p \quad (5.8)$$

De acordo com as condições de deformação e da Equação 5.6, o valor do parâmetro Z pode ser calculado. Assim, a relação e a expressão entre $\ln Z$ e σ_p podem ser encontradas a partir das análises das curvas de fluxo (Figuras 5.20 a 5.24). A Figura 5.28 mostra que existe uma relação linear entre $\ln Z$ e σ_p com coeficiente de correlação de aproximadamente 0,993. A Figura 5.29 mostra a relação entre a deformação de pico (ε_p) e o parâmetro Z . As Figuras 5.28 e 5.29 mostram também os resultados encontrados no trabalho de WANG et al (2008).

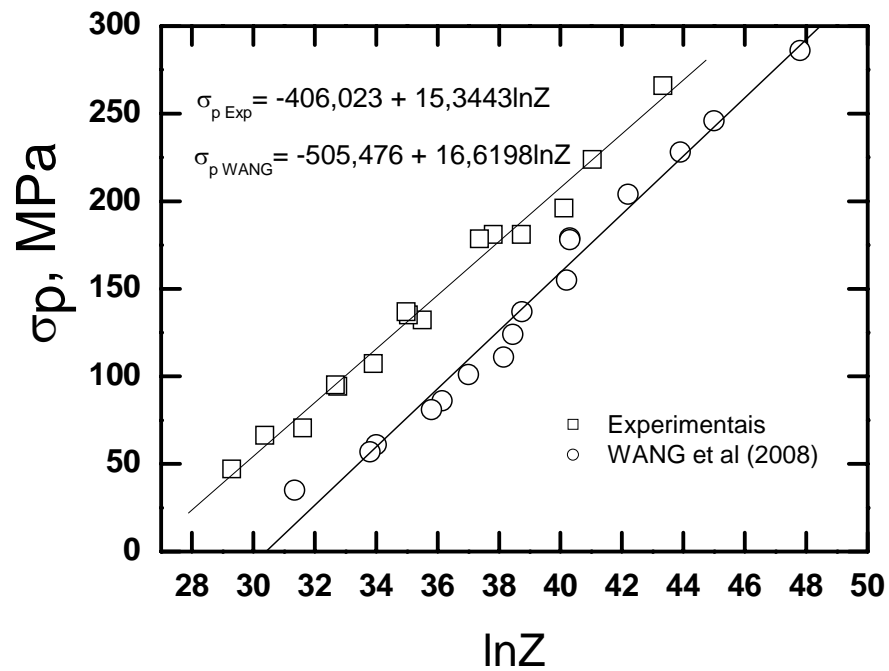


Figura 5.28. Relação entre $\ln Z$ e σ_p .

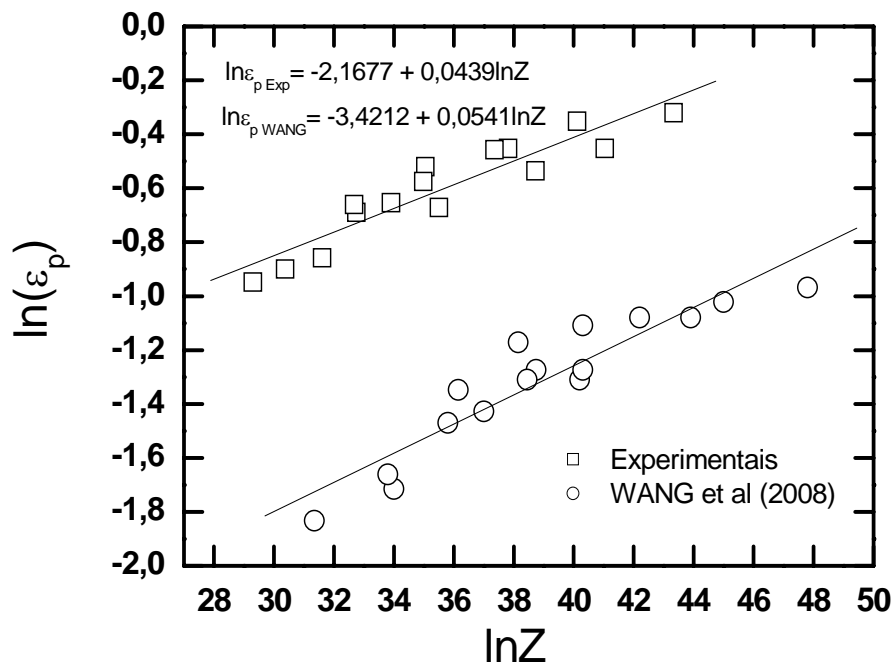


Figura 5.29. Relação entre $\ln \epsilon_p$ e Z .

Pela combinação das Equações 5.6 e a equação da reta dos pontos experimentais da Figura 5.28, a tensão de pico pode ser representada pela seguinte equação:

$$\sigma_p = 15,3 \ln \dot{\epsilon} + \frac{738624}{T} - 406 \quad (5.9)$$

A ocorrência de recristalização dinâmica é condicional, como também é dependente do valor de Z e da quantidade de deformação. Quando o valor de Z é definido, a ocorrência de recristalização dinâmica se torna maior com o aumento da deformação do aço. Por outro lado, quando a deformação é definida, a ocorrência de recristalização dinâmica é menor com o aumento de Z . A Tabela V.4 mostra os valores de Z para as diferentes condições temperaturas e taxas de deformação, utilizadas nos ensaios mecânicos do aço DIN X20Cr13.

Tabela V.4. Valores do parâmetro Z em diferentes condições de temperatura e taxa de deformação.

Temperatura (K)	Z (s ⁻¹)		
	Taxa de deformação (s ⁻¹)		
	0,1	1,0	10
1173	6,606E+16	6,606E+17	6,606E+18
1273	2,632E+15	2,632E+16	2,632E+17
1373	1,677E+14	1,677E+15	1,677E+16
1473	1,552E+13	1,552E+14	1,552E+15
1523	5,311E+12	5,311E+13	5,311E+14

CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES

- 1 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 o aço de DIN X20Cr13 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 suficiente, necessitando de um estudo de maior complexidade;
- 2 As divergências entre os resultados para as frações volumétricas de ferrita delta do Thermo-Calc e dos experimentais apresentam causas complexas, que provavelmente envolvem a cinética de transformações de fases. Os cálculos do Thermo-Calc para diagramas de fases 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;
- 3 A descarbonetação nas amostras, com a conseqüente formação de ferrita, foi um fenômeno significativo. Portanto, pode-se concluir que o aço DIN X20Cr13, durante o tempo de encharque no forno de aquecimento de blocos, está susceptível ao processo de descarbonetação;
- 4 O aço DIN X20Cr13 apresenta vários elementos de liga, assim a evolução microestrutural se torna complexa durante o trabalho a quente, elevando o valor da energia de ativação. As curvas de fluxo dos ensaios de torção simples apresentaram comportamento característico da recristalização dinâmica. Sob as condições de

deformação estudadas, as equações que relacionam a tensão de pico com a velocidade de deformação e a temperatura de deformação para o aço DIN X20Cr13 puderam ser representadas por:

$$\dot{\varepsilon} = 4,37 \times 10^{13} [\sinh(\alpha \sigma_p)]^{4,35} \exp\left(-\frac{400170}{RT}\right)$$

$$\sigma_p = 15,3 \ln \dot{\varepsilon} + \frac{738624}{T} - 406$$

CAPÍTULO 7: SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar estudos de maior complexidade, envolvendo a cinética de transformação de fases e a influência das condições mecânicas de deformação do aço DIN X20Cr13 nas etapas de laminação de tubos sem costura;
- Estudar o processo de descarbonetação deste material, avaliando a velocidade da interface e também as propriedades mecânicas da área afetada pela descarbonetação;
- Estudar os defeitos que aparecem no tubo, caracterizando microestruturalmente e quimicamente a região onde tais defeitos se encontram;
- A natureza do amaciamento dinâmico do aço DIN X20Cr13 ainda não está totalmente clara. Seriam necessários estudos que avaliassem a influência do tamanho de grão sobre o processo de amaciamento;
- Realizar testes para avaliar o parâmetro de Zener-Hollomon não apenas em função da taxa e da temperatura de deformação, mas também em termos da composição química do aço DIN X20Cr13;

CAPÍTULO 8: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDERSSON, J. O., HELANDER, T., HÖGLUND, L., SHI, P., SUNDMAN, B. THERMO-CALC & DICTRA, Computational tools for materials science, *Calphad*, v.26, n.2, p273-312, jun 2002.

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, p999-1002, mar 2007.

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, p239-246, 2006.

BRIGGS, J. Z., PARKER, T. D. The Super 12% Cr Steels, Climax Molybdenum Company, Communication Corporation, 1965.

CARDOSO, P. H. S., KWIETNIEWSKI, C., PORTO, J. P., REGULY, A., STROHAECKER, T. R. The influence of delta ferrite in the AISI 416 stainless steel hot workability, *Materials Science & Engineering: A*, v.351, n.1-2, p1-8, jun 2003.

CARROUGE, D. *Study of the Microstructure Developing in the HAZ of a Range of Supermartensitic Stainless Steels*. Londres: University of Cambridge, 2002. 195p. (Tese, Doutorado em Philosophy in Natural Sciences).

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).

CHAUHAN, A. K., GOEL, D. B., PRAKASH, S. Solid particle erosion behavior of 13Cr-4Ni and 21Cr-4Ni steels. *Journal of Alloys and Compounds*. (2008), doi:10.1016/j.jallcom.2007.12.053.

CHO, S., KANG, K., JONAS, J. J. The dynamic, static and metadynamic recrystallization of Nb-microalloyed steel, *ISIJ International*, v.41, n.1, p63-69, 2001.

FERNÁNDEZ, A. I., LÓPEZ, B., IBABE-RODRÍGUEZ, J. M. Relationship between the austenite recrystallized fraction and the softening measured from the interrupted torsion test technique, *Scripta Materialia*, v.40, n.5, p543-549, fev 1999.

FRISK, K., SELLEBY, M. The compound energy formalism: applications, *Journal of Alloys and Compounds*, v.320, p177-188, 2001.

GARZÓN, C.M., TSCHIPTSCHIN, A.P. Modelamento termodinâmico e cinético por meio do método CALPHAD do processamento térmico e termoquímico de aços. *Revista Matéria*, v.11, n.2, p70-87, mar 2006.

HILLERT, M. The compound energy formalism. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 2001.

INDEN, G., HUTCHINSON, C. R. Interfacial conditions at the moving interfaces during growth of ferrite from austenite in Fe-C-(X) alloys. In: MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY, 2003 – Austenite Formation and Decomposition, Conf. Proceedings, ISS/TMS, Chicago, 2003, p65-80.

KEDDAM, M., DJEGHLAL, M. E., BARRALLIER, L. The use of Calphad approach to analyse the phase stability of nitrated 32CrMoV13 grade steel: validation by XRD experiment, *Materials Letters*: v.59, n.10, p1214-1218, abr 2005.

KIMURA K., YAMAOKA, S. Influence of high pressure normalizing heat treatment on microstructure and creep strength of high Cr steels, *Materials Science & Engineering A*, v.387-389, p628-632, dez 2004.

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, p186-194, mar 2008.

KLUEH, R. L., HASHIMOTO, N., MAZIASZ, P. J. Development of new nano-particle-strengthened martensitic steels, *Scripta Materialia*, v.53, n.3, p275-280, ago 2005.

KNEŽEVIÈ, 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.

KNEŽEVIÈ, SAUTHOFF, G., VILK, J., INDEN, G., SCNEIDER, A., AGAMENNONE, R., BLUM, W., WANG, Y., SCHOLZ, A., BERGER, C., EHLERS, J., SINGHEISER, L. Martensitic/ferritic super heat-resistant 650°C steels – design and testing of model alloys, *ISIJ International*, v.42, n.12 p.1505-1514, set 2002.

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, p33-36, mai 2007.

KOZESCHNIK, E. A numerical model for evaluation of unconstrained and compositionally constrained thermodynamic equilibria, *Calphad*, v.24, n.3, p245-252, set 2000.

KRAUSS, G. *Steels: Heat Treatment and Processing Principles*. 5ed. Ohio: ASM INTERNATIONAL, 1997. 497p.

MEDINA, S. F., HERNANDEZ, C. A. General expression of the Zener-Hollomon parameter as a function of the chemical composition of low alloy and microalloyed steels, *Acta Metallurgica*, v.44, n.1, p137-148, jan 1996.

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, p3419-3426, 2008.

NAKAGAWA, H., MIYAZAKI, T. Effect of retained austenite on the microstructure and mechanical properties of martensitic precipitation hardening stainless steel, *Journal of Materials Science*, v.34, p3901-3908, 1999.

OFFERMAN, S. E., STRANGLUND, 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.

OÑORO, J. Martensite microstructure of 9-12%Cr steels weld metals, *Journal of Materials Processing Technology*, n.180, n.1-3, p137-142, dez 2006.

LOUDIN, A., BARNETT, M. R., HODGSON, P. D. Grain size effect on the warm deformation behaviour of a Ti-IF steel, *Materials Science & Engineering A*, v.367, n.1-2, p.282-294, fev 2004.

PADILHA, A. F., GUEDES, L. C. Aços Inoxidáveis Austeníticos. 1ed. Curitiba: Hemus, 2004. 170p.

PADILHA, A. F., RIOS, P. R. Decomposition of austenite in austenitic stainless steels. *ISIJ International*, v.24, n.4, p325-337, jan 2002.

PORTER, D. A., EASTERLING, K. E. Thermodynamics and phase diagrams. In: PORTER, D. A., EASTERLING, K. E. *Phase Transformations in Metals and Alloys*. 2ed. Londres: Nelson Thornes Ltd, 1992. Capítulo 1, p1-57.

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, p1-10, jan 2006.

ROBSON, J. D., BHADSHIA, H. K. D. H. Kinetics of precipitation in power plant steels, *Calphad*, v.20, n.4, p447-460, 1996.

RODRIGUES, C. A. D., DI LORENZO, P. L., SOKOLOWSKI, A., BARBOSA, C. A., ROLLO, J. M. A. Decomposição da austenita em três aços inoxidáveis supermartensíticos microligados ao Be, Nb e Ti. In: Seminário Brasileiro de Aço Inoxidável INOX'2004, São Paulo, 2004.

SAN MARTIN, D., DEL CASTILLO, P. E. J. R. D., PEEKSTOK, E., VAN DER ZWAAG, S. A new etching route for revealing the austenite grain boundaries in an 11,4%Cr precipitation hardening semi-austenitic stainless steel, *Materials Characterization*, v. 58, n.5, p.455-460, mai 2007.

SCHNEIDER, A., INDEN, G. Simulation of the kinetics of precipitation reactions in ferrítico steels, *Acta Materialia*, v.53, n.2, p519-531, jan 2005.

SILVA, A. L. V. C. Objetivos e algumas limitações na descrição termodinâmica de fases e sistemas através do Método CALPHAD, *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*, v.3, n.3, p34-40, jan/mar 2007.

SILVA, A. L. V. C. Cálculos de equilíbrio em aciaria através da termodinâmica computacional, *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*, v.3, n.1, p45-52, jul./set. 2006.

WANG, B., FU, W., LV, Z., JIANG, P., ZHANG, W., TIAN, Y. Study on hot deformation behavior of 12%Cr ultra-super-critical rotor steel, *Materials Science & Engineering: A*, v.487, n.1-2, p108-113, jul 2008.

XU, W., MARTIN, D. S., CASTILLO, R., D., ZWAAG, S. V. D. Modelling and characterization of chi-phase grain boundary precipitation during aging of Fe-Cr-Ni-Mo stainless steel, *Materials Science & Engineering A*, v.467, n.1-2, p24-32, out 2007.

ZAHIRI, H., BYON, S. M., KIM, S., LEE, Y., HODGSON, P. D. Static and metadynamic recrystallization of interstitial free steels during hot deformation, *ISIJ International*, v.44, n.11, p1918-1923, ago 2004.

ZAHIRI, H., DAVIES, C. H. J., HODGSON, P. D. A mechanical approach to quantify dynamic recrystallization in polycrystalline metals, *Scripta Materialia*, v.52, n.4, p299-304, fev 2005.