MARIO FERNANDO GONZALEZ RAMÍREZ

**ESTUDO DA TRANSFORMAÇÃO DURANTE O RESFRIAMENTO
CONTINUO E DA MICROESTRUTURA DO AÇO MICROLIGADO X80
UTILIZADO NA CONSTRUÇÃO DE TUBOS PARA TRANSPORTE DE
GÁS NATURAL E PETRÓLEO**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia

**São Paulo
2008**

MARIO FERNANDO GONZALEZ RAMÍREZ

**ESTUDO DA TRANSFORMAÇÃO DURANTE O RESFRIAMENTO
CONTINUO E DA MICROESTRUTURA DO AÇO MICROLIGADO X80
UTILIZADO NA CONSTRUÇÃO DE TUBOS PARA TRANSPORTE DE
GÁS NATURAL E PETRÓLEO**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia

Área de concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
Professor Titular Hélio Goldenstein

**São Paulo
2008**

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob
responsabilidade única do autor e com anuência do seu orientador.

São Paulo, 25 de Julho de 2008

Assinatura do autor

Assinatura do orientador

FICHA CATALOGRAFICA

Ramirez, Mario Fernando González

**Estudo da transformação durante o resfriamento contínuo e
da microestrutura do aço microligado X80 utilizado na cons-
trução de tubos para transporte de gás natural e petróleo /
M.F.G. Ramirez. -- São Paulo, 2008.**

159 p.

**Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais.**

**1.Transformações de fase 2.Tratamento térmico 3. Aço
microligado 4. Petróleo 5.Gás natural I.Universidade de São
Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais. II.t.**

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho a minha Esposa
Lorena, Meu Pai Guillermo, Maria José
e meus Irmãos.*

AGRADECIMENTOS

A Meu constante amigo Deus.

Ao Professor Hélio Goldenstein por ter a oportunidade de receber sua orientação, por ter confiado em mim, por suas palavras simples e sábias na hora certa.

A minha esposa Lorena por seu amor e genial positivismo que vira no principal apoio para ter logrado muitas metas.

A meu Pai e minha querida avó quem sempre acreditam em mim permanecendo em minhas lembranças. A Deisy, Julio César e Diana Lucía Echeverry Sarmiento.

Aos meus amigos: Diana López por seu entusiasmo, alegria e energia que nunca acaba; Claudia Ossa pela sua perseverança, positivismo e sincero abraço; Maria do Carmo Amorim que sempre injetava os dias de energia e de quem aprendi que a vida sempre tem um sorriso; Abel André pelas interessantes discussões derivadas de ou um café ou um Rum; a Dairo Mesa por que o conhecimento nunca acaba; a meu amigo Freddy Franco por seu sincero apóio; a Marcelo Rojas por seu positivismo e alegria.

Aos meus amigos e colegas Ricardo Serrato, Leonardo Villabon, Carlos Alvarez, Sandra Ricaurte, Gabriela Alvarez, Jonh Alvarez, Ana Maria Arteaga, Ediguer E. Franco, Adriana Gomez, Olga Peláez, Carlos Serna, Marcelo Rojas, Diego Pineda, Loer Franco, Gustavo Patinho, Sofia, Omar Gomes Filho, Paulo Ogata, Diego da Rocha Ramos, Vinícius, Alexandre Fariha, Paula da Silva, David Rocha, Claudio Roberto Santos e Lívio da Silva. A todos meus amigos pela sua palavra de confiança.

A Luz Marina García por sua ajuda e força na Graduação e Pós-graduação. Sempre estarei agradecido.

Ao Professor André Paulo Tschiptschin que me permitiu aprender de suas incomparáveis aulas e discussões.

Ao Professor Fernando Landgraf por me permitir trabalhar em suas pesquisas e por sua boa disponibilidade para escutar e discutir.

Ao Professor Antônio Augusto Gorni pelas imediatas orientações cheias de experiência.

Ao Professor Ramon do Instituto de Pesquisas Tecnológicas por me permitir participar e aprender de suas pesquisas.

Ao Professor João Rollo e o Técnico Pedro Di Lorenzo da USP de São Carlos pela capacitação recebida.

Ao pessoal do Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS) pela sua colaboração na minha pesquisa.

RESUMO

O crescente consumo de energia produzida a partir do petróleo e do gás natural conduz a melhoria das propriedades mecânicas dos aços microligados empregados na construção dos oleodutos e gasodutos para incrementar o transporte dos recursos a menores custos e elevar a confiabilidade. O aumento do controle das diferentes fases, agregados eutetóides, microconstituintes e precipitados neste tipo de aço, garante a melhoria na resistência mecânica, tenacidade e soldabilidade. Dentro deste contexto foi realizado um trabalho de caracterização microestrutural do aço um microligado para tubos API 5L X80 em amostras de aço como recebido e em diferentes condições de resfriamento.

Para o estudo da cinética das transformações de fase, o aço microligado foi submetido a ensaios de dilatométrica onde foram identificadas as temperaturas e tempos de início e fim de transformação de fases, para várias velocidades de resfriamento. A partir das diferentes temperaturas e tempos obtidos, em função das taxas de resfriamento, foi possível extrair a curva de Transformação por Resfriamento Contínuo (TRC). Os dados da curva TRC foram comparados com as microestruturas de cada corpo de prova por meio de microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de varredura com Field Emission Gun (FEG) e microdureza, caracterizando a evolução morfológica da matriz ferrítica, agregados eutetóides e microconstituente austenita/martensita (MA).

Para a caracterização microestrutural das amostras também foram utilizadas técnicas de análise microestrutural como, nanodureza, análise por difração de raios X em amostras obtidas por extração de precipitados, saturação magnética e microscopia de força atômica (AFM). A técnica de saturação magnética foi desenvolvida por meio de curvas de histerese medidas em um histeresígrafo com peças polares e anel de Rowland para diversas amplitudes de intensidade de campo magnético. Esta técnica permitiu a detecção da saturação magnética do aço sem tratamento térmico e a saturação máxima nos aços com tratamento térmico, o que

indicou a total transformação da austenita retida. A relação das duas saturações permitiu determinar a fração de austenita retida no MA.

Para as medidas de nanodureza foi utilizado um nanodurômetro acoplado ao microscópio de força atômica (AFM). As nanodurezas obtidas em diferentes grãos foram comparadas com os valores constantes na literatura para identificar as fases, agregados eutetóides e possíveis precipitados da microestrutura.

ABSTRACT

The continuous increase of energy generated from petroleum and natural gas created the need to improve the mechanical properties of microalloyed steels used in gas and oil pipelines, in order to increase their flow with smaller costs and higher reliability. The control of the different phases, morphology of microconstituents like ferrite plus carbide aggregates and precipitates in this kind of steels is essential to the improvement of mechanical strength, toughness and weldability. In this context, a work of microestructural characterization of a microalloyed steel for API X80 pipelines was carried out both on an as-received steel sample as in samples submitted to different cooling conditions.

The kinetics of austenite transformations was investigated using dilatometric experiments, identifying start and end of the phase transformations as well as the time spent temperatures for the phase transformations at each cooling rate.

The temperature and time curves obtained as a function of the cooling rates allowed the determination of a Continuous Cooling Transformation curve (CCT). The data from the CCT curve was compared with the microstructures of each sample through optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), scanning electron microscopy with Field Emission Gun (FEG) and microhardness, characterizing the morphologic evolution of the ferritic matrix, ferrite plus carbide eutectoid aggregates (perlite and bainite) and the microconstituent martensite/austenite (MA).

The microestructural characterization of the samples was performed also using different techniques of microestructural analysis: precipitate extraction followed by X-rays diffraction analysis, magnetic saturation and atomic force microscopy (AFM) measurements. The magnetic saturation technique was developed through hysteresis curves measured with a hysteresigraph with polar pieces and Rowland ring for several ranges of magnetic field intensity. This technique allowed to detect the magnetic saturation of the steel without thermal treatment and the maximum saturation in the heat treated steels were the retained austenite has transformed. The relationship between those saturations curves allowed a determination of the retained

austenite fraction in the MA microconstituent. The nanohardness was measured using a specific device coupled to a atomic force microscope (AFM). The nanohardness of different grains were compared with the hardness values from the literature in order to help identify phases and microconstituents, as well as possible precipitates.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Desenvolvimento dos gasodutos e oleodutos em diferentes períodos. Gray, J. M. [2001] apud Malcolm J. G. (2007)	26
Figura 1.2	Solubilização do NbC segundo o teor de C e a temperatura de austenitização. Ratnapuli R. C. (2007)	32
Figura 1.3	Variação do Mn entre 1,50 e 1,80% para diferentes temperaturas da laminação de acabamento em uma liga 0,03%C, 0,28%Cr, 0,28%Cu, 0,17%Ni, 0,09/0,10%Nb. Ratnapuli R. C. (2007)	33
Figura 1.4	Temperatura de recristalização em função do conteúdo inicial de soluto para uma liga 0,07%C, 1,4%Mn e 0,25%Si.	34
Figura 1.5	Efeito da estequiometria na precipitação de TiC num aço microligado. (Honeycombe 1982).	35
Figura 1.6	Entalpias de formação de carbonetos e nitretos comparadas com a estabilidade da cementita. Honeycombe R. W. K. (1982).	37
Figura 1.7	Processo de laminação controlado com diferentes graus de deformação na fase de acabamento e temperatura final de laminação na região bifásica. Processo de laminação para produção de aços para tubos API 5L X80.	40
Figura 1.8	Diferentes tipos de Bainita em aços microligados baixo carbono.	44
Figura 1.9	Microestruturas características de aços microligados. Perlita, perlita degenerada e ferrita.	46
Figura 1.10	Microestruturas do aço microligado para tubos API X80 obtidas por ensaios de dilatométrica para diferentes taxas de resfriamento. 0,1C/s α p + B; (b) 0,3°C/s α p + α g; (c) 1°C/s α q+ α g; (d) 18°C/s α g; 95°C/s BF+M. (Cizek P. et al., 2005).	47
Figura 1.11	Curvas de dilatação obtidas por dilatométrica. (a) Curva de dilatação em função da temperatura, (b) Curva de dilatação em função do tempo.	49
Figura 1.12	Variação na dilatação do corpo de prova por aquecimento. Temperaturas de início A1 e fim A3 de transformação $\alpha \rightarrow \gamma$. (García C. A. et al., 2002).	50
Figura 1.13	Diagrama TRC do aço microligado baixo carbono não deformado. Bainita ferrita BF, AF ferrita acicular, ferrita poligonal PF. (Zhao M.C et., al 2003).	51
Figura 1.14	Curva TRC de um aço microligado para tubos API 5L X80 para diferentes velocidades de resfriamento. Presença de P para taxas de resfriamento menores a 0.3C/s. Cizek, P. et al. (2005)	52
Figura 1.15	Curva TRC para o aço microligado para tubos API 5L X80 para diferentes velocidades de resfriamento. Presença de P para taxas de resfriamento menores a 1C/s (Stalheim et al., 2007).	53
Figura 1.16	Diagrama TRC de aços Microligados não deformados para linepipe. (a) Alto teor de Mn e Si; (b) baixo teor de Mn e Si. (Manohar 1998).	54
Figura 1.17	Imagem por AFM da superfície de um aço microligado para tubos API 5L X80	56

revelando os grãos de diferentes fases, agregados eutetóides e possíveis precipitados no contorno de grão.

- Figura 1.18** Curvas de histerese obtidas para diferentes amplitudes de intensidade de campo 59 magnético. (a) Obtida por Histeresígrafo e (b) obtida com anel de Rowland.
- Figura 2.1** (a) Chapa para tubos API 5L X80 como recebida; (b) face superior e inferior da 61 chapa; (c) Área de estudo no sentido da laminação.
- Figura 2.2** Aço microligado para tubos API 5L X80. (a) Seleção das áreas dos agregados 63 eutetóides. (b) Seleção dos grãos de ferrita para o calculo do tamanho de grão.
- Figura 2.3** Agregado eutetóide nanoindentado em uma matriz de ferrita para um aço 66 microligado para tubos API 5L X80.
- Figura 2.4** Ciclos térmicos do aço microligado para tubos API 5L X80 para diferentes 70 velocidades de resfriamento controlado.
- Figura 3.1** Representação gráfica da espessura da chapa entre a face superior e a face 72 inferior onde foram feitas as micrografias por MEV.
- Figura 3.2** Micrografias por MEV adquiridas no sentido da laminação através da espessura da 73 chapa desde a face inferior até a face superior. 5000X. Nital 3%
- Figura 3.3** Micrografias próxima à superfície da chapa. Nital 3% 78
- Figura 3.4** Microestrutura da superfície da chapa do aço microligado para tubos API 5L X80 78 obtidas por MEV. (a) Grãos alongados de ferrita, agregados eutetóides. (b) Grão original de austenita deformada que se transformou em agregados de eutetóides. Reagente Nital 3%.
- Figura 3.5** Micrografias do centro da chapa. Matriz de ferrita poligonal e colônias de 79 agregados eutetóides orientados no sentido da laminação. Reagente nital 3%
- Figura 3.6** Microestrutura do centro da chapa do aço microligado para tubos API 5L X80 80 obtida por MEV. (a) microestrutura formada por uma matriz de α_p e agregados eutetóides. (b) Colônia de agregado eutetóide em forma de banda no sentido da laminação. (c) e (d) Grupos de placas paralelas em diferentes direções. Reagente Picral.
- Figura 3.7** (a) e (b) Comparação dos agregados eutetóides com MO e MEV 5000X, e (c) 81 possível bainita e perlita rodeada de ferrita. 15000X.
- Figura 3.8** (a) Colônia de agregados eutetóides composta por lamelas brancas em alto relevo 82 de possível cementita separadas por ferrita e cor cinza atacada pelo reagente. 28000X (b) Grupo de lamelas brancas (assinaladas por uma elipse) quase paralelas entre si que lembra da perlita degenerada. 34000X. Nital 3%. MEV por FEG.
- Figura 3.9** Micrografia do aço microligado para tubos API 5L X80 composta por ferrita de cor 84 marrom, bainita de cor azul e MA de cor branca. Reagente Klemm1. (a) e (c) 1000X. (b) 500X.
- Figura 3.10** Análise microestrutural do MA por MO e MEV. (a) MO e reagente Klemm1, (b) MO 85 e reagente nital 3% e (c) MEV e reagente nital 3%.

Figura 3.11	Possível carboneto de Ti no aço microligado para tubos API 5L X80 resfriado para uma taxa de 7°C/s. Reagente Nital 2%. 1000X.	86
Figura 3.12	(a) Precipitado de carboneto de Ti por MEV obtido do aço da chapa sem tratamento térmico. (b) Análise química do TiC.	87
Figura 3.13	Espectro de raios X dos precipitados do aço microligado para tubos API 5L X80.	88
Figura 3.14	Gráfico do perfil de durezas em função da distância da espessura da chapa.	89
Figura 3.15	Comparação das microestruturas próximas a face superior e inferior por MO. Reagente nital 3%.	90
Figura 3.16	Imagem de AFM em uma área de 6µm X 6µm revelando a topografia dos grãos.	92
Figura 3.17	Imagens de AFM em uma área de 15µm X 15µm. (a) Plano da superfície. (b) superfície do aço em três dimensões. Ferrita de cor marrom e agregados eutetóides de cor marrom claro.	93
Figura 3.18	(a) Região indentada por nanodureza de um possível carboneto. (b) Indentação de um possível grão de martensita. (c), (d) e (e) indentações feitas em grãos de agregados eutetóides. Carga 2000µN. Reagente nital 2%.	94
Figura 3.19	Curva da distância de penetração do indentador durante a aplicação da força	97
Figura 3.20	Curvas de histerese obtidas para diferentes amplitudes de intensidade de campo magnético na amostra sem tratamento térmico. (a) Obtida por Histeresígrafo e (b) obtida por com anel de Rowland.	98
Figura 3.21	Curva de magnetização inicial para o aço sem tratamento térmico	99
Figura 3.22	Curvas de histerese das amostras tratadas termicamente a diferentes temperaturas com um campo máximo aplicado de 38kA/m.	99
Figura 3.23	Permeabilidade relativa em função da temperatura de tratamento térmico e da indução magnética.	100
Figura 3.24	Efeito da temperatura e o tempo de tratamento térmico na permeabilidade magnética reativa em diferentes pontos da curva de magnetização.	100
Figura 3.25	(a) Efeito da temperatura de tratamento térmico na máxima permeabilidade relativa e (b) sobre a intensidade de campo magnético aplicado correspondente à máxima permeabilidade	101
Figura 3.26	Efeito da temperatura e tempo do tratamento térmico na saturação magnética.	102
Figura 3.27	Comparação do MA cor branco na microestrutura do aço microligado API 5L X80 para (a) material sem tratamento térmico, (b) amostra tratada isotermicamente a 300°C por 1 hora e (c) amostra tratada isotermicamente a 400°C por 1 hora.	103
Figura 3.28	Curva de dilatação e derivada em função da temperatura do aço microligado para tubos API 5L X80 para uma velocidade de resfriamento de 5°C/s. (a) Curva total de transformação. (b) Detalhe da região de transformação da austenita durante o resfriamento.	105
Figura 3.29	Curva de dilatação em função do tempo do o aço X80 para uma taxa de resfriamento de 5°C/s. (a) Curva total de transformação. (b) Detalhe dos tempos de transformação durante o resfriamento	106

Figura 3.30	Curva da temperatura em função do tempo para o aço microligado para tubos API 5L X80 numa taxa de resfriamento de 5°C/s.	107
Figura 3.31	Diagrama TRC do aço microligado para tubos API 5L X80 e dureza para cada taxa de resfriamento.	109
Figura 3.32	Efeito da taxa de resfriamento na temperatura Ar ₃ .	110
Figura 3.33	Efeito da taxa de resfriamento no tempo para o início de transformação da austenita.	110
Figura 3.34	Aumento da dureza em função da taxa de resfriamento. Carga 0,3Kg.	111
Figura 3.35	Evolução microestrutural da decomposição austenítica para diferentes velocidades de resfriamento por MO. 500X. Reagente Nital 3%.	113
Figura 3.36	Aço microligado tratado isotermicamente a 1200°C durante 20min e temperado em água obtendo uma estrutura martensítica. (a) Martensita cor marrom e branca. 200X. (b) matriz de ferrita acicular cor branca e (c) poucos precipitados ou agregados eutetóides cor preto 500X. Reagente Vilela.	115
Figura 3.37	Caracterização microestrutural da decomposição austenítica para diferentes taxas de resfriamento por MEV.	119
Figura 3.38	(a) Evolução do tamanho de grão da matriz ferrítica e (b) fração volumétrica dos agregados eutetóides para diferentes taxas de resfriamento	124
Figura 3.39	Evolução do microconstituente MA com reagente Klemm1 para diferentes velocidades de resfriamento. O MA é representado pelos grãos de cor branca no aço microligado.	125
Figura 4.1	Microconstituente MA de cor branco localizado preferencialmente no contorno de grão. Reagente Klemm1.	131
Figura 4.2	Microconstituente MA de cor branco pouco atacado pela reagente Nital. O grão localiza-se nos contornos de grão.	131
Figura 4.3	Grão original de austenita recristalizado que transformou numa colônia de grãos refinados de ferrita e agregados eutetóides.	133
Figura 4.4	Transformação de um grão original de austenita em dois agregados eutetóides pelo efeito de arraste de soluto.	135
Figura 4.5	Carboneto ou carbonitreto de Ti do aço microligado para tubos API 5L X80. (a) Resfriado a uma taxa de 7°C/s, e de cor laranja .1000X. (b) Aço sem tratamento térmico, 25000X. Reagente Nital 2%.	136
Figura 4.6	(a) Bainita superior formada por lamelas de cementita e lamelas de ferrita (Habraken L. J. E Economopoulos, 1967), (b) Perlita degenerada formada a alta temperatura (Zajac S., Schwinn And Tacke V. K. H. 2005), (c) Perlita degenerada (Shanmugam S. et al., 2006) e (d) perlita formada por lamelas de cementita descontínuas e lamelas de ferrita no aço em estudo.	143
Figura 4.7	(a) Aço microligado para tubos API 5L X80 em estudo. Agregados compactos de possível B. (b) Aço bainítico ARBL Nb-Ti-V. Microestrutura formada por α, P e B. (Barros C. A. et al., 2005).	144

- Figura 4.8** Bainita formada por lamelas de cementita cor branca e placas de ferrita atacada pelo reagente. Nital 2%. 145
- Figura 4.9** Bainita fina formada a uma taxa de resfriamento de 15°C/s. 147
- Figura 4.10** Austenita retida com morfologia de maclas de recozimento dos antigos grãos austeníticos. 147

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	Simbologia adotada para a classificação da microestrutura segundo de Krauss, G. E Thompson, S.W (1995) em acordo com a ISIJ.	26
Tabela 1.2	Composição química para aço microligado para dutos classe API conforme sugerido pela norma EWI Microalloying.	43
Tabela 1.3	Requerimentos químicos máximos em porcentagem de peso para análise de uma corrida do aço microligado segundo a norma API 5L 2000.	43
Tabela 1.4	Requerimentos de tensão para aços PSL2. Norma API 5L 2000	48
Tabela 3.1	Composição química do aço microligado para tubos API 5L X80	71
Tabela 3.2	Microdureza medida ao longo da espessura da chapa no sentido longitudinal de laminação.	90
Tabela 3.3	Faixas de durezas obtidas em diferentes áreas indentadas na microestrutura e seu possível constituinte medido na microestrutura. Carga 2000uN.	97
Tabela 3.4	Temperatura de início e fim da transformação durante a decomposição austenítica detectadas para s diferentes taxas de resfriamento.	108
Tabela 3.5	Tamanhos de grão e fração volumétrica do aço microligado para tubos API 5L X80 para diferentes taxas de resfriamento.	123
Tabela 4.1	Análise química em porcentagem em peso do aço microligado para tubos API 5L X80 como recebido comparado com a norma API 5L 2000 [2000] e o relatório técnico da EWI Microalloying (2007).	130
Tabela 4.2	Durezas obtidas de diferentes constituintes pela técnica de nanodureza.	140
Tabela 4.3	Características microestruturais para cada taxa de resfriamento do aço microligado.	145

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM: Atomic Force Microscopy

API: American Petroleum Institute

ARBL: Aços de Alta Resistência Baixa Liga

CCT: Cooling Control Transformation

EBSD: Electron Back Scattered Diffraction

FEG: Field Emission Gun

H₂S: Ácido sulfurico

HIC: Hydrogen Induced Cracking

HTP: High Temperature Processing

IIW: International Institute of Welding

Jsat: Saturação Magnética

Jsat.Max: Saturação Magnética Máxima

LVDT: Linear Variation Differential Transducer

MEV: Microscopia de Varredura

(MnS): Sulfeto de Manganês

MO: Microscopia Óptica

CE: Carbono equivalente

SAW: Submerged Arc Welding

TMCR: Thermo Mechanical Controlled Rolling

TMCP: Thermo mechanical Controlled Process

TRC: Transformação por Resfriamento Controlado.

TTT: Temperature Time Transformation

UOE: Processo de dobragem da chapa em U e O para conformar o tubo e por ultimo uma expansão E do tubo para avaliar o sistema de conformado e ZAC gerada pela solda.

ZAC: Zona afetada pelo calor

LISTA DE SIMBOLOS

AlN	Nitreto de Alumínio
A1	Temperatura de transformação eutetóide
γ	Austenita
α	Ferrita
β	Bainita
α_p	Ferrita Poligonal
α_q	Ferrita Quase poligonal α
α_w	Widmanstätten α = Ferrita Acicular
α_B	Bainítico granular α
α_B	Ferrita Granular
α°_B	Ferrita Bainítica
γ_r	Austenita retida
MA	Constituinte Martensita Austenita
$\alpha'M$	Martensita
Nb(CN)	Precipitado de carbonitreto de nióbio
P	Perlita
P'	Perlita degenerada
TiN	Precipitado de Nitreto de titânio.
VN	Nitreto de Vanádio
(Js)	Polarização magnética de saturação
(μ)	Permeabilidade magnética
(B)	Densidade de fluxo magnético ou indução magnética no material
(J)	Polarização magnética
(μ_r)	Permeabilidade magnética relativa
(H)	Campo magnético aplicado

SUMÁRIO

	RESUMO	
	ABSTRACT	
	LISTA DE FIGURAS	
	LISTA DE TABELAS	
	LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	
	LISTA DE SIMBOLOS	
	INTRODUÇÃO	
	OBJETIVO	
1.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
1.1	GENERALIDADES DOS AÇOS MICROLIGADOS	28
1.1.1	Efeito dos elementos de liga	28
1.1.2	Efeito dos elementos de Microliga	30
1.1.3	Impurezas	36
1.1.4	Carbono Equivalente	38
1.2	EFEITOS DO PROCESSO DE LAMINAÇÃO TERMOMECANICA CONTROLADA (TMCR) NA MICROESTRUTURA	38
1.2.1	Tratamento Termomecânico	39
1.2.2	Laminação controlada com resfriamento acelerado	40
1.3	AÇO MICROLIGADO PARA TUBOS API 5L X80	42
1.3.1	Composição Química.	42
1.3.2	Microestrutura do Aço microligado para tubos API 5L X80	42
1.3.3	Propriedades Mecânicas	48
1.4	DILATOMETRIA	48
1.5	DIAGRAMA DE TRANSFORMAÇÃO POR RESFRIAMENTO CONTINUO (TRC)	51
1.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)	55
1.7	NANODUREZA	56
1.8	METODO DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DA AUSTENITA POR SATURAÇÃO MAGNÉTICA	58

1.8.1	Medição da fração volumétrica da austenita retida por saturação magnética J_{sat} .	60
2	MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	61
2.1	AÇO MICROLIGADO PARA TUBOS API 5L X80	61
2.2	MÉTODOS EXPERIMENTAIS	61
2.2.1	Estudo Microestrutural do Material Base	61
2.2.2	Microdureza	64
2.2.3	Microscopia de força atômica (AFM)	65
2.2.4	Nanodureza	65
2.2.5	Análise por difração de raios X em amostras obtidas por extração de precipitados.	66
2.2.6	Saturação Magnética	67
2.2.7	Ensaio de Dilatometria	68
2.2.7.1	Equipamento e corpo de prova	68
2.2.7.2	Ciclos térmicos por Dilatometria	69
2.2.7.3	Análise Microestrutural das amostras testadas por dilatométrica	69
3	RESULTADOS	71
3.1	CÁLCULO DO CARBONO EQUIVALENTE	71
3.2	ANÁLISE DA MICROESTRUTURA CHAPA ATRAVÉS DA ESPESSURA POR MEV	71
3.2.1	Detalhes da microestrutura da chapa.	77
3.2.1.1	Próxima à superfície da chapa	77
3.2.1.2	Centro da chapa	79
3.2.1.3	Comparação de uma área por MO e MEV	80
3.2.1.4	Micrografias do aço obtidas por MEV com Field Emission Gun (FEG)	81
3.2.1.5	Microconstituente MA	83
3.2.1.6	Identificação de precipitados por microscopia.	86
3.2.1.7	Identificação de precipitados por Difração de Raios X em amostras obtidas pela técnica de extração de precipitados.	88
3.3	PERFIL DE MICRODUREZA	88
3.4	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)	92
3.5	CARACTERIZAÇÃO DA MICROESTRUTURA POR NANODUREZA	94

3.6	MEDIÇÃO DA AUSTENITA RETIDA DO MICROCONSTITUINTE MA PELA TECNICA DE SATURAÇÃO MAGNETICA	98
3.6.1	Medição da fração volumétrica da austenita retida por saturação magnética Jsat.	101
3.6.2	Microestrutura do MA em função da temperatura de tratamento térmico	103
3.7	DILATOMETRIA	104
3.7.1	Curva de Transformação por Resfriamento Contínuo (TRC)	104
3.7.2	Análise microestrutural por MO dos corpos testados por dilatométrica.	111
3.7.3	Análise microestrutural por MEV dos corpos testados por dilatométrica.	116
3.7.4	Evolução do microconstituente MA	124
4	DISCUSSÃO	129
4.1	MATERIAL COMO RECEBIDO	129
4.1.1	Análise química e cálculo do carbono equivalente	129
4.1.2	Microestrutura	129
4.1.2.1	Comparativo microestrutural do aço microligado por MO e MEV	133
4.1.2.2	Precipitados	134
4.1.2.3	Microestrutura próxima das faces	138
4.1.2.4	Medição da Austenita Retida do microconstituente MA pela técnica de Saturação Magnética	139
4.1.2.5	Caracterização das Fases por Nanodureza	140
4.2	CURVA DE TRANSFORMAÇÃO POR RESFRIAMENTO CONTINUO (TRC)	141
4.2.1	Análise microestrutural	142
5	CONCLUSÕES	150
5.1	MICROESTRUTURA DO AÇO COMO RECEBIDO SEM TRATAMENTO TÉRMICO	150
5.2	MEDIÇÃO DA AUSTENITA RETIDA PELA TÉCNICA DE SATURAÇÃO MAGNÉTICA	151
5.3	CURVA TRC E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	151
5.4	CARACTERIZAÇÃO DAS FASES POR NANODUREZA	153
6	SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS	154

7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	155
----------	-----------------------------------	------------

INTRODUÇÃO

A crescente necessidade de aços para aplicações em transporte de fluídos como petróleo e gás e para a construção de estruturas e navios, gera uma demanda crescente por aços microligados com menores custos. O aumento na demanda de gás e petróleo exige um crescimento nas redes (diâmetro e espessura das paredes dos dutos) e na pressão de transporte desde os poços de extração até os locais de consumo. As altas pressões requerem um aumento na resistência do material, que permita diminuição na espessura de parede do duto e a conseqüente redução da quantidade de aço, o que implica em menor peso por metro de tubo, maior facilidade de transporte e instalação, redução na soldagem bem como o menor emprego da quantidade de energia no processo de fabricação da chapa. Tudo isto representa a diminuição dos custos por tonelada de tubulação para o transporte de gás e petróleo (Hillenbrand H. G. et. al., 2005).

Atualmente os dutos transportam gases com elevada acidez, em condições ambientais e de operação severas (Bauer J.; Schwinn V. e Tacke K., 2003), tais como temperatura, pressão, ambientes corrosivos, etc. Estas condições de aplicação obrigam a projetar novos aços com alta resistência mecânica e boa tenacidade a baixas temperaturas, melhor soldabilidade o que conduz a um maior controle no processo de fabricação e nos teores dos elementos de liga (Zhao M. C. et al., 2003). Os materiais com estas características são aços microligados, submetidos a tratamentos termomecânicos, obedecendo a norma da *American Petroleum Institute* (API) 5L [2000] para tubos de aço de alta resistência e baixa liga (ARBL). Os aços ARBL têm baixo teor de carbono o qual é compensado com a adição de elementos microligantes que mantêm a resistência mecânica. A diminuição do carbono melhora a soldabilidade e aumenta a tenacidade.

Do ponto de vista industrial é importante entender com maior clareza os efeitos das adições de elementos de liga nas diferentes microestruturas geradas pela decomposição austenítica, de modo a se avaliar as propriedades mecânicas do aço microligado. Pode se assim melhorar o processo de laminação e aproveitar

eficientemente os elementos de liga e microliga para se garantir as propriedades mecânicas do duto.

Para se identificar os diferentes constituintes que podem estar presentes na microestrutura do aço foi determinada a curva de Transformação por Resfriamento Contínuo (TRC) através de ensaios de dilatométrica. Neste tipo de ensaio o aço foi submetido a diferentes taxas de resfriamento determinando-se o início e fim de transformação de cada fase. As estruturas obtidas no diagrama TRC foram analisadas através de MO, MEV, *Field Emission Gun* (FEG), AFM, microdureza, nanodureza e saturação magnética.

Neste trabalho é estudado um aço microligado ao Nb – Ti – V destinado à fabricação de tubos classe API 5L – X80. Estes tubos são conformados a frio utilizando o processo UOE (conformação da chapa em “U”, conformação da chapa em “O”, soldagem longitudinal e Expansão “E” do tubo para correção da geometria). O estudo concentrou-se na caracterização e na evolução das diferentes fases, agregados eutetóides e precipitados deste aço microligado nas condições como recebido e quando é submetido a diferentes taxas de resfriamento.

OBJETIVO

Neste trabalho estudou-se a microestrutura de um aço microligado para tubos API 5L X80 que atende as especificações da American Petroleum Institute (API), nas condições como recebido e também submetido a diferentes taxas de resfriamento após austenitização. O objetivo deste trabalho é a caracterização da evolução das fases e micro-constituintes originados na decomposição austenítica para diferentes taxas de resfriamento contínuo.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na década de 60 a necessidade de expansão do setor de gás e petróleo aumentou a demanda do aço microligado (Bott I. de S., 2003). O primeiro aço microligado foi desenvolvido em 1959 nos EUA atendendo ao grau API X52. Este aço foi o primeiro de alta resistência e baixa liga (ARBL), (Barkow A G., 1960 e Altenburger C. L., 1960 *apud* Malcolm J., 2007). Nos anos 70 foi introduzido o processo de laminação termomecânica controlada (TMCR) que eliminou o tratamento térmico de normalização no final da laminação, iniciando uma grande era nos aços microligados para tubos API 5L, (Batista G. Z. et. al. (2003). O processo TMRC fez que o aço API X70 fosse o aço mais indicado para a construção de dutos nos anos 80.

Com a introdução do resfriamento acelerado após à laminação a quente foram produzidos aços com maiores níveis de resistência mecânica, mantendo a tenacidade, como o aço microligado para tubos API 5L X80. O processo TMCR combinado com a redução do teor de carbono e com a adição dos elementos de microliga conseguiram aumentar a resistência dos aços, obter boa tenacidade e melhorar a soldabilidade. A figura 1.1 apresenta a evolução dos aços microligados segundo o limite de escoamento nos diferentes períodos.

Antes de começar a falar sobre o aço microligado para tubos API 5L X80 é importante esclarecer a nomenclatura a ser utilizada para descrever a microestrutura. Neste trabalho adotou-se a classificação de Krauss, G. E Thompson, S.W (1995) de acordo com o “The Iron and Steel Institute of Japan” (ISIJ), (Tabela 1.1).

TM = Processo Termomecânico. **SMLS** = (Seamless) Processo sem costura. **DSAW** = (Double Sided Arc Welding Process). Solda por Arco em dois Lados.

Figura 1.1 Desenvolvimento dos gasodutos e oleodutos em diferentes períodos. Gray, J. M. [2001] *apud* Malcolm J. G. (2007)

Tabela 1.1 Simbologia adotada para a classificação da microestrutura segundo de Krauss, G. E Thompson, S.W (1995) em acordo com a ISIJ.

Símbolo	Nomenclatura
α_p	Ferrita Poligonal
α_q	Ferrita quase-poligonal
α_w	Ferrita Widmanstattem = Ferrita acicular
α_B^o	Ferrita Bainítica
α_B	Ferrita Bainítica Granular = Ferrita Granular
γ_p	Austenita Retida
MA	Constituinte Austenita/Martensita
α_M	Martensita
Bu	Bainita Superior
BL	Bainita Inferior
P	Perlita
P'	Perlita degenerada

O aço microligado para tubos API 5L X80 deve atender as especificações das propriedades mecânicas estabelecidas pela norma API 5L [2000] e para alcançá-las

o aço pode ser fabricado por diferentes rotas. A primeira estratégia é usar maior teor de elementos de liga como o Nb, o qual quando presente em solução sólida retarda a cinética da transformação $\gamma \rightarrow \alpha$ proporcionando um maior tempo para laminação e refino do grão. No resfriamento o Nb segrega-se na interface $\gamma \rightarrow \alpha$ e devido ao efeito de arraste de soluto retarda o início da transformação e diminui a temperatura A_{r3} . Uma segunda rota de fabricação do aço é o resfriamento acelerado depois da laminação controlada, obtendo estruturas como ferrita acicular que eleva a resistência mecânica do aço. Isto permite utilizar menores concentrações de elementos de liga no aço. A terceira estratégia é a laminação em um campo de bifásico ($\alpha + \gamma$), abaixo da temperatura intercrítica, aumentando o limite de resistência à tensão e o limite ao escoamento devido ao encruamento.

As propriedades mecânicas obtidas das diferentes rotas de fabricação dependem da microestrutura do aço. Diferentes pesquisas para o aço microligado para tubos API 5L X80 foram dirigidas ao estudo de sua microestrutura. Batista G. Z. et al., (2003), em seu trabalho com o aço microligado, encontraram uma microestrutura de bainita-ferrita junto com um microconstituente de martensita e austenita retida (MA). Zhao M. C. et al., (2003) obtiveram através do resfriamento contínuo microestruturas de bainita-ferrita (BF), ferrita acicular (AF), ferrita poligonal (α_p) e perlita (P). Cizek P. et. al. [2005] também conseguiram, através de resfriamento contínuo por dilatometria, BF, MA, ferrita granular (GF), ferrita quase poligonal (α_q), α_p e bainita (B). Akahlaghi S. e Ivey D.G., [2002], encontraram microestruturas BF, ferrita alotriomórfica, ferrita Widmanstätten (α_w) e precipitados de carboneto e nitreto de nióbio e titânio. Para aumentar a resistência mecânica do material é necessária uma alta quantidade de bainita (Batista G. Z. et al., 2003). A bainita não diminui a tenacidade e é obtida elevando-se a temperabilidade do material por meio de elementos de liga como Mn e Mo que retardam a cinética da transformação $\gamma \rightarrow \alpha$. Alternativamente, o resfriamento acelerado depois da laminação consegue incrementar a resistência mecânica. Gorni A. A. et al., 2007, usando a técnica de dilatometria em diferentes ligas e com diferentes taxas de resfriamento, encontraram ferrita, perlita e bainita com variação nas temperaturas de início de transformação. Esta variação da temperatura é devida ao enriquecimento da austenita pelo carbono rejeitado na frente da interface durante a transformação.

Para velocidades superiores a 10°C/s as ligas com Nb ou Nb-Ti promovem a formação de estruturas ferrítica-bainíticas e para ligas com Mo e Nb formam-se microconstituintes aciculares que aumentam a dureza do aço.

1.1 GENERALIDADES DOS AÇOS MICROLIGADOS

Os aços microligados são atualmente os de maior importância na fabricação de chapas para navios, plataformas, estruturas civis e tubos de gasoduto e oleoduto. Este tipo de aço caracteriza-se pelo baixo teor de carbono e determinados elementos de liga com participação menor que 0,1% em peso, chamados de microligantes (Batista G. Z. et al., 2003). A implementação de microligas permite reduzir o teor de carbono, com efeitos positivos na resistência e na tenacidade com a diminuição da fração volumétrica de perlita (Malcolm J., 2007), aumento da temperabilidade e da soldabilidade. A resistência mecânica neste tipo de aços é afetada principalmente pelo refino do grão ferrítico e em menor proporção pelos precipitados, o endurecimento por solução sólida e o encruamento (Malcolm J., 2007). Outro aspecto para atingir as propriedades mecânicas é o estrito controle sobre as impurezas durante a elaboração do aço.

1.1.1. Efeitos dos Elementos de liga

Os elementos de liga ou microliga podem ajudar ou não nas propriedades do aço dependendo das quantidades adicionadas. É necessário explicar a função dos elementos de liga e das impurezas para compreender os efeitos de suas combinações e suas correlações com o processo TMCR na microestrutura e em suas propriedades mecânicas. Quando é adicionado um elemento de liga, no diagrama de fases o campo da austenita se contrai (elementos alfaagênicos) ou se expande (elementos gamaagênicos) (Honeycombe R. W. K., 1982). Elementos de liga em pequenas concentrações dissolvem-se na ferrita, e em altas concentrações formam carbonetos de liga. Por exemplo, o V contrai o domínio da austenita (γ) e precipita carboneto de vanádio em equilíbrio no contorno da ferrita.

Na decomposição da austenita dos aços microligados os elementos de liga podem se dividir em duas categorias: a primeira é formada por elementos como Ni, P, Si, e Cu que permanecem apenas em solução sólida na ferrita, com solubilidade baixa em carbonetos e na cementita. Por exemplo, o níquel não forma carbonetos, estabilizando a fase γ e promovendo a formação de constituinte austenita/martensita MA.

A segunda categoria é formada pelos elementos como Mn, Cr, Mo, V, Ti, W e Nb que se precipitam como carbonetos de liga. O teor excedente destes elementos, que não conseguem migrar da austenita para formar carbonetos (depois da laminação a quente principalmente o Ti, Mo e W) podem em pequenas concentrações ficar na fase ferrítica em solução sólida junto com outros elementos não formadores de carbonetos como o Ni. A ferrita endurece por solução sólida elevando a resistência mecânica do aço. Estes elementos podem também aparecer em solução sólida na cementita (Honeycombe R. W. K. 1982).

Conforme a norma API 5L 2000, a análise química dos aços microligados deve conter pelo menos os seguintes elementos: C, Mn, P, S, Cr, Nb, Cu, Mo, Ni, Si, Ti e V no aço. Caso o B for menor que 0,001% em peso ele não é considerado na análise.

O manganês endurece o aço por solução sólida na ferrita e diminui a temperatura de transformação Ar_3 da austenita para ferrita (Malcolm, 2007), ampliando a faixa de temperatura disponível para a laminação e aumentando assim a temperabilidade. O Mn dificulta a formação de ferrita poligonal e perlita em altas temperaturas (Batista G. Z. et al., 2003) pela diminuição da temperatura Ar_3 e refina o grão de ferrita elevando a resistência e a tenacidade do aço. A máxima concentração de Mn é 2% em peso segundo a norma API 5L 2000, Tabela 1.2.

O Mn junto com o enxofre forma o sulfeto de manganês (MnS), que elimina a fragilidade a quente, que é a formação de sulfeto de ferro a altas temperaturas que diminui a ductilidade. Como o MnS induz anisotropia nas propriedades (fica direcionada pela laminação) é introduzido o cálcio que é forte formador de sulfeto

obtendo sulfeto de cálcio refratário ou oxissulfeto que não deforma durante a laminação, conservando a forma globular e não alongada, (Malcolm, 2007).

O Alumínio é empregado para desoxidar o aço líquido ficando depois na forma de alumina. O alumínio que não forma alumina reage após a solidificação com o nitrogênio disponível, formando nitreto de alumínio, que ajuda a refinar o grão (Batista G. Z. et al., 2003). Recomenda-se 0,002 e 0,0012% de Al (Malcolm, 2007) ou 70ppm (R. W. K. Honeycombe., 1982). O nitrogênio é nocivo para a tenacidade quando não forma nitreto, mas a formação de NbN prematuramente em altas temperaturas diminui a resistência do aço, Malcolm [2007]. A razão de Al/N tem que ser maior que dois em aços microligados para tubos API 5L (Ratnapuli R. C., 2007). Teores maiores que 0,015% de Al permitem que a austenita apresente tamanho de grão refinado durante o reaquecimento originado pela solda.

O Boro aumenta a temperabilidade em quantidades entre 0,0007 e 0,00012%. O boro é um bom formador de nitretos que ante a presença de N exige a adição prévia de um formador de nitretos mais forte, como o Ti. Ele segrega nos contornos de grão da austenita e diminui a temperatura A_{r3} originando bainita ou martensita. Em teores excessivos produz fragilidade na ZAC.

1.1.2. Efeitos dos elementos de Microliga

O Nb, V e Ti são elementos fortemente formadores de carbonetos mesmo com teores menores que 0,1% em peso (Honeycombe, 1982) e se precipitam progressivamente à medida que a interface austenita/ferrita se movimenta, entre 650 e 850°C. Estes elementos (Nb+Ti+V) quando presentes em teores menores que 0,15% em peso, refinam o grão quando precipitam na austenita e endurecem a ferrita, (Ratnapuli R. C., 2007). A ocorrência destes mecanismos depende do grau de solubilização dos nitretos e carbonetos na microestrutura, (Akhlaghi S., 2002). Os elementos formadores de carbonetos contraem o campo da austenita e modificam a cinética de transformação. Batista (1982) em seu trabalho cita o Mo, Nb, e V como elementos que retardam a difusão do carbono durante a transformação $\gamma \rightarrow \alpha$. A

austenita que não consegue transformar em ferrita ou agregado eutetóide se transforma em martensita e o restante fica como austenita retida, aumentando a quantidade do micro-constituente MA. O MA apresenta-se em pequenas frações com tamanho de grão pequeno e de difícil identificação por MO. Observou-se que quando diminui a taxa de resfriamento as regiões de austenita e martensita são menos alongadas, com forma equiaxial, (Thompson S. W., Colvin D.J. e Krauss G., 1990). Durante a decomposição da austenita o MA coexiste com a microestrutura da ferrita; a ferrita acicular formada por grupos de placas paralelas (não equiaxial) coexiste com inter-placas de austenita retida. A ferrita acicular se transforma em temperaturas intermediárias entre a formação de ferrita e bainita (Krauss, G.; Thompson, S.W., 1995).

Recomenda-se para aços microligados teores de nióbio entre 0,020 a 0,060% em peso (R. W. K. Honeycombe, 1982) enquanto para aços microligados com especificação para dutos recomenda-se teores entre 0,005 e 0,11% em peso (Malcolm 2007). O nióbio é geralmente usado em aços de alta resistência baixa liga (ARBL) para elevar a dureza do aço com a formação de precipitados finos de carbonitreto dispersos na matriz e com o refino do grão (Honeycombe, 1982). Na figura 1.2 são apresentadas as curvas de solubilidade do carboneto de nióbio para temperaturas de 1200°C a 1250°C em função do teor de carbono (Ratnapuli R. C., 2007). Quando o Nb precipita como Nb(CN), este consegue controlar o crescimento da austenita durante a recristalização, (R. W. K. Honeycombe, 1982). Na transformação $\gamma \rightarrow \alpha$, a migração de Nb na frente de interface forma Nb(CN) provocado pelo fenômeno de arraste de soluto que diminui a cinética da interface $\gamma \rightarrow \alpha$ e controlando o crescimento do grão. O nióbio diminui a temperatura Ar_3 de transformação de $\gamma \Rightarrow \alpha$ e suas propriedades são aproveitadas durante o TMCP obtendo ferrita poligonal fina, ferrita acicular e bainita, (Malcolm). Os aços microligados com maiores teores de Nb são processados a altas temperaturas (High Temperature Processing HTP) que eleva a temperatura de austenitização permitindo que o alto teor Nb entre em solução. O fim da laminação é feito entre regiões de duas fases (Hulka K.). O processo HTP obtém similares valores na tenacidade para diferentes resistências e baixas temperaturas de transição dúctil frágil. A microestrutura é composta por α_p e perlita e/ou bainita.

Figura 1.2 Solubilização do NbC segundo o teor de C e a temperatura de austenitização. Ratnapuli R. C. (2007)

Altos teores de elementos de liga como Mn retraçam a transformação de austenita para ferrita diminuindo a temperatura A_{r3} e o tempo de formação da ferrita originando um refino do grão com aumento da resistência mecânica. A figura 1.3 (Ratnapuli R. C. 2007) apresenta o caso específico da liga 0,03%C, 0,28%Cr, 0,28%Cu, 0,17%Ni, 0,09/0,10%Nb (% em peso) com variação do Mn entre 1,50 e 1,80% em peso para diferentes temperaturas da laminação de acabamento. O gráfico na figura 1.3 mostra o aumento do limite de resistência e do limite de escoamento com o aumento do teor de Mn e com a diminuição da temperatura da laminação de acabamento.

Figura 1.3 Variação do Mn entre 1,50 e 1,80% para diferentes temperaturas da laminação de acabamento em uma liga 0,03%C, 0,28%Cr, 0,28%Cu, 0,17%Ni, 0,09/0,10%Nb. Ratnapuli R. C. (2007).

O aumento do limite de escoamento e do limite de resistência é originado pelo efeito do Mn que refina o grão de ferrita. Deformações feitas a baixas temperaturas de laminação no campo bifásico austenita/ferrita encrua possíveis grãos de ferrita aumentando ainda mais sua resistência mecânica. Para o aço em estudo com 1,83%Mn em peso com temperaturas de laminação de acabamento (680°C – 740°C), o Mn apresenta uma boa participação no limite de escoamento.

O Vanádio tem menor potencial para formação de precipitados que o Nb e o Ti durante a laminação não sendo um efetivo redutor da cinética de transformação $\gamma \rightarrow \alpha$ e recristalizador (figura 1.4). Os carbonetos e nitretos de vanádio precipitam durante a laminação e após a transformação $\gamma \rightarrow \alpha$. O V também retarda a recristalização por solução sólida na austenita (Mesplont C., 2005) e sua faixa de trabalho está entre 0,015 e 0,10%. Por exemplo, para baixos teores de C o V diminui sua efetividade e ainda maior comparado com o Ti e Nb. Nos aços microligados o Nb precipita primeiro a altas temperaturas reduzindo a efetividade do V e o Ti de formar carbonetos.

Figura 1.4 Temperatura de recristalização em função do conteúdo inicial de soluto para uma liga 0,07%C, 1,4%Mn e 0,25%Si. Ratnapuli R. C. (2007)

O Titânio é um forte formador de nitretos somente quando adicionado em teores acima da solubilidade no aço; recomenda-se um teor de Ti entre 0,008 e 0,015% em peso (Ratnapuli R. C. 2007). O Ti endurece o aço pela formação carbonetos de titânio e pode endurecer a ferrita por solução sólida quando esta em pequenas concentrações (Honeycombe 2003). A figura 1.5 mostra a curva estequiométrica do TiC com as curvas de solubilidade para três temperaturas. Para 0,1% em peso de Ti a 1200°C com baixo teor de C (esquerda da curva estequiométrica) a formação de carboneto é limitada; para teores de C entre a linha estequiométrica e a de solubilidade formam-se todos os carbonetos possíveis durante o resfriamento.

Figura 1.5 Efeito da estequiometria na precipitação de TiC num aço microligado. (Honeycombe 1982).

Conservando a linha de 0,10% de Ti e para teores maiores a 0,10% de C, o titânio superará o limite de solubilidade e precipitará progressivamente como partículas grosseiras de TiC (Honeycombe 1982). Sua finalidade é diminuir o nitrogênio presente no aço melhorando a tenacidade na ZAC e diminuindo a possibilidade de fratura transversal (Malcolm, 2007). O nitreto de titânio (TiN) pode ainda controlar o crescimento do grão entre 1050°C e 1100°C durante a laminação e durante a solda (Ratnapuli R. C., 2007). Mostra-se que o tamanho máximo do TiN deve ser 0,5µm para evitar fratura frágil e a nucleação de trincas por hidrogênio. A faixa de trabalho do Ti fica entre 0,008 e 0,015% em peso com teor de N entre 0,004 e 0,008% em peso (Ratnapuli R. C., 2007).

O molibdênio aumenta a temperabilidade e trabalha junto com o Nb formando $(Nb,Mo)_4C_3$ para teores maiores que 0,12%. Segundo a taxa de resfriamento o Mo no aço incentiva a formação de ferrita acicular ou bainita, (Honeycombe, 1982 e

Malcolm, 2007). O $(\text{Nb},\text{Mo})_4\text{C}_3$ precipita em maior número que os precipitados de NbC aproveitando mais as qualidades do Nb. O aumento da dureza é obtido através dos precipitados e das discordâncias nas estruturas não poligonais, (Malcolm J., 2007). O Mo, Cr, Ni e Cu endurecem a ferrita por solução sólida e diminuem a temperatura Ar_3 (Ratnapuli R. C., 2007). O cromo é adicionado na faixa de 0,08 a 0,60% e promove a formação do microconstituente MA ao retrazar a transformação $\gamma \rightarrow \alpha$. Estas fases reduzem o efeito Bauschinger ocasionado pela queda do limite de escoamento durante a conformação do tubo.

O cálcio é introduzido em pequenas quantidades, na ordem de 0,0005 a 0,0006%. Ele ajuda a estabilizar o arco da solda, reduz o tamanho da gota e a frequência elétrica. O cálcio é um forte formador de sulfeto de cálcio refratário ou oxissulfeto que ajuda a diminuir a formação de MnS, eliminando os problemas de ductilidade relacionados com a laminação (Malcolm 2007). O Ca globuliza as inclusões com a adição de Ca-Si; a inclusão formada deixa de ser tipo MnS maleável e dúctil e torna-se não deformável na laminação a quente permanecendo globular em toda fase subsequente.

1.1.3. Impurezas

O nitrogênio ajuda na formação de precipitados de TiN, AlN, VN e Nb(CN) durante o resfriamento na faixa de temperaturas $\gamma \rightarrow \alpha$ (Honeycombe, 1982), com alta afinidade pelo Nb e o Ti e com efeitos altamente prejudiciais quando formam-se nitretos como NbN e AlN durante a laminação a quente (Malcolm 2007). O nitrogênio também endurece por solução sólida tendo efeito negativo sobre a tenacidade do aço. A formação de nitretos reduz o endurecimento do aço pois dificulta a formação de NbC. A formação de Nb(CN) é acentuada durante a laminação nas temperaturas de 900 e 960°C. A máxima quantidade de nitrogênio em aços laminados a quente para tubos de gasodutos fica entre 0,008 e 0,009% em peso. Para reduzir a formação de nitretos é recomendado adicionar Ti entre 0,009 e 0,015% em peso (Malcolm, 2007) e a relação Al/N deve ser maior que dois (Ratnapuli R. C., 2007).

O enxofre junto com o Mn forma o MnS causa propagação da fratura dúctil; para diminuir este efeito normalmente é adicionado cálcio para formar inclusões de oxisulfeto de cálcio de alta dureza que não são deformadas no processo de laminação, (Malcom J. G., 2007). Para serviços normais o enxofre deve apresentar teor menor que 0,004% em peso e para serviços em meios ácidos deve ser menor que 0,001% em peso (Ratnapuli R. C., 2007). Para serviços com gases não ácidos o máximo de fósforo é de 0,02% em peso, e deve ser menor que 0,015% em peso para serviços com gás ácido (Ratnapuli R. C., 2007).

Alguns elementos formam precipitados mais estáveis termodinamicamente que a cementita. Por exemplo, na figura 1.6 os nitretos são mais estáveis termodinamicamente que os carbonetos por ter maior entalpia de formação $-\Delta H$, e muito mais estáveis que a cementita, (Honeycombe R. W. K. 1982).

Figura 1.6 Entalpias de formação de carbonetos e nitretos comparadas com a estabilidade da cementita. Honeycombe R. W. K. (1982).

Foi observado que para aços microligados ferrítico-bainítico, o titânio e o boro aumentam a temperatura Ar_3 , diminuem a temperatura de início de formação da perlita (P_i) e não afetam o início de formação da bainita (B_i), (Gorni A. A. et al., 2007); também se observou que o molibdênio ajuda na formação da bainita elevando a temperatura B_i e aumentando a dureza. A medida que é adiciona-se o Mn a temperatura B_i diminui e possivelmente ocasiona também a queda de Ar_3 (Gorni A. A. et al., 2007). Não está bem definido pelos autores o comportamento das temperaturas de início de formação da perlita (P_i) e de início de formação da bainita (B_i) com o aumento da taxa de resfriamento.

1.1.4 Carbono Equivalente

Para avaliar a soldabilidade do aço segundo a norma API 5L 2000, o parâmetro utilizado é o cálculo do carbono equivalente $CE(P_{cm})$. Quanto menor é o CE no aço, maior é a soldabilidade. Uma elevada quantidade de carbono origina a martensita na zona afetada pelo calor da solda, fragilizando o material. O carbono equivalente CE é calculado tendo em conta a participação de cada elemento no endurecimento do aço. Para aços com teor menor que 0,12%C a norma API 5L 2000 indica que o CE deve ser calculado a partir da equação 1, que também é chamada comumente fórmula de Ito Bessyo.

$$CE = C + \frac{Si}{30} + \frac{Mn}{20} + \frac{Cu}{20} + \frac{Ni}{60} + \frac{Cr}{20} + \frac{Mo}{15} + \frac{V}{10} + 5B \quad \text{Eq. (1)}$$

1.2 EFEITOS DO PROCESSO DE LAMINAÇÃO TERMOMECANICA CONTROLADA (TMCR) NA MICROESTRUTURA.

As propriedades mecânicas do aço dependem dos elementos de liga, do processo de laminação e do tratamento térmico. As chapas utilizadas para a fabricação de tubos são laminadas à quente pelo processo TMCR que não precisa de tratamento térmico de normalização posterior à laminação. Para refinar o grão da austenita em

procura de um grão ferrítico fino, deve se ter controle nas condições de reaquecimento, nas deformações e temperaturas nos passes de laminação durante a conformação a quente. O TMCR é um processo de controle rigoroso que diminui os custos de fabricação dos aços microligados e otimiza as propriedades mecânicas com o controle da recristalização, crescimento de grão e precipitados na microestrutura.

1.2.1 Processo de laminação controlada do aço em estudo

O aço microligado para a fabricação de tubos API X80 em estudo foi fabricado pelo processo de laminação controlado com a introdução de diferentes graus de deformação na fase de acabamento e temperatura final de laminação na região bifásica para aumentar sua resistência mecânica (Sampaio, M. A. C. A. et al., 2007). O processo permitiu a fabricação de chapa grossa para máximas espessuras de 19,05mm para tubos de grande diâmetro. Os graus de deformação na laminação de acabamento eliminou o resfriamento acelerado normalmente utilizado nas indústrias para a fabricação de este tipo de aço. A chapa foi fabricada com a garantia de requisitos de tenacidade (Charpy e DWTT) em temperaturas inferiores a -20°C.

O processo de laminação exige controle na temperatura, tempo e graus de deformação em cada passe de laminação. O anterior permite aproveitar os elementos de liga e obter uma microestrutura desejada para alcançar as propriedades mecânicas.

As placas foram reaquecidas a 1250°C por um tempo mínimo de 250 min em um forno do tipo *walking beam* (Sampaio, M. A. C. A. et al., 2007). As placas foram laminadas pelo processo de laminação controlada até a espessura de 19,05 mm (figura 1.7). A laminação de desbaste foi concluída em uma temperatura próxima de 1050°C e a laminação de acabamento iniciou-se entre 710 a 740°C e foi concluída na faixa de temperatura de 680 a 690°C. A chapa em pesquisa pertence a um grupo de chapas que foram processadas a diferentes espessuras de início da fase de acabamento (espessura de patamar E_p ou de espera) utilizando diferentes graus de deformação.

Figura 1.7. Processo de laminação controlado com diferentes graus de deformação na fase de acabamento e temperatura final de laminação na região bifásica. Processo de laminação para produção de aços para tubos API 5L X80.

1.2.2 Laminação controlada com resfriamento acelerado

A tecnologia do resfriamento acelerado, após a laminação controlada é outro processo de fabricação atual de aços para tubos API 5L X80 (Caldeira E. A. et al., 2005). Este processo consiste na aplicação simultânea de calor e deformação para alterar a forma, refinar o grão grosseiro e resfriar aceleradamente para obter as propriedades desejadas, permitindo a obtenção de uma microestrutura mais refinada com grãos aciculares de elevada resistência mecânica e tenacidade.

O Processo compreende a extração do forno entre 1170 e 1220°C para garantir a solubilidade de precipitados. A laminação de desbaste é realizada na região de recristalização da austenita acima da temperatura de não recristalização (T_{nr}) a 1100°C. Os passes refinam o grão da austenita por recristalização. Posteriormente é Bobinado para maior homogeneidade da temperatura ao longo do esboço. Depois é realizada a laminação de acabamento abaixo da T_{nr} da austenita com deformação total de até 87% (Caldeira E. A. et al., 2005). A deformação da austenita em forma de panqueca acumula energia que incrementa o número de pontos que nucleiam ferrita. A continuação é feito o resfriamento acelerado a partir de 800 °C até 500°C e

taxa de resfriamento que depende da composição química, espessura da chapa e das propriedades procuradas no aço. O resfriamento acelerado evita o crescimento de grão para obter uma ferrita fina. Depois o aço resfria ao ar para dar tempo de formar bainita e finalmente martensita e austenita retida como microconstituente MA.

Em aços microligados tem se industrialmente tamanhos de grão entre 5 e 10 μ m, (Honeycombe R. W. K 1982). A alta deformação produzida pelos passes de laminação no material para o refinamento do grão é feita em faixas de temperatura superiores a A_3 , para garantir a recristalização completa dos grãos de austenita.

Por meio de processos TMCR em aço microligado baixo carbono foram obtidas microestruturas com grãos de ferrita fina para diferentes temperaturas de laminação entre 830°C e 1100 °C (Eghbali B. e Abdollah-zadeh A., 2006). A partir de uma temperatura de laminação de 1100°C foi obtida ferrita acicular dominante e ferrita poligonal como segunda fase. Para uma temperatura de laminação de 950°C obteve-se ferrita equiaxial de 4 μ m de tamanho. Para uma temperatura de laminação de 845°C, um pouco acima de A_3 , encontrou grãos de ferrita equiaxial com pouca ferrita proeutetóide deformada e com tamanho de grão de 3 μ m. Alguns grãos de ferrita alongada são originados por deformação durante a transformação ferrita/austenita. Quando a austenita é deformada a temperaturas abaixo da temperatura de não recristalização (T_{nr}) geram-se bandas de deformação com alta densidade de discordâncias que aumenta a taxa de nucleação da ferrita, permitindo uma transformação mais rápida que a austenita recristalizada. A maior rapidez na transformação é devida à maior energia interna pela deformação e maior número de sítios com defeito para nucleação da ferrita (Eghbali B. e Abdollah-Zadeh A., 2006). Para uma laminação a 830°C estes autores encontraram maior quantidade de ferrita equiaxial do que de ferrita proeutetóide deformada com o grão deformado e pequeno. Eghbali B. e Abdollah-zadeh concluem que a transformação ferrita-austenita depende de dois fatores, (1) da energia produzida pela deformação e (2) da diferença entre a temperatura A_{r3} e a temperatura de deformação.

1.3 AÇO MICROLIGADO PARA TUBOS API 5L X80

O material de interesse desta pesquisa é o aço microligado para tubos API 5L X80 de alta resistência com baixo teor de liga, denominados de aços de alta resistência baixa liga (ARBL) ou High Strength Low Alloy (HSLA). O baixo teor de carbono diminui a formação de carbonetos e reduz a formação de agregados eutetóides como perlita que em conjunto endurecem o aço. A diminuição de carbono favorece positivamente à soldabilidade dos aços microligados. A perda de resistência no material (pela diminuição do C) é compensada pela presença de elementos de microliga como Nb, Ti, V aproveitados no processo de laminação TMCR. O processo de laminação aumenta a resistência mecânica, melhora a tenacidade à fratura, melhora a soldabilidade e diminui os custos de produção, instalação e manutenção do aço.

1.3.1 Composição Química.

A Tabela 1.2 apresenta a composição química recomendada para aços microligados para tubos API 5L X42, X52, X60, X65, X70 e X80 (Malcolm J. G., 2007). Na medida que aumenta o número de referência que é limite de escoamento mínimo, diminui o teor de C. Nosso caso a composição para o aço microligados para tubos API 5L X80 apresenta o menor teor de carbono e maior teor de Mn e Nb entre os diferentes aços microligados. A norma API 5L (2000) apresenta na tabela 1.3 os requisitos de liga máximos permitidos para uma corrida de aço para tubo API X80, onde a soma Nb, V e Ti não pode ser maior que 0,15%, o limite máximo no teor de C é como máximo 0,22% e o carbono equivalente não pode ser superior a 0,44%.

1.3.2 Microestrutura do Aço microligado para tubos API 5L X80

O aço microligado Nb-Ti-V microligado para tubos API 5L X80 é constituído de ferrita, bainita, micro-constituente MA e precipitados dos elementos microligantes. A resistência do material está relacionada com o refino do grão, a presença da bainita, precipitados de carbonetos e o endurecimento da matriz por solução sólida dos elementos de microliga.

Tabela 1.2 - Composição química para aço microligado para dutos classe API conforme sugerido pela norma EWI Microalloying.

Elemento	X42	X52	X60	X65	X70	X80
	Máxima porcentagem em peso					
Carbono	0,13	0,12	0,11	0,10	0,10	0,08
Manganês	1,25	1,45	1,40	1,60	1,65	1,70
Silício	0,45	0,35	0,45	0,45	0,35	0,35
Enxofre	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,005
Fósforo	0,02	0,02	0,02	0,018	0,02	0,018
Cobre	0,25	0,40	0,30	0,35	0,40	0,40
Niobio	0,05	0,06	0,06	0,08	0,10	0,11
Vanádio	0,05	0,06	0,06	0,08	0,08	0,08
Titânio	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03	0,025
Alumínio	0,05	0,06	0,05	0,05	0,05	0,050
Nitrogênio	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,008
Cromo	0,10	0,15	0,20	0,50	0,35	0,40
Níquel	0,15	0,50	0,20	0,50	0,50	1,00
Molibdênio	0,15	0,10	0,30	0,30	0,35	0,35
Boro	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0005
Cálcio	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0045
Pcm	0,19	0,20	0,20	0,20	0,23	0,23
CE	0,43	0,40	Silent	N/A	0,45	0,45

Tabela 1.3 - Requerimentos químicos máximos em porcentagem de peso para análise de uma corrida do aço microligado para tubos API X80 segundo a norma API 5L 2000 [2000].

C	S	P	Mn	Nb + Ti + V	Pcm	CE
0.22	0.015	0.025	1.85	0.15	0.2	0.44

- Para cada redução de 0,01% abaixo do máximo especificado para o teor de C, um aumento de 0,05% do conteúdo máximo de Mn é permitido. Para o grau X70 e maiores, até o valor de 2,00%.
- Teores de Nb, Ti, V ou combinações devem ser usadas à discrição do fabricante.
- A soma dos teores de V, Ti e Nb não deve exceder de 0,15%.
- Outras composições químicas podem ser feitas desde que esteja acordada com o cliente e não passar os limites máximos estabelecidos na norma API 5L 2000.

Nos aços microligados de baixo carbono identificou-se microestruturas de bainita (Habracken L. J. e Economopoulos, 1967) figura 1.8(a), (b) e (c). Também foram identificadas bainitas de diferentes morfologias, como bainita superior, bainita inferior e bainita granular, como descrito na figura 1.8(d) (Krauss, G. e Thompson, S.W. 1995).

(a) Bainita. (Habraken L. J. e Economopoulos, 1967)

(b) Bainita. (Habraken L. J. e Economopoulos, 1967)

(c) Bainita. (Habraken L. J. e Economopoulos, 1967)

(d) Bainita. (Krauss, G. e Thompson, S.W. 1995)

(e) Bainita superior degenerada. (Zajac S., Schwinn And Tacke V. K. H. 2005)

(f) Bainita superior degenerada. (Zajac S., Schwinn And Tacke V. K. H. 2005)

(g) Bainita Inferior degenerada. (Zajac S., Schwinn And Tacke V. K. H. 2005)

(h) Bainita-Ferrita e MA. (Batista G. Z. et al., 2003)

Figura 1.8 Diferentes tipos de Bainita em aços microligados baixo carbono identificada em diferentes pesquisas.

Para aços contendo Nb, Ti, V observaram-se microestruturas bainita-ferrita (BF), ferrita alotromórfica, ferrita de Widmanstätten (α_w) e precipitados de carboneto e nitreto de nióbio ou titânio (Akahlaghi S. e Iwei D.G., 2002). Em aço API microligado para tubos API 5L X80 encontraram-se microestrutura bainita-ferrita e microconstituente MA (Batista G. Z. et al., 2003) figura 1,8(h). Em trabalhos recentes foram identificadas bainita inferior e bainita superior degenerada (Zajac S., Schwinn And Tacke V. K. H. 2005) figura 1.8(e), (f) e (g).

O Mo diminui a atividade do C na austenita formado cementita em altas temperaturas, formando pequenos nódulos de perlita degenerada, figura 1.9(a) (Zajac S., Schwinn And Tacke V. K. H. 2005) e figura 1.9(b) (Shanmugam S. et al., 2006). Num aço ARBL bainítico baixo carbono Nb-Ti-V sem deformação encontrou-se α , P e B (Cota A. B. et al., 2005) figura 1.9(c). Pesquisas recentes também identificaram α_p e P fina num aço microligado ferrítico-bainítico com 0,08%C, 0,031%Nb, 1,43%Mn e 0,24Si resfriado a 5C/s (Gorni A. A. Et al., 2007) figura 1.9 (d). Em testes por resfriamento contínuo em aços microligados Nb – Ti – V – Mn sem deformação obtiveram-se microestruturas bainita-ferrita, ferrita acicular (α_w), ferrita poligonal (α_p) e perlita (P) (Zhao M. C. et al., 2003) figura 1.9(e) e (f). Pesquisas feitas no aço microligado para tubos API 5L X80 apresentam uma microestrutura contendo ferrita, colônias de perlita e microconstituente MA (Silva M. 2004).

(a) Perlita degenerada. Bainita Inferior degenerada. (Zajac S., Schwinn And Tacke V. K. H. 2005)

(b) Aço Nb-V- Microligado. Perlita degenerada. Shanmugam.. (Shanmugam S. et al., 2006)

(c) Aço bainítico ARBL Nb-Ti-V. α , P e B. (Cota A. B. et al., 2005)

(d) Ferrita poligonal e perlita fina. Aço microligado com 0,08%C e 0,031%Nb. 5000X. (Gorni A. A. Et al., 2007)

(e) Ferrita poligonal, ferrita acicular, e pouca quantidade de P. 1C/s. (Zhao M. C. et al., 2003)

(f) Ferrita poligonal e alguma quantidade de P. 0,1C/s. (Zhao M. C. et al., 2003)

Figura 1.9 Microestruturas características de aços microligados. Perlita, perlita degenerada e ferrita.

Por meio de dilatometria com resfriamento contínuo foram obtidas em um aço para tubos API X80 microestruturas com bainita-ferrita, microconstituente MA, α_B , α_q , α_p e B, figura 1.10 (Cizek P. et al., 2005).

Figura 1.10 Microestruturas do aço microligado para tubos API 5L X80 obtidas por ensaios de dilatometria para diferentes taxas de resfriamento. (a) 0,1°C/s $\alpha_p + B$; (b) 0,3°C/s $\alpha_p + \alpha_B$; (c) 1°C/s $\alpha_q + \alpha_g$; (d) 18°C/s α_B ; (e) 95°C/s BF+M. (Cizek P. et al., 2005).

A bainita também aumenta a resistência do material sem reduzir a tenacidade e é obtida elevando-se a temperabilidade do material com adição de elementos de liga como Mn e Mo que retardam a transformação de austenita em ferrita (Batista G. Z., 2003). O processo TMRC junto com a redução do carbono e a adição dos elementos de microliga consegue principalmente aumentar a resistência, obter boa tenacidade e melhorar a soldabilidade na chapa. A quantidade formada do microconstituente MA depende do teor de carbono e dos elementos de liga e microliga.

1.3.3 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas de limite de resistência máximas e mínimas de tensão e de escoamento conforme a norma API 5L (2000) em aços microligado para tubos API 5L X80 são apresentadas na tabela 1.4.

Tabela 1.4 - Requerimentos de tensão para aços PSL2. Norma API 5L 2000

Grado	Limite de Escoamento Mínimo		Limite de Escoamento Máximo		Limite de Resistência Mínima		Limite de Resistência Máxima	
	Psi	MPa	Psi	Mpa	Psi	MPa	Psi	MPa
X65	65000	448	87000	690	77 000	531	110000	758
X70	70000	483	90000	621	82000	565	110000	758
X80	80000	552	100000	600	90000	621	120000	827

A relação entre o limite de escoamento e o limite de resistência não pode ser maior que 0,93. Como mínimo o aço para tubos API 5LX80 deve ter um limite de escoamento de 80.000psi (552Mpa) para garantir as pressões de bombeio para o transporte de gás ou petróleo.

1.4 DILATOMETRIA

A dilatometria é a técnica mais efetiva para estudar a evolução das transformações de fase num ciclo térmico de um aço em tempo real (García C. A. et al., 2002). O corpo de prova é austenitizado em temperaturas superiores a A_{r3} e resfriado a velocidade constante. Durante o resfriamento o ferro γ (CFC) transforma-se em ferro α (CCC), em temperaturas que depende da composição química. Esta transformação de fase origina uma dilatação do aço passando de uma estrutura CFC mais compacta a uma menos compacta CCC. A contração ou expansão é registrada pela variação do comprimento ΔL do corpo de prova (García e Alvarez, 2002), como pode ser visto na curva dilatação em função da temperatura e o tempo, figura 1.11.

(a)

(b)

Figura 1.11 Curvas de dilatação obtidas por dilatométrica. (a) Gráfico de dilatação em função da temperatura, (b) Gráfico de dilatação em função do tempo.

Como podem ser observadas nas curvas: dilatação em função da temperatura figura 1.11(a) e em função do tempo figura 1.11(b), as variações na dilatação indicam a temperatura e tempo de início e fim da transformação de cada fase.

Dependendo das velocidades de resfriamento a austenita pode transformar em uma ou diferentes fases com formação de precipitados como carbonetos e nitretos de elementos de liga. Para cada ciclo térmico obtém-se temperaturas e tempos críticos de início e fim de transformação de cada fase que permite determinar o diagrama de transformação por resfriamento contínuo (TRC) do aço microligado para tubos API 5L X80.

A figura 1.12 apresenta um exemplo de como durante o aquecimento identifica-se a temperatura de reação eutetóide A_1 , onde a ferrita começa a transformar em austenita ($\alpha \rightarrow \gamma$) e a temperatura A_3 onde termina a transformação total para austenita.

Figura 1.12 Variação na dilatação do corpo de prova por aquecimento. Temperatura A_1 de início de transformação $\alpha \rightarrow \gamma$ e fim da transformação $\alpha \rightarrow \gamma$ na temperatura A_3 . (García C. A. et al., 2002).

O propósito da técnica de dilatometria a partir da decomposição austenítica para diferentes velocidades de resfriamento é observar a cinética de transformação das diferentes fases e projetar o diagrama TRC do aço microligado para tubos API 5L X80.

1.5 DIAGRAMA DE TRANSFORMAÇÃO POR RESFRIAMENTO CONTINUO (TRC).

O diagrama TRC do aço para tubos API 5L X80 permite identificar as estruturas transformadas durante a decomposição austenítica num resfriamento contínuo. Alguns diagramas TRC têm sido apresentados para o aço microligado para tubos API 5L X80 por diferentes pesquisadores. Num estudo recente foi desenvolvido o diagrama TRC (figura 1.13) para um aço microligado com composição 0,077%C, 1,28%Mn, 0,045%Nb, 0,053%V, 0,027%Ti (Zhao M.C et., al 2003). O diagrama TRC apresentou microestruturas de ferrita bainita e ferrita acicular numa taxa de 10 a 50°C/s (figura 1.13); para taxas menores de 7,5°C/s foi obtida ferrita poligonal e para taxas maiores de 1°C/s a perlita foi suprimida da microestrutura.

Figura 1.13. Diagrama TRC do aço microligado baixo carbono não deformado. Bainita ferrita BF, AF ferrita acicular, ferrita poligonal PF. (Zhao M.C et., al 2003).

BF= Bainita-Ferrita, M=martensita, GF= Ferrita Granular, QF=Ferrita Quase poligonal, PF= Ferrita Poligonal, B=Bainita, P=Perlita.

Figura 1.14 Curva TRC de um aço microligado para tubos API 5L X80 para diferentes velocidades de resfriamento. Presença de P para taxas de resfriamento menores a 0.3°C/s. (Cizek, P. et al., 2005).

Para um aço microligado para tubos API 5L X80 recristalizado com composição 0,065%C em massa, 0,29%Si, 1,55%Mn, 0,015%P, 0,003% Al, 0,28%Mo, 0,076%Nb e 0,020%Ti (Cizek, P. et al., 2005) resfriado a velocidades entre 0,1 e 100°C/s (figura 1.14), o autor verificou que em baixas taxas de resfriamento pequenas quantidades de perlita e bainita. Para altas taxas obteve bainita-ferrita e pouca quantidade de Martensita.

O trabalho de Stalheim Douglas G. et., al (2007) apresenta os diagramas TRC para alguns aços microligados da serie API. Para o aço microligado para tubos API 5L X80 com composição C<0.06, Mn<1.70, Si<0.40, Nb<0.10, Cu, Ni, Cr, Pcm<0.18, a curva TRC (figura 1.15) apresenta perlita para taxas de resfriamento menores a 1°C/s. Para maiores taxas entre 1°C/s e 100°C/s observam-se áreas de ferrita e bainita.

Figura 1.15 Curva TRC de um aço microligado para tubos API 5L X80 para diferentes velocidades de resfriamento. Presença de P para taxas de resfriamento menores a 1°C/s (Stalheim et al., 2007).

Para altos teores de Mn e Si em aços microligados não deformados para linepipe, com composição 0.08%C, 1.55Mn, 0.41Si, 0.027Al, 0.18Mo, 0.031Nb, 0.013Ti, 44ppmN e 0.38Ceq (Manohar 1998), observa-se perlita só para taxas de resfriamento menores a $0,5^{\circ}\text{C/s}$ e ferrita poligonal para taxas inferiores a 2°C/s aproximadamente (figura 1.16a). Na medida que aumenta a taxa de resfriamento observa-se ferrita acicular (Widmanstatten) e perlita B^p_3 , bainita superior (B^c_2) e por ultimo bainita inferior (B^c_1).

Com a diminuição do teor Mn e Si no aço com composição 0.07%C, 1.08Mn, 0.09Si, 0.032Al, 0.19Mo, 0.040Nb, 0.014Ti, 36ppmN e 0.29Ceq para baixas taxas de resfriamento, observa-se só perlita e ferrita poligonal (figura 1.16b). Na medida em que a taxa de resfriamento aumenta a temperatura Ar_3 diminui e a microdureza aumenta (Manohar 1998). A temperatura Ar_3 depende da temperatura de austenitização. Na medida em que aumenta a temperatura de austenitização a temperatura Ar_3 diminui (Shome O. N. and Moltanty 2006).

(a)

(b)

Figura 1.16. Diagrama TRC de aços Microligados não deformados para linepipe. (a) Alto teor de Mn e Si; (b) baixo teor de Mn e Si. (Manohar 1998).

Em trabalhos com aços microligados para tubos com teores em peso 0,067%C, 0,25%Si; 2,06%Mn, <0,002%Mo e 0,45%V, (Cochrane R. C. e Morrison W. B. 1981), não detectou perlita na curva de dilatação do aço microligado. O alto teor de V ajuda á formação de ferrita poligonal e suprime a formação de P transformando posteriormente em Bainita e/ou martensita. A formação de Martensita e de Bainita na curva de dilatação durante o resfriamento contínuo, é identificada com um gradual desvio da linearidade para teores de 0,45% V; para aços com teores <0,005%V é de difícil identificação.

1.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

Por meio desta técnica obtêm-se imagens em três dimensões da superfície num material condutor, semicondutoras e isolantes com resolução na ordem de nanômetros na profundidade de penetração. Os dados da superfície da imagem são medidos por uma ponta sujeita a um cantiléver que varre a superfície da amostra em direção x, y e z por meio de um escâner que varia segundo o tamanho da superfície em estudo. A posição da ponta varia de acordo com o relevo da superfície e por meio de um transdutor (laser-fotodetector) converte a variação de altura em uma diferença de potencial. O potencial varia á medida que a ponta aproxima-se ou afasta-se da superfície vibrando com amplitudes de dezenas ou centenas de nanômetro com frequências de 100 kHz até 400 kHz.

A figura 1.17 apresenta uma imagem de AFM em uma área de varredura de 6µm X 6µm para o aço microligado para tubos API 5L X80 como recebido, revelando a topografia da superfície composta por grãos de diferentes fases com possíveis precipitados nos contornos de grão de cor mais claro.

Figura 1.17 Imagem obtida por AFM da superfície de um aço microligado para tubos API 5L X80 revelando os grãos de diferentes fases e possíveis precipitados no contorno de grão.

1.7 NANODUREZAS

Como o tamanho de grão do aço microligado é da ordem de 6 - 10 μm é difícil ter medidas exatas das durezas dos diferentes grãos de cada constituinte. O ensaio de nanodureza permite a medição da dureza dos pequenos grãos na microestrutura podendo indentar grão a grão. A técnica consiste no deslocamento de uma placa piezoelétrica entre duas placas paralelas fixas por meio de uma força que é gerada por uma variação da capacitância entre estas três placas. Esta técnica permite alta sensibilidade para pequenas cargas, dinamismo e sinal linear na força aplicada no deslocamento. Pode-se aplicar cargas de 1 à 10 mN com resolução de 1,0 nm. O transdutor capacitivo do nanoindentador é acoplado ao AFM para selecionar a área de trabalho e obter as imagens das marcas de dureza.

Este tipo de técnica permite obter a dureza e o módulo de elasticidade por meio da curva carga/profundidade e a área de contato do penetrador em função da

profundidade. As medidas são realizadas com penetrador tipo Berkovich e os dados são analisados utilizando o método de (Oliver e Pharr, 1992) que tem origem no método Doener e Nix (1986). Doener e Nix observaram que a curva carga versus profundidade é linear na maioria dos materiais, e Oliver e Pharr verificaram que é linear também é para os metais, propondo a seguinte relação matemática para o descarregamento (Oliver e Pharr, 1992):

$$P = A(h - h_f)^m \quad \text{Eq. 2}$$

Onde P é a carga do ensaio, h_f é a profundidade residual de penetração em metros, h a profundidade elástica em metros, m é adimensional e A é uma constante empírica em N/m.

A rigidez de contato S (mN/nm) é encontrada derivando a carga P em relação à h na Equação 3:

$$S = \frac{dP}{dH} = mA(h_{\max} - h_f)^{m-1} \quad \text{Eq. 3}$$

Encontrando a profundidade h_c que corresponde ao contato penetrador/amostra, equação 4 (Harding e Sneddon, 1945).

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad \text{Eq. 4}$$

Onde ε é igual a 0,75 para o penetrador Berkovich. A área de contacto A_c é obtida substituindo h_c na equação da função de área do penetrador, dada pela Equação 5. Esta equação foi determinada seguindo o procedimento de calibração sugerido por Oliver e Pharr junto com os procedimentos de calibração do fabricante do equipamento.

$$\text{Eq. 5}$$

$$A(h_c) = 24,5h_c^2 - 8,68 \times 10^2 h_c + 1,20 \times 10^5 h_c^{1/2} - 4,98 \times 10^5 h_c^{1/4} - 2,15 \times 10^5 h_c^{1/8} + 7,26 \times 10^5 h_c^{1/16}$$

Com os valores de A_c e S , podemos encontrar o módulo reduzido E_r (GPa) do conjunto penetrador de diamante e o material da amostra, por meio da equação 6.

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_c}} \quad \text{Eq. 6}$$

Com o módulo de elasticidade do penetrador de diamante E_i é de 1140 GPa e o coeficiente de Poisson ν_i de 0,07, o módulo de elasticidade E do material pode ser encontrado com a Equação de Hertz:

$$\left(\frac{1-\nu^2}{E} \right) = \left(\frac{1-\nu_i^2}{E_i} \right) - \frac{1}{E_r} \quad \text{Eq. 7}$$

A nanodureza H é determinada através da Equação 8 que relaciona a carga com a área de contato.

$$H = \frac{P}{A_c} \quad \text{Eq. 8}$$

1.8 METODO DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DA AUSTENITA POR SATURAÇÃO MAGNÉTICA

O método de medição por saturação magnética é usado para detectar a fração volumétrica de partículas de fases não magnéticas da microestrutura (Landgraf, F.J.G. 2007). O princípio de funcionamento é baseado no comportamento magnético do material que é sensível as variações microestruturais.

A polarização magnética de saturação (J_s) e a permeabilidade magnética (μ) são duas características úteis para o estudo do aço microligado para tubos API 5L X80. A primeira é uma propriedade que só depende da fração volumétrica das fases presentes; cada fase tem sua polarização característica de saturação que varia com a composição química e não com a morfologia do grão e a densidade de defeitos da microestrutura. Para o caso em estudo, a fase austenítica é não magnética, sendo sua medição bastante sensível. A permeabilidade magnética é o grau de magnetização de um material em resposta a um campo magnético.

As equações (9) e (10) foram trabalhadas com as medidas estáticas ou quase-estáticas da densidade de fluxo magnético ou indução magnética no material (B), medida em unidades de teslas [T], da polarização magnética (J), da permeabilidade magnética relativa (μ_r) e do campo magnético aplicado (H) medido em amperes por metro [A/m].

$$B = J + \mu_0 H \quad (\text{Eq. 9})$$

$$\mu_r = B / \mu_0 H \quad (\text{Eq. 10})$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo e têm como valor constante de $4 \cdot \pi \cdot 10^{-7} \text{ Hm}^{-1}$.

O efeito do campo magnético no comportamento magnético do material é controlado pelas propriedades J e B e são apresentados por meio das curvas de histerese e de magnetização (figura 1.18). Conseguiu-se medir a fração volumétrica da austenita por microscopia eletrônica de varredura (Batista et al., 2002) e por saturação magnética (Berti et al., 2005 e Tavares 2006), sendo esta última mais sensível que a técnica de difração de raios X.

Figura 1.18 Curvas de histerese obtidas para diferentes amplitudes de intensidade de campo magnético. (a) Obtida por Histeresígrafo e (b) obtida com anel de Rowland.

1.8.1 Medição da fração volumétrica da austenita retida (alfa) por saturação magnética J_{sat} .

Com a polarização de saturação magnética J_{sat} obtida pela aplicação de campos magnéticos de alta intensidade e com a polarização de saturação magnética máxima $J_{sat.Max}$ pode-se definir a relação entre as fases ferromagnéticas e austenita retida que é não magnética. Portanto o calculo da austenita retida pode ser calculada pela equação 11.

$$\% \gamma = 100 \left(1 - \frac{J_{sat}}{J_{sat.Max}} \right) \quad \text{Eq. 11}$$

Onde $J_{sat.Max}$ é a máxima saturação do aço livre de austenita.

2. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

2.1 AÇO MICROLIGADO PARA TUBOS API 5L X80

O aço microligado para tubos API 5L X80 é um aço Nb – V – Ti com baixo teor de carbono, produzido na forma de chapa grossa, laminada a quente através de processo termomecânico de laminação controlada (TMCR). O aço foi doado pela Siderúrgica USIMINAS em chapa com dimensões de 1500 X 500 X 19.1 mm. Segundo a Usiminas o limite de escoamento (LE) deste material é de 562 Mpa e o limite de resistência é de 722 MPa. O aço microligado da serie API estudado neste trabalho tem a composição química apresentada na tabela 3.1.

2.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

2.2.1 Estudo Microestrutural do Material Base

A chapa foi dividida em 4 seções, escolhendo-se aleatoriamente uma das seções para o estudo do aço, (figura 2.1a). Da seção número um (1) da chapa retiraram-se amostras longitudinais do lado A, figura 2.1(b), representativas do material base no sentido de laminação (figura 2.1c).

(a)

Figura 2.1 (a) Chapa do aço microligado para tubos API 5L X80 como recebida; (b) face superior e inferior da chapa; (c) Área de estudo no sentido da laminação.

A análise microestrutural do aço microligado foi feita por MO com um microscópio OLYMPUS BX60M com câmara Altra 20 e software de sistemas de imagem GETIT. A microscopia eletrônica de varredura foi realizada com um microscópio Philips LX30 e a MEV com FEG com um equipamento marca Nova Nano SEM-400.

Implementou-se também para a caracterização da microestrutura a técnica de nanodureza, saturação magnética, microscopia de força atômica (AFM) e análise por difração raios X em amostras obtidas por extração de precipitados. Por meio destas técnicas caracterizaram-se as fases transformadas, precipitados, tamanho do grão, morfologia, distribuição do grão e o grau de recristalização durante o processo da decomposição austenítica.

As amostras foram lixadas, polidas até $0,25\mu\text{m}$ e atacadas com reagente Nital, 3%, e/ou Klemm 1, dependendo do objetivo. O reagente Klemm1 colore a fase de ferrita de cor marrom, o agregado de bainita de cor azul e a austenita permanece branca, por não ter sido atacada (Pointner P. e Joeller A.,1976). Alguns autores

(Vander-Voort, 1984 e Shuiet at el., 1988), utilizam o reagente para revelar o microconstituente MA. O Klemm1 tem como composição 1 g de metabissulfito de potássio dissolvido em 50 ml de solução aquosa saturada de tiosulfato de sódio (Sant' Anna 2006).

A medição da fração volumétrica dos agregados eutetóides (figura 2.2a) e do tamanho de grão da matriz ferrítica (figura 2.2b) foram feitas com ajuda de um analisador de imagens com software Soft Imaging System do laboratório de Metalografia PMT-USP, que permite selecionar as áreas dos agregados e gerar uma análise estatística das medidas. Foram analisadas as amostras submetidas às diferentes taxas de resfriamento controlado e no material sem tratamento térmico. Para sua medição escolheram-se três regiões representativas da microestrutura para cada velocidade de resfriamento. As medidas foram feitas sobre micrografias obtidas por MEV devido ao refino do grão neste tipo de aços. Para avaliar a incerteza das medidas dos diâmetros dos grãos obtidos com o software, alguns foram medidos também com MEV, sendo aproximadamente iguais.

(a)

(b)

Figura 2.2 Aço microligado para tubos API 5L X80. (a) Seleção das áreas dos agregados eutetóides. (b) Seleção dos grãos de ferrita para o cálculo do tamanho de grão.

2.2.2. Microdureza

Para determinação das durezas na chapa e avaliar o tratamento termomecânico foi feito um perfil de microdureza em amostras de seção longitudinal, desde a superfície superior até a superfície inferior. As durezas das amostras tratadas termicamente no dilatômetro também foram medidas. O equipamento utilizado foi um microdurômetro eletro-mecânico marca BUEHLER Micromet 2100 com indentador piramidal. Foram medidos nove perfis de dureza com uma carga HV0,3, com um milímetro de distância um do outro.

2.2.3 Microscopia de força atômica (AFM)

Foi utilizado um microscópio de força Atômica marca SHIMADZU SPM-9500 Series e um nanoindentador da Hysitron do departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da USP. A amostra foi polida com sílica coloidal e atacada com reagente Nital 2% durante dois segundos para evitar picos consideráveis na superfície que afetem o tamanho da nanoindentação. Devido ao pequeno tamanho de grão foi implementado um escâner com varredura máxima de $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ que permitiu obter uma melhor resolução da imagem. Esta resolução permitiu caracterizar com maior aproximação os pequenos grãos das fases e possíveis precipitados da microestrutura.

2.2.4 Nanodureza

Os ensaios foram realizados por meio de um indentador de força atômica com penetrador tipo Berkovich acoplado a um microscópio de força atômica (AFM), com escâner de $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ que permite varreduras de áreas com maior detalhamento. O AFM permite selecionar e obter a imagem da superfície do grão que foi indentado com o penetrador. As amostras foram polidas e atacadas com Nital 3% por dois segundos para evitar topografias agrestes ou irregulares que interfiram na medida da nanodureza. Foi escolhida uma área máxima de trabalho limitada pelo escâner de $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ e foram feitas indentações em grãos de diferentes fases, agregados eutetóides e em áreas de possíveis precipitados (figura 2.3). Os dados para o cálculo das nanodurezas foram analisados pelo software utilizando o método de Oliver e Pharr [1992]. As durezas vão ser relacionadas com constituintes como martensita, agregados eutetóides (perlita-bainita), ferrita e carbonetos para assim determinar sua microestrutura.

Figura 2.3 Agregado eutetóide nanoindentado em uma matriz de ferrita para um aço microligado para tubos API 5L X80.

2.2.5 Análise por difração de raios X em amostras obtidas por extração de precipitados.

Os aços microligados apresentam grande diversidade de precipitados, os quais se encontram distribuídos e em pequena fração volumétrica em sua microestrutura. Para determinar quais precipitados estão presentes pode-se utilizar a técnica de difração de raios-X. Como se trata de pequenas frações volumétricas, ao se empregar esta técnica diretamente sob a superfície do aço, os picos de difração dos precipitados serão confundidos com a radiação de fundo dada a sua pequena fração volumétrica. Assim optou-se pelo uso da técnica de extração de precipitados no aço microligado com análise dos precipitados via difração de raios-X.

A técnica de extração de precipitados consiste em dissolver a matriz em um reagente, seguido por filtração da solução e posterior análise da massa filtrada. No

presente trabalho foi empregado o reagente de Berzelius para realizar a dissolução da matriz do aço, visto que este não dissolve os potenciais precipitados presentes neste aço. Uma amostra de 20g de aço microligado para tubos API X80, foi cortada em lâminas de 1.5mm de espessura e foi colocada para dissolução em cerca de 1000mL de reagente Berzelius (140g CuCl_2 , 160g KCl, 75mL HCl, 10g ácido Tartárico e 925mL de H_2O destilada). A dissolução tardo cerca de 25 dias. Após a dissolução a solução foi filtrada com auxílio de um sistema de filtração à vácuo da Millipore com uso de uma membrana de teflon de 0.2 μm de espaçamento de malha. Os precipitados foram lavados em água e álcool antes de retirá-los da membrana de filtração. Após a filtração os precipitados foram secos com uso de lâmpadas incandescentes por cerca de 3h. Os precipitados foram enviados para a análise via difração de raios-X no LCT-PMI-EPUSP. O padrão de difração de raios X foi obtido no intervalo $25^\circ < 2\theta < 120^\circ$ com passo 0.0017 $^\circ/\text{s}$ (5580 pontos) com radiação de Cu-K α e filtro de Ni. A corrente no filamento foi de 40mA e tensão de 40kV. O padrão de difração foi analisado com o programa Match! aliado ao banco de dados ICDD PDF (JCPDS) de 2006.

2.2.6 Saturação Magnética

As amostras para saturação magnética em histeresígrafo foram cortadas por jato de água com abrasivo em cilindros de 20mm de diâmetro e altura de 19mm no Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da USP. O diâmetro foi usinado até 16mm. De um lote de 12 corpos de prova para análise, 4 pares foram tratados termicamente a uma temperatura constante de 100 $^\circ\text{C}$, 200 $^\circ\text{C}$, 300 $^\circ\text{C}$ e 400 $^\circ\text{C}$ durante uma hora individualmente. Um par ficou sem tratamento e uma amostra foi tratada a 500 $^\circ\text{C}$ outra a 600 $^\circ\text{C}$ durante uma hora. As amostras não tratadas e as tratadas isotermicamente a diferentes temperaturas foram saturadas magneticamente com campos de 300kAm $^{-1}$ por meio do histeresígrafo. Neste trabalho foi utilizado um histeresígrafo IS-300 com eletroímã e integradores

digitais alimentado por um amplificador de transcondutância Valha Scientific 2555. Cada amostra foi posicionada e ajustada entre duas peças polares do eletroímã.

Para o estudo magnético foram cortadas amostras com diâmetro externo 84mm, diâmetro interno 65mm e espessura de 19mm em forma de anéis usando-se jato de água com abrasivo. Depois os corpos de prova foram usinados até um diâmetro externo e interno de 81,8mm e 66,8mm respectivamente. Cada anel foi recoberto por dois enrolamentos de fio de cobre que originam um campo magnético pela corrente elétrica aplicada na bobina primária, para assim medir a indução magnética pela integração da tensão induzida na bobina secundária.

Através da aplicação de campos magnéticos de alta intensidade sobre as amostras com tratamento térmico e sem tratamento térmico, foram obtidas as curvas de polarização de saturação magnética em função da temperatura de tratamento. Isto permite definir a relação entre as fases ferromagnéticas e austenita retida que é não magnética. Por médio das curvas de histerese obtem-se a curva de polarização de saturação magnética em função da temperatura de tratamento. Esta ultima indica a polarização de saturação máxima $J_{sat.Max}$ e a polarização de saturação do material sem tratamento J_{sat} para calcular a fração de austenita retida por meio da equação 4, descrita no capítulo 1.

2.2.7 Ensaios de Dilatometria

2.2.7.1 Equipamento e corpo de prova

A partir de corpos de prova do aço microligado para tubos API 5L X80, os ciclos térmicos foram simulados por meio de ensaios de dilatometria. O equipamento utilizado foi um dilatômetro Adamel Lhomargy DT 1000 do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. O dilatômetro é constituído por um forno que aquece, por meio de duas lâmpadas de fio de tungstênio, um refletor elíptico que concentra o calor sobre a amostra, um termopar alumel cromel tipo K de

0.1mm de diâmetro que registra os dados de temperatura e um sensor de deslocamento LVDT (Linear Variation Differential Transducer) que registra as variações de comprimento do corpo de prova. O resfriamento controlado é feito com um jato controlado de argônio. O ciclo térmico e os dados são processados por meio de um computador em interface com o dilatômetro usando o software DT1000.

Os corpos de prova foram usinados em cilindros de comprimento 12 mm com diâmetro de 2,2 mm e soldados cada um ao termopar por meio de um soldador capacitivo. O corpo de prova é posicionado dentro da câmara que é evacuada para evitar a decarbonetação e oxidação a altas temperaturas durante o tratamento térmico. Para cada tratamento usou-se um corpo de prova novo.

2.2.7.2 Ciclos Térmicos por Dilatometria

O aço foi aquecido a uma taxa de 20°C/s até uma temperatura de austenitização de 900°C por restrições na máxima temperatura do dilatômetro (figura 2.4). O aço foi austenitizado a esta temperatura durante 120s e resfriado em 11 taxas constantes e diferentes, 40°C/s, 30°C/s, 20°C/s, 15°C/s, 10°C/s, 7°C/s, 5°C/s, 3°C/s, 1°C/s, 0,5°C/s e 0,1°C/s. Cada taxa de resfriamento foi repetida quatro vezes com corpos de prova diferentes.

2.2.7.3 Análise Microestrutural das amostras testadas por dilatometria.

Para a análise microestrutural do aço microligado para tubos API 5L X80 foi necessário atacar as amostras com diferentes reagentes como Nital, LePera e Klemm1. O objetivo do Klemm1 é identificar o microconstituente MA que não é colorido pelo reagente permanecendo na cor branca. Cada amostra foi atacada com um protocolo de ataques químicos para observar a evolução da

decomposição da austenita e o microconstituente MA à medida que a velocidade de resfriamento diminui.

Figura 2.4 Ciclos térmicos do aço microligado para tubos API 5L X80 para diferentes velocidades de resfriamento controlado.

As fases identificadas no diagrama TRC foram confirmadas com estudos de metalografia por meio de MO e MEV para cada amostra testada por dilatometria.

3.0 RESULTADOS

3.1 CÁLCULO DO CARBONO EQUIVALENTE

A análise da composição química do aço microligado para tubos API 5L X80 foi feita por fluorescência de raios X no laboratório Schwing-Stetter com um equipamento modelo Spectrolab 5534/93, obtendo a composição mostrada na tabela 3.1.

Tabela 3.1 Composição química do aço microligado microligado para tubos API 5L X80.

C	Si	Mn	Nb	Ti	V	Cr	Mo	Ni
0,0679	0,193	1,83		0,1040		0,189	0,245	0,0165

Al	P	S	Cu	Co	Fe
0,0243	0,0192	0,0030	0,0115	0,0189	97,3

Para o estudo do aço microligado é necessário verificar a composição que participa na formação em este tipo microestrutura multifásica e também se os teores de elementos de liga estão dentro dos parâmetros da norma API 5L 2000. Para aços com teor menor a 0,12%C a norma API 5L 2000 indica que o CE pode ser calculado a partir da equação 1, que também é chamada comumente fórmula de Ito Bessyo.

$$CE = C + \frac{Si}{30} + \frac{Mn}{20} + \frac{Cu}{20} + \frac{Ni}{60} + \frac{Cr}{20} + \frac{Mo}{15} + \frac{V}{10} + 5B \quad \text{Eq. (1)}$$

$$CE = 0,1974$$

3.2 ANALISE DA MICROESTRUTURA CHAPA ATRAVÉS DA ESPESSURA POR MEV.

Como o tamanho de grão medido da matriz ferrítica no aço sem tratamento térmico é de 5,1µm, foi necessário fazer uso do MEV com aumento de 5000X para uma melhor observação da microestrutura através da espessura da chapa (figura 3.1). A análise foi feita desde a face inferior até a face superior da chapa. Na figura 3.2 apresenta-se as micrografias obtidas por MEV no recorrer da espessura para cada

1mm e 0.5mm próximo as faces da chapa. A face superior da chapa foi identificada por meio de uma marca de uma seta e um código alfanumérico sobre ela.

Figura 3.1 Representação gráfica da espessura da chapa entre a face superior e a face inferior onde foram feitas as micrografias por MEV.

Observa-se que para uma distância de 0,5mm próxima à face inferior da chapa (figura 3.2a), a microestrutura apresenta grãos de ferrita e agregados eutetóides (grãos cinzas claros com pequenos bastonetes de cor branca) deformados na direção da laminação. Na medida em que se afasta da face inferior para 1mm e 2mm de espessura, os grãos ficam menos deformados (figura 3.2b e 3.2c) verificando-se um discreto aumento no tamanho de grão. Para espessuras de 3mm e 4mm (figura 3.2d e 3.2e) o tamanho de grão aumenta e a direção de laminação só é apreciável nas colônias de agregados eutetóides que ficam no centro da imagem. Os grãos de ferrita são poligonais e observa-se que os bastonetes brancos dos agregados eutetóides são melhor caracterizadas. Para 5mm, 6mm e 7mm de distância desde a face inferior (figura 3.2f, 3.2 g e 3.2h), os grãos de ferrita poligonais têm um aumento no tamanho de grão pouco acentuado e os agregados eutetóides ficam orientados no sentido da laminação. Os agregados eutetóides ficam mais concentrados em colônias de maior tamanho em relação aos que estão

próximos à face inferior onde ficam mais dispersos. Dentro das colônias começam a ser observados grãos da cor cinza claro, mais compactos (assinalados com setas) e grossos dentro da mesma colônia. Considerado a microestrutura no centro da espessura da chapa na faixa entre 8mm e 10mm (figura 3.2i, 3.2j e 3.2k), observa-se uma matriz formada por grãos de ferrita poligonal homogêneos e colônias de agregados eutetóides mais concentradas. As colônias de agregados estão orientadas no sentido da laminação onde predominam os grãos compactos assinalados por setas (figura 3.2i e 3.2k). O tamanho de grão da microestrutura se mantém. Afastando-se do centro da chapa a 11mm e 14mm da face inferior, não se percebe mudança do tamanho de grão da matriz formada por ferrita poligonal (figura 3.2l, 3.2m, 3.2n e 3.2o); as colônias de agregados eutetóides são segregados no sentido da laminação e a quantidade de grãos compactos vão diminuindo percebendo de novo colônias de agregados com bastonetes brancas. Já para 15mm (figura 3.2p) tem-se uma marcada diminuição do tamanho de grão da ferrita e os agregados eutetóides começam a ficar dispersos na matriz. Para 16mm e 17mm (figura 3.2q e 3.2r) o tamanho de grão da ferrita é reduzido levemente. Aos 18mm, próximo à face superior (figura 3.2s), os grãos de ferrita são refinados e a maioria estão deformados em forma de panqueca no sentido da laminação. Alguns agregados eutetóides ficam dispersos e grosseiros na matriz. Por último para uma distância de 18.5mm o grão de ferrita é muito mais deformado e refinado (figura 3.2t).

(a) 0,5mm

(b) 1mm

(c) 2mm

(d) 3mm

(e) 4mm

(f) 5mm

(g) 6mm

(h) 7mm

(i) 8mm

(j) 9mm

(k) 10mm

(l) 11mm

(m) 12mm

(n) 13mm

Figura 3.2 Micrografias por MEV adquiridas no sentido da laminação através da espessura da chapa desde a face inferior até a face superior. 5000X. Nital 3%

Comparando as microestruturas a um 1mm de distância da face inferior (figura 3.2b) e a um 1mm de distância da face superior (figura 3.2s), observa-se que têm um tamanho de grão de $4\mu\text{m}$ e $3.2\mu\text{m}$ respectivamente. Esta diferença de tamanho de

grão da matriz ferrítica gera o leve endurecimento na face superior como é observado no perfil de durezas da chapa na figura 3.32.

O tamanho de grão do aço da chapa sem tratamento térmico é de $5,1^{+/-0,5}$ μm de diâmetro e uma fração volumétrica dos agregados eutetóides é de 13%.

3.2.1 Detalhes da microestrutura da chapa.

3.2.1.1 Próxima à superfície da chapa

As microestruturas apresentadas nas figuras 3.3(a) e 3.3(b) foram obtidas de amostras na seção longitudinal da chapa próxima à superfície. Adotou-se a classificação de KRAUSS, G. e THOMPSON, S.W (1995) para descrever os diferentes tipos de fases nas microestruturas. Na figura 3.3(a) no centro direito observou-se uma colônia de ferrita poligonal (α_p) de cor branca, grão de ferrita quase poligonal (α_q) com tamanho de grão heterogêneo e grãos de ferrita e agregados eutetóides em forma de panqueca.

Com maiores aumentos (500X) (figura 3.3b), observou-se bandas de colônias de agregados eutetóides (grãos de cor cinza claro e escuros) rodeada de uma matriz de grãos alongados de ferrita. Observa-se nesta imagem (área superior direita) um grão grande de ferrita de cor branca, alongado, que possivelmente não conseguiu recrystalizar. As colônias de agregados eutetóides nuclearam a partir de um grão maior de austenita deformada, com elevada densidade de discordâncias. Na figura 3.3(b) no centro da imagem ainda se observa o contorno de grão original de austenita que transformou. A maioria dos grãos da matriz ferrítica e as colônias de agregados estão orientadas no sentido da laminação.

Regiões próximas a 0.2mm das faces da chapa (figuras 3.4a e 3.4b) são formadas por grãos de ferrita alongados (grão cor cinza escuro assinalado com uma seta vermelha) e agregados eutetóides que transformaram a partir de um grão de austenita em forma de panqueca (grãos assinalados com setas amarelas).

Figura 3.3 Micrografias próxima à superfície da chapa obtidas por MO. Nital 3%

Figura 3.4 Microestrutura da superfície da chapa do aço microligado para tubos API X80 obtidas por MEV. **(a)** Grãos alongados de ferrita, agregados eutetóides. **(b)** Grão antigo de austenita deformada que se transformou em agregados de eutetóides (setas amarelas) e grão de ferrita em forma de panqueca (seta vermelha). Reagente Nital 3%.

Um dos agregados eutetóides é formado por pequenas placas de cor branca de possível cementita separada por placas de ferrita de cor cinza (figura 3.4b).

3.2.1.2 Centro da chapa

As micrografias obtidas do centro da chapa por MO (figura 3.5a e 3.5b) apresentam uma microestrutura formada por uma matriz de ferrita poligonal e agregados eutetóides (ferrita mais cementita). Alguns grãos de α_p e agregados eutetóides estão agrupados independentemente em bandas no sentido da laminação (figura 3.5a). Observou-se que as bandas de agregados eutetóides contêm grãos escuros de possível perlita (3.5b).

Figura 3.5 Micrografias do centro da chapa. Matriz de ferrita poligonal e colônias de agregados eutetóides orientados no sentido da laminação. Reagente nital 3%.

Observou-se da figura 3.6(a) do centro da chapa uma microestrutura formada por uma matriz de α_p e agregados eutetóides. No centro da imagem, identificou-se uma colônia de agregados eutetóides em forma banda no sentido da laminação. Com maiores aumentos (figura 3.6b) no centro da imagem observou-se uma colônia de agregados eutetóides onde determinados grãos estão formados por placas de cementita (cor branca) e ferrita (cor cinza) de possível bainita ou perlita. As figuras 3.6(c) e 3.6(d) apresentam a morfologia de um agregado eutetóide formado por grupos de placas paralelas em diferentes direções.

Figura 3.6 Microestrutura do centro da chapa do aço microligado obtida por MEV. (a) microestrutura formada por uma matriz de α_p e agregados eutetóides. (b) Colônia de agregado eutetóide em forma de banda no sentido da laminação. (c) e (d) Grupos de placas paralelas em diferentes direções. Reagente Picral.

3.2.1.3 Comparação de uma área por MO e MEV

Foi selecionada uma área para ser analisada por MO (figura 3.7a) e por MEV (figuras 3.7b e 3.7c) de modo a ser comparadas focando o interesse nas regiões pretas no quadro vermelho da figura 3.7(a). Observou-se que as zonas pretas dos agregados eutetóides (figura 3.7a) detalhadas por MEV (figuras 3.7b e 3.7c) estão conformadas por placas semi-paralelas de possível cementita de cor branca e ferrita (mais atacada) de cor cinza. As zonas café claro (figura 3.7a) observadas de cor cinza claro por MEV (figura 3.7c) estão conformadas por placas mais refinadas de

possível cementita e ferrita. A cor cinza claro de este agregado eutetóide se deve possivelmente ao menor ataque entre as placas de cementita.

Figura 3.7 (a) e (b) Comparação com MO e MEV de uma área (assinalada com um retângulo) com agregados eutetóides, e (c) possível bainita e perlita rodeada de ferrita. MEV. 15000X.

3.2.1.4 Micrografias do aço obtidas por MEV com Field Emission Gun (FEG)

As imagens obtidas por MEV com FEG, apresentam uma caracterização mais clara de uma colônia de agregados eutetóides composta por bastonetes brancas em alto relevo de possível cementita separadas por ferrita e cor cinza (figura 3.8a). Com

maiores aumentos observa-se a formação de um grupo de bastonetes brancas (assinaladas por uma elipse) quase paralelas entre si (figura 3.8b) que lembra da perlita degenerada.

(a)

(b)

Figura 3.8 (a) Colônia de agregados eutetóides composta por bastonetes de cor branca em alto relevo de possível cementita separadas por ferrita e cor cinza atacada pelo reagente. 28000X (b) Grupo de bastonetes brancas (assinaladas por uma elipse) quase paralelas entre si que lembra da perlita degenerada. 34000X. Nital 3%. MEV com FEG.

3.2.1.5 Microconstituente MA

A microestrutura revelada por meio do reagente Klemm1 no aço esta formada por grãos de diferentes cores onde a cor branca (figura 3.9) indica presença de martensita (que não foi colorida pelo reagente Nital) e está localizada principalmente nos contornos de grão da ferrita (Pointner P. e Joeller. A., 1976). Os grãos de cor branca correspondem também ao microconstituente MA (Sant'Anna P. C., 2006). A ferrita é revelada pela cor marrom de diferentes tonalidades, originado pelas diferentes orientações cristalográficas; os agregados eutetóides são revelados pela cor azul em diferentes intensidades. Na figura 3.9(a) e (b) observa-se que o microconstituente MA esta localizado preferencialmente nos contornos de grão. Foram identificadas algumas concentrações em colônias de agregados eutetóides (figura 3.9c). Nestas imagens observaram-se rastros da direção da laminação.

Figura 3.9 Micrografia do aço microligado para tubos API 5L X80 composta por ferrita de cor marrom, bainita de cor azul e MA de cor branca. Reagente Klemm1. (a) e (c) 1000X. (b) 500X.

Foi feita uma seleção de área atacada com reagente klemm1 onde foi selecionado um grão de cor branca de MA sinalizados com o numero 1 e um grão de cor azul com o número 2 (figura 3.10a). A mesma área selecionada foi atacada com Nital 3% e observada por MO e MEV para observar o tipo de ataque característica nestas microestruturas.

Observou-se que o grão numero 1 de MA (figura 3.10a) encontra se acompanhado de ferrita de cor marrom e possível bainita de cor azul. O mesmo grão 1 atacado com Nital e observado por MO, revelou que foi pouco atacado do que a matriz ficando em alto relevo. A mesma área foi analisada por MEV (figura 3.10c) observando que o grão 1 agora é de cor cinza claro compacto em alto relevo. Assim pôde-se concluir que o tipo de microestrutura presente no grão 1 é MA que é pouco atacado e fica branco com o reagente Klemm1.

Comparando o grão (2) de cor azul de bainita na figura 3.10(a) com o mesmo grão agora com cor preta (figura 3.10b) e com cor cinza claro (figura 3.10c); observa-se que este grão é formado por placas finas em seu centro, de possível identificação como cementita e ferrita (figura 3.10c). Estas características correspondem à bainita que é identificada com a cor azul inicialmente.

Pode se observar que os grãos mais atacados com reagente Nital na figura 3.10(c), são grãos de ferrita que coincidem com os grãos cor marrons de ferrita revelados pelo reagente Klemm1. Sua forma é modificada levemente pelo ataque do Nital que consome os contornos dos grãos alterando sua forma.

(a)

Figura 3.10 Comparativo microestrutural do aço X80 por MO e MEV com diferentes reagentes. (a) MO, reagente Klemm1, 1000X (b) MO, reagente Nital 3%, 1000X. (c) MEV, reagente Nital 3%, 10000X.

3.2.1.6 Identificação de precipitados por microscopia.

A figura 3.11 apresenta um possível nitreto de titânio de cor laranja de forma quadrada que conserva sua forma cúbica característica do TiN (Saikali W. et al., 2003). O carboneto encontra se localizado nos contornos de três grãos e foi observado por MO com aumentos de 1000X para uma taxa de resfriamento controlado a 7°C/s. Ele foi produzido provavelmente a partir do aço líquido.

Figura 3.11 Possível nitreto de Ti no aço microligado para tubos API 5L X80 resfriado para uma taxa de 7°C/s. Reagente Nital 2%. 1000X.

Na figura 3.12a apresenta-se a micrografia de um possível precipitado de TiN também de forma quadrada obtido do aço da chapa sem tratamento térmico junto com o análise do EDS (figura 3.12b) que identifica um alta presença de Ti.

(a)

Label A:

(b) EDS do precipitado

Figura 3.12 (a) Precipitado de possível nitreto de Ti por MEV obtido do aço da chapa sem tratamento térmico. **(b)** Análise química do TiC por EDS.

3.2.1.7 Identificação de precipitados por Difração de Raios X em amostras obtidas pela técnica de extração de precipitados.

A figura 3.13 apresenta o espectro do análise por difração de raios X feito no pó de precipitados do aço microligado em estudo. O resultado do análise do padrão de difração no intervalo $25^\circ < 2\theta < 120^\circ$, identificou precipitados de carboneto de titânio de nióbio (Nb,Ti)C, Nitreto de Titânio TiN, Carboneto de Ferro (Fe_3C) - Cementita e Oxido de Ferro (Fe_2O_3). O Fe_2O_3 identificado no padrão de difração é fruto da oxidação do ferro da matriz durante o processo de dissolução do aço.

Figura 3.13 Espectro de raios X dos precipitados do aço microligado para tubos API X80.

3.3 PERFIL DE MICRODUREZA

O perfil de microdureza HV com carga de 300g feito através da espessura da chapa apresentou maior dureza na face superior (figura 3.14). Na tabela 3.2 se apresentam os resultados de nove séries de perfis de microdureza, cada uma com

18 indentações para uma espessura total da chapa de 19,1mm. A média do perfil de durezas medido foi de 227,6 HV com carga de 300g.

Figura 3.14 Gráfico do perfil de durezas em função da distância da espessura da chapa com dureza média de 228 HV03.

Conforme aos dados apresentados na tabela 3.2 temos uma média do perfil de microdureza de 227,6 HV com desvio máximo de 13,2 que representa o 5,9%. Observa-se que o perfil de durezas flutua ligeiramente ao longo da distância da espessura ao igual que a diagonal média do indentador Vickers. As durezas medidas próximas as superfícies são as mais altas comparadas com o centro da chapa. Os pontos 16, 17 e 18 perto da face superior são as três maiores durezas medidas (gráfico 3.14) com as menores diagonais medias do perfil. Na figura 3.15 compara-se a microestrutura a 1mm da face inferior, com o centro da chapa e a 1mm da face superior. Observa-se que as microestruturas da face superior e inferior (figura 3.15a e 3.15c) respectivamente tem maior refinamento de grão do que o centro da chapa (figura 3.15b). Comparando a microestrutura da face superior (figura 3.15a) com a microestrutura da face inferior (figura 3.15c) a 1mm de sua respectiva superfície, tem-se maior refinamento de grão na face superior.

Tabela 3.2. Microdureza medida ao longo da espessura da chapa no sentido longitudinal de laminação HV03.

		PERFILES DE DUREZA									MEDIA	DESV	Diagonal (d) HV (um)
		A	B	C	D	E	F	G	H	I			
Face Inferior	1	230	240	240	234	251	236	234	210	230	234	11,0	48,8
	2	206	225	233	230	237	227	227	237	234	228	9,5	49,4
	3	242	227	247	230	225	228	212	230	227	230	10,0	49,2
ESPESSURA	4	210	232	234	219	224	213	216	226	223	222	8,1	50,1
	5	223	226	216	230	231	217	217	224	218	222	5,7	50,1
	6	243	228	237	232	230	223	210	202	215	224	13,2	49,8
	7	223	219	224	232	247	219	223	223	223	226	8,8	49,6
	8	224	232	215	235	229	227	208	204	206	220	11,8	50,3
	9	212	219	240	228	230	213	217	226	215	222	9,3	50,1
	10	224	214	224	231	236	218	220	200	213	220	10,6	50,3
	11	239	232	231	224	226	224	220	235	223	228	6,3	49,4
	12	228	216	236	221	220	214	233	210	222	222	8,6	50,1
	13	237	221	227	217	216	208	214	227	209	220	9,3	50,3
	14	228	243	223	225	229	215	223	226	227	227	7,6	49,5
	15	244	232	236	212	238	225	228	222	215	228	10,7	49,4
Face Superior	16	253	244	238	233	240	239	238	246	226	240	7,6	48,1
	17	264	243	240	255	242	235	239	242	231	244	10,2	47,7
	18	251	243	245	238	238	246	238	235	234	241	5,6	48,0
Dureza média do aço											228

(a) Microestrutura a 18mm próxima face superior da chapa. Dureza 241 HV03. Reagente Nital 3%. 5000X.

(b) Centro da chapa. Dureza 222 HV03. 5000X

(c) Microestrutura a 1mm da face inferior da chapa. Dureza 234 HV03. 5000X

Figura 3.15 Comparação das microestruturas próximas a face superior e inferior por MEV. Reagente nital 3%.

3.4 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

Utilizando-se a técnica de AFM e submetendo a um sobre-ataque (Nital 2%) a superfície do aço microligado para tubos API 5L X80, foram obtidas imagens em três dimensões da para caracterizar sua superfície. Para uma área de varredura de $7\mu\text{m} \times 7\mu\text{m}$ foram delimitados claramente os contornos de grãos de ferrita e grãos de agregados eutetóides (figura 3.16). Os grãos de ferrita são representados pelos vales e seus contornos por possíveis picos de precipitados que não forem atacados pelo Nital 2%. O grão de maior tamanho em alto relevo (menos atacado) corresponde a agregados eutetóides.

Figura 3.16 Imagem de AFM em uma área de $6\mu\text{m} \times 6\mu\text{m}$ revelando a topografia dos grãos.

Para uma área de varredura de $15\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$ observou-se ferrita poligonal e ferrita quase-poligonal de cor marrom (figura 3.17a), e uma área de cor marrom clara de agregado eutetóide menos atacada. A mesma área é apresentada em três dimensões (figura 3.17b) observando que as zonas brancas de agregados eutetóides ficam em alto relevo como também os possíveis precipitados nos contornos de grão.

Figura 3.17 Imagens de AFM em uma área de $15\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$. (a) Plano da superfície. (b) superfície do aço em três dimensões. Ferrita de cor marrom e agregados eutetóides de cor marrom claro.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DA MICROESTRUTURA POR NANODUREZA

Um primeiro grupo de medidas de nanodurezas foram feitas em diferentes áreas com carga de 2000 μ N (figura 3.18). Escolhendo a área mediu-se as durezas no centro dos grãos de ferrita e agregados eutetóides. Devido ao ataque para revelar a microestrutura a topografia da superfície gerou ruído nas medidas das durezas dificultando novas medições. Pelo anterior foi feito um segundo grupo de medidas aleatoriamente em amostras sem ataque e suas durezas foram relacionadas com as durezas das áreas observadas no primeiro grupo de medidas. Na figura 3.18(a) a região indentada mediu uma dureza de 1121.4 HV possivelmente de um carboneto com medidas de 1.5 μ m x 1.5 μ m.

(a)

(b) **(c)**

(d)

(e)

Figura 3.18 (a) Região indentada por nanodureza (possivelmente um carboneto). (b) Indentação de um possível grão de martensita. (c), (d) e (e) indentações feitas em grãos de agregados eutetóides. Carga 2000 μ N. Reagente nital 2%.

Na figura 3.19 apresenta o conjunto total de curvas obtidas das medidas de nanodureza para uma força de 2000 μ N e as diferentes distâncias de penetração do

indentador para cada uma. Observa-se que a distância total de penetração varia entre 73nm e 138nm ante a carga constante de 2000uN. Esta distância de penetração indica que a microestrutura esta composta por diferentes constituintes de durezas heterogêneas que variam de 1121,4HV (10,99 GPa) até 251HV (2,46GPa). Na tabela 3.3 apresenta-se um resumo das durezas obtidas em diferentes áreas indentadas na microestrutura. As durezas foram divididas em 4 faixas de durezas e relacionadas com seus possível constituintes na microestrutura.

Figura 3.19. Curva da distância de penetração do indentador durante a aplicação da força.

Tabela 3.3 Faixas de durezas obtidas em diferentes áreas indentadas na microestrutura e seu possível constituinte medido. Carga 2000uN.

Faixa de Dureza HV	Constituinte
236 - 335	Ferrita
346 - 593	Agregados Eutetóides
649 - 818	Martensita
1121	Carboneto

3.6 MEDIÇÃO DA AUSTENITA RETIDA DO MICROCONSTITUINTE MA PELA TECNICA DE SATURAÇÃO MAGNETICA.

Nas amostras sem tratamento térmico foi aplicado um campo magnético H de intensidade variável ($f=0,02$ Hz e forma triangular) através do histeresígrafo com peças polares e anel de Rowland obtendo as curvas de histerese para diversas amplitudes de intensidade de campo magnético J (figura 3.20).

Como a intensidade de campo magnético medido num ponto central entre as peças polares é maior que o campo efetivamente aplicado á amostra, foi necessário utilizar a curva de magnetização ($B \times H$) obtida do anel de Rowland para calibrar a escala do campo magnético no histeresígrafo.

Figura 3.20 Curvas de histerese obtidas para diferentes amplitudes de intensidade de campo magnético na amostra sem tratamento térmico. (a) Obtida por Histeresígrafo e (b) obtida com anel de Rowland.

Para as amostras sem tratamento térmico, a figura 3.21 apresenta a curva de magnetização a partir dos pontos máximos de polarização magnética de saturação J para cada ciclo de histerese. Para as amostras tratadas termicamente o efeito da temperatura de tratamento sobre a saturação magnética foram medidas pela curva de histerese (figura 3.22) e pelas medidas de permeabilidade relativa (figura 3.23). Observou-se que os dois picos de permeabilidade magnética são aproximadamente iguais para temperatura de 400C por 1h e para 300C por 2h.

Figura 3.21. Curva de magnetização inicial para o aço sem tratamento térmico

Figura 3.22. Curvas de histerese das amostras tratadas termicamente a diferentes temperaturas com um campo máximo aplicado de 38kA/m.

Figura 3.23. Permeabilidade relativa em função da temperatura de tratamento térmico e da indução magnética.

Na figura 3.24 apresenta-se o efeito da temperatura e o tempo de tratamento térmico na permeabilidade magnética relativa em diferentes pontos da curva de magnetização. A permeabilidade relativa máxima em função da temperatura de tratamento é apresentada na figura 3.25(a). A figura 3.25(b) apresenta a intensidade de campo magnético aplicado para cada ponto de máxima permeabilidade.

Figura 3.24 Efeito da temperatura e o tempo de tratamento térmico na permeabilidade magnética reativa em diferentes pontos da curva de magnetização.

(a)

Figura 3.25 (a) Efeito da temperatura de tratamento térmico na máxima permeabilidade relativa e **(b)** sobre a intensidade de campo magnético aplicado correspondente à máxima permeabilidade.

3.6.1 Medição da fração volumétrica da austenita retida (alfa) por saturação magnética Js_{sat}.

A saturação magnética para as amostras não tratadas termicamente e para as amostras tratadas termicamente é apresentada na figura 3.26, onde o Js_{sat}.max ocorre para temperaturas maiores a 400°C. O cálculo da concentração de austenita

(equação 3) nas amostras sem tratamento térmico considerou um J_{sat} igual a 1.99T e um J_{max} de 2,06T, obtendo um teor de 3,4% de austenita retida.

Figura 3.26. Efeito da temperatura e tempo do tratamento térmico na saturação magnética.

As duas amostras tratadas isotermicamente a 300°C por duas horas, obtiveram uma saturação J_{sat} de 2,06T igual á saturação máxima $J_{sat.Max}$ obtida nas amostras tratadas por 1h a 400°C (figura 3.26). Esta igualdade significa que para a saturação máxima nas amostras tratadas por 1h a 400°C a austenita retida no aço foi transformada, enquanto que o tempo de uma hora foi insuficiente para transformar a austenita a 300°C.

3.6.2 Microestrutura do MA em função da temperatura de tratamento térmico.

Comparando a microestrutura do aço sem tratamento com o aço tratado a 300°C observou-se que para 300°C a quantidade de MA é igual (figura 3.27); para 400°C, percebe-se que o MA esta em menor proporção em comparação com a amostra tratada a 300°C e muito menos que o aço sem tratamento. Os grãos brancos que ainda ficam na temperatura de 400°C seguramente são de martensita que ficaram da transformação da austenita do MA. O anterior confirma que para temperaturas maiores que 300°C por uma hora, a austenita transforma-se toda durante o tratamento.

500X **1000X****(a)** **300°C-1h. 500X** **300°C-1h. 1000X****(b)**

Figura 3.27. Comparação do MA cor branca na microestrutura do aço microligado assinaladas por setas para (a) material sem tratamento térmico, (b) amostra tratada isotermicamente a 300°C por 1 hora e (c) amostra tratada isotermicamente a 400°C por 1 hora.

3.7 DILATOMETRIA

3.7.1 Curva de Transformação por Resfriamento Contínuo (TRC)

As curvas do tratamento térmico para diferentes velocidades de resfriamento permitiram a obtenção de dados de início e fim da transformação da austenita e das fases obtidas durante o resfriamento. As temperaturas e tempos foram determinados calculando a derivada sobre a curva de dilatação em função da temperatura (figura 3.28) e em função do tempo (figura 3.28), obtidas do ensaio de dilatométrica.

Como exemplo, para uma taxa de aquecimento de 15°C/s (figura 3.28a) a amostra inicia a formar austenita a uma temperatura A_1 de 721°C, após 48s, terminando de transformar a uma temperatura A_3 de 854°C em um tempo de 57s. A transformação de $\alpha \Rightarrow \gamma$ é feita num total de 9s.

Figura 3.28. Curva de dilatação e derivada em função da temperatura do aço X80 para uma taxa de resfriamento de 5°C/s. (a) Curva total de transformação. (b) Detalhe da região de transformação da austenita durante o resfriamento.

Durante o *resfriamento* controlado a 5°C/s o início da transformação $\gamma \Rightarrow \alpha$ (Ar₃) ocorre a uma temperatura de 720°C aos 36s depois de iniciado o resfriamento,

como se observa na curva da derivada da dilatação em função da temperatura (figura 3.28b); o fim da transformação ocorre a 441°C aos 92s. Os tempos foram obtidos a partir da curva de dilatação em função do tempo (figura 3.29). Observa-se que durante a transformação no resfriamento, a curva da derivada apresenta irregularidades em seu trajeto como mostram as setas (figura 3.28a). Esta variação indica que depois de que termina a transformação para ferrita entre 720°C (36s) e 625°C (55s) (figura 3.28b), possivelmente se formam agregados eutetóides a temperaturas intermediárias entre 625°C (55s) e 586°C (63s) em um tempo total de 18s (figura 3.28b e 3.29b) e uma ultima possível transformação entre 586°C e 441°C. Estas variações sensíveis na curva da derivada só foram observadas só para esta taxa de resfriamento de 5°C/s, não sendo consideradas no diagrama TRC do aço X80.

(a) As setas que indicam possíveis transformações intermediárias originadas durante a decomposição austenítica no resfriamento contínuo.

Figura 3.29. Curva de dilatação em função do tempo do o aço microligado que identifica uma possível transformação intermediária para uma taxa de resfriamento de 5°C/s . (a) Curva total de transformação. (b) Detalhe dos tempos de transformação durante o resfriamento.

A figura 3.30 apresenta a curva da temperatura em função do tempo do ciclo térmico do aço X80 indicando a taxa de aquecimento, patamar de austenitização a 900°C por 120s e o resfriamento a 5°C/s .

Figura 3.30. Curva da temperatura em função do tempo para o aço X80 numa taxa de resfriamento de 5°C/s . Tempo total do tratamento térmico.

Na figura 3.31 apresenta-se o diagrama TRC que descreve a transformação austenítica do aço para diferentes taxas de resfriamento e seus dados não representam o processo controlado de laminação termomecânica. O diagrama foi construído a partir dos dados das curvas de dilatométrica em função do tempo e da temperatura. Observa-se no diagrama TRC que o aumento da velocidade de resfriamento é inversamente proporcional à temperatura Ar_3 e também ao tempo de início de transformação da austenita (gráfico 3.32 e 3.33). Para baixas taxas de resfriamento (entre 0.1°C/s e 7°C/s) a microestrutura do aço está composta tentativamente de uma matriz de ferrita e perlita em pouca quantidade e possivelmente bainita. Para uma faixa de maiores taxas de resfriamento a microestrutura é formada por uma matriz de ferrita e bainita. Observa-se que para uma taxa de resfriamento maior a 5°C/s a 724°C , a temperatura Ar_3 diminui notavelmente.

Na tabela 3.4 apresenta-se a temperatura de início de transformação Ar_3 e fim da transformação Ar_1 durante a decomposição austenítica para as diferentes taxas de resfriamento.

Tabela 3.4. Temperatura de início e fim da transformação durante a decomposição austenítica detectadas para as diferentes taxas de resfriamento.

Taxas de Resfriamento $^{\circ}\text{C/s}$	T. Ar_3 $^{\circ}\text{C}$	T. Ar_1 $^{\circ}\text{C}$	Desvio Padrão
0,1	775	636	18
0,5	755	614	6
1	756	624	19
3	731	577	14
5	724	454	24
7	710	452	34
10	671	464	12
15	656	454	4
20	656	426	4
30	637	428	16
40	637	445	18

Simbologia: α_p =Ferrita Poligonal; α_q =Ferrita quase-poligonal; α_w =Ferrita Acicular; α_B =Ferrita Granular; α_B° =Ferrita Bainítica; α_B =Ferrita Bainítica Granular; P=Perlita; P'=Perlita degenerada.

Figura 3.31. Diagrama TRC e a dureza do aço microligado X80 para cada taxa de resfriamento.

Figura 3.32. Efeito da taxa de resfriamento na temperatura Ar_3 .

Figura 3.33. Efeito da taxa de resfriamento no tempo para o início de transformação da austenita.

Observa-se que a dureza tem uma relação direta com o aumento da taxa de resfriamento. Para taxas maiores que 5°C/s a dureza aumenta, o comportamento da curva é assintótico (figura 3.34).

Figura 3.34. Aumento da dureza em função da taxa de resfriamento. Carga 0,3Kg.

3.7.2 Análise microestrutural por MO dos corpos testados por dilatométrica.

As diferentes velocidades de resfriamento podem modificar a cinética das transformações do aço X80 ampliando ou limitando tempo de transformação das diferentes fases, microconstituintes e precipitados. A evolução da microestrutura no processo de resfriamento controlado para velocidades de 0,1° C/s até 40 °C/s são complexas originando diferentes microestruturas. Como resultado da decomposição austenítica origina-se ferrita poligonal, ferrita acicular, ferrita quase-poligonal, ferrita granular, perlita, bainita e MA.

Para taxas de resfriamento de 0,1°C/s o aço API X80 apresenta ferrita poligonal homogênea de cor branco; também apresenta grãos de agregados eutetóides de cor escura e café claro possivelmente de perlita e de bainita respectivamente (figura 3.35a). A possível perlita e bainita ficam em colônias no sentido da laminação.

Para resfriamentos de $1,0^{\circ}\text{C/s}$ encontra-se uma matriz de ferrita poligonal (figura 3.35b). Os grãos de cor preta de perlita estão presentes em menor quantidade e a bainita em maior quantidade com melhor distribuição na matriz. Observa-se que a bainita está distribuída na matriz junto a grãos de cor preta de perlita. Não é possível identificar precipitados como carbonetos ou nitretos de Ti, Nb ou V.

Para 3°C/s os grãos da matriz de ferrita poligonal e dos agregados eutetóides encontram-se mais refinados (figura 3.35c). Observa-se que os agregados eutetóides têm uma distribuição aleatória na matriz. Os pequenos grãos de perlita ficam do lado dos grãos de bainita.

Para taxas de resfriamento de 5°C/s e 7°C/s (figura 3.35d e figura 3.35e) observa-se que a matriz é constituída de grãos de ferrita quase poligonal (Krauss, G. e Thompson, S. W. 1995). Os agregados eutetóides têm maior refinamento de grão e a quantidade de perlita é mínima para 5°C/s , encontrando-se junto à bainita e dispersa homogeneamente na matriz. Para 7°C/s não se observa perlita e o tamanho de grão diminui ligeiramente.

Quando o aço X80 é submetido a uma velocidade de resfriamento de 10°C/s a austenita transforma-se em ferrita granular (Krauss, G. e Thompson, S. W. 1995) e ferrita quase poligonal em menor proporção (figura 3.35f). O tamanho de grão da ferrita é conservado, mas os agregados eutetóides ficam refinados e distribuídos homogeneamente na matriz. Para 15°C/s (figura 3.35g), a microestrutura obtida é a mesma que para 10°C/s com aumento no refino do grão.

Para taxas de resfriamento de 20°C/s observa-se uma matriz formada em maior proporção de ferrita granular refinada (figura 3.35h). Os agregados eutetóides ficam mais refinados e de difícil observação. Com maiores taxas de resfriamento 30°C/s , a microestrutura é formada por grãos finos de ferrita granular e sem diferenciação dos agregados para este aumento (figura 3.35i). Para uma maior taxa de resfriamento 40°C/s a microestrutura é formada por uma matriz refinada de ferrita granular e ferrita acicular em menor quantidade sem observação de

agregados eutetóides por esta técnica de MO (figura 3.35j). Para esta máxima velocidade de resfriamento controlado não foi observada martensita.

(a) 0,1°C/s

(b) 1°C/s

(c) 3°C/s

(d) 5°C/s

(e) 7°C/s

(f) 10°C/s

Figura 3.35. Evolução microestrutural da decomposição austenítica para diferentes velocidades de resfriamento por MO. 500X. Reagente Nital 3%.

Uma amostra do aço como recebido foi submetida a tratamento isotérmico de solubilização a 1200°C por 20min com tempera posterior em água. O objetivo foi observar formações de martensita na microestrutura neste tipo de aços que não foram observadas ainda na maior taxa de resfriamento no dilatômetro. Com o tratamento observou-se uma microestrutura de martensita de cor marrom escura e cor cinza numa matriz de ferrita acicular de cor branca (figura 3.36a e 3.36b). Identificam-se poucos agregados eutetóides e precipitados de cor preta (figura 3.36c).

(a)

(b)

(c)

Figura 3.36. Aço microligado tratado isotermicamente a 1200°C durante 20min e temperado em água obtendo uma estrutura martensítica. (a) Martensita cor marrom e branca. 200X. (b) matriz de ferrita acicular cor branca e (c) poucos precipitados ou agregados eutetóides cor preto 500X. Reagente Vilela.

3.7.3 Análise microestrutural por MEV dos corpos testados por dilatométrica.

As imagens obtidas por MEV com elétrons secundários permitem descrever em maior detalhe os agregados eutetóides e a evolução do tamanho de grão para as diferentes taxas de resfriamento. Os resultados são apresentados na figura 3.37.

Para uma taxa de resfriamento de $0,1^{\circ}\text{C/s}$ (figura 3.37a) observou-se uma microestrutura com matriz de ferrita poligonal com tamanho de grão $5,7\mu\text{m}$ e agregados eutetóides, transformados em um mesmo grão (originalmente de austenita, figura 3.37b). Os agregados eutetóides apresentam lamelas de cor branca de possível identificação como cementita e lamelas de cor cinza de ferrita. Estas lamelas se aproximam em sua forma tanto à bainita como a uma perlita degenerada. Apresenta-se outro grupo de possíveis lamelas mais grosseiras e deformadas. Nesta imagem não foi detectada a presença de austenita retida e/ou MA, que se caracteriza pela cor branca no MEV.

Aumentando a taxa de resfriamento para $0,5^{\circ}\text{C/s}$ o grão de ferrita poligonal é refinado, mudando para um tamanho de $5,6\mu\text{m}$ (figura 3.37c); os agregados eutetóides conservam a morfologia descrita para $0,1^{\circ}\text{C/s}$ com uma fração volumétrica de 24%. Taxas de resfriamento de 1°C/s formam ferrita poligonal com tamanho de grão de $4,9\mu\text{m}$ de diâmetro (figura 3.37e) e não foi identificada a presença de MA. Os agregados eutetóides obtidos no resfriamento a 1°C/s têm as mesmas características do que à taxa de $0,1^{\circ}\text{C/s}$, só que as lamelas de ferrita e cementita encontram-se mais separadas entre si (figura 3.37f). Conserva-se uma fração volumétrica de 24% dos agregados eutetóides (figura 3.37e).

Para uma taxa de resfriamento de 3°C/s a microestrutura é formada por uma matriz de ferrita poligonal com tamanho de grão de $4,7\mu\text{m}$. Os agregados eutetóides tem uma fração volumétrica de 21% e a austenita retida ou MA localiza-se nos contornos de grão em forma de placas (figura 3.37g). As lamelas brancas de cementita são mais finas e em menor quantidade que as lamelas de ferrita cor cinza; os outros agregados eutetóides não identificados apresentam uma superfície compacta (sinalizados com uma seta na figura 3.37h).

Aumentando a taxa de resfriamento para 5°C/s, forma-se ferrita poligonal e em mínima quantidade ferrita quase poligonal (figura 3.37i), com tamanho de grão 4,8µm. Observou-se que a morfologia dos agregados eutetóides se conserva, mas com um leve refinamento de grão. A figura (j) apresenta um grão de 4µm de diâmetro que se transformou em dois agregados eutetóides no mesmo grão, possivelmente de bainita mais perlita. O grão da figura (j) está constituído em seu centro por lamelas finas e descontínuas (em menor quantidade nesta taxa de resfriamento) de cor branca (cementita) e lamelas de ferrita (deformadas pelo ataque) de cor cinza, rodeada por um agregado eutetóide de lamelas finas possivelmente de bainita fina. Nesta taxa de resfriamento a fração volumétrica dos agregados é de 19%.

Para uma taxa de resfriamento de 7°C/s observou-se maior quantidade grãos de cor branca de austenita e/ou MA nos contornos do grão (figura 3.37k) e pela primeira vez em forma de pequenas placas de 500nm de largura dentro do grão de ferrita (figura 3.37l). As lamelas de cementita e ferrita não são mais observadas e os agregados eutetóides (em alto relevo) são mais compactos, não apresentando uma definição clara de sua morfologia interna (figura 3.37k). Estes agregados compactos tem uma fração volumétrica para cerca de 22%. A matriz é formada por ferrita quase poligonal diminuindo ligeiramente o tamanho de grão para 4,4µm.

Para taxas de resfriamento de 10°C/s a matriz é formada por ferrita granular e em menor proporção ferrita quase poligonal com tamanho de grão 4,4µm (figura 3.37m e figura 3.37n). Observou-se que quase todos os agregados eutetóides são grãos compactos que não revelam sua textura e aumentam sua fração volumétrica para 30%. A austenita retida e/ou MA encontra-se nos contornos de grão e em placas finas em forma de agulhas dentro dos grãos de ferrita.

Encontrou-se para uma taxa de resfriamento de 15°C/s uma matriz de ferrita granular mais refinada (figura 3.37o) da mesma forma que os agregados eutetóides, presentes com uma fração volumétrica de 29%. A matriz ferrítica

apresentou um menor tamanho de grão com $3,8\mu\text{m}$ de diâmetro. Observou-se maior quantidade de grãos cor branca de MA ou só austenita retida distribuídos aleatoriamente da mesma forma do que no resfriamento a 10°C/s . A figura 3.37(p) apresenta uma pequena placa de austenita retida da ordem de 440nm de largura dentro de um grão de ferrita.

Submetendo o aço a uma maior taxa de resfriamento, de 20°C/s , observou-se maior teor de microconstituintes de cor branca, predominantemente nos contornos de grão, possivelmente austenita retida contendo martensita (MA), que não conseguiu se transformar nesta velocidade, (figura 3.37q e figura 3.37r). Observou-se um leve refinamento no tamanho de grão da matriz ferrítica e dos agregados eutetóides. Nesta taxa de resfriamento conservou-se a matriz de ferrita granular com tamanho de grão $3,9\mu\text{m}$. Os agregados eutetóides apresentam uma fração volumétrica de 30% que praticamente se mantém igual desde o resfriamento a 10°C/s .

Maior quantidade de grãos finos, de cor branca de diferente forma, foram observados com uma taxa de resfriamento de 30°C/s (figura 3.37s). Estes grãos de MA e/ou austenita retida se encontram localizados preferencialmente nos contornos de grão da matriz ferrítica granular e dentro dos grãos de ferrita em forma de agulhas finas (figuras 3.37s e 3.37t). A figura 3.37(t) contém uma concentração de grãos de austenita retida e/ou MA num contorno de grão ferrítico. Os agregados eutetóides conservam sua morfologia compacta que não permite sua caracterização aumentando consideravelmente sua fração volumétrica para 42%. O tamanho de grão da matriz ferrítica sofre um leve refinamento mudando para $3,6\mu\text{m}$.

Para a máxima velocidade de resfriamento de 40°C/s , a matriz é formada por ferrita granular com tamanho de grão $3,2\mu\text{m}$. Não foram observados nestas imagens grãos de ferrita acicular. O número de grãos de cor branca de austenita retida e/ou MA aumenta e estão distribuídos aleatoriamente na matriz, majoritariamente nos contornos de grão (figura 3.7u e 37v); quando não se localizam nos contornos, apresentam a forma de agulhas equiaxiais dentro dos grãos da matriz. Não é possível identificar a estrutura da bainita superior (lamelas

finas brancas e cinzas). Observou-se maior quantidade de agregados eutetóides de grãos compactos possivelmente de bainita inferior com uma fração volumétrica de 44%.

(a) 0.1°C/s

(b) 0.1°C/s

(c) 0.5°C/s

(d) 0.5°C/s. Lamelas de cementita cor branca. Seta amarela.

(e) 1°C/s

(f) 1°C/s. Lamelas de cementita cor branca. Seta amarela.

(g) 3°C/s. Microconstituente MA e/o austenita, sinalizadas com setas cor laranja.

(h) 3°C/s. Agregado eutetóide de superfície compacta.

(i) 5°C/s

(j) 5°C/s. Bainita fina (seta cor laranja). Perlita degenerada (seta cor amarela).

(k) 7°C/s. Microconstituente MA (setas cor laranja). Agregados eutetóides compactos (seta cor amarela).

(l) 7°C/s. Austenita em forma de placa localizada dentro do grão da ferrita.

(m) 10°C/s. Agregados eutetóides compactos.

(n) 10°C/s. Austenita retida e MA.

(o) 15°C/s.

(p) 15°C/s. Austenita em forma de placa localizada dentro do grão da ferrita.

(q) 20°C/s

(r) 20°C/s

(s) 30°C/s. MA nos contornos de grão e em forma de agulhas dentro dos grãos de ferrita.

(t) 30°C/s

(u) 40°C/s. MA em forma de agulha só dentro dos grãos (seta laranja). Nos contornos e mais grosseira (seta amarela).

(v) 40°C/s. MA em forma de agulha

Figura 3.37 Caracterização microestrutural da decomposição austenítica para diferentes velocidades de resfriamento por MEV.

Na tabela 3.5 apresenta um resumo da evolução do tamanho de grão da matriz ferrítica e a fração volumétrica dos agregados eutetóides para as diferentes taxas de resfriamento. O desvio padrão é calculado entre as medias dos diâmetros das áreas escolhidas da matriz ferrítica; este desvio é maior para baixas taxas de resfriamento entre 0,1°C/s e 7°C/s (figura 3.38a), devido á maior diferencia de tamanho entre os grãos das áreas escolhidas. O desvio da fração volumétrica dos agregados eutetóides (figura 3.38b) é originado possivelmente pelas diferentes concentrações nas colônias segregadas a traves da espessura da chapa.

Tabela 3.5. Tamanhos de grão e fração volumétrica do aço X80 para diferentes taxas de resfriamento.

Taxa Resfria.	Fração Volumétrica Agregados Eutetóides	Diâmetro Media Matriz Ferrítica
°C/s	%	um
0,1	21	5,7
0,5	24	5,6
1	24	4,9
3	21	4,7
5	19	4,8
7	22	4,4
10	30	4,4
15	29	3,8
20	30	3,9
30	42	3,6
40	44	3,2

Na figura 3.38(a) observa-se que o aumento na taxa de resfriamento diminui o tamanho de grão. Para uma faixa de resfriamento entre 0,1°C/s (5,7um) e 15°C/s (3,8um) tem-se um maior refino do grão que para taxas de resfriamento entre 15°C/s (3,8um) e 40°C/s (3,2um).

A fração volumétrica dos agregados eutetóides é maior na medida em que se aumenta a taxa de resfriamento e em compensação a fração volumétrica da ferrita diminui (figura 3.38b). Para as taxas de resfriamento entre 0,1°C/s e 10°C/s a fração volumétrica aumenta sensivelmente passando de 21% para 30%. Para taxas maiores a 10°C/s até 40°C/s, nota-se que a fração volumétrica dos agregados aumenta na microestrutura passando de 30% para 44% respectivamente.

(a)

(b)

Figura 3.38 (a) Evolução do tamanho de grão da matriz ferrítica e **(b)** fração volumétrica dos agregados eutetóides para diferentes taxas de resfriamento.

3.7.4 Evolução do microconstituente MA

Outro mecanismo para a análise do MA por MO foi o ataque com reagente Klemm¹ que revela as zonas brancas não coloridas pelo reagente identificando o MA (Pointner P. e Joeller. A., 1976 e Sant'Anna P. C., 2006). A figura 3.39 com

aumentos de 500X e 1000X apresenta a evolução do MA na medida em que aumenta a velocidade de resfriamento. Para uma taxa de resfriamento de $0,1^{\circ}\text{C/s}$ (figuras 3.39a e 3.39b), a concentração de MA é baixa e composta por poucos e pequenos pontos brancos nos contornos de grão da matriz. Estas características do MA observadas nos limites da MO se conservam até uma taxa de 5°C/s acompanhada de um refinamento de grão da matriz (figura 3.39g e 3.39h).

A diminuição do tempo de resfriamento para uma velocidade de resfriamento de 7°C/s incrementou consideravelmente o número de grãos de MA (figura 3.39i e 3.39j) devido a que elementos de liga têm menos tempo de formar carbonetos e ficam na matriz. Observou-se uma placa de cor branca de austenita retida e austenita e/ou MA distribuída aleatoriamente na matriz.

Para velocidade de resfriamento de 10°C/s , 15°C/s e 20°C/s , observou-se grãos brancos de MA em forma de placa e mais refinados e dispersos na matriz (figuras 3.39k até 3.39p). Na medida em que a taxa de resfriamento aumenta os grãos finos equiaxiais são de difícil observação por MO. O MA é localizado dentro dos grãos de ferrita e nos contornos de grão. Para a maior taxa de resfriamento de 40°C/s estudada a austenita retida e/ou MA não foi observada nos limites da MO, possivelmente pelo maior refino do grão na matriz (figuras 3.39e 3.39t).

(a) $0,1^{\circ}\text{C/s}$. 500X

(b) $0,1^{\circ}\text{C/s}$. 1000X. MA de cor branca

(c) 0,5 °C/s. 500X

(d) 0,5 °C/s. 1000X. MA de cor branca.

(e) 1.0 °C/s

(f) 1.0 °C/s

(g) 5.0 °C/s

(h) 5.0 °C/s

(i) 7.0 °C/s

(j) 7.0 °C/s

(k) 10.0 °C/s

(l) 10.0 °C/s

(m) 15.0 °C/s

(n) 15.0 °C/s

Figura 3.39. Evolução do microconstituente MA com reagente Klemm1 para diferentes velocidades de resfriamento. O MA é representado pelos grãos de cor branca no aço microligado.

4. DISCUSSÃO

Este capítulo discute os resultados obtidos das diferentes técnicas de caracterização microestrutural implementadas no aço como recebido e após ter sido submetido a diferentes taxas de resfriamento.

4.1 MATERIAL COMO RECEBIDO

4.1.1 Análise química e calculo do carbono equivalente

O limite de resistência nos aços microligados depende da composição química do aço e do processo de laminação. Os teores de composição do aço microligado para tubos API 5L feito por análise química por fluorescência estão dentro dos parâmetros estabelecidos pela norma API 5L (2000) (tabela 4.1). Observa-se que a maioria dos elementos tem menor teor do que o máximo permitido pela norma API e pelo relatório técnico da EWI Microalloying (2007) e a soma de $Nb+Ti+V = 0,104$, é menor do que o máximo estabelecido de 0,15 pela norma API.

O carbono equivalente $CE=0.197$ do aço é menor que o máximo permitido de 0,44 pela norma API 5L [2000]. A redução do CE se deve aos menores teores de carbono (que melhora a soldabilidade), Si, Mo, Cr e Mn. Elementos como Cu, Si, Ni, Cr, Mo, N e B não são especificados pela norma API.

4.1.2 Microestrutura

A microestrutura do aço microligado é multifásica. Analisando-se as micrografias obtidas por MO (figura 3.3) e por MEV (figura 3.4), observa-se uma matriz de ferrita poligonal, agregados eutetóides como perlita degenerada e possível bainita, austenita retida e/ou microconstituente MA. O tamanho médio do grão da matriz ferrítica é 5,1 com desvio 0,5 μ m, que segundo o previsto na literatura (5,8 μ m para uma espessura final de 12,7 mm e 6,9 μ m para uma espessura de 25,4mm) tendo a mesma ordem de grandeza (Gorni A. A. et, al 1995) ou entre 5

e 10 μ m (Honeycombe R. W. K 1982). A fração volumétrica dos agregados eutetóides é 15% com desvio de 3%.

Tabela 4.1 Análise química em porcentagem em peso do aço microligado para tubos API X80 como recebido comparado com a norma API 5L 2000 [2000] e o relatório técnico da EWI Microalloying (2007).

	C	Si	Mn	Nb	Ti	V	Cr	Mo	Ni
Espectrometria	0,0679	0,193	1,83	0,064	0,0137	0,0263	0,189	0,245	0,0165
EWD Microalloying	0,08	0,35	1,7	0,11	0,025	0,08	0,4	0,35	1
API 5L 2000 (máx)	0,22		1,85	0,15					

	Al	P	S	B	N	Cu	Co	Fe	CE
Espectrometria	0,024	0,00192				0,0115	0,019	97,3	0,1253
EWD Microalloying	0,05	0,018	0,01	5E-04	0,008	0,4			0,45
API 5L 2000 (máx)		0,025	0,02						0,44

Para a Norma API 5L 2000

- Nb, Ti e V ou combinações devem ser usadas em discrição pelo fabricante.
- A soma do teor de Nb, Ti e V não devem exceder 0,15%.

Esta microestrutura também foi caracterizada por Batista G. Z. et al. (2003) e Cizek P. et. al. (2005) que encontraram ferrita-bainita com microconstituente MA. O MA foi revelado por meio do reagente Klemm1 que não coloria o constituinte permanecendo de cor branca, (figura 4.1). O microconstituente MA localiza-se preferencialmente nos contornos do grão e esta distribuído homogeneamente na matriz ferrítica. Pointner P. e Joeller. A. (1976) com esta mesma técnica detectaram MA, mas no trabalho de Sant'Anna P. C. (2006) os grãos de cor branca correspondem ao microconstituente MA de martensita e austenita retida.

Figura 4.1. Microconstituente MA de cor branco assinalado por setas localizado preferencialmente no contorno de grão. MO. 1000X. Reagente Klemm1.

As micrografias obtidas por MEV identificaram alguns grãos finos de MA de cor branca que não foram atacados pelo reagente nital 3% formando picos na superfície do material atacado (assinalados com setas na figura 4.2) em acordo com o trabalho de Botti De S. et al., (2003). O MA encontra-se nos contornos de grão e localiza-se preferencialmente nas interfaces de três grãos de forma quase triangular ou alongada. O microconstituente MA também foi observado por Batista G. Z. et al., (2003) com ligas NbCrMo com 0,07% em peso de C e NbCrMo com 0,04% em peso de C.

(a)

(b)

Figura 4.2 Microconstituente MA de cor branco (assinalado com setas) pouco atacado pela reagente Nital. Localiza-se nos contornos de grão.

Quando o aço alcança temperaturas abaixo da T_{nr} os grãos de austenita não recristalizam mais e são deformados em forma de panqueca acumulando energia de deformação. Com a diminuição da temperatura esta energia aumenta o número de pontos de nucleação da ferrita nos sítios de maior energia com alta densidade de discordâncias como nos contornos dos grãos da austenita e no interior do grão. Consegue-se notar na figura 4.3 um grão original de austenita (contornado com uma elipse) que durante a laminação de acabamento foi deformado em forma de panqueca que produziu bandas de deformação de alta densidade de discordâncias, promovendo muitos sítios de nucleação e crescimento de grãos de ferrita (Eghbali B. e Abdollah-Zadeh A., 2006). A colônia de grãos ferrita e agregados eutetóides ficaram orientados no sentido da laminação.

Figura 4.3. A elipse assinala um grão original de austenita recristalizado que transformou numa colônia de grãos refinados de ferrita e agregados eutetóides. MEV. 5000X.

4.1.2.1 Comparativo microestrutural do aço X80 por MO e MEV

A seleção de área atacada com reagente Klemm1 e Nital 3% (figura 3.10) e observada por MO e MEV apresenta a seguinte discussão:

Observou-se que o grão de cor branca número um (1) de MA (figura 3.10a) encontra-se acompanhado de ferrita de cor marrom e possível bainita de cor azul. O grão 1 atacado com nital e observado por MO foi pouco atacado em relação à matriz ficando em alto relevo (figura 3.10.b). A mesma área foi analisada por MEV (figura 3.10.c) observando que o grão 1 agora é de cor cinza claro em alto relevo. Estas observações podem concluir que o tipo de microestrutura presente no grão 1 é MA que é pouco atacada e fica branca com o reagente Klemm1.

Comparando o grão (2) de cor azul de bainita na figura 3.10(a) com o mesmo grão agora cor preta (figura 3.10.b) e cor cinza claro (figura 3.10.c), observou-se que o grão está formado por placas finas em seu centro de possível cementita e ferrita (figura 3.10.c). Estas características correspondem à bainita que foi

identificada de cor azul inicialmente de acordo com Pointner P. e Joeller. A., (1976) e Sant'Anna P. C., (2006).

Observou-se que os grãos mais atacados com reagente Nital na figura 3.10(c), são grãos de ferrita os quais coincidem com os grãos na cor marrom de ferrita, revelados pelo reagente Klemm1. A forma da ferrita é modificada levemente pelo ataque do Nital mudando seu tamanho e forma. Com a comparação da microestrutura numa mesma área do aço X80 por MO e MEV utilizando diferentes reagentes (figura 3.10), conseguiu-se ter maior clareza nas observações feitas das fases pelas diferentes técnicas.

Os elementos microligantes precipitam segundas fases na microestrutura e geram um efeito de arraste de soluto; os elementos de liga afetam predominantemente a matriz (Batista G. Z. et. al., 2003). Na figura 4.4 apresenta-se um grão alongado formado por duas morfologias distintas de agregados eutetóides, originalmente formado a partir de uma austenita enriquecida pelo carbono rejeitado durante a transformação para ferrita. Uma vez saturado, o grão alongado formou um primeiro agregado de possível perlita degenerada (setas de cor amarelo) formada por pequenos bastonetes de cementita de cor branca separadas por lamelas de ferrita de cor cinza escuro (Habraken L. J. e Economopoulos, 1967). Posteriormente formou-se um segundo agregado mais compacto de fino de possível bainita (setas cor vermelha).

4.1.2.2 Precipitados

Devido à diversidade dos precipitados e sua pequena fração volumétrica na sua microestrutura, foi empregada a técnica de extração de precipitados e análise dos precipitados extraídos via difração de raios-X no aço X80 sem tratamento térmico. O emprego desta técnica permitiu a detecção e qualificação dos precipitados.

Figura 4.4 Transformação de um grão original de austenita em dois agregados eutetóides pelo efeito de arraste de soluto. Setas amarelas indicam possível perlita degenerada e setas vermelhas indicam possível bainita.

Durante o aquecimento a fração de precipitados no aço como nitretos e carbonetos de V, Nb e Ti diminuem pela solubilização. Como o VC é mais solúvel na austenita do que o Nb ou o Ti (Honeycombe 1982), ele solubiliza em temperaturas mais baixas. A solubilização do NbC necessita de temperaturas de austenitização entre 1150°C e 1250°C (Ratnapuli R. C. 2007) para solubilizar o carboneto e aproveitar ao máximo a precipitação de carbonetos finos durante o resfriamento. Ratnapuli R. C., (2007) mostrou que o tamanho máximo do TiN deve ser de até 0,5μm, de modo que seja evitada fratura frágil e a nucleação de trincas por hidrogênio.

Neste trabalho foram observadas algumas partículas isoladas de forma quadrada de possível TiN (Saikali W. et al., 2003) de 4μm por MO em amostras com resfriamento controlado a 7°C/s (figura 4.5a). No aço sem tratamento térmico também foi identificado por EDS alta presença de Ti num precipitado com

morfologia cúbica do TiN com tamanho de $2\mu\text{m}$ (figura 4.5b); o precipitado de TiN se formou provavelmente a partir do aço líquido.

(a)

(b)

Figura 4.5 Nitreto de Ti do aço X80. (a) Resfriado a uma taxa de 7°C/s , e de cor laranja. MO.1000X. (b) TiN no aço sem tratamento térmico. MEV 25000X. Reagente Nital 2%.

O espectro de difração de raios-X (figura 3.13) feito no pó dos precipitados extraídos do aço microligado para tubos API X80 no intervalo $25^\circ < 2\theta < 120^\circ$, identificou precipitados de carboneto de titânio de nióbio $(\text{Nb,Ti})\text{C}$, Nitreto de Titânio TiN, Carboneto de Ferro (Fe_3C) - Cementita e Óxido de Ferro (Fe_2O_3) . O

óxido de ferro (Fe_2O_3) é fruto da oxidação do ferro da matriz do aço durante o processo de dissolução do aço em reagente Berzélius, não estando presente na microestrutura do aço.

A presença de diferentes nitretos (TiN , NbN) e do carboneto (Nb,TiC) sugere que estes representam somente o carbonitreto de titânio de nióbio (Nb,Ti(C,N)), o qual não foi identificado por um único padrão, dada a ausência deste padrão no banco de dados ICDD-PDF2 utilizado. A multiplicidade de padrões para a identificação deste carbonitreto no espectro de difração advém da modificação do parâmetro de rede do reticulado cristalino do carbonitreto do tipo M(C,N) , de estrutura cúbica de face centrada (cF8) em função da presença de elementos substitucionais neste. Como consequência da adição de elementos substitucionais, houve alteração do parâmetro de rede do carbonitreto, ou seja, os espaçamentos interplanares foram alterados e por meio da lei de Bragg verifica-se que os ângulos 2θ de difração também são alterados. Além disso, o C e o N apresentam raios atômicos um pouco diferentes, o que também altera o parâmetro de rede da estrutura. Como o aço microligado apresenta carbonitretos contendo Nb, Ti e V e quantidades variáveis de C e N, os picos de difração experimentais não serão os picos das estruturas puras (TiC , NbC , TiN , NbN , VC ou VN). Dentro da gama de cartões JCPDS verificados foi estimado através de comparações com os padrões já existentes aqueles que mais se aproximam dos picos de difração experimentais.

A cementita identificada no espectro de difração (Fe_3C) apresenta também alterações constantes do parâmetro de rede, sugerindo que esta fase apresenta também solubilidade de elementos de liga. Como os picos de difração experimentais apresentam-se pouco deslocados para menores ângulos de difração, este deslocamento sugere que a cementita apresenta solubilidade de elementos de liga. Assim, a cementita observada pode ser descrita como $(\text{Fe,X})_3\text{C}$ onde X são elementos de liga, presentes em pequena quantidade. Com auxílio de cálculos termodinâmicos com o programa ThermoCalc, verificou-se que o principal elemento dissolvido na cementita em equilíbrio é o manganês. No entanto não foi encontrado na literatura um padrão de difração que contemplasse

a fase $(\text{Fe,Mn})_3\text{C}$. Segundo o espectro, a cementita se apresenta em menor quantidade do que o $(\text{Nb,Ti})\text{C}$ mas, nas observações feitas na microestrutura do aço microligado observou-se cementita em maior quantidade, o que sugere o uso da técnica de MET para ter maior clareza na sua quantificação.

4.1.2.3 Microestrutura próxima das faces

Num corte longitudinal da amostra próxima à face inferior da chapa a 0,2mm de espessura, observa-se alguns grãos de ferrita e agregados eutetóides de maior tamanho com forma de panqueca (figura 3.4). Também se identificam grãos pequenos de ferrita em forma de panqueca que podem ter sido deformados durante a laminação de acabamento. Os grãos grandes e alongados de ferrita (sinalizados com uma seta vermelha na figura 3.4b) são provavelmente resultado de um mecanismo de migração de contorno de grão induzido pelo encruamento (Gorni A. A. et al., 2004). Em uma segunda etapa a austenita ainda não transformada enriquecida em carbono rejeitado pela ferrita, se decompõe formando grãos de agregados eutetóides com possível bainita alongados (sinalizados com uma seta amarela, figura 3.4b).

Observa-se também na proximidade às faces da chapa um leve refinamento de grão (figura 3.15). Este tipo de microestrutura modifica as propriedades mecânicas do material aumentando a dureza na proximidade da face superior e inferior da chapa (figura 3.14). A maior dureza foi apresentada a 1mm próximo à face superior com 241HV, consequência do refino de grão observado, com tamanho de $3.2\mu\text{m}$ comparado com a face inferior que tem uma dureza de 234HV e tamanho médio de grão de $4.0\mu\text{m}$. Uma maior diferença na microestrutura é observada ao comparar a face superior com o centro da chapa com tamanho de grão $5,1\mu\text{m}$ e dureza de 222HV. A diferença de dureza entre o centro e a face superior da chapa é 19HV (gráfico 3.14). O refinamento do grão nas faces da chapa foi gerado por uma maior transferência de calor durante a laminação respeito ao centro da chapa.

O aumento da dureza nas faces da chapa também é afetada pelos grãos refinados de ferrita que foram deformados (com maior densidade de discordâncias) durante a laminação de acabamento abaixo da T_{Ar3} .

4.1.2.4 Medição da austenita retida do Microconstituente MA pela técnica de Saturação Magnética.

A saturação magnética para a quantificação da austenita retida desenvolvida por meio de curvas de histerese obtidas por histeresígrafo para diversas amplitudes de intensidade de campo magnético (H), permitiu detectar o J_{sat} do aço sem tratamento térmico e o $J_{sat.Max}$ nas amostras com tratamento térmico gerado pela transformação da austenita retida. A relação do J_{sat} e o $J_{sat.Max}$ conseguiu detectar e inferir um teor de 3% de austenita retida do microconstituente MA.

As duas amostras tratadas isotermicamente a 300°C por duas horas, obtiveram uma saturação J_{sat} de 2,06T igual à saturação máxima $J_{sat.Max}$ obtida nas amostras tratadas por 1h a 400°C. Esta igualdade significa que para a saturação máxima na amostra tratadas por 1h a 400°C a austenita retida foi transformada e o tempo de uma hora a 300°C foi insuficiente para transformar a austenita.

Tomando como exemplo a curva de permeabilidade em função da temperatura para 0,7T, observou-se que a permeabilidade magnética diminui nas temperaturas de 400°C e 500°C e aumenta para 600°C. Esperava-se que com o aumento da temperatura de tratamento térmico aumentasse a permeabilidade pela diminuição da densidade de discordâncias, das microtensões das transformações de fase e do crescimento de grão. A razão pode estar no aumento do tamanho dos carbonetos que podem restringir o movimento das paredes domínio quando os precipitados têm entre 0,5 μ m e 1 μ m.

Comparando a microestrutura do aço sem tratamento com o aço tratado a 300°C observou-se que para 300°C a quantidade de MA é igual (figura 3.27); para 400°C, percebe-se que os grãos brancos estão em menor proporção em

comparação com a amostra tratada a 300°C e muito menos que no aço sem tratamento. Os grãos brancos que ainda ficam na amostra tratada a 400°C seguramente são grãos de martensita que ficaram da transformação da austenita do MA. O anterior confirma que para temperaturas maiores a 300°C por uma hora, a austenita transformou toda durante o tratamento.

4.1.2.5 Caracterização das Fases por Nanodureza

Os ensaios de nanodureza permitiram medir as durezas em diferentes grãos da microestrutura obtendo valores numa faixa de 2,46GPa (251HV) até 10,99GPa (1121,4HV) provavelmente de ferrita, agregados eutetóides, MA e precipitados como carbonetos. As faixas de durezas apresentadas na Tabela 4.2 são tentativamente relacionadas com os constituintes da microestrutura. Assim, as durezas na faixa de 236HV e 335HV podem pertencer à matriz ferrítica poligonal; as durezas entre 346HV e 593HV são possivelmente de agregados eutetóides; as durezas na faixa de 649HV e 818HV provavelmente correspondem a regiões martensítica e a dureza de 1121,4 HV é certamente devida a um carboneto grosseiro como é observado na figura 3.18(a). A observação por MEV permitiria melhor correlação das durezas medidas com as fases e agregados eutetóides no aço.

Tabela 4.2 Durezas obtidas de diferentes constituintes pela técnica de nanodureza.

Faixa de Dureza HV	Constituinte
236 - 335	Ferrita
346 - 593	Agregados Eutetóides
649 - 818	Martensita
1121	Carboneto

Como a amostra tem que ser atacada levemente para revelar a microestrutura (entre 1s e 2s com nital 2%), originaram-se irregularidades na superfície da ordem de 200nm. A sensibilidade do equipamento ante as irregularidades na superfície gerou eventualmente interferência do indentador durante a varredura

da área. Para diminuir a interferência foi necessário não atacar a superfície e fazer as medidas aleatoriamente na amostra.

Procurando uma melhor observação da superfície, foi feita uma seleção de área prévia ao teste de nanodureza fazendo marcas fiduciais (usando indentações de microdureza para delimitar a área); feitas as nanodurezas a área seria observada por MEV para detalhar os grãos indentados. No entanto não foi possível localizar no AFM as áreas selecionadas para serem nanoindentadas, uma vez que o campo de varredura do AFM é de 30X30 μm .

4.2 CURVA DE TRANSFORMAÇÃO POR RESFRIAMENTO CONTINUO (TRC) DO AÇO X80

A evolução da microestrutura dos aços microligados durante o processo de resfriamento controlado é complexa. A curva de transformação TRC (figura 3.31) no aço em estudo foi determinada sobre taxas de resfriamento entre 0,1°C/s e 40°C/s. Partindo de baixas velocidades de resfriamento a matriz ferrítica evoluiu de ferrita poligonal para ferrita quase poligonal, ferrita granular até chegar à ferrita acicular numa taxa máxima de resfriamento de 40°C/s. Esta características da ferrita se ajusta ao encontrado no trabalho de Zhao M. C. et al., (2003) onde se observa microestruturas ferrita poligonal (α_p), ferrita acicular (AF) e ferrita-bainita (BF) para resfriamentos entre 1°C/s e 50°C/s. Cizek P. et al., 2005 observa também α_p , α_q e ferrita granular (α_B) para taxas entre 0.1°C/s e 34°C/s; para maiores taxas entre 34°C/s e 95°C/s obtêm ferrita bainítica BF e microconstituente MA. Assim mesmo Stalheim Douglas G. et., al (2007) apresentam de forma geral no diagrama TRC ferrita e bainita para taxas de resfriamento entre 1°C/s e 100°C/s.

Para o aço em pesquisa, a perlita (P) não foi detectada nos testes de dialotometria, mas foi observada por MEV para taxas menores a 3°C/s. Em trabalhos recentes com aços microligados (Stalheim Douglas G. et., al 2007 e Zhao M. C. et al., 2003) detectaram perlita para taxas menores a 1°C/s. Outras pesquisas (Cizek, P. et al., 2005) observaram perlita para taxas menores a

0.3°C/s. Manohar (1998) em seu trabalho detectou perlita para taxas de resfriamento menores a 0,5°C/s.

4.2.1 Análise microestrutural.

Antes de analisar os resultados das microestruturas obtidas para as diferentes taxas de resfriamento apresentadas no diagrama TRC, é importante discutir a microestrutura dos agregados eutetóides formados de cementita e ferrita do aço em estudo.

Na figura 4.7 comparou-se a microestrutura de agregados eutetóides apresentados em diferentes trabalhos. Na figura 4.7a observou-se uma microestrutura formada por cementita não lamelar e ferrita ordenados em grupos com diferentes orientações que correspondem a bainita superior (Habraken L. J. E Economopoulos, 1967). Uma microestrutura de características similares (figura 4.7b) à observada neste trabalho foi descrita como perlita degenerada formada a alta temperatura (Zajac S., Schwinn And Tacke V. K. H. 2005). Esta microestrutura é formada por placas de cementita descontínuas e ferrita. Shanmugam S. et al., (2006) denominou também como perlita degenerada a este tipo de microestruturas onde a cementita é não lamelar e neste caso estão orientadas em diferentes direções.

No aço em estudo para baixas velocidades de resfriamento entre 1°C/s e 5°C/s, observou-se uma microestrutura formada por bastonetes de cementita e ferrita descontínua em diferentes direções (figura 4.6d), com características similares às encontradas nas figuras 4.6b e 4.6c (Zajac S., Schwinn And Tacke V. K. H. 2005) e (Shanmugam S. et al., 2006). O desaparecimento na microestrutura deste agregado eutetóide para taxas maiores de 5°C/s identificado por MEV, coincide com o desaparecimento da perlita na taxa de resfriamento de 7°C/s identificada por MO (figura 3.35d). Este resultado sugere que o agregado eutetóide formado por cementita não lamelar em forma de bastonetes (cor branca) e lamelas de ferrita (cor preta) corresponde possivelmente à perlita e não à bainita superior.

(a) Bainita Superior

(b) Perlita degenerada

(c) Perlita degenerada

(d) Perlita

Figura 4.6. (a) Bainita superior formada por lamelas de cementita e lamelas de ferrita (Habracken L. J. E Economopoulos, 1967), (b) Perlita degenerada formada a alta temperatura (Zajac S., Schwinn And Tacke V. K. H. 2005), (c) Perlita degenerada (Shanmugam S. et al., 2006) e (d) perlita formada por cementita não lamelar descontínua e lamelas de ferrita no aço em estudo (assinaladas pela elipse).

Os grãos de agregados eutetóides mais compactos são de difícil caracterização nos limites da MEV (figura 4.7a) e estão constituídos possivelmente de cementita e ferrita fina que formam a bainita, como expõe em seu trabalho Cota A. B. et al., (2005) (figura 4.7b).

Figura 4.7. (a) Aço X80 em estudo. Agregados compactos de possível B. **(b)** Aço bainítico ARBL Nb-Ti-V. Microestrutura formada por α , P e B. (Cota A. B., et al., 2005).

Tendo sido esclarecidas as características dos agregados eutetóides, foram analisadas as microestruturas para as amostras submetidas a diferentes taxas de resfriamento do gráfico TRC (figura 3.31). A tabela 4.3 apresenta um resumo das características microestruturais para cada taxa de resfriamento. Para sua análise foram divididas em dois grupos. No primeiro grupo (0,1°C/s, 0,5°C/s, 1°C/s, 3°C/s, 5°C/s e 7°C/s) compararam-se as microestruturas (figura 3.35) com as temperaturas Ar_3 (gráfico 3.32). Na medida em que aumenta a velocidade de resfriamento, a temperatura do início de transformação Ar_3 diminui nesta faixa de 775°C (0,1°C/s) para 710°C (7°C/s), com uma maior queda entre 5°C/s e 7°C/s (figura 3.32). Este processo é acompanhado de uma diminuição na quantidade de perlita, ficando fina e distribuída aleatoriamente na matriz até não ser mais percebida em uma taxa de 7°C/s (figuras 3.35a até 3.35e).

O aumento na taxa de resfriamento refina o grão da matriz ferrítica mudando a fração volumétrica dos agregados eutetóides na matriz como a bainita. Nesta faixa de velocidades do primeiro grupo a dureza muda de 180HV(0.1°C/s) para 240HV(7°C/s) com refino do grão de 5,7µm para 4,4µm e a fração volumétrica dos agregados mantém-se entre 21% e 22%. O aumento na taxa de resfriamento retraza a decomposição da austenita para ferrita transformando a menores temperaturas Ar_3 .

Tabela 4.3. Características microestruturais para cada taxa de resfriamento do aço X80.

Taxa de Resfriamento	T (Ar3)	Diâmetro Matriz Ferrítica	Fração Volumétrica Agregados Eutetóides	Dureza	Constituintes
°C/s	°C	um	%	HV03	
0,1	775	5,7	21	180	α p, B e P
0,5	755	5,6	24	198	α p, B e P
1,0	756	4,9	24	205	α p, B e P
3,0	731	4,7	21	226	α p, B e P
5,0	724	4,8	19	230	α p, α q, B
7,0	710	4,4	22	240	α q, B
10,0	671	4,4	30	245	α B, α q, B
15,0	656	3,8	29	256	α B, B
20,0	656	3,9	30	254	α B, B
30,0	637	3,6	42	260	α B, B
40,0	637	3,2	44	272	α B, α W, B
Sem tratamento		5,1	14	227	α p, B, P

Acompanhando a evolução da microestrutura para baixas velocidades entre 0,1°C/s e 3°C/s, a microestrutura é formada por ferrita poligonal com baixa densidade de discordâncias, bainita e perlita (figura 4.8a e 4.8b). A microestrutura observada no lado da perlita (figura 4.8b), possivelmente é bainita formada por finas lamelas de cor branca de cementita e finas lamelas de ferrita.

Figura 4.8 (a) Perlita e (b) Bainita compacta e perlita formada por bastonetes de cementita cor branca e placas de ferrita atacada pelo reagente. Nital 2%.

O aumento na dureza de 240HV medida para 7°C/s foi ocasionada principalmente pelo refinamento de grão da ferrita quase-poligonal e dos agregados eutetóides como bainita. Este último fica distribuído homogeneamente na matriz.

Conseguiu-se identificar claramente grãos brancos e pequenos não atacados de austenita retida e/ou MA localizados nos contornos de grão para taxas entre 0,1°C/s e 5°C/s e dentro dos grãos de ferrita em forma de placa para 7°C/s (figura 3.37k e 3.37).

Em resumo, para este primeiro grupo de velocidades de resfriamento, o aumento na taxa de resfriamento refina o grão de ferrita de 5,7μm para 4,4μm entre 0,1°C/s e 7°C/s respectivamente aumentando a dureza do aço (gráfico 3.34). Nesta faixa de resfriamento a matriz de ferrita evolui de ferrita poligonal para ferrita quase poligonal, acompanhada de austenita retida e/ou o MA nos contornos de grão e em forma de placas dentro do grão de ferrita a partir de 7°C/s (figura 3.37). A temperatura Ar₃ (figura 3.32) diminui passando de 775°C (0,1°C/s) para 710°C (7°C/s).

Para o segundo grupo de velocidades de resfriamento (10°C/s, 15°C/s, 20°C/s, 30°C/s e 40°C/s) a temperatura Ar₃ continuou diminuindo até chegar a uma temperatura de início de transformação de 637°C correspondente a 40°C/s. A matriz evolui de ferrita quase poligonal para ferrita granular e ferrita acicular com refino do grão de 4,4μm para 3,2μm, sendo este o principal fator que aumenta a dureza. Outra fonte do endurecimento é o aumento na fração volumétrica dos agregados que progride de 30% para 44%. A dureza passa de 245HV (10°C/s) para 272HV (40°C/s). O aumento da taxa de resfriamento diminui a temperatura Ar₃ de 671°C a 637°C, atrasando a decomposição austenítica e transformando em sua maioria no campo bainítico.

Para 10°C/s, 15°C/s e 20°C/s, a microestrutura da matriz muda de α_q para α_B (figura 3.37) obtendo agregados eutetóides finos de possível bainita (figura 4.9). Identificou-se MA nos contornos de grão e em forma de placas dentro de grãos de ferrita de cor branca. A austenita retida freqüentemente apresenta morfologia que lembra as maclas de recozimento dos antigos grãos austeníticos (figura 4.10).

Figura 4.9 Estrutura compacta de possível bainita formada a uma taxa de resfriamento de 15°C/s. Nital 3%.

Figura 4.10 Microconstituente MA com morfologia que lembra as maclas de recozimento dos antigos grãos austeníticos. Taxa de resfriamento 15°C/s. Nital 3%.

Para uma taxa de 30°C/s a dureza aumentou a 260HV correspondente a uma estrutura formada por grãos de ferrita granular com maior refinamento (figura

3.37s). Observa-se maior quantidade de MA de forma não equiaxial localizada nos contornos de grão e dentro do grão em forma de agulhas; este aumento é gerado pelo menor tempo de resfriamento. Já, para uma taxa de resfriamento de 40°C/s se atinge uma dureza de 272HV originada principalmente pelo maior refinamento do grão da matriz ferrítica e o aumento da fração volumétrica dos agregados eutetóides compactos chegando a 44%. A matriz esta constituída por ferrita granular e pouca presença de ferrita acicular com tamanho de grão 3,2µm (figura 3.35j). A austenita e o MA adquiriram um formato de agulhas finas e eventualmente paralelas entre si (figura 3.37u e 3.37v). Nos ensaios de dilatométrica não foi possível identificar martensita por limitações no equipamento para maiores taxas de resfriamento.

Por meio do reagente Klemm1 conseguiu-se observar a evolução do microconstituente MA durante o aumento da velocidade de resfriamento (figura 3.39). Durante o acréscimo na taxa de resfriamento de 1°C/s para 5°C/s, a austenita retida e/ou MA vai-se tornando mais refinada nos contornos dos grãos da matriz ferrítica. Para taxas entre 7°C/s e 30°C/s o MA apresenta forma de pequenas e finas placas de cor branca de difícil observação por MO. Para 40°C/s (nos limites da MO) foi difícil observar o microconstituente MA pelo maior refino do grão em forma finas agulhas. Não se tem certeza que grãos de cor marrom e azul representem microestruturas de ferrita e bainita respectivamente, conforme citado na literatura, pois a maioria das imagens apresentou cor azul nos grãos supondo uma microestrutura quase bainítica. As variações de cor devem-se possivelmente a variações no tempo de ataque com o reagente.

Os desvios apresentados nas temperaturas do fim de transformação durante a decomposição da austenita para as diferentes taxas de resfriamento (tabela 3.4) pode ser ocasionado por que as amostras testadas por dilatométrica foram extraídas aleatoriamente da chapa. Isto pode ter originado nas amostras pequenas variações dos elementos de liga, sendo perceptível para nas temperaturas do fim da transformação.

O refino do grão é provocado por elementos de liga como o Nb, Ti, e V que em altas taxas de resfriamento atuam nesse sentido. Para altos teores de elementos de liga, só uma pequena parte de eles consegue formar nitretos ou carbonetos (como os identificados por raios-X) condicionados ao baixo teor de carbono e nitrogênio; o restante fica dentro da austenita aumentando a taxa de nucleação com refino do grão e em consequência o aumento da dureza.

5. CONCLUSÕES

5.1 MICROESTRUTURA DO AÇO COMO RECEBIDO

- A microestrutura do aço X80 é formada por uma matriz de ferrita poligonal, agregados eutetóides possivelmente de bainita e perlita, microconstituente MA e precipitados como Nitreto de Nb (NbN), Carboneto de Titânio (TiC), (Nb, Ti)C, Nitreto de Titânio TiN, Carboneto de Vanádio (VC), Carboneto de Ferro (Fe₃C) - Cementita. Para caracterizar os agregados eutetóides e o microconstituente MA com segurança será necessário o uso da microscopia eletrônica de transmissão (MET).
- A observação por MO e MEV permite inferir os antigos contornos do grão de austenita que transformou em grãos finos de ferrita e agregados eutetóides. Observaram-se grãos maiores de ferrita em forma de panqueca originado provavelmente como resultado de um mecanismo de migração de contorno de grão induzido pelo encruamento. Os grãos pequenos de ferrita deformados próximos à superfície foram originados durante a laminação de acabamento.
- A presença de grãos finos e alongados de ferrita ao lado dos grãos ferríticos poligonais a 1mm das faces, foi consequência da laminação dentro da zona bifásica durante a transformação $\gamma \rightarrow \alpha$. As regiões de grãos finos e alongados têm maior densidade de discordâncias que aumentam a dureza e modificam suas propriedades mecânicas.
- Apresenta-se um gradiente microestrutural entre as faces e o centro da chapa. Próximo às faces apresenta-se maior refinamento de grão do que o centro da chapa.
- A técnica de extração de precipitados com análise por difração de raios-X, conseguiram identificar precipitados de carboneto de titânio de nióbio

(Nb,Ti)C, Nitreto de Titânio TiN, Carboneto de Ferro (Fe_3C) - Cementita e Oxido de Ferro (Fe_2O_3). O oxido de Ferro é produto da dissolução não presente na estrutura original do aço.

- Foi possível corroborar por EDS que os precipitados observados por MO e MEV correspondem a nitretos de titânio TiN. Este tipo precipitado se formou provavelmente a partir do aço líquido.

5.2 MEDIÇÃO DA AUSTENITA RETIDA PELA TÉCNICA DE SATURAÇÃO MAGNÉTICA.

- Foi possível detectar um teor de 3% de austenita retida do microconstituente MA usando a técnica de saturação magnética por meio das curvas de histerese obtidas por hysteresígrafo com peças polares e transdutor de campo magnético.
- A diminuição da permeabilidade máxima nas amostras tratadas nas temperaturas de 400°C e 500°C pode ser consequência do aumento no tamanho dos precipitados.

5.3 CURVA DE TRC E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

- Foram determinadas as temperaturas e tempos críticos de início de transformação do Ar3 e do fim da transformação da fase de austenita nos diversos produtos de sua decomposição, utilizando-se dilatometria apoiada nas observações de MO e MEV. Com estes dados foi possível determinar o diagrama TRC da liga entre 0,1 e 40 °C/s. Embora se tenha determinado as temperaturas de início e fim da decomposição da austenita para diferentes taxas de resfriamento, não foi possível distinguir as temperaturas de transformação dos diferentes produtos.

- Na medida em que se aumenta a velocidade de resfriamento a morfologia da ferrita muda de ferrita poligonal para ferrita quase poligonal, ferrita granular e ferrita acicular. Não se identificou martensita nos ensaios de dilatometria nas máximas taxas de resfriamento de até 40°C/s possíveis no equipamento.
- Na medida em que se aumenta a taxa de resfriamento a fração volumétrica dos agregados eutetóides é maior.
- A morfologia da perlita caracteriza-se pela presença de lamelas de cementita descontínuas e/ou em forma de bastonetes alinhados de cor branca. Estes bastonetes alinhados podem estar paralelos ou em diferentes orientações junto às lamelas de cor cinza de ferrita atacadas pelo nital.
- A perlita formou-se entre velocidades de resfriamento de 0,1°C/s e 3°C/s.
- A quantidade de microconstituente MA e suas características morfológicas dependem da velocidade de resfriamento durante o ciclo térmico. Para taxas menores a 7°C/s o microconstituente MA e a austenita (grãos equiaxiais de cor branco luminoso no MEV) localiza-se nos contornos de grãos de ferrita.
- Para taxas de resfriamento maiores que 5°C/s as regiões de austenita e MA tendem a ficar com forma de agulhas, menos equiaxiais, distribuídas aleatoriamente na matriz. Para estas condições de resfriamento a austenita ou MA localiza-se principalmente dentro dos grãos de ferrita. A austenita retida freqüentemente apresenta morfologia que lembra as maclas de recozimento dos antigos grãos austeníticos.
- Por meio da MO e fazendo uso do reagente Klemm1, conseguiu-se observar que com o aumento na taxa de resfriamento a austenita e/ou MA vai-se tornando mais refinada na matriz em forma de pequenas placas e

finos grãos de cor branca. Para velocidades de 40°C/s (no limites da observação por MO) foi difícil observar o microconstituente MA por MO devido ao refino do tamanho de grão. O constituinte MA nestas amostras só foi possível caracterizar com observação por MEV.

- Não se tem certeza se as regiões com cores marrom e azul após o ataque de Klemm1 representam respectivamente ferrita ou bainita, conforme descrito na literatura.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DAS FASES POR NANODUREZA

- O ensaio de nanodureza permitiu medir as durezas em diferentes grãos da microestrutura podendo ser relacionadas tentativamente com os constituintes da microestrutura. Durezas de 1121,4 HV é devida a carbonetos grosseiros; as durezas intermediárias provavelmente correspondem a regiões martensíticas e bainíticas enquanto as regiões de menor dureza provavelmente correspondem a ferrita poligonal.

6.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1- Identificar e caracterizar o microconstituente MA e os agregados eutetóides por meio de Microscopia Eletrônica de Transmissão.
- 2- Fazer ensaios de transformação por resfriamento controlado partindo de temperaturas de austenitização de 1200°C. O objetivo é solubilizar o Nb presente como carboneto e avaliar sua participação na resistência mecânica para as diferentes taxas de resfriamento. Será necessário o uso de equações e software especializados para simular os tratamentos térmicos e acompanhar os resultados feitos experimentalmente.
- 3- Comparação microestrutural e suas propriedades mecânicas do aço em estudo com outro aço X80 com composição 0,04%C e 0,1%Nb.

7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

AKAHLAGHI S. e IVEI D.G. Precipitation Behaviour of a grade 100 Structural Steel. Canadian Metallurgical Quarterly. Vol. 41, N° 1pp 111-119, 2002.

API AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. Specification for Pipe Line, API Specification 5L, Forty second edition. July 2000.

BATISTA G. Z.; GUIMARÃES L.; I. DE SOUZA; RIOS P. R. Estudo da correlação Microestrutura – Propriedades Mecânicas de Aço da classe API X80. 58° Congresso Anual da ABM. Rio de Janeiro. 2003. p. 2958

BAUER J., V. SCHWINN, K. H. TACKE. Recent quality achievements on steel plate for line pipe. La Revue de Métallurgie, Avril 2003.

BOTT I. De S. High steel Development. Materials Science Forum, Switzerland. V. 426 – 432. p.p. 1463 –1468. 2003

CALDEIRA E.; LOURENÇO P. de T.; COSTA R. de O; BELLON J. C.; CARVALHO R. D.; CETLIN P. R. Desenvolvimento de Aços Atendendo a Norma API 5L no laminador de Tiras a Quente da Companhia Siderúrgica de Tubarão (CST). 60° Congresso da ABM. 25-28 julho e 2005.

CIZEK, P.; WYNNE B.; HODGSON P.; MUDDLE, B. Effect of simulated thermomechanical processing on the transformation characteristics and microstructure of an X80 pipeline steel, The 1st International Conference on Super-High Strength Steels, Associazione Italiana di Metallurgia, Italy. 2005.

COCHRANE R. C. e MORRISON W. B. Influence of vanadium on Transformation Characteristics of high-strength line-pipe steels. Metals Technology. The Metal Society. 1981.

COTA A. B.; RODRIGUES P. C.; BARBOSA R. A. N. M. e SANTOS D. B. Influência da deformação na região de não recristalização da austenita sobre a transformação em resfriamento contínuo em um aço bainítico de baixo carbono. Metalurgia e Materiais. R. Esc. Minas, Ouro Preto, 58(2): 155-160, abr. jun. 2005.

CUDDY L J. The effect of Macroalloy Concentration on the Recrystallisation of austenite During Hot Deformation. Thermomechanical Processing of Microalloyed Austenite Pittsburgh. AIME TMS. p. 129 – 140. 1981.

DOENER M.F.; NIX W.C. A method for interpreting the data depth-sensing indentation instruments. Journal of Materials Research, v.1, n.4, pp 601-609. 1986.

EGHBALI B. e ABDOLLAH-ZADEH A. Influence of deformation temperature on the ferrite grain refinement in a Low carbon Nb - Ti microalloyed steel. Materials Processing and Technology. Tehran, Iran. 2006.

ESPINOSSI R. J.; FRITZ M.; KOJIMA S. S. Desenvolvimento de Tubos de Alta Resistência com Espessura de 19,05 mm. 61º Congresso Anual da ABM. Rio de Janeiro-RJ. Julho 2006. Tenaris Confab.

GARCÍA DE ANDÉS, C.; CABALLERO, F.G.; CAPDEVILA, C. & ÁLVAREZ, L.F. Application of Dilatometric Analysis to the Study of Solid-Solid Phase Transformations in Steels. In: Materials Characterization. Amsterdam: Elsevier, vol.48, p.101-111. 2002.

GODET S.; GEORGES C. e JACQUES P. J. On the Austenite retention in Low Alloy Steels. The Minerals, Metals & Materials Society. The Iron & Steel Society (ISS) and TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2003.

GORNI A. A.; MARCOS D. XAVIER.; GOLDENSTEIN H. e TSCHIPTSCHIN A. P. Transformação da austenita em aços microligados com microestrutura Ferrítica Bainítica. 62º Congresso da ABM. Vitória E. S. Brasil, p.p. 3267. 2007.

GORNI, A.A; FREITAS, F.V.; SOUZA, J.S.; SILVEIRA, J.H.D.; CAVALCANTI, C.G. Efeito da temperatura de acabamento na Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Chapas Grossas de Aço Microligado. 59º Congresso da ABM 2004. São Paulo.

GORNI A. A.; REIS J. S. DE S.; DA SILVA C. N. P. e CAVALCANTI S. G. Efeito da Alteração da Espessura de Espera Durante a Laminação Controlada Sobre os Parâmetros Microestruturais de Chapas Grossas Navais. Trabalho apresentado no 50º Congresso da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, São Pedro SP, 01 a 04 de Agosto de 1995

HABRAKEN L. J. E ECONOMOPOULOS. Bainitic Microstructures in Low-Carbon Alloy Steels and Their Mechanical Properties. Symposium: Transformation and Hardenability in Steels. February 1967.

HARDING J.W. e SNEDDON I.N. The elastic stress produced by indentation of the plane surface of a semi-infinite elastic solid by a rigid punch. Proceeding of the Cambridge Philosophical Society. V., 1945, pp. 16-26, 1954.

HILLENBRAND H. G.; LIESSEM A.; BIERMANN K.; HECKMANN C. J.; SCHWINN V. Development and production of linepipe steels in grade X100 and X120. Seminar of X120 grade high performance pipe steels, Technical Conference. China. P. 2. July 2005.

HONEYCOMBE R. W. K. Aços, Microestrutura e Propriedades. Fundação Calouste Gulbenkian. Cap. 4, p. 91-96. 1982. p.93

HULKA K. The Role of Niobium in Low Carbon Bainitic HSLA Steel. Niobium Products Company GmbH Germany. Disponível em: <http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2005/LINK/10.pdf>.

IVANI DE S. BOTT; LUIS F.G. DE SOUZA; JOSÉ G. T. and Paulo R. Rios. High-Strength Steel Development For Pipelines: A Brazilian Perspective Metallurgical And Materials Transactions. Volume 36a, February 2005 – 443.

JONES A. D. Principles and prevention of Corrosion. Macmillian Publishing Company, 338-340 p, New York. 1992.

KRAUSS, G.; THOMPSON, S.W. Ferritic microstructures in continuously cooled low and ultra-low carbon steels. ISIJ International, v. 35, n. 8, p.937-945, 1995. Atlas microestrutural.

MALCOLM J. G. A Guide for understanding e Specifying Chemical Composition of High strength Linepipe Steels. Technical Report, EWI MICROALLOYING. CBmm. July 2007.

MANOHAR P. E CHANDRA T. Continuous Cooling Transformation Behavior of High Strength Microalloyed steel for Linepipe Application. Department of Materials Engineering, University of Wollongong. Australia 1998.

MAURICIO DE CARVALHO S. Caracterização das Propriedades mecânicas e metalúrgicas do aço API X80 e determinação experimental de curvas J-R para avaliação da Tenacidade á Fratura. Dissertação de Mestrado Universidade de São Paulo, p. 68-70, 2004.

MESPLONT C. Grain Refinement and High Precipitation hardening by Combining Microalloying and Accelerated Cooling. International Steelmaking Conference. Paris, December, 2005.

MUKAE, S. Effect of Ti and N on notch Toughness of Synthetic Weld Heat Affected Zone. Welding Society. V. 51, n.1, 1982.

OLIVER W.C.; PHARR G.M. A new improved technique for determining hardness and modulus using load and sensitive indentation experiments. Journal of Materials Research, v.7, n.6, pp. 1564-1582, 1992.

POINTNER P. e JOELLER. A. Auftreten einer “Quasizwischenstufe” in Mn – Si – legierten Staehlen. (Aparecimento de Pseudo – bainita em aços ligados ao Mn – Si. Radix – Rundschau, Heft 4, p.p. 828-842. 1976.

RATNAPULI R. C. Considerações Metalúrgicas de Fabricação de Aços para Tubos API 5L. 62º Congresso Anual da ABM. Vitoria. Julho. 2007.

SAIKALI W.; BANO X.; ISSARTEL C.; RIGAUT G. e CHARAI A. Powerful Microscopy Techniques available for resolving complex microstructure in multiphase steel. Laboratoire TECSEN. Faculté des Sciences et Techniques, Marseille. La Revue de Metallurgie. 2003.

SAMPAIO, M. A. C. A.; ARAÚJO C. S.; GANDRA C. A. e SANTOS D. B. Estudo das Propriedades Mecânicas do aço API 5L-X80 Produzido Através do Processo de Laminação Controlada. Contribuição Técnica ao 44o Seminário de Laminação, Processos e Produtos Laminados e Revestidos da ABM – Campos do Jordão, SP, 16 a 19 de outubro de 2007.

SANT'ANNA P. C. Influência de tratamentos térmicos intercríticos na microestrutura e propriedades mecânicas do aço API 5L X65. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. Teses de Doutorado. 2006.

SHANMUGAM S.; R. D. K. MISRA.; T. MAMMERING.; D. PANDA.; S. G. JANSTO. Impact Toughness an microstructure relationship in niobium and vanadium microalloyed steel process whit varied cooling rates to similar yield strength. Materials Science and Engineering. A 437 p. 436-445. 2006

SHOME O. N. AND MOLTANTY. Continuous Cooling Transformation Diagrams Applicable to the Heat-Affected Zone of HSLA-80 and HSLA Steels. Metallurgical and Materials Transactions A. Vol. 37^A. 2006. p.p. 2164.

STALHEIM DOUGLAS G.; BARNES R. KEITH E MCCUTCHEON B. DENNIS. Alloy Desings For High Strength Oil And Gas Transmission Linepipe Steels. International Symposium on Microalloyed Steel for the Oil and Gas Industry. TMS The Minerals Metals and Materials Society. 2007. P. 73 – 108.

THOMPSON S. W.; COLVIN D.J. e KRAUSS G. Continuous Cooling Transformation and Microestrutres in Low-Carbon, High-Strength Low-Alloy Plate Steel. Metallurgical Transactions. v. 21a, junio. 1990.

ZAJAC S., SCHWINN AND TACKE V. K. H. Characterisation and Quantification of Complex Bainitic Microstructures in High and Ultra-High Strength Linepipe Steels. Materials Science Forum Vols. 500-50, pp. 387-39, 2005.

ZHAO M.C.; YANG K.; XIAO F.R.; SHAN Y.Y. Continuous Cooling Transformation of undeformed and deformed low carbon pipeline steels. Materials Science and Engineering. A. 355, p.p. 126-136, 2003.