MARIO FERNANDO GONZÁLEZ RAMÍREZ

Influência da Microestrutura nas Propriedades Mecânicas e na Fragilização por
Hidrogênio em um Aço Microligado

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Doutor em Engenharia

São Paulo
2012

MARIO FERNANDO GONZÁLEZ RAMIREZ

Influência da Microestrutura nas Propriedades Mecânicas e na Fragilização por Hidrogênio
em um Aço Microligado

Tese apresentada á Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do
titulo de Doutor em Engenharia

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Titular Dr. Hélio Goldenstein

São Paulo
2012

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

São Paulo, 20 de dezembro de 2012

Assinatura do autor

Assinatura do orientador

FICHA CATALOGRÁFICA

González Ramírez, Mario Fernando

Influência da microestrutura nas propriedades mecânicas e na fragilização por hidrogênio em um aço microligado / M.F. González Ramírez. -- ed.rev. -- São Paulo, 2012.

160 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Aço (Propriedades mecânicas) 2. Metalografia 3. Fragilização por hidrogênio I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. t.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1Evolução dos aços microligados por décadas em função do limite de escoamento [8].....	6
Figura 3.2. Diagrama esquemático do desenvolvimento do aço HSLA [22].....	7
Figura 3.3. Projeção de economia de material fazendo uso de materiais de maior resistência [23].....	8
Figura 3.4. Efeito do teor do enxofre na tenacidade de tubos[16].....	11
Figura 3.5 Esquema do Processo da nucleação da trinca na presença de inclusões alongadas e hidrogênio [58].	16
Figura 3.6. Perfis de temperatura em uma junta soldada. As linhas grossas paralelas ao eixo da solda representam os ciclos térmicos (Temperatura - tempo) para um ponto a determinada distância perpendicular ao eixo central da solda. O corte y-y' registra as temperaturas máximas atingidas por pontos em uma determinada distância ao eixo central da solda [66].....	21
Figura 3.7. Aspecto das regiões formadas na ZAC, em uma solda de um passe. Adaptação de HULKA, 1995 [67].....	22
Figura 3.8. Ciclos térmicos representativos das regiões da zona afetada pelo calor: sub-crítica ZAC (SCZAC), inter-crítica ZAC (ICZAC), grão refinado da ZAC (GRZAC) e grão grosso ZAC (GGZAC) [3].....	22
Figura 3.9.Representação esquemática do perfil de distribuição de temperatura máxima atingida na soldagem em função da distância ao eixo da solda, superposto ao diagrama de equilíbrio de fases Fe-C com adição das temperaturas máximas de soldagem sobre as fases de equilíbrio e possíveis efeitos sobre a microestrutura [66].....	23
Figura 3.10 Curva de dilatação obtida por dilatometria em função da temperatura em corpos de prova cilíndricos. AC1 e AC3: temperatura crítica de início e fim de transformação da ferrita para austenita; Ar1 e Ar3: temperatura crítica de início e fim de transformação da austenita para ferrita.	24
Figura 5.1. Fluxograma dos ensaios experimentais realizado no aço microligado.	28
Figura 5.2. Dilatômetro de têmpera com o sistema de resfriamento de argônio resfriado em nitrogênio líquido.	31
Figura 5.3. (a) Corpo de prova modificado para tratamentos por resfriamento contínuo no dilatômetro DT1000; (b) CP dividido em três partes, 1- área perto da face superior, 2- área central e 3- área perto da face inferior.	32
Figura 5.4. (a) localização da extração do CP da chapa. (b) Corpo de prova posicionado no porta amostras do dilatômetro de têmpera.....	32
Figura 5.5-Dilatômetro termomecânico Gleeble	37
Figura 5.6- Esquema da orientação das amostras referente à direção de laminação da chapa.	38
Figura 5.7 Corpos de prova extraídos do centro da espessura da chapa que é região segregada. Seja de seção circular ou quadrada.	38
Figura 5.8. Solda do termopar tipo K na amostra de seção quadrada antes de ser submetida ao ciclo térmico no dilatômetro Gleeble.	39
Figura 5.9. Posicionamento do corpo de prova de seção quadrada nas duas garras de cobre no momento do tratamento térmico.	40
Figura 5.10. Disposição dos termopares tipo K soldado no centro e no extremo do comprimento útil do CP cilíndrico.	41
Figura 5.11.(a) Disposição da amostra, dilatômetro, e sistema de refrigeração na câmara de vácuo. (b) Dilatômetro posicionado na direção radial da amostra do lado do	

termopar soldado no centro da amostra; segundo termopar no extremo do comprimento útil.....	41
Figura 5.12. Capela para ensaios de HIC.	43
Figura 5.13. Localização do corpo de prova padronizado para ensaios de HIC na chapa de aço microligado. Cota de 75mm.	45
Figura 5.14. Extração da região de GGZAC (região de grão grosso da zona afetada pelo calor) com tratamento homogêneo do CP tratado no dilatômetro Gleeble para testes de HIC. MB= Material base; (b) Faces analisadas da região de GGZAC.....	46
Figura 5.15. Orientação do CP para ensaios Charpy no aço “A”.DT = direção transversal; DL= direção longitudinal.....	47
Figura 5.16. Seleção do corpo de prova de tração sub-size segundo a norma API 5L-2004 [1]em função das medidas do CP cilíndrico tratado na Gleeble.....	48
Figura 6.1. Inclusões no aço microligado como recebido. Seção longitudinal observada por MO, 100X. Sem ataque.	50
Figura 6.2 Inclusões e precipitados identificados no aço microligado por MEV-EDS. Nital 2%.....	51
Figura 6.3 Inclusão composta de óxidos de alumínio e cálcio que nucleou a partir de um precipitado de Nb(C). Nital 2%. MEV.	51
Figura 6.4 Precipitados de carbonitreto de titânio. MEV. Nital 2%.....	52
Figura 6.5 Precipitado rico em Ti e menor teor de Nb, Ca, Al e Mg localizado na região central da chapa. MEV. Nital 2%.	53
Figura 6.6. Microestruturas da chapa para tubo X80 como recebida. (a) bandas de segregação no sentido da laminação; (b) microconstituente AM ; e (c) M, A, B e FP. MEV. Nital 2%.....	54
Figura 6.7. Microestrutura do aço A submetido a diferentes taxas de resfriamento controlado, 40°C/s, 10°C/s e 0,5°C/s no dilatômetro de têmpera. MEV. Nital 2%.	57
Figura 6.8 Marca de dureza no centro das regiões segregadas no aço quando submetido a taxas de resfriamentos contínuos:. (a) 0,5°C/s; MEV. (b) 10°C/s e 40°C/s; MO. Nital 2%.....	58
Figura 6.9 Corpos de prova durante teste de HIC. O CP mais próximo da foto (chapa) revela uma cortina de bolhas saindo exatamente do centro da espessura da chapa.	60
Figura 6.10. Propagação da trinca na região central da chapa na direção da laminação no aço como recebido. MEV. Nital 2%.	60
Figura 6.11. (a) Trinca se propagando em uma banda grosseira de segregação acompanhada de bandas menos avistadas; (b) trinca crescendo no meio da banda; (c) e (d) trinca se propagando de forma intergranular e transgranular em heterogêneas estruturas. Aço como recebido. MEV. Nital 2%.....	61
Figura 6.12. CP submetidos a testes de HIC contendo a espessura da chapa após sofrer diferentes resfriamentos contínuos. MEV. Nital 2%.....	63
Figura 6.13. Aço submetido a resfriamento contínuo de 0,5 °C/s com posterior teste de HIC observado na região central da chapa. (a) MnS próximo a uma banda grosseira de segregação que trincou bem no meio na direção de laminação; microconstituente AM em contorno de grão; (b) banda é formada por estruturas heterogêneas de maior dureza como martensita, bainita superior, bainita inferior e bainita nodular. Corpo de prova na forma de cupom. MEV. Nital 2%.	64
Figura 6.14 Aço microligado submetido a resfriamento contínuo de 0,5 °C/s com posterior teste de HIC observado na região central da chapa. (a) Nb,Ti (C,N)dentro de uma banda grosseira de segregação que trincou bem no meio na direção de laminação - MO; (b) banda contendo outro Nb,Ti(C,N) -MEV; (d) Nb(C) -MEV; (f) Nb,Ti(CN) -MEV. Corpo de prova na forma de cupom. Nital 2%.....	66

Figura 6.15 Microestrutura da região central dos corpos de prova para $\Delta t_{8/5} = 600s$ e seu perfil de dureza ao longo da região de grão grosso da zona afetada pelo calor (GGZAC) e parte do material base (MB).	74
Figura 6.16 Microestrutura da região central dos corpos de prova tratados a $\Delta t_{8/5} = 20s$ e seu perfil de dureza ao longo da região de grão grosso da zona afetada pelo calor (GGZAC) e parte do material base (MB).	75
Figura 6.17 Microestrutura da região central dos corpos de prova tratados a $\Delta t_{8/5} = 10s$ e seu perfil de dureza ao longo da região de grão grosso da zona afetada pelo calor (GGZAC) e parte do material base (MB).	76
Figura 6.18 Microestrutura da região central dos corpos de prova tratados a $\Delta t_{8/5} = 7,5s$ e seu perfil de dureza ao longo da região de grão grosso da zona afetada pelo calor (GGZAC) e parte do material base (MB).	77
Figura 6.19..Microestrutura do aço por MO para os diferentes $\Delta t_{8/5}$ (7,5s, 10s, 20s e 600s) que reproduzem a região de GGZAC. MO. Reagente Nital 2%.	79
Figura 6.20..Microestrutura do aço por MO atacada com Klemml para os diferentes $\Delta t_{8/5}$ (7,5s, 10s, 20s e 600s)) que reproduzem a região de GGZAC. MO.	81
Figura 6.21. Microestrutura do aço por MEV para os diferentes tempos $\Delta t_{8/5}$ (7,5s, 10s, 20s e 600s). Corpos de prova de seção quadrada. Região de GGZAC no centro da espessura da chapa. MEV. Nital 2%.	84
Figura 6.22 Corpo de prova de seção circular tratado termicamente indicando o posicionamento do segundo termopar a 16mm do centro.	94
Figura 6.23. Microestruturas dos corpos de seção circular resfriados a diferentes $\Delta t_{8/5}$. MO. Nital 2%.	99
Figura 6.24 Microestruturas dos corpos de seção circular resfriados a diferentes $\Delta t_{8/5}$. MEV. Nital 2%.	101
Figura 6.25. Inclusões no avanço da trinca na região de GGZAC após testes de HIC. CP submetido a um tempo de resfriamento de $\Delta T_{8/5} = 20s$.	104
Figura 6.26 Precipitados e inclusões na região GGZAC dentro e fora da trinca após testes de HIC. CP submetido a um tempo de resfriamento de $\Delta T_{8/5} = 20s$. MEV. Nital 2%.	106
Figura 6.27 Precipitados e inclusões perto da trinca principal. MEV. Nital 2%.	107
Figura 6.28. Microestruturas resultado da simulação da região GGZAC após testes de HIC nas amostras resfriadas a $\Delta t_{8/5} = 20s$. MEV. Nital 2%.	108
Figura 6.29. Microestruturas resultado da simulação da região GGZAC após testes de HIC nas amostras resfriadas a $\Delta t_{8/5} = 10s$. MEV. Nital 2%.	110
Figura 6.30. Macrografia do CP como tratados na Gleeble após testes de HIC resfriadas a $\Delta t_{8/5} = 600s$. Trinca ao longo da região central do material base (MB). MO. Nital 2%.	111
Figura 6.31. Microestruturas do CP como tratados na Gleeble após testes de HIC nas amostras resfriadas a $\Delta t_{8/5} = 600s$. Trinca ao longo da região central do MB. MEV. Nital 2%.	112
Figura 6.32 Macrografia do CP como tratados na Gleeble após testes de HIC resfriadas a $\Delta t_{8/5} = 7,5s$. Trinca ao longo da região central do material base (MB). MO. Nital 2%.	113
Figura 6.33 Microestruturas do CP como tratados na Gleeble após testes de HIC nas amostras resfriadas a $\Delta t_{8/5} = 7,5s$. Trinca detendo-se quando avança da região de transição do material base para a região de GGZAC (izquierda para direita). Nital 2%. MO e MEV.	114
Figura 6.34 Fractografia dos corpos de prova tratados $\Delta t_{8/5} = 600s, 20s, 10s$ e $7,5s$ após o ensaio Charpy.	117

Figura 7.1. Esquema do processo de propagação da trinca nas bandas de segregação na presença hidrogênio. Adaptação do Hulka [58].	125
Figura 7.2. Comparação da microestrutura antes e após o teste de HIC no aço microligado. MO e MEV. Nital 2% e Klemm1. MO e MEV.	129
Figura 7.3 Trinca no aço A ao longo da região central da chapa no sentido da laminação antes e após o teste de HIC. $\Delta t_{8/5}=10s$. MO e MEV. (a) Klemm1 e (b) Nital 2%.	131
Figura 7.4 (a) Classificação da morfologia proposta por Marder em estruturas bainíticas [79]; (b) (1) Trinca intergranular; (2) Trinca transgranular pelo contorno de um pacote de blocos; (3) Trinca transgranular orientada pelo contorno do um bloco; (4) Trinca transgranular orientada pelas placas de cementita ou AM; (5) fratura sem orientação.	132
Figura 7.5. Mecanismos de propagação da trinca no aço resfriado a $\Delta t_{8/5}=10s$ após ser submetido a testes de HIC. (1) Trinca intergranular; (2) Trinca transgranular pelo contorno de um pacote de blocos; (3) Trinca transgranular orientada pelo contorno do um bloco; (4) Trinca transgranular orientada pelas placas de cementita ou AM; (5) fratura sem orientação. MEV. Nital 2%.	135
Figura 7.6. Trinca intergranular no material resfriado a $\Delta t_{8/5}=10s$ após ser submetido a testes de HIC. MEV. Nital2%.	136
Figura 7.7 Microconstituente AM em contorno do grão e dentro do grão da bainita [78].	137
Figura 7.8. Precipitados de Nb,Ti(C) e Nb,Ti(C,N) perto da trinca primária na região central da chapa. MEV.	140
Figura 7.9 . Precipitado dentro da banda perto da trinca primária. MO. Nital 2%.	141
Figura 7.10 Inclusões de Nb,Ti(C) no caminho e próximas à trinca participando ou não da formação da fratura induzida pelo hidrogênio. Aço para tubo X80 [75]. MEV. Nital2%.	142

LISTA DE GRAFICOS

Gráfico 5.1 Ciclos térmicos com resfriamento contínuo realizado no dilatômetro de têmpera.	33
Gráfico 5.2. Nomograma IRSID para determinação do tempo $\Delta t_{8/5}$ [71].	35
Gráfico 5.3. Solubilização do Nb(C) segundo a composição de carbono e a temperatura de austenitização [41].	36
Gráfico 6.1. Perfil de dureza ao longo da espessura do material como recebido. Medidas registradas a cada 1 mm com carga de 0,3 Kg.	55
Gráfico 6.2. Curva de resfriamento para $\Delta t_{8/5}=600s$ em CP de seção quadrada. Aquecimento a 100C/s até temperatura de austenitização de 1300 °C.	67
Gráfico 6.3. Curva de resfriamento para $t_{8/5}=20s$ em CP de seção quadrada. Aquecimento a 100°C/s até temperatura de austenitização de 1300C.	68
Gráfico 6.4. Curvas de resfriamento para $\Delta t_{8/5}=10s$ em CP de seção quadrada com aquecimento a 100C/s até temperatura de austenitização de 1300C. (a) CP de 10mm X10mm X71 mm que acompanha o ciclo programado; (b) CP quadrados com 5mm a mais no seu comprimento 10mm X10mm X76 mm, que se afastou da curva de resfriamento programada.	69
Gráfico 6.5. (a) Curva de resfriamento para o tempo de resfriamento $\Delta t_{8/5}=7,5s$ em CP de seção quadrada; (b) Curva que acompanha o transcurso do resfriamento programado até aproximadamente 630°C. Aquecimento a 100 °C/s até temperatura de austenitização de 1300C.	70
Gráfico 6.6. (a) Simulação física dos ciclos térmicos focados na região de grão grosso da zona afetada pelo calor; (b) recalcência nas curvas de resfriamento para $\Delta t_{8/5}=7.5, 10s$ e 20s. CP de seção quadrada.	72
Gráfico 6.7 Curva de dureza das bandas ou regiões segregadas e a matriz em função dos diferentes tempos de resfriamento $\Delta t_{8/5}$.	82
Gráfico 6.8. (a) Espectros de difração de raios X na região de GGZAC para a condição $\Delta t_{8/5}$ 20s; (b) Picos das fichas coincidentes para ferrita (linhas vermelhas), austenita (linhas azuis) e martensita (linhas pretas); (c) amplificação do espectro na faixa dos ângulos 2θ 40° e 55° indicando indícios de austenita retida.	86
Gráfico 6.9. (a) Espectros de difração de raios X na região de GGZAC para a condição $\Delta t_{8/5}$ 10s; (b) Picos das fichas coincidentes para ferrita (linhas vermelhas), austenita (linhas azuis) e martensita (linhas pretas); (c) amplificação do espectro na faixa dos ângulos 2θ 40° e 55° indicando indícios de austenita retida.	87
Gráfico 6.10. (a) Espectros de difração de raios X na região de GGZAC para a condição $\Delta t_{8/5}$ 7,5s; (b) Picos das fichas coincidentes para ferrita (linhas vermelhas), austenita (linhas azuis) e martensita (linhas pretas); (c) amplificação do espectro na faixa dos ângulos 2θ 40° e 55° indicando indícios de austenita retida.	88
Gráfico 6.11. Perfis de dureza ao longo da espessura dos CP que representam a região central da chapa para $\Delta t_{8/5}=7,5s, 10s, 20s$ e 600s.	91
Gráfico 6.12. Relação dos perfis de dureza ao longo da espessura dos CP tratados termicamente a diferentes tempos $\Delta T_{8/5}$.	92
Gráfico 6.13. Curvas de resfriamento real (cor preta no centro do CP e cor vermelha no extremo do CP) do resfriamento em duas regiões do comprimento efetivo (40mm) tratado termicamente. Resfriamento para $\Delta t_{8/5}=10s$ em CP de seção circular.	94

Gráfico 6.14. Curvas de resfriamento real no comprimento útil nos CP de seção circular resfriados livremente. Medidas baseadas no termopar no centro do CP que atinge os 1300 °C.	95
Gráfico 6.15. Relação dos perfis de dureza ao longo do comprimento útil resfriados inicialmente a diferentes tempos $\Delta T_{8/5}$ com posterior resfriamento livre. CP de seção circular.	96
Gráfico 6.16. Média das durezas para cada tempo $\Delta t_{8/5}$ em corpos de prova de seção circular.	97
Gráfico 6.17. Curva de dilatométrica para $\Delta t_{8/5}=10s$ em um CP de seção circular. Aquecimento a 100 °C/s até temperatura de austenitização de 1300 °C ficando no patamar por 2s.	102
Gráfico 6.18. Temperaturas de início e fim de transformação Ar3 e Ar1 para os tempos de resfriamento $\Delta t_{8/5}= 7,5s; 10s; 20s$ e 600s.	103
Gráfico 6.19. Curva da energia absorvida no ensaio de impacto Charpy a uma temperatura de 0°C para os diferentes tempos de resfriamento $\Delta t_{8/5}$ obtidos e material base.	118
Gráfico 6.20. Curva limite do limite de escoamento (LE) e limite de resistência máxima (LM) dos corpos de prova resfriados a tempos $\Delta t_{8/5}= 34s, 38, 48$ e 600s, diferentes dos tempos programados.	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Coeficiente de partição de soluto para ligas binárias de ferro [45].	12
Tabela 3.2 Relação diferentes armadilhas em função da energia de ligação necessária para liberar hidrogênio. Adaptado de [65].	20
Tabela 5.1 Dimensões da chapa para a manufaturado tuboX80.	29
Tabela 5.2. Composição química do aço microligado X80.	29
Tabela 5.3. Condições de resfriamento objetivados, dimensões, orientação e número de amostras tratadas termicamente no simulador termomecânico Gleeble para cada tipo de teste.	39
Tabela 6.1 Microdureza nas bandas de segregação e regiões segregadas nas amostras submetidas a resfriamentos contínuos contendo a espessura da chapa. Aço como recebido.	59
Tabela 6.2 Dureza das bandas ou regiões segregadas e a matriz em função dos diferentes tempos de resfriamento $\Delta t_{8/5}$.	81
Tabela 6.3. Lista de Picos da Ferrita. Ficha JCPDS 00-006-0696.	84
Tabela 6.4. Lista de Picos da Martensita. Ficha JCPDS 00-044-1293	85
Tabela 6.5. Lista de Picos da Austenita. Ficha JCPDS 00-052-0512	85
Tabela 6.6. Média do perfil de dureza dos CP transversais e longitudinais para os tempos de resfriamento $\Delta t_{8/5} = 7.5s, 10s, 20s$ e $600s$.	92
Tabela 6.7. Temperaturas de início e fim da transformação $\gamma \rightarrow \alpha$ para diferentes $\Delta t_{8/5}$.	103
Tabela 6.8 Energia absorvida em ensaios de impacto Charpy a $0^{\circ}C$ em CP submetidos a tempos de resfriamento $\Delta t_{8/5} = 7,5s, 10s, 20s$ e $600s$ e no material base (MB).	115
Tabela 6.9 Propriedades mecânicas para os CP de seção circular resfriados a tempos $\Delta t_{8/5}$ diferentes dos tempos programados.	119
Tabela 7.1. Comportamento das diferentes microestruturas obtidas a partir do aço microligado como recebido, submetido a resfriamentos contínuos contendo a espessura da chapa quando submetidos a testes de HIC. Observações focadas no centro da espessura da chapa. Trincas no sentido da laminação. MEV. Nital 2%.	145
Tabela 7.2 Comportamento das diferentes microestruturas obtidas a partir do aço microligado como recebido, submetido a resfriamentos contínuos e regiões de grão grosso da ZAC (GGZAC) quando submetidos a testes de HIC. Observações focadas no centro da espessura da chapa. Trincas no sentido da laminação. MEV. Nital 2%.	147

LISTA DE SIGLAS

A- Solução A

A- Austenita

A1- Temperatura de transformação de $\alpha \rightarrow \gamma$.

Ar3 - Temperatura intercrítica γ - α

AM - Constituinte Austenita Martensita

API - American Petroleum Institute

ARBL- *Alta resistência Baixa Liga*

B- Bainita

BI - Bainita Inferior

BN - Bainita Nodular

BS - Bainita Superior

CP - Corpos de Prova

F- Ferrita

FA - Ferrita Acicular

FG - Ferrita Granular

FP - Ferrita Poligonal

GGZAC - Grão Grosso da Zona Afetada pelo Calor

HE - *Hydrogen Embrittlement*

HIC - Hydrogen Induced Cracking

HSLA -*HighStrengthLowAlloy*

LNLS - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

LPE - Laboratório de Processos Eletroquímicos

LTF - Laboratório de Transformações de Fase

P - Perlita

M - Martensita

MC - Mecanismos de Corrosão

MEV - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MB - Material Base

MO - Microscopia Ótica

RP- Resistência à Polarização

SSC - Sulfide Stress Cracking

$\Delta t_{8/5}$ - Temperatura de resfriamento entre 800°C e 500°C

TMCP - ThermoMechanicalControlProcess

TRC - Transformação por Resfriamento Contínuo

ZAC - Zona Afetada pelo Calor

CONTEUDO

FICHA CATALOGRÁFICA	2
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 JUSTIFICATIVA	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 AÇOS MICROLIGADOS ARBL	4
3.1.1 Rotas de fabricação de aço microligado para tubos API.....	8
3.1.1.1 Bandeamento	9
3.1.2 Efeito dos elementos de liga na fragilização e no bandeamento	10
3.1.2.1 Efeito do Mn, S e P.....	10
3.1.2.2 Efeito do Nb e o Ti	11
3.1.2.3 Efeito no Bandeamento	12
3.2 DANOS EM MEIOS CONTENDO H ₂ S.....	13
3.2.1 Fratura induzida por hidrogênio	13
3.2.2 Fratura sob tensão na presença de sulfeto SSC	15
3.3 EFEITO DA MICROESTRUTURA NA HIC E SSC.....	17
3.4 EFEITO DAS ARMADILHAS NA RETENÇÃO DE HIDROGÊNIO	19
3.5 ZONA AFETADA PELO CALOR.....	20
3.5.1 Simulação de ciclos térmicos da ZAC.....	23
4 OBJETIVO	26
5 MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
5.1 MATERIAIS	29
5.2 MÉTODOS	30
5.2.1 Tratamentos térmicos	30
5.2.1.1 Resfriamentos contínuos na espessura da chapa usando dilatômetro de têmpera 30	
5.2.1.2 Simulação física dos ciclos térmicos na região de GGZAC no Simulador Termomecânico Gleeble.	33
5.2.2 Caracterização microestrutural	41

5.2.3	Microdureza.....	42
5.2.4	Testes de HIC	42
5.2.4.1	Testes de HIC na espessura da chapa submetida a resfriamentos contínuos.....	44
5.2.4.2	Teste de HIC em corpos de prova que simulam a zona afetada pelo calor de grão grosso	44
5.2.5	Ensaio de impacto	47
5.2.6	Ensaio de tração	48
5.2.7	Análises por difração de raios X.....	48
6	RESULTADOS	50
6.1	MICROESTRUTURA DO AÇO COMO RECEBIDO	50
6.2	MICROESTRUTURA dos CP SUBMETIDOS A RESFRIAMENTOS CONTÍNUOS NA ESPESSURA DA CHAPA PROJETADOS PARA ESTUDAR A RESISTÊNCIA À HIC.	55
6.3	DANOS ORIGINADOS POR HIDROGÊNIO NO AÇO COMO RECEBIDO E NO SUBMETIDO A RESFRIAMENTOS CONTÍNUOS NA ESPESSURA DA CHAPA.....	59
6.3.1	Aço microligado como recebido submetido a teste de HIC	59
6.3.2	Suscetibilidade à HIC na espessura da chapa quando submetido a taxas de resfriamentos contínuos	62
6.4	SIMULAÇÃO DOS CICLOS TÉRMICOS DA REGIÃO DE GGZAC E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL PARA DIFERENTES $\Delta t_{8/5}$ EM CP DE SEÇÃO QUADRADA.	67
6.4.1	Ciclos térmicos em corpos de prova de seção quadrada	67
6.4.2	Região com tratamento homogêneo em CP de seção quadrada. Determinação por medidas de dureza e exame micrográfico no comprimento útil para os diferentes $\Delta t_{8/5}$. ..	72
6.4.2.1	Exame por microscopia óptica nas regiões de GGZAC nos CP quadrados	77
6.4.2.2	Exame por MEV nas regiões de GGZAC em CP de seção quadrada	82
6.4.3	Perfil de durezas na espessura dos CP de seção quadrada para os diferentes $\Delta t_{8/5}$.	89
6.5	SIMULAÇÃO DOS CICLOS TÉRMICOS DA REGIÃO DE GGZAC E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL PARA DIFERENTES $\Delta t_{8/5}$ EM CP DE SEÇÃO CIRCULAR	93
6.5.1	Ciclos Térmicos em CP de seção circular	93
6.5.2	Determinação da região com tratamento homogêneo para os diferentes $\Delta t_{8/5}$ nos CP de seção circular por dureza e análise microestrutural.....	95

6.5.2.1	Perfil de dureza ao longo da região tratada termicamente.....	95
6.5.2.2	Microestruturas dos corpos de seção circular submetidos a resfriamento livre.	97
6.5.3	Dilatometria	101
6.6	SUSCEPTIBILIDADE À HIC NOS CP DE SEÇÃO QUADRADA QUE REPRODUZEM A REGIÃO DE GGZAC.	103
6.6.1	Susceptibilidade à HIC em CP que simulam a região de GGZAC, zona de transição e material base.	110
6.7	ENSAIO DE IMPACTO	114
6.8	ENSAIO DE tração	118
7	DISCUSSÃO	120
7.1	Aço COMO RECEBIDO.....	120
7.2	SUSCEPTIBILIDADE DA MICROESTRUTURA À FRATURA INDUZIDA PELO HIDROGÊNIO	120
7.2.1	Comportamento do aço como recebido após testes de HIC	121
7.2.2	Sensibilidade à HIC após resfriamentos contínuos contendo a espessura da chapa.....	123
7.2.3	Sensibilidade do aço microligado submetido a diferentes tempos $\Delta t_{8/5}$ que simulam a região de grão grosso da ZAC (GGZAC) após testes de HIC.....	127
7.2.4	Efeito do hidrogênio no conjunto do material base, zona de transição e região de GGZAC após testes de HIC.	138
7.2.5	Efeito das inclusões na presença de hidrogênio	139
7.2.6	Influência dos precipitados de Nb e Ti na presença de hidrogênio.	139
7.2.7	Influência das bandas na fratura induzida pelo hidrogênio	142
7.3	RESUMO DO COMPORTAMENTO DAS DIFERENTES MICROESTRUTURAS A PARTIR DO AÇO MICROLIGADO COMO RECEBIDO E TRATADO A DIFERENTES RESFRIAMENTOS CONTÍNUOS QUANDO SUBMETIDOS A TESTES DE HIC.	143
7.4	ENSAIOS DE IMPACTO CHARPY	147
7.5	ENSAIOS DE TRAÇÃO.....	148
8	CONCLUSÕES	150
8.1	FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO EM ESTRUTURAS BANDEADAS	150
8.2	INCLUSÕES E PRECIPITADOS NA FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO	150

8.3	FRATURA INDUZIDA PELO HIDROGÊNIO NAS AMOSTRAS TRATADAS DE FORMA A PRODUZIR UMA REGIÃO DE GRÃO GROSSO DA ZONA AFETADA PELO CALOR (GGZAC)	151
8.4	USO DE DILATÔMETRO DE TÊMPERA E DO SIMULADOR TERMOMECÂNICO GLEEBLE PARA OBTENÇÃO DE AMOSTRAS PARA ENSAIOS HIC E ENSAIOS MECÂNICOS COM AS MESMAS CONDIÇÕES DE RESFRIAMENTO QUE AS ZAC.	152
9	REFERÊNCIAS	153

RESUMO

GONZÁLEZ, R. M. F. Influência da Microestrutura nas Propriedades Mecânicas e na Fragilização por Hidrogênio em um Aço Microligado. 2012. 151f. Tese (Doutorado). Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo 2012.

A tecnologia dos aços microligados para transporte de gás natural e petróleo tem sido pressionada pelo descobrimento das novas jazidas e o aumento da demanda no mundo. As solicitações ambientais e de resistência mecânica são os parâmetros para o desenvolvimento de aços de alta resistência baixa liga para o transporte de gás e petróleo a menor custo e de forma segura.

Neste contexto esta pesquisa investiga, em um aço microligado para tubos API 5L X80, o efeito das transformações de fase obtidas por resfriamentos controlados na fratura induzida por hidrogênio – *Hydrogen Induced Cracking*-(HIC) e nas propriedades mecânicas. Os testes de HIC foram realizados no material como recebido, na espessura da chapa submetida a resfriamentos contínuos e em amostras do material tratadas de forma a simular as regiões de grão grosso da zona afetada pelo calor (GGZAC).

Segundo o ciclo de resfriamento, os aços microligados têm microestruturas complexas, como é caso do aço microligado em estudo, onde sua microestrutura, estudada em trabalhos anteriores, é formada principalmente por ferrita, bainita, perlita e microconstituente austenita/martensita (AM). A morfologia, tamanho, quantidade e distribuição dos produtos de transformação na chapa mudam as propriedades do aço. Esses fenômenos são de grande interesse tecnológico em aços microligados para a fabricação de tubos soldados para o transporte de gás e petróleo, tanto quando a solda é realizada em campo como também durante o encurvamento por indução; aqui as propriedades mecânicas do tubo decorrentes do processo de fabricação termomecânico podem ser degradadas pela ação do aquecimento e dos resfriamentos experimentados na zona afetada pelo calor (ZAC), principalmente na região de GGZAC.

A simulação dos ciclos térmicos para o estudo da HIC na espessura da chapa foram realizados em CP austenitizados a 900°C e submetidos a resfriamentos contínuos no dilatômetro de têmpera. Para simular os ciclos térmicos com resfriamentos controlados focados na GGZAC e a seguir obter CP de tamanho adequado para testes de tração e Charpy, foi necessário fazer os tratamentos térmicos a 1300°C e resfriamentos contínuos em um simulador termomecânico e dilatômetro Gleeble. O maior tamanho da amostra tratada

termicamente neste último equipamento permitiu extrair amostras para avaliar as propriedades mecânicas e a HIC do material, pois as diferentes regiões da ZAC em uma solda real são restritas e não permitem este tipo de ensaios em uma região específica da ZAC.

Os resultados permitiram identificar a suscetibilidade de cada microestrutura produto da transformação da austenita na espessura da chapa, sendo a região central da chapa a mais sensível ao hidrogênio no aço como recebido e quando tratado a baixas taxas de resfriamento de 0,5°C/s após austenitizado a 900°C. As bandas grosseiras formadas por estruturas de maior dureza que a matriz na região central diminuiram a resistência à HIC.

Da mesma forma nos corpos de prova que simulam a região GGZAC, a fratura induzida pelo hidrogênio foi localizada na região central da espessura embora apresente bainita e ferrita acicular. A falha possivelmente se deve aos elementos remanescentes segregados nesta região central e partição de carbono para os sub contornos de grão da bainita e ferrita que cresceram a partir a austenita primária.

As inclusões e precipitados, segundo seu tipo, forma e localização na microestrutura, participam ou não da nucleação e propagação da trinca, sendo a posição mais crítica quando localizadas dentro das estruturas bandeadas. Não foi observada a nucleação de trincas na presença de hidrogênio em precipitados de Nb e Ti.

Palavras-chave: Aço Microligado. API. X80. Dilatometria. ZAC. Fratura por Hidrogênio. Fragilização. HIC.

ABSTRACT

The technology of microalloyed steels for the transportation of natural gas and oil has been pressed by the discovery of new deposits and the increased demand in the world. Environmental requests for safety and ever increasing mechanical strength are the parameters for the development of high strength low alloy steels for transporting gas and oil at lower cost and safely.

In this context, this research investigates, in a microalloyed steel pipe API 5L X80, the effect of phase transformations obtained by controlled cooling on the behavior when loaded with hydrogen - *Hydrogen Induced Cracking* - (HIC) and in the mechanical properties. HIC tests were performed on as-received material, on samples extracted from the thickness of the plate and subjected to continuous cooling and on samples of the material treated to simulate the coarse-grained regions of heat affected zone (CGHAZ).

According to the cooling cycle, the microalloyed steels have complex microstructures: in the steel under evaluation its microstructure, studied in a previous work, consists mainly of ferrite, bainite, pearlite and austenite/martensite constituent (AM). The morphology, size, quantity and distribution of the products of transformation change the properties of plate steel. These phenomena are of great technological interest in microalloyed steels for the fabrication of welded tubes for the transport of gas and oil, when the welding is performed in the field as well as during hot bending; here the mechanical properties of the tube from the process of thermomechanical fabrication can be degraded by the action of heating and cooling experienced in the heat affected zone (HAZ), mainly in the region of CGHAZ.

Simulations of thermal cycles for the study of HIC on sheet thickness were performed in coupons subjected to austenitization at 900°C followed by continuous cooling in the dilatometer. To simulate the thermal cycles with controlled cooling, focused in the CGHAZ, and getting suitable sample sizes for tensile testing and Charpy, it was necessary to austenitize at 1300°C followed by continuous cooling using the thermal and thermomechanical simulator in a Gleeble dilatometer. Samples heat treated in this equipment were suitable to evaluate the mechanical properties and the HIC of the material for different regions of HAZ, while a real weld would not have enough material to allow this type of testing on a specific region of HAZ.

The results showed the susceptibility of each microstructure product of austenite transformation and of the position on the plate thickness. The central region of the plate was more sensitive to hydrogen in the steel as-received and when treated at low cooling rates of 0.5 °C/s after austenitization at 900 ° C. The bands formed by coarse structures of greater hardness than the matrix in the central region decreased the resistance to HIC.

Likewise in coupons that simulate the CGHAZ region, the fracture induced by hydrogen was located in the central thickness line, even when the microstructure were bainite and acicular ferrite. Failure there was possibly due to remnants of segregated elements in this central region and carbon partition to the subboundaries of the bainite and ferrite grain that grew from the primary austenite.

Inclusions and precipitates, according to their type, shape and location in the microstructure, participating or not in the nucleation and propagation of the crack, were more critical when located within the banded structures; crack nucleation in the presence of hydrogen was not observed at Nb and Ti precipitates.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a sincera orientação e ajuda das pessoas que estiveram sempre com seu entusiasmo e energia durante a realização de este trabalho.

A Helio Goldenstein, pela sua inesgotável fonte de idéias e fazer do aprendizado não um trabalho, mas sim uma curiosidade.

Neusa Falleiros, pela vontade de querer nos fazer pessoas melhores e me permitir trabalhar com seu grupo de pesquisa.

Andre Paulo Tschitschin, grande professor quem deu muitos valores agregados ao meu conhecimento.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq); Fundação de Amparo à Pesquisa do estado de São Paulo (FAPESP); Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM); USIMINAS; Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS); Tenaris Comfab; Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT); Laboratório de fenômenos de Superfície (LFS) - Engenharia Mecânica USP; Laboratório de Microscopia Eletrônica - Volkswagen São Bernardo; Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Geociências da USP. Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Ensaios Mecânicos do Centro Universitário da Fundação Educacional Inaciana (FEI); Grupo de Mecânica dos sólidos e impacto em estruturas - Engenharia Mecânica USP.

A mis amigos que lembrarei por muitas experiências e ensinios:

Abel André; Adriana Gomez; Adriano Almeida; Alan Barros; Alexander Farinha; Ana Maria Arteaga; Anderson; Arthur Seiji Nishikawa; Claudia Ossa; Daniel Luiz Rodrigues; Dany Michell Andrade; Diego Pineda; Diana Lopes; Duberney Hincapie; Edgar Apaza; Ediguer Franco; Eduardo Monlevade; Fredy Franco; Issac Jamil; Lina Varon; Leonardo Villabon; Livio Nunez; Luis Armando Espitia; Luis Bernardo; Marcelo Arango; Margarita Bobadilla; Paula Fernanda; Paulo Ogata; Vinicius Freire; Wilmar Calderon.

DEDICATORIA

A:

Claudia Lorena García

e

Eloisa González García

Sua Vida , seu Amor, seu Apoio.

1 INTRODUÇÃO

O crescente consumo de energia gerada a partir do petróleo e do gás natural e as severas condições ambientais e de trabalho (baixa temperatura, fluidos transportados como gás e petróleo ácido, pressão de transporte, pressão externa, serviço *offshore* ou *onshore*, etc.) obrigam a melhorar as propriedades mecânicas dos aços microligados para a fabricação de oleodutos e gasodutos. Os fluidos transportados nos tubos podem conter ácido sulfídrico (H_2S) e, nesses casos, pode ocorrer um tipo específico de falha conhecida como corrosão sob tensão assistida por H_2S (SSC). Na presença de H_2S o material também pode apresentar falha como Fragilização por Hidrogênio - *Hydrogen Embrittlement*- (HE), que induz à fratura (HIC).

O fenômeno de HIC na presença de H_2S embora atraia muito interesse, ainda foi raramente abordado pela literatura especializada em aços microligados submetidos a diferentes resfriamentos controlados. Este fenômeno pode variar em função da microestrutura, como é o caso das zonas afetadas pelo calor na região de grão grosso (GGZAC), onde as diferentes taxas de resfriamento nesta região produzem microestruturas resistentes ou não à HIC.

O controle dos produtos da transformação austenítica neste tipo de aços decorrentes da fabricação da chapa e a solda durante a fabricação do tubo e do oleoduto é fundamental para garantir a melhora na resistência mecânica, tenacidade, soldabilidade e a resistência à HIC.

Em trabalho anterior, foi levantada a curva de transformação por resfriamento contínuo (TRC) e a classificação das diferentes microestruturas de um aço microligado Alta Resistência e Baixa Liga (ARBL) ou *High Strength Low Alloy* (HSLA) da serie API X80 segundo a norma da *American Petroleum Institute* (API) [1]. Os resultados do trabalho de González R. M. [2] sugeriu como continuidade lógica o estudo das propriedades mecânicas e de resistência à fragilização por hidrogênio destas estruturas.

O aço, de fabricação nacional, não é especificado para aplicação em meios ácidos ou "*sour*", mas por isto menos permitiria mais facilmente o estudo dos mecanismos de falha por HIC.

Estes resultados motivaram a realização desta pesquisa, em que se procura produzir em laboratório amostras que reproduzam as regiões mais críticas de componentes tubulares soldados e caracterizar suas propriedades.

2 JUSTIFICATIVA

A exploração e transporte de petróleo e gás natural em águas profundas e nas reservas do pré-sal em pontos distantes da costa brasileira tem demandado o desenvolvimento de materiais resistentes a ambientes agressivos, onde os fluidos contém ácido sulfúrico e outros produtos corrosivos e causadores de fragilização por hidrogênio em aços. Apesar deste interesse, muitos poucos trabalhos na literatura tem abordado a degradação e fragilização causada pelo hidrogênio nas regiões mais suscetíveis à fragilização, correspondentes as regiões afetadas pelo calor nas soldas destes materiais.

Os trabalhos recentes de Xinghua Yu et al., [3] e G. Goodall et al., [4] mostraram a possibilidade de simular a GGZAC em laboratório, respectivamente para aços de uso naval e para aços microligados, utilizando para isto simuladores termomecânicos.

Os trabalhos de mestrado dos alunos González R. M. [5] e posteriormente Paulo H. Ogata [6] no Departamento da Metalurgia da USP EPUSP realizaram o estudo das transformações de fase e a caracterização detalhada dos produtos complexos da transformação austenítica, mapeando a curva de transformação por resfriamento contínuo (TRC) utilizando dilatômetro de têmpera.

Reunindo a experiência de caracterização microestrutural adquirida com estes trabalhos anteriores e a sugestão de Xinghua Yu et al., [3] de uma metodologia para simular em laboratório as estruturas da GGZAC, justifica-se um estudo particular das estruturas encontradas nas regiões críticas, caracterizando-as não só em relação às propriedades mecânicas como também em relação à fragilização na presença de H_2S , usando as novas instalações do Laboratório de H_2S -gases especiais (Lab H_2S) criado exatamente para esta finalidade.

Como o interesse é estudar os mecanismos de fratura por hidrogênio em regiões críticas, como as regiões de grão grosso da ZAC, selecionou-se um aço microligado da serie API X80 não "*sour*" sensível à fragilização por hidrogênio. Também a possibilidade de existirem microestruturas particulares resistentes à HIC a partir do aço com composição e microestrutura não sour é de interesse neste trabalho.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 AÇOS MICROLIGADOS ARBL

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 por ter baixo carbono e elementos de liga e microliga. Os elementos que participam com teor menor que 0,1% são chamados de elementos microligantes [7]. A adição de elementos microligantes permite diminuir o teor de carbono por tanto, reduzindo a fração volumétrica da perlita [8], proporcionando efeitos positivos nas propriedades mecânicas, soldabilidade e diminuição da temperabilidade; facilitando esta última, a conformação do aço. A resistência mecânica neste tipo de aços ARBL é aumentada principalmente por refino de grão ferrítico, presença de finos precipitados na matriz de ferrita como carbonetos de nióbio Nb(C), endurecimento por solução sólida e discordâncias, resultados do processo termomecânico de fabricação [8].

Um fato importante para atingir o equilíbrio entre as propriedades mecânicas e a fragilização por hidrogênio é o tipo de microestrutura e o rigoroso controle sobre as impurezas durante o refino e a fundição. O baixo teor de enxofre, a redução de manganês e o tratamento com cálcio, reduzem a presença de inclusões alongadas que degradam a tenacidade do aço e fragilizam o material na presença de hidrogênio [9][10][11][12]; esta redução determina se o aço pode ou não trabalhar em meios ácidos [13].

Os novos desafios para exploração e transporte de gás natural e petróleo em meios ácidos, demandam contínuas pesquisas em aços para a fabricação de tubos regidos pela norma API 5L-2004[1], [14]. Os novos aços formados por complexas microestruturas precisam de novos projetos de ligas, rotas de fabricação e equipamentos para sua fabricação; microestruturas como ferrita acicular endurecida por solução sólida [10], bainita e finos precipitados dispersos na matriz sem segregação no centro da espessura, ajudam nas propriedades mecânicas e à resistência à HIC; estruturas como a bainita são introduzidas para melhorar a resistência mecânica e a tenacidade [15].

O desenvolvimento dos aços de alta-resistência- baixa-liga (ARBL) para a fabricação de tubos tem início nos anos 60 com aços relativamente, de alto carbono de 0,2% [16][17]. Os aços eram produzidos pelo processo de laminação a quente e posterior normalização onde o

elemento que proporcionava o aumento das propriedades mecânicas era o vanádio. Aços como X42 e X52 foram produzidos nesta época [16].

Na década seguinte, dos anos 70, a crise do petróleo obrigou à exploração de petróleo em zonas afastadas como Sibéria e Alasca, regiões onde propriedades mecânicas como a tenacidade e soldabilidade são primordiais pela baixa temperatura que fragilizam o material, tornando-se crítica as zonas afetadas pelo calor [16]. Estas necessidades obrigaram o desenvolvimento de aços de alta resistência e baixa liga com a redução do teor de carbono sendo compensado com micro adições de Nb+V+Ti através do novo processo termomecânico de laminação controlada que dispensa tratamento térmico após a laminação. O resultado deste processo foi a produção do aço X-70, com grãos mais refinados de ferrita. Nesta década, a primeira tentativa para transportar gás do Canadá para Estados Unidos foi baseada na resistência dos X80, mas o projeto foi cancelado [16]. Mais tarde nos anos 80 este conhecimento foi aprimorado com a introdução do processo de resfriamento acelerado produzindo estruturas mais refinadas de ferrita e bainita; isto permitiu diminuir ainda mais o teor de carbono e produzir o aço X80 de maior resistência, tenacidade e soldabilidade. Sua resistência é obtida principalmente pelo refino de grão, finos precipitados na matriz ferrítica e elementos em solução sólida.

Nos últimos anos foram desenvolvidos aços para tubo X120 para tubos empregados em baixas temperaturas no ártico [18]. Em 1993 ExxonMobil entrou em um acelerado desenvolvimento de tecnologia para produzir este aço para tubo X120. Para levá-lo ao nível de produção comercial, a Exxon Mobil combinou o conhecimento técnico em engenharia metalúrgica e de materiais com a experiência metalúrgica e de manufatura de duas companhias: Nippon Steel Corporation (NSC) e Sumitomo Metal Industries (SMI). Como resultado, foram pesquisadas três tipos de microestruturas: (i) bainita inferior, (ii) plaquetas de martensita revenida e (iii) “dual phase”.

Para o aumento na resistência ao H_2S é necessário melhorar a composição química, limpeza, microestrutura e homogeneidade. A diminuição de enxofre para teores menores ou iguais a 0,001 % permite reduzir o teor do Ca na liga [19] tendo em conta as limitações da relação Ca/S [20]. O ultra baixo teor de fósforo (teor menor ou igual a 0,008 %) ajuda a diminuir a propagação da fratura por efeitos de segregação intergranular [19].

Algumas pesquisas estão sendo focadas na troca do Mo pelo B para baixar o custo químico da liga e melhorar a resistência à HIC; o boro é um forte endurecedor em aço baixo C devido ao aumento percentual de martensita [18]. O conceito da redução de Mn a teores

<0,30%, enxofre <0,003%, fósforo <0,015% e Ca <0,0025, com aumento de cromo e nióbio está sendo proposto para aços “sour”[21] objetivando a redução ou eliminação da região segregada; a relação Ca/s deve manter-se entre 2,0 e 2,5 [20].

Tendo em consideração que as falhas com sulfetos são o maior problema na indústria de transporte de gás natural e petróleo, refinaria e indústria petroquímica [19], a redução do enxofre tem sido um desafio para a produção destes aços limpos, levando a sistemas de desulfuração para a produção de aços em grande escala com teores menores que 10 ppm em países como Alemanha, Áustria, Brasil, Coreia, China, Índia, Japão, México e Ucrânia [16]. Nos últimos anos, o controle de adição de boro com outros elementos substitucionais como molibdênio, manganês, cobre e níquel tem sido testadas com sucesso em conjunto com processos modificados de resfriamento acelerado para a fabricação de aços de ultra alta resistência (X120); como resultado a temperatura M_s é diminuída o que permite a formação de uma microestrutura de bainita inferior, resistente à fratura induzida por hidrogênio e boa soldabilidade [18].

Atualmente, é usado o método de “*Soft-reduction continuous casting*” para controlar as condições de solidificação e a segregação de elementos no lingote usados para a fabricação de aços para serviço “sour” [19].

A evolução dos aços microligados em cada década desde o aço X42 até o aço X120 é apresentada na Figura 3.1 [8] em função do limite de escoamento de cada aço.

Figura 3.1 Evolução dos aços microligados por décadas em função do limite de escoamento [8].

A Figura 3.2 descreve os eventos durante o desenvolvimento dos aços ARBL desde 1940 até o 2010.

Figura 3.2. Diagrama esquemático do desenvolvimento do aço HSLA [22].

A redução de custos na fabricação de tubos pode ser resumida na soma de três fatores: (i) redução da quantidade de material, (ii) redução do custo de transporte dos tubos e (iii) redução do custo de fabricação [23]. O uso de materiais com maior resistência como os graus X100 e X120, podem gerar uma economia de aço em peso como apresentado na Figura 3.3 [24] apud [22].

Figura 3.3. Projeção de economia de material fazendo uso de materiais de maior resistência [23].

3.1.1 Rotas de fabricação de aço microligado para tubos API

Atualmente os aços microligados para tubos API podem ser produzidos por diferentes rotas de fabricação, sempre atendendo as especificações da norma API 5L (2004).

A primeira rota usa maior teor de elementos de liga como o Nb; este elemento em solução sólida retarda a recristalização da austenita na laminação; abaixo de uma temperatura crítica a austenita não recristaliza mais, ficando na forma de grãos alongados (panqueca) e contendo grande quantidade de discordâncias. O Nb também retarda a cinética de transformação de austenita para ferrita durante o resfriamento, ao segregar na interface entre as fases, atrasando a transformação γ - α pelo efeito de arraste de soluto, como consequência a temperatura Ar_3 diminui possibilitando maiores tempos de laminação e laminadores menos potentes.

A segunda rota de fabricação introduz o resfriamento acelerado após a laminação controlada, obtendo estruturas refinadas de ferrita acicular; o aumento de sua resistência mecânica neste tipo de estruturas permite diminuir o teor de elementos de liga e aumentar a resistência ao HIC [25].

A laminação no campo bifásico $\gamma + \alpha$, abaixo da temperatura crítica é a terceira rota de fabricação; o processo conduz ao aumento do limite de escoamento e resistência máxima, obtendo grãos alongados “apanquecados” no sentido da laminação com maior densidade de discordâncias.

O processo da laminação termomecânica controlada “*ThermoMechanical Control Process*” (TMCP) é um processo termomecânico rigoroso que diminui os custos de fabricação dos aços microligados e melhora as propriedades mecânicas. O processo controla a recristalização, crescimento de grão, inclusões e precipitados na microestrutura durante a laminação e elimina o processo de normalização posterior à laminação. Os aços mais recentes são baseados neste processo de laminação e dependem essencialmente dos efeitos benéficos do Nb durante a laminação a quente [16] que amplia a janela de laminação permitindo maior refinamento de grão.

As chapas obtidas por estes processos são destinadas à fabricação de tubos pelo processo “U – O – E” [26], [27]; este processo consiste na conformação a frio da chapa em “U”, conformação da chapa em “O”, solda longitudinal com arco submerso interno e externo, e expansão “E” do tubo para a correção da geometria.

O aço microligado (Nb-Ti-V) na forma de chapa para tubos API-X80 estudado neste trabalho, foi produzido pelo processo de laminação controlada. Este aço foi objeto de estudos anteriores [28][29][30][31] em particular com relação aos produtos da transformação austenítica quando submetido a diferentes taxas de resfriamento [5]. Altas taxas de resfriamento produzem estruturas refinadas e aciculares, formadas principalmente por uma matriz de ferrita acicular ou ferrita bainita contendo agregados eutetóides dispersos e agulhas de AM, este último como resultado da coexistência com a matriz acicular [32]; estas características no microconstituente AM também foram observadas em pesquisas anteriores [28][33], sendo descritas como regiões de AM mais finas e menos assimétricas. Resfriamentos lentos originam microestruturas constituídas por uma matriz de ferrita poligonal, agregados eutetóides como perlita degenerada e microconstituente AM equiaxial nos contornos de grão.

A quantidade do microconstituente AM aumenta com a taxa de resfriamento [28][7] que, junto com o aumento do teor de elementos como Mo, Nb e V, retardam a difusão do carbono durante a decomposição da austenita para ferrita [7]. Como a fração volumétrica da austenita retida é baixa neste tipo de aços microligados, o método não destrutivo de saturação magnética tem sido estudado para quantificá-la [29], [34].

3.1.1.1 Bandeamento

O bandeamento da microestrutura foi descrito por Henry Marion Hove em 1916 [35] apud [36], que foi quem introduz o fenômeno na literatura. Recentemente o bandeamento

originado pela segregação de elementos foi discutido por Rogério Luís Mahl e sua equipe [34], que o definiu como sendo bandas alternadas com diferentes microestruturas paralelas à direção de laminação encontrada em especial em aços baixo carbono. A não uniformidade de composição química em escala de microliga é originada pela diferença na composição do primeiro sólido formado durante o resfriamento do aço líquido e a última região a solidificar, gerando nesta, segregação de elementos de liga. Este enriquecimento de elementos liga e segundo as condições de resfriamento da austenita incentivam a formação de fases heterogêneas na forma de bandas.

3.1.2 Efeito dos elementos de liga na fragilização e no bandejamento

3.1.2.1 Efeito do Mn, S e P

O enxofre junto com o Mn forma sulfeto de MnS que, na forma alongada, favorece propagação da fratura dúctil aumentando a sensibilidade à HIC [38] [39] [39] [40]. Normalmente é adicionado 0,0010% a 0,0050% de cálcio para formar inclusões de oxisulfeto (sulfeto de cálcio refratário) duras e de forma globular que não são deformadas no processo de laminação[8]. Para serviço “sour” recomenda-se que o teor de enxofre seja diminuído para 0,001% em peso [41] tendo em conta as limitações da relação Ca/S [20].

A redução do Mn em aços Ti, Nb, V e Cr produz um efeito benéfico reduzindo a formação de sulfetos [42]. Baixo teor de Mn reduz drasticamente as bandas de segregação na linha central da espessura da chapa e no tamanho da inclusão de MnS. Entretanto, na presença de alto nível de enxofre em aços contendo baixo Mn, deve-se obter pequenas inclusões durante a solidificação para melhorar a tenacidade. A perda de resistência pela redução de Mn pode ser compensada com maiores níveis de Nb [42] cuidando para não precipitar nitretos e incentivar a formação de nano precipitados de Nb(C) que endurecem a microestrutura. Na pratica, para o controle do nitrogênio é adicionado Ti para formar preferencialmente TiN e favorecer a precipitação de Nb(C).

Os fosfetos também são prejudiciais em ambientes ácidos na presença de H₂S, onde aumenta a corrosão e, portanto deve-se manter um máximo de teor de fósforo 0,020% para serviços doces e menos do que 0,015% em peso para serviços onde se requer boa resistência à fratura induzida pelo hidrogênio[8].

Altas energias em fratura dúctil são obtidas em aços com baixo teor de enxofre, chegando a teores menores que 10ppm [16]. O efeito da diminuição do enxofre na tenacidade é apresentado na Figura 3.4.

Figura 3.4. Efeito do teor do enxofre na tenacidade de tubos[16].

3.1.2.2 Efeito do Nb e o Ti

O principal efeito do Nb é aumentar a resistência nos aços microligados, refinando o grão da ferrita e precipitando como Nb(C,N) fino na matriz de ferrita. O Nb(C,N) nucleado na interface $\gamma \rightarrow \alpha$ em movimento durante a difusão de Nb, diminui a cinética da interface controlando o crescimento do grão [43]. Para elevadas concentrações de N é aumentado o teor de Ti para diminuir a formação de Nb(N) e levando a formação de Nb(C) na microestrutura, pois o Nb tem maior atividade para formar carbonetos do que o Ti e o V. O Ti também tem um efeito mais pronunciado do que o Mn na formação de ferrita acicular [25].

3.1.2.3 Efeito no Bandeamento

A cinética química durante a transformação da austenita em estado sólido produz a segregação dos anteriores elementos e é manifestada na forma de bandas na microestrutura, principalmente em aços ligados e ao carbono resfriados lentamente [36]. Em aços endurecíveis onde altas taxas de resfriamento promovem a formação de martensita, estas bandas não são observadas por microscopia, exceto por diferenças no ataque na martensita [36]. As bandas localizadas na linha central da espessura da chapa são produzidos durante o lingotamento contínuo, empregado na produção de recentes aços laminados; este tipo de macrosegregação em chapa de aço microligado para tubo API X65 foi caracterizado recentemente por Ogata e seu grupo [6]. O objetivo da redução do bandeamento é dar maior homogeneidade na microestrutura, melhorar a tenacidade e a resistência ao HIC.

O grau de bandeamento é definido em função da diferença de concentração dos elementos de liga condicionada pelo processo de solidificação, principalmente pela taxa de resfriamento, tamanho de grão e a distância entre as bandas [36][44]. O bandeamento fica mais evidente na medida em que diminui a taxa de resfriamento e aumenta o tamanho de grão.

Durante a solidificação do material, alguns elementos de liga participam da segregação no avanço da frente de solidificação pela sua menor solubilidade na fase sólida. Elementos como S, P, C, Si, Mn, Ni, Nb, Ti, N e Cr são os mais encontrados em regiões segregadas por ter maior coeficiente de partição [45] [46]. A Tabela 3.1 apresenta o coeficiente de partição para diferentes elementos; embora o P ou S tenha maior coeficiente de partição (menor valor de k) do que Mn, tem menor influência do que o Mn pelo baixo teor nos aços.

A difusão de elementos em estado sólido a altas temperaturas influencia a formação das bandas por segregação. O carbono se difunde rapidamente durante a transformação $\alpha \rightarrow \gamma$ ao contrário de elementos como P, S, Mn e Cr, portanto, quanto mais lento for o resfriamento partindo da austenita, maior bandeamento terá a microestrutura formada por produtos como ferrita e perlita.

Tabela 3.1. Coeficiente de partição de soluto para ligas binárias de ferro [45].

ELEMENTO	$k(\text{Fe-}\delta)$	$K(\text{Fe-}\gamma)$
Cr	0,95	0,85
Mn	0,9	0,75
Ni	0,83	0,95

ELEMENTO	k(Fe- δ)	K(Fe- γ)
Si	0,83	0,50
C	0,20	0,30
P	0,13	0,06
S	0,02	0,05

A taxa de partição do Nb entre o líquido e o sólido no estágio final de solidificação é alta, como calculado por Chakrabarti D. et al., sendo de 7 (teor de Nb no líquido comparado com a composição média do lingote), bem maior que as taxas de partição do Ti e V e do que o Mn; este último com uma taxa de partição de 1,4 a 1,5 [46].

Os elementos presentes em bandas segregadas diminuem a temperatura de transformação Ac_3 se forem gamagênicos, ou a elevam se forem alfa-gênicos [37]. Se, durante uma baixa taxa de resfriamento das zonas segregadas, predomina o caráter gamagênico dado pelos solutos, as zonas não segregadas são as primeiras a se transformar em banda de ferrita, por ter sua temperatura Ar_3 mais alta, por consequência, o carbono expulso da ferrita para a austenita originará uma banda de perlita. Se forem alfa-gênicas estas zonas segregadas, por ter a temperatura Ar_3 mais alta, se transformarão mais rápido e as zonas não segregadas formariam a perlita [47].

3.2 DANOS EM MEIOS CONTENDO H_2S

3.2.1 Fratura induzida por hidrogênio

A fragilização por hidrogênio "*Hydrogen Embrittlement*" (HE) foi identificada em 1940 em vasos com produtos ácidos e depois foi identificada em tubulações. Como consequência da fragilização aparecem fraturas no aço induzidas por hidrogênio "*Hydrogen Induced Cracking*" (HIC) [13].

A absorção de hidrogênio no aço pode acontecer durante a solda pela presença de umidade nos consumíveis e gases de proteção como também durante o transporte de fluidos com alto teor de hidrogênio na forma de sulfeto. Outras fontes de contaminação por H podem ser durante os processos metalúrgicos, onde o elemento se difunde por posições intersticiais.

As fraturas relacionadas com o hidrogênio em aços, constituem mais do 25 % das falhas na indústria de gás e petróleo [48]; este fenômeno tem obrigado o desenvolvimento de

novas classes de laminados para tubos e vasos de pressão considerando a resistência à HIC como requisito para este tipo de aços.

A redução da capacidade de absorver energia durante a deformação e fratura, ocasiona a perda da tenacidade, chamada de fragilização. Neste caso, a absorção de hidrogênio é gerada pela corrosão do aço em um meio úmido de H_2S e seus efeitos dependem do tipo de aço e ambiente.

O hidrogênio atômico difunde rapidamente na rede cristalina mesmo sob baixas temperaturas [49]. O hidrogênio no metal forma hidrogênio molecular provocando elevadas tensões que formam e propagam a trinca principalmente na direção de laminação. A trinca que está localizada em um plano tende a procurar outras trincas ou bandas que estão em outros planos através da espessura da chapa. A parede do tubo ou vaso de pressão fica submetida a altas tensões e pode fraturar subitamente. Autores como, Troiano e Oriani [50] acreditam que o hidrogênio diminui a energia de coesão entre os átomos do reticulado nos contornos de grão e interfaces, fragilizando o material.

A fratura em polidutos por HIC está mais associada com as paredes internas do tubo e o meio que transporta. Existem três mecanismos de falhas por hidrogênio que podem ser identificados: o mais comum ocorre nas inclusões onde o hidrogênio atômico concentra-se nos contornos do MnS; o segundo é na zona afetada pelo calor ZAC, onde a trinca se propaga perpendicular à direção das tensões a que os tubos estão submetidos [51]; por ultimo, a formação da trinca originada pela combinação de corrosão e tensão.

O tipo de trinca originada pela fragilização por H no material base, esta tipicamente orientada paralela à direção de laminação e se associa a inclusões, precipitados de segunda fase e bandas de segregação na chapa [52],[51]. Tais trincas podem aparecer na presença ou não de tensões externas aplicadas e se propaga na forma de degraus até fraturar. As bolhas internas de H se formam em zonas de alta tensão como descontinuidades do aço e/ou inclusões de MnS, sendo mais crítica nas inclusões com formato alongado por concentrar maior tensão no contorno da ponta da inclusão. Portanto, o controle do teor de S, Mn e o Al é importante na composição química. Adições de cálcio ou terras raras fazem com que o sulfeto se mantenha esférico sem deformar-se durante a laminação diminuindo a fragilização do aço [53].

3.2.2 Fratura sob tensão na presença de sulfeto SSC

Em vista dos desastres causados por SSC e a necessidade de segurança dos polímeros, é crucial o estudo da suscetibilidade dos aços microligados em meios de H₂S [54]. Quando se tem presença simultânea de ácido sulfídrico e tensões nos dutos origina-se a fratura sob-tensão na presença de sulfeto -*Sulfide Stress Cracking* (SSC) [49], [55]. O tubo falha nestes ambientes ainda na zona elástica com esforços menores do que o limite de escoamento [52]. As tensões dos dutos são decorrentes das altas pressões de trabalho, tensões residuais e microtensões. No processo de SSC, o hidrogênio se difunde na rede cristalina até chegar a lugares de maior tensão diminuindo a tenacidade, o que permite iniciar a trinca e fraturar por fragilização. Para testes de SSC em corpos tracionados, as primeiras trincas que se originam são paralelas entre si, perpendiculares à tensão principal e se propagam até a superfície gerando uma fratura frágil embora seja um material dúctil [56].

Ambientes que contém H₂S levam à formação de hidrogênio atômico onde o enxofre se combina com o ferro formando sulfeto ferroso (FeS), permitindo a dissolução do hidrogênio no aço. As Equações 1 a 5 detalham esse mecanismo de corrosão [57].

Reação anódica	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$	Eq. 1
Reações de dissociação	$H_2S \rightarrow H^{+} + HS^{-}$	Eq. 2
	$HS^{-} \rightarrow H^{+} + S^{2-}$	Eq. 3
Reação Catódica (Redução)	$H^{+} + e^{-} \rightarrow H$	Eq. 4
Reação de formação de H molecular:	$2H \rightarrow H_2 \uparrow (gás)$	Eq. 5

Os íons H⁺ presentes na solução ácida ou produzidos pelas reações de dissociação em meios básicos ou alcalinos sofrem reações de redução quando se combinam com elétrons liberados pelo metal, formando hidrogênio atômico na sua superfície (Figura 3.5). A maior parte dos átomos de hidrogênio pode se recombinar na sua superfície formando moléculas inofensivas para o metal, entretanto na presença ou não de certas substâncias químicas, a habilidade de formar moléculas na superfície fica prejudicada e o volume do H atômico (H_{at}) absorvido pelo metal aumenta. Tais substâncias são chamadas venenos catódicos onde o sulfeto é o mais comum. Neste estudo o sulfeto utilizado provém do H₂S. Esse H absorvido difunde para o interior do metal e forma H molecular (H₂) em sítios específicos no interior do material, provocando a fragilização [13].

A Figura 3.5 representa o mecanismo para a formação de hidrogênio atômico quando os íons de H⁺ se recombinam com os elétrons liberados pela superfície do aço na presença de

H₂S, procurando pontos específicos como pontas de inclusões alongadas [58]. O hidrogênio atômico difunde pelos interstícios até as regiões de alta energia, alojando-se no seu contorno e formando moléculas. A ponta da inclusão apresenta maior deformação devido às altas pressões do H₂, acumulando alta densidade de discordâncias até não deformar mais plasticamente e formar a trinca.

Figura 3.5 Esquema do Processo da nucleação da trinca na presença de inclusões alongadas e hidrogênio [58].

O H₂S é um dos gases presentes nos reservatórios de petróleo, podendo também ser gerado durante os processos de produção e refino; logo, é importante ter um maior conhecimento do fenômeno corrosivo e da fragilização nos aços ARBL na presença desse gás, identificando os mecanismos que podem originar falhas no componente metálico. Para desenvolver aços de alta resistência mecânica e resistentes à fragilização por hidrogênio é necessário entender o papel das microestruturas obtidas pelo processo termomecânico (TMCP) e as originadas na ZAC.

3.3 EFEITO DA MICROESTRUTURA NA HIC E SSC

O sulfeto de hidrogênio úmido está presente naturalmente na produção de gás e petróleo. Este sulfeto é altamente corrosivo e tem sido a fonte de muitas falhas de polidutos e vasos de pressão, levando ao desenvolvimento de aços com maior resistência à fragilização por hidrogênio [59].

A intensidade deste fenômeno pode variar segundo a taxa de resfriamento ao que é submetido o material, como é o caso da zona termicamente afetada pelo calor (ZAC), onde se produzem microestruturas heterogêneas.

Aços com diferentes tipos de inclusões e precipitados não apresentam bom comportamento nos meios ácidos. Alguns autores [40] ao estudar HIC em aços da classe API-X100 com matriz de ferrita-bainita e AM contendo inclusões de MnS alongadas e esféricas, em sua maioria contendo Al, observaram que as trincas estão mais relacionadas com as inclusões enriquecidas em Si e Al do que com as inclusões alongadas de MnS. Outros trabalhos avaliaram o efeito da microestrutura e inclusões na HIC variando a quantidade de Al e Mn em um aço X120 [60]; eles encontraram que aços com altas quantidades de inclusões, ferrita granular e AM são susceptíveis à HIC pela retenção do hidrogênio na microestrutura e inclusões.

Em aços da classe X80, tratamentos de têmpera e revenido tem uma importante função na resistência à SSC [52]; grosseiras inclusões de Ca promovem a fratura transgranular e as pequenas e esféricas inclusões de Ca promovem a fratura no contorno de grão. Adicionado a isto, uma aparente de-coesão nas interfaces dos carbonetos com a matriz apresenta favoráveis caminhos para a propagação da trinca. G. Domizzi, G. Anteri e seu grupo [9] observaram que quantidades de enxofre extremamente baixas não garante uma boa resistência à HIC, quando estão presentes bandas segregadas localizadas no meio da espessura da chapa, chamada de linha central. Nestes casos, a trinca propaga-se facilmente pelo centro das bandas formadas tipicamente por perlita, bainita e martensita, as quais são menos dúcteis e facilitam a propagação da trinca. Inclusões de MnS foram localizadas predominantemente no meio da espessura da chapa e associadas à presença de trincas.

Os tratamentos de têmpera e revenido em aços para tubos com baixos teores de C–Mn–Nb–Mo, produzem microestruturas refinadas e homogêneas de bainita e AM com boas propriedades mecânicas e melhor resistência à HIC e SSC [48]. Estes tratamentos elevam o limite de escoamento eliminando as estruturas bandeadas promovendo estruturas

homogêneas. As bandas são estruturas heterogêneas sensíveis à HIC que quando formadas por perlita em suaves bandas em uma matriz de ferrita poligonal experimentam fratura por clivagem e bolhas “*blisters*” na superfície do CP, revelando fragilização por hidrogênio [59].

Microestruturas como ferrita fina e acicular em aços baixo carbono aumentam a resistência à HIC [61], sendo melhor a ferrita acicular em aços contendo 0,025%C, 1,56%Mn, 0,04%Nb, 0,02%V e 0.0006%S. Aqui, o H fica retido em pontos da microestrutura acicular como discordâncias e em inclusões não metálicas como nitretos e óxidos, tendo estes dois últimos comportamentos diferentes na resistência à HIC, sendo os óxidos mais sensíveis do que os nitretos. Aços para tubo X80 têm sido desenvolvidos com estruturas de ferrita acicular [54].

Os grãos de ferrita acicular estão formados por pacotes de placas paralelas com baixo ângulo entre os grãos, e alta densidade de emaranhados discordâncias [61] [62]. Os pacotes de ferrita estão entrelaçados entre si. As grandes trincas propagam-se ao longo da direção de laminação e são conectadas por pequenas trincas perpendiculares à direção de laminação. Algumas trincas podem se formar entre os grãos e crescer através de seus contornos. Em estruturas com grão de ferrita poligonal a trinca cresce preferencialmente ao longo de seus contornos [62].

Al-Mansour e sua equipe detectaram que a suscetibilidade à SSC em amostras de aço para tubo API X100 é causada pela alta taxa de corrosão que originou pites, atuando como sítios de iniciação da trinca na superfície do metal [57]. Estes pites aumentam a migração de hidrogênio atômico no interior do aço, ancorado nas heterogeneidades da microestrutura e promovendo a fragilização nestes sítios.

Elementos de liga como C, Ti, S, e P estão mais segregados na região central do que o Cr, Cu, Si, e Mn [63]. Estudos variando o teor de Ti e Mn foram realizados em aços classe X70 na ZAC em função de seu desempenho com à HIC e à SSC [25]; os autores encontraram que a segregação em regiões da linha central participou negativamente da resistência à HIC e à SSC, como o Mn, que na medida que se aumenta diminui a resistência à SSC sendo positiva a presença de estruturas de ferrita acicular para a resistência à fragilização. Beidokhti e seu grupo [25] observaram que finos precipitados de Ti(C,N) distribuídos na matriz também trabalham como retentores de hidrogênio atrasando a fratura em meios de sulfeto. Os Ti(C,N) apresentam seu melhor desempenho quando estão dispersos em uma matriz de ferrita acicular. Em geral precipitados de Nb, Ti e V da ordem de nanômetros são sítios potenciais para a

retenção de hidrogênio [64]. Os melhores comportamentos para serviços, em meios ácidos, foram para a liga contendo 1,40% Mn–0,08% Ti e a liga 1,92% Mn–0,02% Ti, sendo maior a suscetibilidade à SSC na última liga pelo maior teor de Mn. Em ligas com maior quantidade de Ti formando Ti(C,N), seu efeito retentor que diminui a sensibilidade ao HIC é superada pela formação de bainita e AM que tem melhor comportamento com a resistência à HIC e SSC [25], [48].

A frequência de formação de trincas está relacionada com o número de inclusões alongadas de MnS, óxidos e carbonetos. A facilidade da propagação da trinca é diretamente proporcional à diminuição da distância entre as inclusões não metálicas que atuam como concentradores de bolhas. Outros pesquisadores focaram suas pesquisas no comportamento da microestrutura na SSC em aço para transporte de gás e petróleo usando vigas flexionadas em meio de H₂S [59]. Presença de ferrita acicular dominante fornece melhor resistência ao SSC quando comparada com estruturas ferríticas perlíticas e estruturas de ferrita ultra fina. Algumas discordâncias são ancoradas em precipitados finos e bem distribuídos de Nb(C,N) e V(C,N). Este sistema de discordâncias e precipitados finos consegue ancorar o hidrogênio e obter uma ótima resistência à SSC, podendo atrasar a iniciação da trinca pela distribuição das tensões geradas pelo acúmulo do hidrogênio na estrutura [59].

A combinação de FA dominante com baixa quantidade de FP apresenta boa resistência mecânica e tenacidade da microestrutura[59], mas estas propriedades podem ser degradadas até a falha por vários fenômenos: (i) carbonetos grosseiros e inclusões que ancoram o hidrogênio atômico nucleando a trinca; (ii) acumulação de discordâncias na ponta da trinca faz com que sejam sítios ideais para a captura de hidrogênio e propagem a trinca. Já os resíduos de corrosão como FeS em aços microligados com estruturas de ferrita acicular e ferrita equiaxial forma corrosão uniforme sem presença de pites na superfície; a camada de FeS evita a penetração de H atômico na microestrutura [59].

3.4 EFEITO DAS ARMADILHAS NA RETENÇÃO DE HIDROGÊNIO

Segundo os estudos realizados por Mioara [65], o hidrogênio realmente não está localizado nos sítios intersticiais por que eles encontram-se retidos nos diferentes defeitos do material chamados de armadilhas. As armadilhas são os sítios onde o hidrogênio fica ancorado na microestrutura como interfases de carbonetos, inclusões, microvazios, discordâncias, contornos de grão e matriz [65]. Segundo sua energia de ligação, as

armadilhas podem ser reversíveis ou irreversíveis; reversíveis quando a energia do hidrogênio necessária para sair do defeito é baixa, e irreversível, quando a energia para sair é alta.

As armadilhas podem se classificar em função da energia de ligação como apresenta a Tabela 3.2 [65]. Na medida que aumenta a energia de ligação (kJ/mol) do hidrogênio com a armadilha é mais difícil que o hidrogênio se libere destes sítios, ficando uma armadilha irreversível. Estas armadilhas podem ser reversíveis usando altas temperaturas de deshidrogenação como é o caso das inclusões MnS e contornos de carbonetos. Da mesma forma interfaces de carbonetos com energia de ligação 96,6 kJ/mol são uma armadilha irreversível para o hidrogênio, mas isto não significa que sejam atraídos pela armadilha. No caso das discordâncias, os pesquisadores comprovaram que induzindo maior número destas, aumenta o espaço para a retenção de hidrogênio na estrutura, restringindo a difusão livre do hidrogênio no material.

Tabela 3.2 Relação diferentes armadilhas em função da energia de ligação necessária para liberar hidrogênio. Adaptado de [65].

Armadilha	Energia de ligação (kJ / mol)	Temperatura de deshidrogenação (°C)	Material
Matriz	6,9	Temperatura ambiente	Fe
Contornos de grão	17,15	112	Fe
Discordâncias	20 - 26	215	Fe
		200	Fe
		272	AISI 4340 (Aço Carbono 0,39%C)
Microvazios	35 – 48	338	AISI 4340
		305	Fe
		480	Aço carbono (0,47%C)
Inclusões de MnS	72	495	AISI 4340
Interface de carbonetos	96,6	723	Fe

3.5 ZONA AFETADA PELO CALOR

Durante o processo de solda o metal base esta sujeito a ciclos térmicos. A Figura 3.6 representa os ciclos térmicos por meio de perfis de temperatura na zona afetada pelo calor; cada perfil tem um pico de temperatura (temperatura máxima do perfil) diferente, que diminui na medida em que aumenta a distância ao cordão de solda [66]. A variação dos picos de temperatura pode ser observado no corte y'-y na figura em questão.

Figura 3.6. Perfis de temperatura em uma junta soldada. As linhas grossas paralelas ao eixo da solda representam os ciclos térmicos (Temperatura - tempo) para um ponto a determinada distância perpendicular ao eixo central da solda. O corte y-y' registra as temperaturas máximas atingidas por pontos em uma determinada distância ao eixo central da solda [66].

A zona afetada pelo calor é dividida em quatro regiões representativas como apresenta a Figura 3.7 [67]. Nesta figura pode ser observado que, a região do metal base que está mais próxima à temperatura de fusão, o grão cresce rapidamente sendo chamada região de grão grosso da ZAC (GGZAC) (1) ou (*CoarseGrain Hot Afected Zone - CGHAZ*) (Figura 3.7), onde uma completa transformação da austenita ocorre pelo pico de temperatura bem acima da temperatura de A_{c3} (Figura 3.7) [3]. O pico de temperatura diminui (Figura 3.7) com o aumento da distância da zona de fusão (Figura 3.7) entrando em uma região de temperatura onde o aço é normalizado; esta região é conhecida como região de grão refinado da ZAC (GRZAC) (2) com completa transformação para austenita com um suave pico de temperatura acima da temperatura A_{c3} (Figura 3.8).

Com o aumento da distância à zona de fusão (Figura 3.7) o pico de temperatura se reduz ainda mais e o aço é aquecido em uma região de duas fases ferrita - austenita chamada de região de crescimento de grão intercrítica (ICZAC) (3) onde ocorre a transformação parcial

para austenita entre Ac_3 e Ac_1 . Mais afastada do cordão da solda está a região sub-crítica da ZAC (SCZAC) (4), onde ocorre uma transformação não detectável para austenita desde que os picos de temperatura estejam por abaixo da Ac_1 .

Figura 3.7. Aspecto das regiões formadas na ZAC, em uma solda de um passe. Adaptação de HULKA, 1995 [67].

Figura 3.8. Ciclos térmicos representativos das regiões da zona afetada pelo calor: sub-crítica ZAC (SCZAC), inter-crítica ZAC (ICZAC), grão refinado da ZAC (GRZAC) e grão grosso ZAC (GGZAC) [3].

Os perfis térmicos na direção transversal da solda podem ser superpostos a um diagrama de fases para avaliar o efeito na microestrutura da temperatura máxima a que o material é submetido em cada região da ZAC (Figura 3.9) [66]. O diagrama de fases da Figura 3.9 indica os picos de temperatura e as regiões de GGZAC, GRZAC, e SCZAC produzidas durante o processo de solda.

Figura 3.9. Representação esquemática do perfil de distribuição de temperatura máxima atingida na soldagem em função da distância ao eixo da solda, superposto ao diagrama de equilíbrio de fases Fe-C com adição das temperaturas máximas de soldagem sobre as fases de equilíbrio e possíveis efeitos sobre a microestrutura [66].

3.5.1 Simulação de ciclos térmicos da ZAC

Dilatômetros e simuladores termomecânicos Gleeble [3][4] são utilizados para o estudo da ZAC, simulando diferentes ciclos térmicos com atmosferas e resfriamentos controlados. Em paralelo ao ciclo térmico a técnica de dilatometria permite estudar a evolução das transformações de fase para cada tempo de resfriamento em tempo real [68].

Durante o aquecimento do material, a temperatura crítica de início e fim de transformação é designada como AC_1 e AC_3 respectivamente (Figura 3.10). No simulador, o corpo de prova é austenitizado a temperaturas superiores a Ac_3 e resfriado a velocidade controlada. Durante o resfriamento o ferro γ (CFC) transforma-se em ferro α (CCC), em temperaturas que dependem da composição química. A temperatura de início e fim da transformação da austenita para ferrita é denominada Ar_3 e Ar_1 respectivamente. Esta transformação de fase origina uma dilatação do aço passando de uma estrutura CFC mais

compacta a uma menos compacta CCC ocupando maior volume. A contração ou expansão do CP é registrada pela variação dimensional do corpo de prova, como pode ser visto na curva de dilatação em função da temperatura (Figura 3.10). As variações na inclinação da curva informam a temperatura e tempo de início e fim da transformação de cada fase formada, o que permite projetar o digrama de transformação por resfriamento contínuo indicando as possíveis fases transformadas para cada condição de resfriamento. Para nosso estudo a transformação durante o resfriamento será controlada pelo tempo $\Delta t_{8/5}$, definido como o tempo de resfriamento entre 800 °C e 500 °C, que é a faixa de temperatura onde se apresenta as principais transformações [14].

Figura 3.10 Curva de dilatação obtida por dilatometria em função da temperatura em corpos de prova cilíndricos. AC1 e AC3: temperatura crítica de início e fim de transformação da ferrita para austenita; Ar1 e Ar3: temperatura crítica de início e fim de transformação da austenita para ferrita.

Atualmente tem se pouca literatura sobre o estudo da ZAC fazendo uso do simulador termomecânico Gleeble em aços microligados submetidos a meios de H₂S e a medição de suas propriedades mecânicas.

Alguns autores [3][4][69], apoiados no simulador termomecânico Gleeble, centraram sua atenção na simulação térmica da região de grão grosseiro da ZAC (GGZAC) que é a zona mais crítica pela perda de tenacidade.

Y. T. Chen e seu grupo [69] aqueceram um aço microligado até 1320°C e variaram o $\Delta t_{8/5}$ entre 170s e 770s para avaliar as propriedades mecânicas em função da microestrutura

da região de GGZAC e a participação do microconstituente AM. G. Goodall e seu grupo [4] também se interessaram nas propriedades mecânicas da GGHAZ aquecendo até 1350°C e variando o tempo $\Delta t_{8/5}$ entre 1,2s e 25s; como resultado obtiveram uma boa correlação entre a microestrutura e dureza com as zonas transformadas na ZAC em uma solda real.

Já Xinghua Yu [3] ficou interessado na simulação por resfriamento livre “*Free Cooling*” imposto pela disposição das garras de cobre da Gleeble (Figura 5.9), das quatro regiões da ZAC em um novo aço para navio ligado ao Cu; Xinghua caracterizou a microestrutura e suas propriedades mecânicas para os diferentes picos de temperatura da ZAC segundo a temperatura A_{c1} e A_{c3} do aço. Um ponto importante é que nestes trabalhos, a avaliação das propriedades mecânicas foram calculadas indiretamente por medições de dureza, devido à restrição no tamanho das regiões da ZAC que não permitem a execução de ensaios mecânicos.

A região na ZAC de interesse nesta pesquisa está focada na reprodução de ciclos térmicos que atingem o maior pico de temperatura, bem acima da A_{c3} , como acontece na região de grão grosso (GGZAC), que é a região mais degradada na sua tenacidade [70] e resistência ao HIC. A partir do pico de temperatura de total austenitização para esta região, o aço será resfriado para diferentes tempos entre 800°C e 500°C ($\Delta t_{8/5}$); faixa de temperatura onde ocorre a maior transformação neste tipo de aços.

Em trabalhos anteriores [5][2] foram simulados ciclos térmicos neste tipo de aço fazendo uso da dilatométrica de temperatura para estudar a evolução das transformações de fase e precipitados como carbonetos e nitretos em função da taxa de resfriamento. Segundo a taxa de resfriamento, as bandas originadas pela segregação de elementos existentes na região central, podem permanecer ou desaparecer, mudando por sua vez a morfologia da matriz ferrítica e a quantidade de AM.

Por estes motivos a pesquisa foi focada na região de GGZAC no centro da espessura da chapa.

4 OBJETIVO

Estudar e correlacionar os efeitos dos produtos da transformação da austenita em aço microligado, nas condições como recebido e tratado termicamente com resfriamento controlado, com as propriedades mecânicas e resistência à HIC em presença de H_2S .

Pretende-se avaliar estas estruturas que degradam ou não as propriedades do aço, comparando-as com o que acontece na zona afetada pelo calor, obtendo microestruturas que sejam indicadores de falha na fabricação de gasodutos e oleodutos.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

As técnicas experimentais de MO, MEV, EDS, ensaios mecânicos, resistência à corrosão e HIC usadas neste projeto, foram realizadas no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP no Laboratório de Transformações de Fase e no Laboratório de Processos Eletroquímicos (LPE); Laboratório de microscopia Eletrônica do Centro Universitário da Fundação Educacional Inaciana (FEI); Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT); Grupo de Mecânica dos sólidos e impacto em estruturas da Engenharia Mecânica da USP; Volkswagen São Bernardo; Instituto de Geociências da USP.

Para a realização dos ensaios de HIC na presença de H_2S foi necessário adequar o laboratório para execução destes testes.

A rota experimental esta resumida no gráfico 5.1. Foram simulados ciclos térmicos em CP projetados para conter a espessura da chapa na forma de cupons em um dilatômetro de tempera. Os ciclos térmicos para estes CP foram baseados nos resultados do trabalho do González M. R. [2] com o objetivo de comparar estruturas sensíveis e não sensíveis à presença de hidrogênio.

Baseado nos resultados anteriores como a região mais sensível na espessura da chapa do aço microligado e o tipo de microestrutura, um segundo grupo de CP com dimensões maiores aos cupons foram destinados a testes de resistência mecânica e HIC. Os CP foram extraídos da chapa e tratados termicamente por simulação física em um dilatômetro Gleeble do LNLS que permite trabalhar com corpos de prova maiores. Os ciclos térmicos com resfriamento controlado em função do tempo de resfriamento $\Delta t_{8/5}$, foram focados na região de grão grosso que é a mais crítica da ZAC (GGZAC). A reprodução em laboratório destes ciclos térmicos em amostras de maior tamanho do que a ZAC permitiu avaliar e correlacionar o tipo de microestrutura em função de suas propriedades mecânicas e fratura induzida por hidrogênio.

Figura 5.1. Fluxograma dos ensaios experimentais realizado no aço microligado.

5.1 MATERIAIS

O aço microligado em estudo é um material nacional de alta resistência baixa liga desenvolvido especificamente para produzir tubos de acordo com a norma API para uso em ambientes não ácidos. As dimensões e composição química são apresentadas na Tabela 5.1 e Tabela 5.2 respectivamente.

Tabela 5.1 Dimensões da chapa para a manufaturado tuboX80

Amostra	Espessura - mm (pol.)	Diâmetro Externo/Interno mm (pol.)
Chapa X80	19.1 (3/4)	(1500 X 500 X 19) mm

Tabela 5.2. Composição química do aço microligado X80.

MATERIAL	C	S	N	Al	Si	P	Co	Ti+Nb+V	Cr	Mn	Ni	Cu	Mo
Chapa X80	0.068	0.001	0.0071	0.023	0.21	0.019	0.0189	0.104	0.18	1.79	0.0165	0.0115	0.26

O aço microligado (Nb-Ti-V) para tubos API-X80 foi produzido pelo processo de laminação controlada com a aplicação de diferentes graus de deformação na espessura da chapa e temperatura final de laminação na região bifásica para incrementar a resistência mecânica. O aço foi fabricado e doado por uma indústria brasileira, na forma de chapa grossa. O mínimo limite de escoamento para este aço já na forma de tubo é 80.000 psi – 552 MPa, propriedade obtida pelo processo de fabricação termomecânico que aproveita os elementos de microliga durante a laminação controlada, com ou sem resfriamento acelerado; este processo evita o tratamento térmico após sua conformação na forma de tubo.

Como este aço microligado não foi projetado para uso em meios ácidos, seu uso para estudar a falha por HIC justifica-se pela facilidade de obter microestruturas pouco resistentes na presença de hidrogênio. Este aço foi estudado previamente por González M. R. e seu grupo em relação aos produtos da transformação austenítica quando submetido a diferentes taxas de resfriamento [2][28].

5.2 MÉTODOS

5.2.1 Tratamentos térmicos

Com o objetivo de estudar previamente os mecanismos de fratura por hidrogênio em toda a espessura da chapa como recebido e tratado a diferentes taxas de resfriamento, foi necessário projetar um corpo de prova para ser tratado no dilatômetro de têmpera. O objetivo de estudar toda a espessura da chapa é determinar a região mais sensível à HIC; tendo determinado a região procedeu-se a avaliar as propriedades mecânicas e resistência à HIC em um grupo de amostras maiores.

Os tratamentos térmicos com resfriamento controlado contendo a espessura da chapa foram desenvolvidos para conseguir estruturas sensíveis e resistentes à fratura por hidrogênio. Este grupo de CP foi submetido a testes de HIC para avaliar o efeito do hidrogênio na microestrutura ao longo da sua espessura. Tendo definido que a região mais sensível à HIC é o centro da espessura segundo a taxa de resfriamento, foi programado o seguinte bloco experimental: corpos de maior tamanho foram extraídos do centro da espessura para serem tratados termicamente por resfriamento controlado em um simulador termomecânico Gleeble do LNLS; isto permitiu que fosse possível avaliar as propriedades mecânicas por tração, Charpy além dos ensaios de HIC.

5.2.1.1 Resfriamentos contínuos na espessura da chapa usando dilatômetro de têmpera

Para a realização dos tratamentos térmicos para os testes prévios de HIC, foi usado um dilatômetro de têmpera Adamel Lomargy DT1000 do laboratório de Transformações de Fase da EPUSP. O dilatômetro é constituído por um forno aquecido 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 0,125mm de diâmetro que registra os dados de temperatura e um sensor de deslocamento linear 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 tubo que conduz o argônio passa por uma câmara que contém nitrogênio líquido para aumentar a extração de calor e atingir maiores taxas de resfriamento (Figura 5.2). O ciclo térmico

e os dados são processados por meio de um computador em interface com o dilatômetro usando o software DT1000.

Figura 5.2. Dilatômetro de têmpera com o sistema de resfriamento de argônio resfriado em nitrogênio líquido.

O formato dos CP modificados para conter a espessura é de uma chapa de 6,0 mm de largura, 17 mm de comprimento (na direção da espessura da chapa) e 2mm de espessura (Figura 5.3a). Nas extremidades há duas pirâmides de base 2 mm x 2mm e altura 1mm localizados na parte superior e inferior do CP para posicionar a amostra no dilatômetro. Esta disposição de medidas foi determinada para viabilizar o tratamento térmico em quase toda a espessura da chapa que é de 19,1mm, ficando o comprimento útil do CP de 17.1mm (Figura 5.3b), bem maior do que os CP usados habitualmente neste equipamento. No projeto do CP além de considerar a espessura da chapa também foi considerado uma área e volume suficiente para se avaliar a fragilização por hidrogênio e taxas de resfriamento de até 40 °C/s.

A Figura 5.4a indica a localização da extração do CP da chapa contendo quase toda a sua espessura no sentido transversal; orientação indicada pela norma TM284-2003. Na Figura 5.4b observa-se o corpo de prova posicionado no porta amostras do dilatômetro de têmpera.

Figura 5.3. (a) Corpo de prova modificado para tratamentos por resfriamento contínuo no dilatômetro DT1000; (b) CP dividido em três partes, 1- área perto da face superior, 2- área central e 3- área perto da face inferior.

Vale ressaltar que com este novo CP obtiveram-se curvas de resfriamento contínuas aderentes ao programado, mas só foi possível atingir a taxa de resfriamento de 40°C/s pela maior quantidade de extração de calor necessária. O CP permitiu expor uma área total no sentido longitudinal da chapa de 204 mm² (duas faces) para os testes de HIC.

Figura 5.4. (a) localização da extração do CP da chapa. (b) Corpo de prova posicionado no porta amostras do dilatômetro de têmpera.

Os CP foram aquecidos a uma taxa de 40 °C/s até atingir uma temperatura de austenitização de 900°C permanecendo neste patamar por 180s. 900°C é a máxima temperatura

de trabalho do equipamento, o que não permite solubilizar totalmente os precipitados. Posteriormente foram resfriados a três (3) taxas de resfriamento contínuo: 40°C/s, 10°C/s e 0,5°C/s (Gráfico 5.1). Estas taxas de resfriamento foram determinadas por obter microestruturas sensíveis e resistentes à HIC na espessura da chapa. É importante esclarecer que o objetivo do teste de HIC nestes CP de menor tamanho é estudar os mecanismos da formação da trinca induzida pelo hidrogênio e não determinar se o aço passa ou não passa no teste.

Gráfico 5.1 Ciclos térmicos com resfriamento contínuo realizado no dilatômetro de têmpera.

Os CP contendo a espessura tratados termicamente foram submetidos a testes de HIC para ser avaliada a susceptibilidade à fragilização no sentido transversal.

Os resultados destes tratamentos sugeriram a realização de tratamentos térmicos em CP extraídos do centro da espessura da chapa que foi onde apresentou maior quantidade de estruturas bandeadas decorrentes da segregação e maior sensibilidade à HIC.

5.2.1.2 Simulação física dos ciclos térmicos na região de GGZAC no Simulador Termomecânico Gleeble.

Os tratamentos térmicos realizados no simulador termomecânico Gleeble foram projetados para simular microestruturas críticas na resistência ao HIC como a região de GGZAC produzida durante a solda. A junção de microestruturas bandeadas e regiões de GGZAC aumentam a sensibilidade à HIC. Este equipamento deu a possibilidade de alcançar temperaturas

mais altas de austenitização e usar amostras grandes o suficiente para extrair corpos de prova para ensaios mecânicos.

Determinação dos ciclos térmicos na região de GGZAC

Das quatro regiões representativas da ZAC discutidas por Ju X. et al. [3], subcrítica ZAC (SCHAZ), intercrítica ZAC (ICHAZ), grão fino da ZAC (FGHAZ) e grão grosso ZAC (GGZAC), a GGZAC é a região de interesse por ter a menor tenacidade na ZAC [69]. Os autores Liu et al, [69] estudaram esta região em uma chapa de aço naval microligado de 20mm de espessura, para tempos $\Delta t_{8/5}$ de resfriamento de 170s (equivalentes a 1,8°C/s), 370s (0,8°C/s) e 770s (0,4°C/s) após ter aquecido previamente as amostras até 1320°C por 2s, para reproduzir a região de grão grosso e avaliar sua microestrutura e dureza.

Focando o estudo nesta região de GGZAC, foram simuladas para esta pesquisa 4 taxas de resfriamento em função do tempo de resfriamento $\Delta t_{8/5}$ no aço microligado. Devido à dificuldade de obter dados reais para o cálculo dos $\Delta t_{8/5}$, os tempos de resfriamento entre 800°C e 500°C foram determinados a partir do Nomograma IRSID 3-15 apresentado no Gráfico 5.2 [71]. Este nomograma desenvolvido na França com base em modelos analíticos e complementado experimentalmente permite o cálculo do tempo de resfriamento na soldagem de aços ao C-Mn e *microligados*. O calor de aporte (1,1 KJ/mm a 1,7 KJ/mm) foi baseado em soldas realizadas a topo por outros autores [72] em tubos X80 com a mesma espessura 19,05mm para um passe de enchimento.

Previamente os CP foram aquecidos a uma velocidade de 100°C/s até um pico de temperatura de 1300°C bem a cima da A_{c3} ficando neste patamar por 2s. Posteriormente os CP foram resfriados para 4 tempos $\Delta t_{8/5}$ diferentes. A partir dos dados de entrada de energia de 1,4KJ/mm, espessura da chapa de 19,1mm, processo de solda por eletrodo revestido, um passe de solda e profundidade da espessura da chapa soldada ($h/2$) foi determinada no Nomograma IRSID 3-15 uma faixa de tempo $\Delta t_{8/5}$ entre 5s – 7s (Gráfico 5.2) [71]. Um tempo próximo $\Delta t_{8/5} = 8,7s$ para estas condições de passe de enchimento foi obtido por Durand Richard e seu grupo [72].

Gráfico 5.2. Nomograma IRSID para determinação do tempo $\Delta t_{8/5}$ [71].

Depois da realização de testes prévios no dilatômetro Gleeble só foi possível simular um tempo mínimo de $\Delta t_{8/5}$ de 7,5s devido à restrição de extração de calor imposta pelas garras para a geometria do CP testado na Gleeble, pois este formato não permite uso de água ou gás para acelerar o resfriamento. Esta geometria condicionada pelos CP normalizados do equipamento e a posterior extração de CP para avaliação de propriedades mecânicas por tração e Charpy não permitiram sua redução nas dimensões. Desenhos de CP podem ser desenvolvidos em outros trabalhos para atingir maiores taxas de resfriamento permitindo a simulação de menores valores $\Delta t_{8/5}$.

Os três tempos de resfriamento $\Delta t_{8/5}$ restantes foram realizados para maiores tempos $\Delta t_{8/5}$ de 10s, 20s e 600s. O maior tempo de resfriamento de 600s permite formação de grãos maiores de AM que crescem no contorno e no interior do grão [28][69], deteriorando as propriedades mecânicas na região GGZAC, como discutido por [69]. A maior quantidade de AM afeta diretamente a tenacidade na ZAC. Os resfriamentos a $\Delta t_{8/5}$ de 7,5s, 10s e 20s simulam os produtos da transformação da austenita em uma chapa resfriada em curto tempo por ser soldada com um só passe.

O pico de temperatura de 1300°C foi assumido para garantir a solubilização dos precipitados de Nb(C) como observado no Gráfico 5.3 para uma composição de 0,064-Nb e 0,068-C contida no aço microligado em estudo.

Gráfico 5.3. Solubilização do Nb(C) segundo a composição de carbono e a temperatura de austenitização [41].

Simulação dos ciclos térmicos da região de GGZAC

Foi usado um dilatômetro Gleeble do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron para realizar os ciclos térmicos representativos da região de GGZAC para avaliar sensibilidade de suas microestruturas na presença de hidrogênio e propriedades mecânicas.

O Simulador Termomecânico Gleeble 3800 (Figura 5.5) é um equipamento capaz de executar testes termomecânicos em materiais. Conforme a necessidade, a amostra é submetida a ciclos térmicos e/ou trabalho mecânico podendo por simulação física reproduzir processos de fabricação. Basicamente, os simuladores Gleeble possuem um sistema de aquecimento resistivo,

um sistema servo-hidráulico para testes de tração e torção, e um sistema de aquisição de dados por computador.

Figura 5.5-Dilatômetro termomecânico Gleeble

Para o resfriamento controlado dos CP podem ser usados dois sistemas diferentes de controle:

- Resfriamento livre, pelo corte da corrente elétrica e o calor é extraído por simples condução através das duas garras de cobre que suportam a amostra e por radiação;
- Resfriamento controlado por pulsos de corrente elétrica para manter a taxa de resfriamento. No caso de resfriamentos acelerados (têmpera), o resfriamento é realizado por jato de água ou gás inerte em CP ociosos projetados para este fim.

O sistema de aquecimento permite que o interior e a superfície da amostra estejam à mesma temperatura durante o aquecimento e o resfriamento no mesmo plano transversal (a menos que uma têmpera seja usada na superfície da amostra). No resfriamento, a Gleeble extrai calor pelas extremidades da amostra. Assim, a superfície e o centro do CP permanecem à mesma temperatura. Isto proporciona planos transversais isotérmicos em um instante de tempo, mesmo quando se aquece ou se resfria rapidamente. Taxas de aquecimento até 10.000 °C/s são possíveis em função da geometria do corpo de prova [37].

Orientação dos corpos de prova na chapa

As amostras foram extraídas de uma chapa com espessura 19,1mm na direção transversal e longitudinal ao sentido de laminação da chapa (Figura 5.6) dependendo do tipo de teste.

Figura 5.6- Esquema da orientação das amostras referente à direção de laminação da chapa.

Todas as amostras foram retiradas do centro na espessura da chapa (Figura 5.7) que é a região mais crítica segundo os estudos prévios de HIC por apresentar bandas de segregação (amostras tratadas no dilatômetro de têmpera contendo a espessura). Todos os corpos foram riscados suavemente na face superior para indicar o sentido da laminação e a seção longitudinal ou transversal.

Figura 5.7 Corpos de prova extraídos do centro da espessura da chapa que é região segregada. Seja de seção circular ou quadrada.

Dimensões dos corpos de prova

As dimensões, quantidades e taxas de resfriamento dos CP tratados termicamente no Gleeble para cada tipo de ensaio estão apresentadas na tabela 5.3. As dimensões dos CP para os ensaios de tração e HIC foram determinadas tendo em conta:

- as limitações no tamanho das amostras tratadas na Gleeble,
- as dimensões sub-size permitidas pela norma API 5L-2004 no caso dos CP de tração,
- as dimensões dos CP padrão para ensaios Charpy pela norma ASTM A370,
- as dimensões para os testes de HIC segundo a norma TM0284.

Tabela 5.3. Condições de resfriamento objetivados, dimensões, orientação e número de amostras tratadas termicamente no simulador termomecânico Gleeble para cada tipo de teste.

		Condições de resfriamento					
		$\Delta T8/5$	7,5s	10s	20s	600s	
Orientação	Taxa de Resf. Objetivada	40°C/s	30°C/s	15°C/s	0,5°C/s	N. Total	Dimensões (mm)
Long.	HIC	4	4	4	4	16	10X10X71
Trans.	Charpy	4	4	4	4	16	10X10X76
Trans.	Tração	4	4	4	4	16	Ø 10X111

Em cada corpo de prova de seção quadrada foi soldado um termopar tipo K cromel-alumel no centro do comprimento e espessura (Figura 5.8) isolando um dos arames com um tubo cerâmico para evitar o contato antes da solda e durante o teste.

Figura 5.8. Solda do termopar tipo K na amostra de seção quadrada antes de ser submetida ao ciclo térmico no dilatômetro Gleeble.

Os corpos de prova foram posicionados horizontalmente em duas garras de cobre que permitem uma boa condutividade de corrente e transferência de calor no momento do resfriamento (Figura 5.9).

Figura 5.9. Posicionamento do corpo de prova de seção quadrada nas duas garras de cobre no momento do tratamento térmico.

Para o caso dos corpos de prova de seção circular destinados a testes de tração, além do termopar localizado no centro do CP (Figura 5.10), foi soldado um segundo termopar no extremo do comprimento útil do corpo de prova para verificar se esta região afastada acompanhava a taxa de resfriamento experimentada pelo centro do CP. Comprimento útil é o comprimento do CP que fica livre entre as duas garras de cobre e sofre o tratamento térmico; neste caso mede 31,8mm. Esse segundo termopar está localizado a 16mm do termopar soldado no centro. Este comprimento útil é suficiente para extrair corpos de prova para tração “sub-size” segundo a norma API 5L 2004.

Figura 5.10. Disposição dos termopares tipo K soldado no centro e no extremo do comprimento útil do CP cilíndrico.

O Dilatômetro foi posicionado no centro da amostra na direção radial para acompanhar as mudanças no seu volume durante o aquecimento e resfriamento (Figura 5.11). O tratamento foi feito no vácuo a uma pressão de $6,4 \times 10^{-7}$ torr.

(a)

(b)

Figura 5.11.(a) Disposição da amostra, dilatômetro, e sistema de refrigeração na câmara de vácuo. (b) Dilatômetro posicionado na direção radial da amostra do lado do termopar soldado no centro da amostra; segundo termopar no extremo do comprimento útil.

5.2.2 Caracterização microestrutural

Para a análise microestrutural foi usado um microscópio óptico conectado a câmera Altra 20 e software de sistemas de imagem GETIT; um MEV com analisador químico por microsonda EDS. As amostras foram lixadas, polidas até $0,25\mu\text{m}$ e atacadas com reagente Nital 3%. Posteriormente foram atacadas com reagente Klemm1 que é usado para revelar o

microconstituente AM que permanece de cor branca [73]. O Klemm1 tem como composição 1 g de metabissulfito de potássio dissolvido em 50 ml de solução aquosa saturada de tiosulfato de sódio [74].

A medição do tamanho de grão foi realizada por meio do software ALTRA 20 e software de sistemas de imagem GETIT em imagens adquiridas por MEV devido a seu refinamento de grão.

5.2.3 Microdureza

Para a determinação das durezas nos CP tratados termicamente foram realizados perfis de durezas Vickers com carga de 0,3 Kg na espessura da chapa. As bandas de segregação, por serem finas, foram medidas com carga de 0,1 Kg. O equipamento utilizado foi um microdurômetro Zwick com indentador piramidal de base quadrada.

5.2.4 Testes de HIC

O teste do HIC baseado na norma NACE TM0284 [13] tenta reproduzir as condições de campo para avaliar a susceptibilidade ao HIC em um menor tempo em amostras de aço. O método não apresenta critérios de aceitação ou rejeição de aços. O corpo de prova sem nenhum tipo de esforços externos, é imerso em uma solução tipo A. A solução tipo A é formada de Cloreto de sódio (NaCl) e ácido acético (CH₃COOH); a solução é desareada e saturada com H₂S a pressão e temperatura ambiente e água deionizada. Depois do tempo especificado pela norma de 96h na presença de H₂S o corpo de prova é retirado e avaliado. Os gases para purga devem estar livres de impurezas. A contaminação com oxigênio gera produtos de oxidação que mudam a velocidade de corrosão e do H que entra no aço. A velocidade de corrosão pode mudar até em duas ordens de grandeza.

Os testes foram realizados no Laboratório de Processos eletroquímicos (LPE - EPUSP) onde foi incorporada uma câmara para a execução destes ensaios de HIC como apresenta a Figura 5.12.

Para a preparação da solução A da NACE TM0284 utiliza-se 50g de NaCl e 5g de CH₃COOH (ácido acético) dissolvidos em 945g de água destilada. A quantidade de solução de teste preparada foi de 3 ml por cm² de superfície do CP.

A solução A passou por um processo de purga em um recipiente diferente do recipiente de ensaio. O pH imediatamente após à saturação com H_2S não pode superar o máximo de $3,3 \pm 1$ exigido pela norma.

Os CP são posicionados dentro da célula de ensaio sem fazer contato um com o outro. A célula é tampada, selada e enchida com o eletrólito já purgado previamente.

Figura 5.12. Capela para ensaios de HIC.

É realizada uma nova purga com gás de nitrogênio pelo fundo da célula a uma taxa de 100ml/min por litro de solução de teste durante 3 horas. Terminada a purga o gás H_2S é borbulhado a uma taxa superior a 200 ml/min por litro de solução de teste por 1 hora, seguida de uma vazão inferior de H_2S durante o teste para manter a pressão positiva do gás na célula e evitar a entrada de oxigênio. O tempo do teste de 96h é medido a partir do fim da taxa de 200 ml/min. A temperatura é de 25 ± 3 °C. Depois do teste cada CP é limpo com detergente e uma escova mole e posteriormente com álcool.

O material como recebido foi testado previamente à HIC [75] em CP padronizados pela norma NACE TM0284.

Posteriormente o teste de HIC foi realizado em CP de menor tamanho contendo a espessura da chapa e restringindo as outras medidas à máxima disposição do porta amostras no dilatômetro de têmpera; como discutido anteriormente, o objetivo é avaliar a região mais sensível

ao HIC na espessura da chapa para diferentes resfriamentos. Definida a região mais sensível, foi realizado o teste de HIC em CP maiores contendo esta região segregada como recebido e após ciclos térmicos que simulam a região de GGZAC no dilatômetro termomecânico Gleeble.

5.2.4.1 Testes de HIC na espessura da chapa submetida a resfriamentos contínuos.

Os CP submetidos a resfriamento controlado contendo a espessura da chapa (Figura 5.3), foram submetidos a testes de HIC.

Estes testes de HIC foram realizados em corpos extraídos das mesmas regiões da chapa no sentido transversal à laminação (Figura 5.3) como indicado pela norma TM0284 [1]. Para esta pesquisa, a única variável com a norma citada são as dimensões do CP, que são bem menores por restrições para atingir uma extração constante de calor.

Foram preparados para testes de HIC 3 corpos de prova de cada taxa de resfriamento 40°C/s, 10°C/s e 0,5 °C/s com lixa 320 e lavados com acetona em ultra-som. O material a ser removido da superfície não passou do máximo de 0,05mm e foi removido antes de cada teste sem superar as 24 h após ter sido lixado. Após os testes de HIC os CP na forma de cupons foram lixados até a metade de sua espessura de 2mm (Figura 5.3), ou seja, a um 1 mm. A superfície cortada foi polida até pasta de diamante de 1 µm sem ataque para avaliação das trincas e possíveis inclusões no caminho dela. Posteriormente cada corpo de prova tratado foi atacado com Nital 2% para determinar o mecanismo da trinca na microestrutura. O ataque foi suave para evitar ocultar as possíveis microtrincas e desprender os precipitados.

5.2.4.2 Teste de HIC em corpos de prova que simulam a zona afetada pelo calor de grão grosso

Os corpos de prova para os testes de HIC tratados no dilatômetro Gleeble foram extraídos em seu comprimento no sentido longitudinal da chapa como apresenta a Figura 5.13 mas com dimensões menores ao CP padronizado pela norma NACE TM0284. As dimensões do CP padrão são (100 ± 1) mm de comprimento, (20 ± 1) mm de largura e a altura é a espessura da chapa ou tubo.

Figura 5.13. Localização do corpo de prova padronizado para ensaios de HIC na chapa de aço microligado. Cota de 75mm.

De cada corpo de prova tratado no dilatômetro Gleeble (10 mm X 10 mm X 76 mm), só foram tratados termicamente os 10 mm do comprimento útil. O comprimento útil é a distância entre as garras que recebe o tratamento térmico (Figura 5.9). Perfis de dureza e observações da microestrutura ao longo do CP tratado (sentido longitudinal da chapa) foram necessários para determinar o comprimento real que teve tratamento térmico homogêneo segundo o ciclo programado. O comprimento com o volume de material tratado homogeneamente para cada CP foi retirado com disco diamantado (Figura 5.14a). Este volume na forma de cubo foi preparado em todas as faces com lixa 320. Após ter sido lixado, estes foram submetidos ao ensaio de HIC.

(a)

(b)

Figura 5.14. Extração da região de GGZAC (região de grão grosso da zona afetada pelo calor) com tratamento homogêneo do CP tratado no dilatômetro Gleeble para testes de HIC. MB= Material base; (b) Faces analisadas da região de GGZAC.

O pH no eletrólito imediatamente após à saturação com H_2S deve ser menor ao máximo pH de $3,3 \pm 1$ exigido pela norma. O pH medido no final do teste não pode superar o máximo de 4,0 permitido pela norma.

O volume na forma de cubo (Figura 5.14a) extraído e submetido a teste de HIC foi seccionado (Figura 5.14b) duas vezes no sentido transversal. Suas superfícies foram lixadas e polidas até $1 \mu m$ sem ataque químico para serem observadas as trincas que existirem com aumento de 100X. O estudo do mecanismo de nucleação e propagação da trinca foi realizado por MEV. As trincas não foram medidas segundo à norma TM0284 [1] pois as dimensões da maioria dos CP não se ajustam às medidas padronizadas pela norma e os resultados não seriam significativos. As medidas foram realizadas em função da espessura das trincas primárias e seu comprimento.

Com ajuda do MEV as superfícies foram examinadas com maiores aumentos para identificar possíveis precipitados, inclusões, pites, bandejamento, trincas e outras descontinuidades. Estas observações permitiram correlacionar os mecanismos das trincas com heterogeneidades da microestrutura.

Para neutralizar o excesso de H_2S este foi injetado em dois vasilhames em série uma solução contendo 30% de soda cáustica (NaOH). A neutralização produz uma coloração amarela do NaOH.

5.2.5 Ensaios de impacto

Os CP para os ensaios de impacto com entalhe em “V” foram usinados a partir dos CP que foram tratados termicamente no simulador Gleeble; os CP estão orientados perpendicular ao sentido da laminação e o entalhe na posição indicada na Figura 5.15. O entalhe foi usinado bem no centro do CP de prova onde foram soldados os termopares. Para os ensaios foi utilizada uma máquina de ensaio Charpy com martelo de 300J do Departamento de Engenharia Metalúrgica PMT EPUSP. As dimensões do CP para o teste Charpy com entalhe em “V” (10 x 10 x 55) mm e a execução dos testes foram baseadas na norma ASTM A370 [76] como indicado pela norma API 5L - 2004.

Os ensaios foram realizados a 0°C como exigido pela norma API 5L. A temperatura de ensaio permite comparar a energia absorvida para cada condição com a mínima energia permitida pela norma de 80 J para tubo APIX80.

Figura 5.15. Orientação do CP para ensaios Charpy no aço “A”.DT = direção transversal; DL= direção longitudinal.

5.2.6 Ensaios de tração

Por meio do perfil de durezas e análise metalográfica no comprimento tratado termicamente em cada CP, foi definido o comprimento útil que foi submetido a tratamento homogêneo dentro da amostra. O CP tratado na Gleeble tem diâmetro 10 mm, comprimento de 111 mm e comprimento útil tratado termicamente de 40mm. A partir deste comprimento com tratamento homogêneo foram usinados os CP para tração com medidas sub-size. As dimensões sub-size foram baseadas na norma API 5L-2004 [1] (Figura 5.16) e se encontram sinalizadas dentro do quadro cor azul.

Os ensaios de tração foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaios de Materiais marca INSTRON 3369 de 50KN a uma velocidade de 1mm/min segundo a norma [76] com extensômetro de 25mm do Departamento de Engenharia Mecânica PMT EPUSP.

Norma API 5L 2004

Figura 5.16. Seleção do corpo de prova de tração sub-size segundo a norma API 5L-2004 [1] em função das medidas do CP cilíndrico tratado na Gleeble.

5.2.7 Análises por difração de raios X

As análises por difração de raios X foram realizados para identificar a possível presença de fases de austenita retida e cementita em algumas microestruturas formadas nas condições

$\Delta t_{8/5} = 20s, 10s \text{ e } 7,5s$. O passo da varredura foi 0,02, ângulo entre 20° e 120° durante 80min e tubo de Cu. Os resultados foram analisados no programa X'Pert High Score Plus com base de dados JCDPS -*Join Commitee on Powder Diffraction Standards*-.

6 RESULTADOS

6.1 MICROESTRUTURA DO AÇO COMO RECEBIDO

Nesta seção descreve-se a caracterização da microestrutura do material como recebido.

A Figura 6.1 apresenta a distribuição das inclusões observada por MO na seção longitudinal. O nível de inclusões, determinado por medições estereológicas com aumentos de 100X em microscópio ótico foi de $V_v = 0,51 \pm 0,08\%$. A distribuição e morfologia destas inclusões no aço microligado foi do nível D2 (Figura 6.1) em acordo com a norma ASTM-E45.

Figura 6.1. Inclusões no aço microligado como recebido. Seção longitudinal observada por MO, 100X. Sem ataque.

Maiores aumentos por MEV permitiram caracterizar por EDS diferentes tipos de inclusões e precipitados. A micrografia da Figura 6.2(a) apresenta uma inclusão alongada de sulfeto contendo Ca-Al como observado no espectro obtido por EDS (Figura 6.2b) localizada na região central da espessura da chapa, perto de uma banda de segregação. Observa-se também

uma inclusão composta de óxidos de alumínio e cálcio (Figura 6.3a) que nucleou a partir de um precipitado de Nb(C) como revelado pelo espectro na Figura 6.3b e Figura 6.3c.

Figura 6.2 Inclusões e precipitados identificados no aço microligado por MEV-EDS. Nital 2%.

(b) Região A

(c) Região B

Figura 6.3 Inclusão composta de óxidos de alumínio e cálcio que nucleou a partir de um precipitado de Nb(C). Nital 2%. MEV.

Precipitados de carboneto Nb e Ti com sua forma quadrada característica foram observados principalmente no centro da chapa (Figura 6.4a e Figura 6.4c) e seus respectivos EDS (Figura 6.4b e Figura 6.4d). Outro precipitado das mesmas características morfológicas (Figura 6.5a) rico em Ti e menor teor de Nb, Ca, Al e Mg foi observado na mesma região (Figura 6.5b).

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 6.4 Precipitados de carbonitreto de titânio. MEV. Nital 2%.

A chapa do aço microligado para tubo X80 apresentou bandas de segregação alinhadas no sentido da laminação (Figura 6.6a) separadas por grãos de ferrita de maior tamanho. A microestrutura do aço é formada por ferrita poligonal (Figura 6.6b), agregados eutetóides (alfa + cementita) como bainita e microconstituente de austenita/martensita (AM) e martensita (M) (Figura 6.6c).

Figura 6.5 Precipitado rico em Ti e menor teor de Nb, Ca, Al e Mg localizado na região central da chapa. MEV. Nital 2%.

O AM foi diferenciado por ser de coloração branca na estrutura atacado com Nital, estar localizado nos contornos de grão e ser pouco atacado. A martensita é caracterizada por sofrer um leve ataque pelo reagente Nital, revelando as placas da martensita. tamanho de grão do material base é de $5 \pm 1 \mu\text{m}$. Essa chapa foi caracterizada com maior detalhe em trabalhos anteriores, onde os microconstituintes como austenita-martensita (AM) e partículas de segunda fase foram identificadas por diferentes métodos [28]. Os agregados eutetóides localizam-se dispersos na matriz e concentrados na linha central da espessura da chapa constituindo bandas alinhadas na direção de laminação. As bandas segregadas formadas por microconstituente AM e agregados eutetóides (cementita + ferrita) apresentam maior microdureza (338 HV_{0,1}) do que a matriz das bandas (232 HV_{0,1}).

(a)

(b)

(c)

Figura 6.6. Microestruturas da chapa para tubo X80 como recebida. (a) bandas de segregação no sentido da laminação; (b) microconstituente AM ; e (c) M, A, B e FP. MEV. Nital 2%.

O Gráfico 6.1 apresenta as medidas de três perfis de durezas medidos ao longo da espessura da chapa como recebida. A média de dureza foi medida a cada 1 mm. As medidas com maior desvio foram medidas na linha central, possivelmente pela alta presença de bandas de segregação nesta região. A dureza média ao longo da espessura da chapa é 213 ± 6 HV0,3 medidos em três perfis de dureza.

(a) $213 \pm 6 \text{ HV0,3}$

Gráfico 6.1. Perfil de dureza ao longo da espessura do material como recebido. Medidas registradas a cada 1 mm com carga de 0,3 Kg.

6.2 MICROESTRUTURA DOS CP SUBMETIDOS A RESFRIAMENTOS CONTINUOS NA ESPESSURA DA CHAPA PROJETADOS PARA ESTUDAR A RESISTÊNCIA À HIC.

Neste item são descritos os resultados dos tratamentos térmicos realizados no dilatômetro Adamel Lomargi, em cupons obtidos por seccionamento da chapa na direção da espessura.

As três taxas de resfriamento aplicadas no CP projetado para estudar a resistência à HIC na espessura da chapa permitiram reproduzir microestruturas resistentes (sem bandeamento com grão fino) e sensíveis à fratura na presença de hidrogênio (bandeada e grãos poligonais). Embora as amostras projetadas para avaliar a espessura da chapa são de maior tamanho e a extração de calor seja mais difícil, os ciclos térmicos medidos pelo termopar do dilatômetro (curva real) conseguiram acompanhar os ciclos programados nas amostras.

A Figura 6.7 apresenta as mudanças da microestrutura no aço resultado das 3 taxas de resfriamento: $0,5^\circ\text{C/s}$, 10°C/s e 40°C/s . Depois de austenitizar a 900°C por 180s e resfriar a $0,5^\circ\text{C/s}$, a microestrutura formou bandas de segregação localizadas na linha central da espessura. As bandas estão formadas por agregados eutetóides de bainita, martensita e microconstituente

AM em uma matriz de FP (Figura 6.7a e Figura 6.7b). No aço como recebido estas bandas são menos definidas e alguns agregados (ferrita+cementita) se mostram grosseiros e dispersos em uma maior região do centro da espessura [1] [5]. Inclusões alongadas de sulfeto contendo CaO, Al_2O_3 e CaS formados durante a laminação estão presentes na região central ao longo das bandas no sentido da laminação (Figura 6.7c e Figura 6.7d); Para uma taxa de $10\text{ }^\circ\text{C/s}$ foi observada uma matriz de grão refinado de ferrita quase poligonal (FQ) sem presença de linhas de segregação (Figura 6.7i e Figura 6.7j).

Já para resfriamentos a $40\text{ }^\circ\text{C/s}$, a matriz de grão mais refinado está constituída de FA e bandas de segregação sutis na região central da espessura (Figura 6.7k e l), sinalizadas pelas setas em cor amarelo. A leve presença de microestruturas com maior dureza que a matriz formando bandas pode dever-se ao menor tempo para a difusão de elementos de liga preexistentes nesta região central como o carbono, que atrasa a transformação de austenita para ferrita e ao rápido resfriamento entrando em regiões de formação de FA e B, como observado por González R. M. e seu grupo [28].

(a) $0,5^\circ\text{C/s}$

(b) $0,5^\circ\text{C/s}$

(c) 0,5°C/s

(d) 0,5°C/s

(e) 10°C/s

(f) 10°C/s

(g) 40°C/s

(h) 40°C/s

Figura 6.7. Microestrutura do aço A submetido a diferentes taxas de resfriamento controlado, 40°C/s, 10°C/s e 0,5°C/s no dilatômetro de têmpera. MEV. Nital 2%.

Observações com MO com menores aumentos permitem observar globalmente a presença de regiões segregadas (Figura 6.8). Por meio de microdureza com carga de 100 g, foi

possível medir a dureza bem no centro destas regiões para os resfriamentos de 40°C/s, 10°C/s, 0,5°C/s e no material base.

(a) 0,5 °C/s- Campo Escuro. 1000X.

(b) 10 °C/s

(c) 40 °C/s

Figura 6.8 Marca de dureza no centro das regiões segregadas no aço quando submetido a taxas de resfriamentos contínuos:.. (a) 0,5°C/s; MEV. (b) 10°C/s e 40°C/s; MO. Nital 2%.

A Tabela 6.1 apresenta as durezas das regiões segregadas para os CP submetidos a resfriamentos de 0,5°C/s, 10°C/s e 40°C/s e no material base.

Tabela 6.1 Microdureza nas bandas de segregação e regiões segregadas nas amostras submetidas a resfriamentos contínuos contendo a espessura da chapa. Aço como recebido.

Amostra	Banda – Região segregada HV0,1	Matriz HV0,1
Material Base	338 ± 24	231 ± 26
0,5 °C/s	305 ± 37	205 ± 20
10 °C/s	346 ± 12	255 ± 6
40 °C/s	401 ± 6	299 ± 17

6.3 DANOS ORIGINADOS POR HIDROGÊNIO NO AÇO COMO RECEBIDO E NO SUBMETIDO A RESFRIAMENTOS CONTÍNUOS NA ESPESSURA DA CHAPA

Nesta seção são descritos os resultados dos testes de HIC realizados em amostras do material na forma de cupons tratados termicamente contendo a espessura da chapa e como recebido , esta ultima preparada como CP padrão segundo a norma NACE TM0284.

Os resultados dos testes de HIC se apresentam na seguinte ordem para efeitos da pesquisa:

- Aço microligado como recebido após testes de HIC. O teste foi realizado em CP padrão segundo a norma NACE TM0284.
- Em seguida os CP contendo a espessura da chapa do aço como recebido foram submetidos a resfriamentos contínuos no dilatômetro de tempera. Cada CP foi submetido a testes de HIC para determinar a microestrutura e a região mais sensível à HIC na espessura da chapa.
- Posteriormente foram projetados CP com maiores dimensões (10 mm X 10 mm X 75mm) contendo a região mais sensível na espessura da chapa; estes CP foram submetidos a ciclos térmicos que simulam a região de GGZAC. Estes CP, tanto como recebido como tratados termicamente foram testados à HIC num dilatômetro termomecânico Gleeble.

6.3.1 Aço microligado como recebido submetido a teste de HIC

Durante todo o teste de HIC na região central do CP formou uma cortina de bolhas (Figura 6.9) ficando toda sua superfície do CP com coloração preta. Isto foi observado tanto nos

CP padrão como nos CP de 10 mm X 10 mm X 75mm como recebido. Depois de cortar e preparar a superfície transversal foi possível observar trincas localizadas no centro da espessura da chapa que atravessa o CP de lado a lado como apresenta a Figura 6.10. Análises por MEV-EDS revelaram bandas de segregação participando na nucleação e propagação da trinca na linha central da chapa.

Figura 6.9 Corpos de prova durante teste de HIC. O CP mais próximo da foto (chapa) revela uma cortina de bolhas saindo exatamente do centro da espessura da chapa.

Figura 6.10. Propagação da trinca na região central da chapa na direção da laminação no aço como recebido. MEV. Nital 2%.

A Figura 6.11a e Figura 6.11b revela como a trinca propaga bem no meio de uma grosseira banda de segregação. Este mecanismo foi mantido em quase toda a extensão da trinca de início a fim e eventualmente por curtos caminhos a través da matriz de FP para se conectar com outras bandas paralelas e menos grosseiras. A trinca propaga-se de forma transgranular e intra-granular ao longo das bandas como indicado na Figura 6.11c [31]; as bandas constituídas por microconstituente AM e agregados eutetóides (cementita + ferrita) e martensita (Figura 6.11d) apresentam maior dureza ($338 \pm 24 \text{ HV}_{0,1}$) que a matriz ($231 \pm 26 \text{ HV}_{0,1}$).

Figura 6.11. (a) Trinca se propagando em uma banda grosseira de segregação acompanhada de bandas menos avistadas; (b) trinca crescendo no meio da banda; (c) e (d) trinca se propagando de forma intergranular e transgranular em heterogêneas estruturas. Aço como recebido. MEV. Nital 2%.

6.3.2 Suscetibilidade à HIC na espessura da chapa quando submetido a taxas de resfriamentos contínuos

Nesta seção são descritos os resultados dos testes de HIC realizados em cupons tratados termicamente contendo a espessura da chapa.

As diferentes microestruturas obtidas dos CP submetidos a taxas constantes de resfriamento revelaram diferentes comportamentos na presença e hidrogênio. Os CP submetidos a baixas taxas de resfriamento de 0,5°C/s em ausência de tensão foram as mais sensíveis à HIC por apresentar trincas que cresceram ao longo de toda a banda de segregação, de um lado a outro do CP (Figura 6.12a, Figura 6.12b e Figura 6.12c). Nos CP resfriados a 10°C/s foram encontradas pequenas trincas (Figura 6.12d e Figura 6.12e) ligadas entre si (Figura 6.12f). A trinca propaga-se de forma intergranular e transgranular em grãos de maior dureza (Figura 6.12f).

Para a maior taxa de resfriamento 40°C/s, foram observados inclusões e precipitados na linha central da chapa sem uma evidência clara de trincas (Figura 6.12g e Figura 6.12h). Na Figura 6.12i observa-se como uma inclusão de MnS e um precipitado de Nb(C,N) são conectados por uma possível trinca formada a partir das pressões do hidrogênio. Por outro lado este conjunto também pode ser parte de uma inclusão extensa com conexões fora do plano de polimento, já existente antes do ensaio de HIC.

Maiores aumentos na estrutura tratada a 0,5°C/s permitiram observar uma inclusão de MnS próxima a uma banda trincada no centro (Figura 6.13a). Esta inclusão paralela à banda esta pouco deteriorada pelo hidrogênio e seu contorno só evidência uma pequena trinca. Às bandas estão formadas por estruturas heterogêneas como bainita superior (BS), bainita inferior (BI), bainita nodular (BN), martensita (M) e microconstituente AM (Figura 6.13a e b); estas estruturas de maior dureza que a matriz de ferrita ajudam a propagar trincas bem no meio da banda em quase toda sua extensão.

Figura 6.12. CP submetidos a testes de HIC contendo a espessura da chapa após sofrer diferentes resfriamentos contínuos. MEV. Nital 2%.

Alguns precipitados de Nb,Ti(C,N) (Figura 6.14a, Figura 6.14b e Figura 6.14c) e precipitados de Nb(C) (Figura 6.14d e Figura 6.14e) foram observados dentro da banda produto da solidificação do aço. Foram observados outros precipitados localizados dentro da banda de segregação perto da trinca principal (Figura 6.14f e Figura 6.14g). Estes precipitados ricos em Nb e Ti localizados a 5µm e 1µm da trinca primária não formam nem participam da propagação da trinca.

(a)

(b)

Figura 6.13. Aço submetido a resfriamento contínuo de 0,5 °C/s com posterior teste de HIC observado na região central da chapa. (a) MnS próximo a uma banda grosseira de segregação que trincou bem no meio na direção de laminação; microconstituente AM em contorno de grão; (b) banda é formada por estruturas heterogêneas de maior dureza como martensita, bainita superior, bainita inferior e bainita nodular. Corpo de prova na forma de cupom. MEV. Nital 2%.

(a) MO

(b)

(c)

(d) 0,5°C/s

(e) 0,5°C/s

(f) 0,5°C/s

(g) 0,5°C/s

(b)

Figura 6.14 Aço microligado submetido a resfriamento contínuo de 0,5 °C/s com posterior teste de HIC observado na região central da chapa. (a) Nb,Ti (C,N) dentro de uma banda grosseira de segregação que trincou bem no meio na direção de laminação - MO; (b) banda contendo outro Nb,Ti(C,N) -MEV; (d) Nb(C) -MEV; (f) Nb,Ti(CN) -MEV. Corpo de prova na forma de cupom. Nital 2%.

6.4 SIMULAÇÃO DOS CICLOS TÉRMICOS DA REGIÃO DE GGZAC E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL PARA DIFERENTES $\Delta t_{8/5}$ EM CP DE SEÇÃO QUADRADA.

6.4.1 Ciclos térmicos em corpos de prova de seção quadrada

Nesta seção descrevem-se os resultados da caracterização microestrutural de CP de seção quadrada, extraídos da região central da chapa e tratados no simulador termomecânico Glebble de forma a simular a região GGZAC.

Os ciclos térmicos para a simulação da microestrutura da região de grão grosso da zona afetada pelo calor (GGZAC) foram realizados para diferentes tempos $\Delta t_{8/5}$. O pico de temperatura de 1300°C bem acima da A_{c3} mantido por 2s conseguiu induzir a uma região de grão grosseiro para todos os diferentes tempos de resfriamento. Os tempos de resfriamento $\Delta t_{8/5}$ impostos (7,5s, 10s, 20s e 600s) produziram taxas de resfriamento de 40°C/s, 30°C/s, 15°C/s e 0,5°C/s respectivamente.

O Gráfico 6.2 apresenta a curva tempo vs temperatura para um tempo $\Delta t_{8/5} = 600$ s que corresponde a uma taxa de resfriamento de 0,5°C/s. A lenta velocidade de resfriamento permite que a linha de cor preta que representa o ciclo térmico real no CP acompanhe a linha vermelha que é o ciclo térmico programado. Esta fidelidade deve-se ao longo tempo para a extração de calor do CP.

Gráfico 6.2. Curva de resfriamento para $\Delta t_{8/5} = 600$ s em CP de seção quadrada. Aquecimento a 100°C/s até temperatura de austenitização de 1300 °C.

A curva do Gráfico 6.3 representa a curva tempo vs temperatura para um tempo $t_{8/5} = 20s$. A curva de resfriamento real quase acompanhou o resfriamento programado. Observa-se que para temperaturas menores a $520^{\circ}C$, a curva de resfriamento real começa a se afastar da programada pela maior taxa de extração de calor que deve assumir o equipamento na medida em que diminui a temperatura. O afastamento da curva indica que o resfriamento passou a ser livre "free cooling", que é o resfriamento originado pela extração do calor natural pelas garras de cobre.

Gráfico 6.3. Curva de resfriamento para $t_{8/5}=20s$ em CP de seção quadrada. Aquecimento a $100^{\circ}C/s$ até temperatura de austenitização de $1300^{\circ}C$.

Na maioria dos CP resfriados a um tempo $t_{8/5}=10s$ que equivale a uma taxa de resfriamento de $30^{\circ}C/s$ (Gráfico 6.4a), nota-se que o ciclo de resfriamento real acompanha de forma fidedigna o ciclo programado. Para dois CP quadrados com mais 5mm no seu comprimento (10mm X10mm X76 mm), a curva real se afastou da programada (Gráfico 6.4b); o maior problema durante o resfriamento é a extração de calor em menos tempo e é agravado nestes CP pelo aumento do volume em $0,5cm^3$. Tentou-se projetar CP menores para os tratamentos térmicos no dilatômetro Gleeble, mas estes não permitiriam extrair CP para avaliar as propriedades mecânicas propostas neste estudo. Vale lembrar que estes resfriamentos foram

realizados em um comprimento útil de 10mm do CP com seção quadrada de 10mm, o que representa maior exigência para a extração de calor.

(a)

(b)

Gráfico 6.4. Curvas de resfriamento para $\Delta t_{8/5}=10s$ em CP de seção quadrada com aquecimento a 100C/s até temperatura de austenitização de 1300C. (a) CP de 10mm X 10mm X 71 mm que acompanha o ciclo programado; (b) CP quadrados com 5mm a mais no seu comprimento 10mm X 10mm X 76 mm, que se afastou da curva de resfriamento programada.

Para tempos mais reduzidos $\Delta t_{8/5}=7,5\text{C}^\circ/\text{s}$ equivalente a uma taxa de $40^\circ\text{C}/\text{s}$, a curva de resfriamento acompanha o transcurso do resfriamento programado até aproximadamente 630°C , como observado no Gráfico 6.5a. A maior taxa de resfriamento imposta não conseguiu extrair o calor necessário para manter o resfriamento constante de 7,5s até a temperatura de 500°C , usando finalmente 12,8s para esta geometria de amostras (Gráfico 6.5b).

Gráfico 6.5. (a) Curva de resfriamento para o tempo de resfriamento $\Delta t_{8/5}=7,5\text{s}$ em CP de seção quadrada; (b) Curva que acompanha o transcurso do resfriamento programado até aproximadamente 630°C . Aquecimento a $100^\circ\text{C}/\text{s}$ até temperatura de austenitização de 1300°C .

O Gráfico 6.6a apresenta o conjunto de curvas dos ciclos térmicos simulados para os diferentes $\Delta t_{8/5}$ em CP de seção quadrada. Os tempos de resfriamento $\Delta t_{8/5}=7.5s$, $10s$ e $20s$ projetados para a reprodução da região de GGZAC, apresentaram recalescência (Gráfico 6.6b). Durante o resfriamento a curva apresenta dois estágios: um é o afastamento da curva programada sobre a curva real, assumindo um resfriamento livre condicionado pela condução de calor das garras de cobre; e dois, além de se afastar, a curva apresenta um cotovelo que se afasta ainda mais da curva real (Gráfico 6.6b). Este comportamento também foi observado pelo grupo de Xinghua Yu et al. [3] em um aço microligado com alto teor de cobre para uso naval.

Esta reação exotérmica permite inferir que existiu uma transformação da austenita durante o resfriamento em produtos eutetóides. O afastamento das curvas reais (linhas contínuas) do resfriamento real (linhas descontínuas) (Gráfico 6.6b) é aumentado pelo incremento na saída de calor latente do material. Neste caso as temperaturas do início da recalescência podem estar influenciadas pelas garras de cobre durante o resfriamento.

(b)

Gráfico 6.6. (a) Simulação física dos ciclos térmicos focados na região de grão grosso da zona afetada pelo calor; (b) recalescência nas curvas de resfriamento para $\Delta t_{8/5} = 7.5, 10s$ e $20s$. CP de seção quadrada.

6.4.2 Região com tratamento homogêneo em CP de seção quadrada. Determinação por medidas de dureza e exame micrográfico no comprimento útil para os diferentes $\Delta t_{8/5}$.

Nesta seção descreve-se como foi identificada a região do CP tratado na Glebble que sofreu tratamento térmico homogêneo, e de onde serão retiradas as amostras para os testes de HIC e ensaios mecânicos.

Estes tratamentos em função do $\Delta t_{8/5}$ (7,5s, 10s, 20s e 600s) foram realizados em CP contendo na sua espessura a linha central da chapa. Apresenta-se um corpo de prova para cada $\Delta t_{8/5}$ como exemplo, mas os perfis de dureza foram realizados para cada corpo de prova. Os exames microestruturais ao longo de cada comprimento útil do CP tratado termicamente junto ao perfil de dureza na mesma direção permitiram determinar a área com tratamento homogêneo como apresenta a Figura 6.15, Figura 6.16, Figura 6.17 e Figura 6.18. A necessidade de

determinar a região com tratamento homogêneo, é para selecionar a região a usar dos CP destinados aos diferentes testes nesta região.

As microestruturas dos corpos de prova submetidos a um pico de aquecimento de 1300°C por 1s e resfriados a diferentes tempos $\Delta t_{8/5}$ apresentaram aumento no tamanho de grão para $33 \pm 14 \mu\text{m}$, bem maior que o do material base de $5 \pm 1 \mu\text{m}$. Este resultado é típico de regiões de grão grosso perto do cordão de solda. Estas microestruturas não foram comparadas com as microestruturas obtidas dos CO contendo a espessura da chapa, pois a temperatura de austenitização para os dois casos foi diferente; a temperatura de austenitização para os CP contendo a espessura foi de 900 °C e para a simulação da região de GGZAC foi de 1300 °C.

A Figura 6.15 apresenta a microestrutura da região de GGZAC do CP submetido a um tempo de resfriamento $\Delta t_{8/5}=600\text{s}$ (centro da figura) e o material base (MB) (extremos da figura). A mudança microestrutural foi acompanhada por medidas de dureza ao longo do CP. Com uma dureza do material base de $232 \pm 27 \text{HV}_{0,3}$ pode-se observar uma queda da dureza para $182 \pm 7 \text{HV}_{0,3}$ que corresponde a 8mm da distância do CP tratado termicamente; a baixa dureza pelo resfriamento lento deve-se principalmente ao aumento no tamanho de grão. A análise microestrutural no comprimento tratado revelam uma microestrutura homogênea em aproximadamente 8mm de comprimento do CP de seção quadrada, podendo-se afirmar que este comprimento recebeu tratamento térmico homogêneo.

Macrografia da região de GGZAC tratada a $\Delta t_{8/5}=600\text{s}$ e o MB no sentido longitudinal da amostra e da laminação.

Centro da espessura da chapa. CP de seção quadrada. MO.50X.

Micrografia com maiores aumentos da região de GGZAC submetida a $\Delta t_{8/5}=600\text{s}$ e do material base. CP de seção quadrada. MEV.Nital 2%. 2000X.

Figura 6.15 Microestrutura da região central dos corpos de prova para $\Delta t_{8/5} = 600s$ e seu perfil de dureza ao longo da região de grão grosso da zona afetada pelo calor (GGZAC) e parte do material base (MB).

Menores tempos de resfriamento entre 800°C e 500°C , $\Delta t_{8/5} = 20s$, refinaram a microestrutura elevando levemente a dureza média da região tratada para 243 ± 4 HV03 mantendo-se constante por 7mm (Figura 6.16). A dispersão no perfil de dureza deve-se a que esta região do CP contem a linha central da chapa formada por algumas bandas de maior dureza e regiões com grãos maiores de ferrita. A estrutura se manteve homogênea por 7mm no comprimento sendo esta a região de GGZAC; um pouco mais à direita entre 10 mm e 11 mm, a dureza diminui provavelmente pela maior tamanho de grão nesta região como observado por MO (Figura 6.16).

Macrografia da região de GGZAC tratada a $\Delta t_{8/5} = 20s$ e o MB no sentido longitudinal da amostra e laminação. Centro da espessura da chapa. CP de seção quadrada. MO.50X.

Micrografia com maiores aumentos da região de GGZAC submetida a $\Delta t_{8/5} = 20s$ e do material base. CP de seção quadrada. MEV. Nital 2%. 2000X

Figura 6.16 Microestrutura da região central dos corpos de prova tratados a $\Delta t_{8/5}=20s$ e seu perfil de dureza ao longo da região de grão grosso da zona afetada pelo calor (GGZAC) e parte do material base (MB).

Para um tempo $\Delta t_{8/5}=10s$ a dureza aumentou para 249 ± 10 HV0,3 mantendo-se esta medida ao longo de 9mm (Figura 6.17); o aumento da dureza nessa distância deve-se a uma presença constante de placas bem definidas formando bainita superior e presença de martensita e bainita nodular (BN) [32] (Figura 6.21f). A morfologia da BN tem sido caracterizada pelo G. Spanos [77] e no trabalho clássico do G. Krauss e Thompson [32] sendo catalogada pela presença de placas descontínuas de cementita sem orientação e distribuídas ao acaso num grão de ferrita poligonal. A BG é diferente da BN; a BG foi caracterizada pelo Krauss como grãos contendo partículas de austenita retida ou AM dispersas na matriz e no contorno de grão primário de austenita.

Uma leve diminuição do tempo para $\Delta t_{8/5}=7,5s$, gerou um sutil aumento no perfil de dureza para 258 ± 9 HV0,3 ao longo de 7mm (Figura 6.18). Esta dureza corresponde a uma microestrutura formada por martensita e bainita superior constituindo uma matriz bainítica.

Figura 6.17 Microestrutura da região central dos corpos de prova tratados a $\Delta t_{8/5}=10s$ e seu perfil de dureza ao longo da região de grão grosso da zona afetada pelo calor (GGZAC) e parte do material base (MB).

Figura 6.18 Microestrutura da região central dos corpos de prova tratados a $\Delta t_{8/5}=7,5s$ e seu perfil de dureza ao longo da região de grão grosso da zona afetada pelo calor (GGZAC) e parte do material base (MB).

6.4.2.1 Exame por microscopia óptica nas regiões de GGZAC nos CP quadrados

Observações por MO nas regiões tratadas a diferentes $\Delta t_{8/5}$ com reagente Nital 2% e Klemm1 permitiram caracterizar a microestrutura detectando bandeamento, segregação de elementos de liga e o tipo de grão grosseiro da ZAC. O ataque com Nital sobre a superfície do CP

resfriado a $\Delta t_{8/5} = 600\text{s}$ (Figura 6.19a) revelou um leve bandeamento na linha central da espessura da chapa; a banda é visivelmente formada por estruturas de maior dureza, atingindo $204 \pm 7 \text{ HV}_{0,1}$, maior do que a dureza da matriz, que foi de $168 \pm 12 \text{ HV}_{0,1}$; todas estas medidas foram realizadas com carga de 100g para focalizar a medida nestas regiões, implicando menor número de contornos de grão na região da indentação. Para os demais tempos $\Delta t_{8/5}$ foram observadas leves bandas mais escurecidas na linha central, sem uma marcada diferença na microestrutura da banda com a matriz, a única diferença é o maior tamanho de grão nestas regiões.

(a) $0,5^\circ\text{C/s}$. $\Delta t_{8/5} = 600\text{s}$. 50X

(b) $0,5^\circ\text{C/s}$. $\Delta t_{8/5} = 600\text{s}$. 500X

(c) 15°C/s . $\Delta t_{8/5} = 20\text{s}$. 50X

(d) 15°C/s . $\Delta t_{8/5} = 20\text{s}$. 500X

Figura 6.19. Microestrutura do aço por MO para os diferentes $\Delta t_{8/5}$ (7,5s, 10s, 20s e 600s) que reproduzem a região de GGZAC. MO. Reagente Nital 2%.

Os mesmos CP resfriados a diferentes tempos $\Delta t_{8/5}$ foram atacados com Klemml. As micrografias revelaram claramente uma banda escura de cor azul na linha central da chapa no sentido da laminação (Figura 6.20), o que não é tão evidente com o reagente Nital. Só para o maior tempo de resfriamento $\Delta t_{8/5} = 600s$ foi possível observar que a banda de cor azul é formada por grãos granulares orientados no sentido da laminação. Para os menores tempos observa-se que as bandas tipicamente de cor azul escuro estão formadas por estruturas similares à da matriz quando observado por MO; é possível inferir porém que para os tempos $\Delta t_{8/5}$ (7,5s, 10s, 20s) a segregação de elementos de liga e microliga permanece na região central, como evidenciado pelas bandas coloridas no sentido da laminação na região segregada. As medidas de

realizadas por sonda EDS nestas regiões segregadas não conseguiram detectar variação no perfil composição química.

$\Delta t_{8/5} = 600s$. 50X

(b) $\Delta t_{8/5} = 600s$. 100X

(c) $\Delta t_{8/5} = 20s$. 50X

(d) $\Delta t_{8/5} = 20s$. 100X

(e) $30^{\circ}C/s$. $\Delta t_{8/5} = 10s$. 50X

(f) $30^{\circ}C/s$. $\Delta t_{8/5} = 10s$. 100X

Figura 6.20. Microestrutura do aço por MO atacada com Klemm1 para os diferentes $\Delta t_{8/5}$ (7,5s, 10s, 20s e 600s) que reproduzem a região de GGZAC. MO.

Na Tabela 6.2 apresenta-se as durezas medidas nas bandas e regiões segregadas para os corpos de prova resfriados a diferentes tempos $\Delta t_{8/5}$. Observa-se que na medida que diminui o tempo de resfriamento a dureza da banda aumenta de $182 \pm 4HV0,1$ para $289 \pm 17 HV0,1$ e a matriz de $162 \pm 4 HV0,1$ para $291 \pm 16 HV0,1$ como observado no Gráfico 6.7. A microestrutura das bandas para os tempos de $\Delta t_{8/5} = 7,5s$, 10s e 20s quando observada por microscopia óptica é similar com a matriz.

Tabela 6.2 Dureza das bandas ou regiões segregadas e a matriz em função dos diferentes tempos de resfriamento $\Delta t_{8/5}$.

Tempo de resfriamento $\Delta t_{8/5}$ (s)	Dureza HV0,1			
	Banda-Região Segregada	DesvPad	Matriz	DesvPad
7,5	289	17	291	16
10	284	17	250	5
20	270	19	215	16
600	182	4	162	4

Gráfico 6.7 Curva de dureza das bandas ou regiões segregadas e a matriz em função dos diferentes tempos de resfriamento $\Delta t_{8/5}$.

6.4.2.2 Exame por MEV nas regiões de GGZAC em CP de seção quadrada

Com maiores aumentos, fazendo uso da MEV (Figura 6.21), a microestrutura foi caracterizada para cada tempo $\Delta t_{8/5}$ focando o exame na região central da chapa. A Figura 6.21a e Figura 6.21b) correspondentes tempos de resfriamentos $\Delta t_{8/5}=600s$, apresenta uma matriz formada por grãos grosseiros de FP e leves bandas orientadas no sentido da laminação. As bandas estão formadas por perlita e microconstituente AM, produto da transformação parcial da austenita. Pode se observar que esta estrutura produto da região de GGZAC não é recomendada no aço microligado para esta aplicação.

Para tempos menores de resfriamento $\Delta t_{8/5} = 20s$, a microestrutura na região central da chapa não apresenta bandas de segregação aparentes, mas isto não significa que tenha ocorrido homogeneização por difusão de elementos na linha central pois não houve tempo para isto (Figura 6.21c e Figura 6.21d). A matriz é formada principalmente por FA e bainita nodular (BN). Os grão da microestrutura estão levemente refinados quando comparado com o tempo de resfriamento anterior.

Com a redução do tempo para $\Delta t_{8/5} = 10s$ não foram observadas bandas. A matriz é formada por BS, BN e algumas estruturas isoladas de martensita (Figura 6.21e e Figura 6.21f).

Finalmente para o menor tempo $\Delta t_{8/5} = 7.5s$, a microestrutura é formada por uma matriz de BS e BN com maior formação de martensita (Figura 6.21g e Figura 6.21h). Para este curto

tempo de resfriamento não foi possível observar bandas na linha central do CP (que contem o centro da chapa).

(a) $0,5^{\circ}\text{C/s}$. $\Delta t_{8/5} = 600\text{s}$

(b) $0,5^{\circ}\text{C/s}$. $\Delta t_{8/5} = 600\text{s}$

(c) 15°C/s . $\Delta t_{8/5} = 20\text{s}$

(d) 15°C/s . $\Delta t_{8/5} = 20\text{s}$

(e) 30°C/s . $\Delta t_{8/5} = 10\text{s}$

(f) 30°C/s . $\Delta t_{8/5} = 10\text{s}$

Figura 6.21. Microestrutura do aço por MEV para os diferentes tempos $\Delta t_{8/5}$ (7,5s, 10s, 20s e 600s). Corpos de prova de seção quadrada. Região de GGZAC no centro da espessura da chapa. MEV. Nital 2%.

A bainita observada na Figura 6.21d, Figura 6.21f e Figura 6.21h é formada por placas de ferrita, com filmes de uma segunda fase entre elas. Não é claro na micrografia se os filmes de segunda fase entre as placas que formam a bainita sejam predominantemente de cementita ou sejam de austenita retida estabilizada pela segregação de C, como discutido por Krauss [32], G. Spanos [77] e Li et al., [78]; para esclarecer esta dúvida foram obtidos espectros de difração de raios X destas amostras.

Segundo as fichas JCPDS, o espectro obtido do CP submetido a um tempo de resfriamento $\Delta t_{8/5} = 20s$, mostrou presença de ferrita (ficha JCDPS 00-006-0696, Tabela 6.3) e martensita (ficha JCDPS 00-044-1293, Tabela 6.4) como observado no Gráfico 6.8a; surpreendentemente foram encontrados indícios da presença de austenita como indicado nos picos do Gráfico 6.8c (ficha JCDPS 00-052-0512, Tabela 6.5). Não foram observados picos referentes à cementita, provavelmente porque sua fração volumétrica é muito baixa em um aço de tão baixo carbono.

Tabela 6.3. Lista de Picos da Ferrita. Ficha JCPDS 00-006-0696.

Nº	Plano	2Theta [graus]
1	(110)	44,674
2	(200)	65,023
3	(211)	82,335
4	(220)	98,949
5	(310)	116,39

Tabela 6.4. Lista de Picos da Martensita. Ficha JCPDS 00-044-1293

N°	Plano	2Theta [graus]
1	(101)	43,682
2	(110)	45,002
3	(002)	61,404
4	(200)	65,521
5	(112)	79,283
6	(211)	82,088
7	(202)	96,140
8	(220)	99,872
9	(103)	108,608
10	(301)	116,635
11	(310)	117,674

Tabela 6.5. Lista de Picos da Austenita. Ficha JCPDS 00-052-0512

N°	Plano	2Theta [graus]
1	(111)	43,279
2	(200)	50,405
3	(220)	74,054
4	(311)	89,842
5	(222)	95,043
6	(400)	116,779

Para um tempo de resfriamento de 10s também foi detectada ferrita, martensita e leve presença de austenita retida (Gráfico 6.8b).

O mesmo espectro foi registrado para o tempo de 7,5s (Gráfico 6.8c) identificando ferrita e indícios de M. Os picos de austenita são mais evidentes quando comparado com os tempos anteriores. Pode-se concluir que a austenita retida cresce na medida em que se diminuiu o tempo de resfriamento.

Gráfico 6.8. (a) Espectros de difração de raios X na região de GGZAC para a condição $\Delta t 8/5$ 20s; (b) Picos das fichas coincidentes para ferrita (linhas vermelhas), austenita (linhas azuis) e martensita (linhas pretas); (c) amplificação do espectro na faixa dos ângulos 2θ 40° e 55° indicando indícios de austenita retida.

Gráfico 6.9. (a) Espectros de difração de raios X na região de GGZAC para a condição $\Delta t_{8/5}$ 10s; (b) Picos das fichas coincidentes para ferrita (linhas vermelhas), austenita (linhas azuis) e martensita (linhas pretas); (c) amplificação do espectro na faixa dos ângulos 2θ 40° e 55° indicando indícios de austenita retida.

Gráfico 6.10. (a) Espectros de difração de raios X na região de GGZAC para a condição $\Delta t_{8/5}$ 7,5s; (b) Picos das fichas coincidentes para ferrita (linhas vermelhas), austenita (linhas azuis) e martensita (linhas pretas); (c) amplificação do espectro na faixa dos ângulos 2θ 40° e 55° indicando indícios de austenita retida.

6.4.3 Perfil de durezas na espessura dos CP de seção quadrada para os diferentes $\Delta t_{8/5}$

Neste item são apresentados os resultados dos perfis de dureza ao longo da espessura do corpo de prova quadrado, tratados na Gleeble para determinar a influência das bandas ou regiões segregadas na dureza; estas medidas não podem ser comparadas com as medidas de dureza realizadas ao longo do corpo de prova, apresentadas no item 6.5.2, as quais foram realizadas com a finalidade de determinar o comprimento homogêneo tratado termicamente.

A espessura do CP corresponde a 10 mm da espessura real da chapa obtidas da região central contendo as bandas com segregação de elementos de liga (Figura 5.6 e Figura 5.7). O Gráfico 6.11 apresenta a média de três perfis de dureza medidos em um CP para cada tempo $\Delta t_{8/5}=7,5s$, 10s, 20s e 600s; as medidas foram realizadas em corpos de prova longitudinais. Observa-se que o desvio em cada ponto do perfil de dureza ao longo da espessura do CP possivelmente é originado pelas diferentes regiões segregadas que formaram fases duras. O ataque com Klemm1 permitiu identificar com maior clareza as bandas e regiões segregadas por elementos de liga que podem ter causado a dispersão em cada perfil de dureza.

As maiores durezas foram observadas para os tempos de resfriamentos $\Delta t_{8/5}=7,5s$ e 10s com dureza média de 284 ± 8 HV0,3 e 250 ± 6 HV0,3 respectivamente. Para tempos $\Delta t_{8/5}=20s$, com dureza média de 212 ± 6 HV0,3 é a mais próxima da dureza do material base de 232 ± 27 HV0,3, mas com microestrutura diferente. Longos tempos de resfriamento $\Delta t_{8/5}=600s$ baixaram a dureza ao longo da espessura para 171 ± 12 HV0,3.

(a) Dureza média do perfil ao longo da espessura. $284 \pm 8 \text{ HV0,3}$

(b) Dureza média do perfil ao longo da espessura = $258 \pm 3 \text{ HV0,3}$

(c) Dureza média do perfil ao longo da espessura. $212 \pm 6 \text{ HV0,3}$

(d) Dureza média do perfil ao longo da espessura $171 \pm 12 \text{ HV0,3}$

Gráfico 6.11. Perfis de dureza ao longo da espessura dos CP que representam a região central da chapa para $\Delta t_{8/5} = 7,5\text{s}$, 10s, 20s e 600s.

No Gráfico 6.12 são comparadas as durezas dos diferentes tempos $\Delta t_{8/5} = 7,5\text{s}$, 10s, 20s e 600s. O perfil de dureza aumenta quando o tempo $\Delta t_{8/5}$ diminui principalmente pela maior presença de bainita e martensita.

Gráfico 6.12. Relação dos perfis de dureza ao longo da espessura dos CP tratados termicamente a diferentes tempos $\Delta t_{8/5}$.

Uma segunda correlação de perfis de dureza foi realizada, ao longo da espessura entre diferentes CP para um mesmo tempo $\Delta t_{8/5}$. Foram comparadas as durezas médias dos perfis de CP longitudinais e transversais, comprovando a reprodutibilidade dos ensaios, pois não apresenta alta dispersão. A Tabela 6.6 apresenta a média de dureza para quatro perfis medidos a cada milímetro para cada tempo de resfriamento. As medidas foram realizadas em CP diferentes para cada taxa de resfriamento.

Tabela 6.6. Média do perfil de dureza dos CP transversais e longitudinais para os tempos de resfriamento $\Delta t_{8/5}$ = 7,5s, 10s, 20s e 600s.

$\Delta t_{8/5}$ (s)	HV0,3
7,5	274+/-4
10	258+/-8
20	229+/-16
600	188+/-10

6.5 SIMULAÇÃO DOS CICLOS TÉRMICOS DA REGIÃO DE GGZAC E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL PARA DIFERENTES $\Delta T_{8/5}$ EM CP DE SEÇÃO CIRCULAR

Este item apresenta os resultados microestruturais dos corpos de prova de seção circular submetidos aos mesmos ciclos térmicos no dilatômetro Gleeble que as amostras de seção quadrada. Ao contrário das amostras de seção quadrada, o resfriamento real divergiu do resfriamento programado no final do tratamento, devido à maior massa e menor superfície específica das amostras.

6.5.1 Ciclos Térmicos em CP de seção circular

As amostras de seção circular foram submetidas aos mesmos ciclos térmicos das amostras de seção quadrada. As curvas no Gráfico 6.13 representam as curvas dos ciclos térmicos para um CP de seção circular. As duas curvas de resfriamento real (cor preta no centro do CP e cor vermelha no extremo do CP) representam o resfriamento em duas regiões do comprimento efetivo de 40 mm tratado termicamente (Figura 6.22). Essas duas curvas de resfriamento real não acompanham o resfriamento programado (cor verde) devido à maior quantidade de calor a extrair em um menor tempo neste CP. Neste caso, os CP experimentaram resfriamento livre que é controlado pela extração de calor através das garras de cobre do dilatômetro Gleeble.

Para aproveitar a simulação destes ciclos térmicos que representam a região de GGZAC, os CP serão estudados baixo um resfriamento livre como estudado por Xinghua Yu e sua equipe [3].

Gráfico 6.13. Curvas de resfriamento real (cor preta no centro do CP e cor vermelha no extremo do CP) do resfriamento em duas regiões do comprimento efetivo (40mm) tratado termicamente. Resfriamento para $\Delta T_{8/5} = 10s$ em CP de seção circular.

Figura 6.22 Corpo de prova de seção circular tratado termicamente indicando o posicionamento do segundo termopar a 16mm do centro.

Os ciclos de resfriamento experimentados nos CP circulares para cada $\Delta T_{8/5}$ programado estão representados no Gráfico 6.14. Observa-se que só para o tempo de resfriamento $\Delta T_{8/5} = 600s$ o ciclo térmico experimentado foi igual ao programado. Para $\Delta T_{8/5} = 7.5, 10$ e $20s$ os ciclos térmicos entre $800^{\circ}C$ e $500^{\circ}C$ experimentaram resfriamento livre [3] condicionado à transferência de calor das garras de cobre do simulador Gleeble; observa-se que as curvas de resfriamento real para estas condições não acompanham o programado ao apresentar variações na inclinação das curvas de resfriamento.

Gráfico 6.14. Curvas de resfriamento real no comprimento útil nos CP de seção circular resfriados livremente. Medidas baseadas no termopar no centro do CP que atinge os 1300 °C.

6.5.2 Determinação da região com tratamento homogêneo para os diferentes $\Delta t_{8/5}$ nos CP de seção circular por dureza e análise microestrutural.

Usando o mesmo procedimento para a determinar a região com tratamento homogêneo dos CP de seção quadrada, dureza e exame microestrutura, apresenta-se a continuação os perfis de dureza ao longo da região tratada e as microestruturas para as diferentes condições de resfriamento.

6.5.2.1 Perfil de dureza ao longo da região tratada termicamente.

O Gráfico 6.15 apresenta o perfil de dureza media para cada tempo de resfriamento ao longo do comprimento útil tratado termicamente até o material base dos CP circulares. O comportamento da dureza media para cada resfriamento foi condicionado pelo resfriamento livre como observado no Gráfico 6.14. A dispersão dos dados deve-se a possíveis bandas de segregação, inclusões ou precipitados. O resfriamento livre experimentado pelas condições iniciais de $\Delta T_{8/5} = 7,5, 10$ e $20s$, fazem que os desvios estejam na mesma faixa de dureza.

Observa-se que o ciclo com $\Delta T_{8/5} = 600s$ foi o que apresentou menor dureza com uma média de $193 \text{ HV}_{0,3} \pm 11$ seguido do $\Delta T_{8/5} = 20s$ com uma dureza de 246 ± 7 . Menores tempos de resfriamento de 10s e 7,5s apresentaram durezas de 250 ± 6 e $254 \pm 6 \text{ HV}_{0,3}$ respectivamente.

Gráfico 6.15 Relação dos perfis de dureza ao longo do comprimento útil resfriados inicialmente a diferentes tempos $\Delta T_{8/5}$ com posterior resfriamento livre. CP de seção circular.

O perfil de dureza ao longo do CP circular permitiu determinar a região efetiva de tratamento térmico. Como a região foi resfriada livremente e ao longo do CP atingiu diferentes picos de temperatura, de máximo 1300°C no centro do CP e 1000°C nos extremos do corpo de prova a 16mm do centro. Observa-se que a 16mm não se tem variação na dureza. Para o tempo de resfriamento $\Delta t_{8/5} = 600s$ foi possível obter o resfriamento programado no CP. O Gráfico 6.16 apresenta a média da dureza para cada resfriamento livre. As médias do perfil de dureza para cada tempo de resfriamento foram calculadas na distância $\pm 16\text{mm}$ a partir do centro dos CP, que é a região onde apresenta maior estabilização das durezas.

Gráfico 6.16. Media das durezas para cada tempo $\Delta t_{8/5}$ em corpos de prova de seção circular.

6.5.2.2 Microestruturas dos corpos de seção circular submetidos a resfriamento livre.

A Figura 6.23 apresenta a microestrutura para cada resfriamento experimentado nos CP de seção circular focada na região central da chapa. Como a extração de calor não foi suficiente para manter as condições de resfriamento para os tempos $\Delta t_{8/5} = 7,5s$, $10s$ e $20s$, os CP experimentaram resfriamento livre condicionados pelas garras de cobre do simulador Gleeble. Para todas as transformações $\Delta t_{8/5} = 7,5s$, $10s$, $20s$ e $600s$ observou-se grão grosseiro da austenita primária característicos das microestruturas das regiões de GGZAC.

Para $\Delta t_{8/5} = 600s$ que foi o único que acompanhou a taxa de resfriamento programado, a microestrutura é formada por grão de ferrita e poucas ilhas de aparente bainita nodular distribuída ao acaso na matriz (Figura 6.23a e Figura 6.23b). Para esta condição, o tamanho de grão na região central apresenta tamanhos de grãos heterogêneos, apresentando alta dispersão nas medidas. A microestrutura apresentou grão pouco refinado de tamanho meio $35 \pm 20 \mu m$ quando comparado com o material base de $5 \pm 1 \mu m$, indicando maior tempo de permanência no campo austenítico antes de transformar para ferrita e grão grosseiro de austenita primária. Parte de estes contornos da austenita primária encontram-se acompanhados de AM (Figura 6.24a e Figura 6.24b).

Com a redução do tempo de resfriamento para $20s$ foram obtidas estruturas de grão grosseiro de $31 \pm 18 \mu m$ de tamanho com poucas placas de cementita (Figura 6.23c e Figura 6.23d); estas placas tentam formar blocos isolados dentro de um grão [79]. Fala-se cementita formando BN e BG, mas pode existir presença de austenita retida com transformação parcial para

martensita (AM) que acompanha a cementita (Figura 6.24c e Figura 6.24d). A formação de AM pode ser incentivada pela segregação de elementos de liga na região central da espessura da chapa.

A maioria das estruturas têm uma organização clássica de BN [77] apresentando precipitados de cementita dispersos e descontínuos sem orientação aparente (Figura 6.23e e Figura 6.23f); algumas estruturas com presença de AM na forma de pequenas gotas misturada com possíveis precipitados de cementita foram identificadas como bainita granular (BG) como caracterizado por Habraken e seu grupo [80].

(a) $\Delta t_{8/5} = 600s$. 500X

(b) $\Delta t_{8/5} = 600s$. 1000X

(c) $\Delta t_{8/5} = 20s$. 500X

(d) $\Delta t_{8/5} = 20s$. 1000X

(e) $\Delta t_{8/5} = 10s$. 500X

(f) $\Delta t_{8/5} = 10s$. 1000X

(g) $\Delta t_{8/5} = 7.5s$. 500X

(h) $\Delta t_{8/5} = 7.5s$. 1000X

Figura 6.23. Microestruturas dos corpos de seção circular resfriados a diferentes $\Delta t_{8/5}$. MO. Nital 2%.

Já para o menor tempo de $\Delta t_{8/5} = 10s$, os grãos de tamanho $33 \pm 9 \mu m$ já não são formados por blocos de placas de cementita ou AM (Figura 6.23e e Figura 6.23f); os grãos contêm pequenas placas isoladas e finos precipitados de cementita sem uma orientação aparente como resultado de um crescimento não cooperativo originado pelo curto tempo de transformação. Estas características foram confirmadas pela observação por MEV (Figura 6.24 e Figura 6.24f).

Um menor tempo de resfriamento imposto de $\Delta t_{8/5} = 7,5s$ a partir de uma estrutura de austenita, apresentou uma estrutura com maior presença de placas e precipitados dispersos de cementita dentro de grãos primários de austenita formando BN (Figura 6.23g e Figura 6.23h) com tamanho $33 \pm 9 \mu m$. Estas placas são mais finas e encontram-se a uma menor distância uma

da outra (Figura 6.24g e Figura 6.24h) do que a condição anterior. Nos contornos dos pacotes ou grãos primários de austenita observa-se presença de AM. Entende-se como grãos primários de austenita, os grãos formados durante a austenitização do material.

Em todas as condições de resfriamento revela-se formação de grãos grosseiros de austenita primária, formada em alta temperatura (1300°C), e que após a decomposição originou diferentes microestruturas análogas às regiões de GGZAC geradas durante a solda no material base.

(a) $\Delta t_{8/5} = 600s$. 1000x

(b) $\Delta t_{8/5} = 600s$. 3000x

(c) $\Delta t_{8/5} = 20s$. 1000x

(d) $\Delta t_{8/5} = 20s$. 3000x

Figura 6.24 Microestruturas dos corpos de seção circular resfriados a diferentes $\Delta t_{8/5}$. MEV. Nital 2%.

Como o resfriamento experimentado nos CP de seção circular foi menos acelerado que o experimentado pelo CP quadrados, estes originaram estruturas formadas principalmente de bainita e FA sem presença de grãos evidentes de M com durezas diferentes aos CP de seção quadrada; portanto sua discussão será individual de forma a apresentar este método de estudo da região de GGZAC mudando o CP.

6.5.3 Dilatometria

Neste item são apresentados os resultados das curvas de dilatometria realizadas nos CP de seção o circular nas diferentes condições de resfriamento como apoio na caracterização das microestruturas transformadas.

As medidas de dilatometria no dilatômetro termomecânico Gleeble só foram realizadas em amostras de seção circular, dada a geometria do Transformador Diferencial de Variação Linear (LVDT) da Gleeble, que mede a mudança na direção radial do CP. Para cada $\Delta t_{8/5}$ foi possível determinar o início e fim de transformação das fases durante o resfriamento. O Gráfico 6.17 apresenta a curva dilatométrica para um dos ciclos simulados: aquecimento a uma taxa de 100°C/s até um pico de temperatura de 1300°C por 2s e tempo de resfriamento $\Delta t_{8/5}=10\text{s}$. Pelo método das tangentes foram determinados os tempos e temperaturas de transformação para cada condição de resfriamento; pela temperatura de transformação de $591 \pm 7^\circ\text{C}$ pode-se inferir uma possível transformação para bainita nesta condição.

Gráfico 6.17. Curva de dilatometria para $\Delta t_{8/5}=10\text{s}$ em um CP de seção circular. Aquecimento a 100°C/s até temperatura de austenitização de 1300°C ficando no patamar por 2s.

Na Tabela 6.7 apresentam-se as temperaturas de início (Ar3) e fim da transformação da austenita (Ar1) para cada tempo de resfriamento e sua respectiva temperatura Ac1. A redução do tempo de resfriamento $\Delta t_{8/5}$ diminui a temperatura de transformação Ar3 e Ar1 (Gráfico 6.18); a baixa temperatura de transformação indica uma transformação bainítica para estes aços, coerente com as morfologias de bainita observada para todos os tempos de resfriamento exceto para

$\Delta t_{8/5}=600\text{s}$ onde a microestrutura é formada por ferrita e poucos agregados eutetóides dispersos na matriz transformado a $653 \pm 35^\circ\text{C}$.

Tabela 6.7. Temperaturas de início e fim da transformação $\gamma \rightarrow \alpha$ para diferentes $\Delta t_{8/5}$.

$\Delta t_{8/5}$ (s)	7,5	10	20	600
Ac1	732 ± 12	738 ± 10	730 ± 28	745 ± 2
Ar3	596 ± 16	591 ± 7	597 ± 4	653 ± 35
Ar1	376 ± 2	377 ± 4	405 ± 29	445 ± 18

Gráfico 6.18. Temperaturas de início e fim de transformação Ar3 e Ar1 para os tempos de resfriamento $\Delta t_{8/5} = 7,5\text{s}$; 10s; 20s e 600s.

6.6 SUSCEPTIBILIDADE À HIC NOS CP DE SEÇÃO QUADRADA QUE REPRODUZEM A REGIÃO DE GGZAC.

Esta seção expõe as microestruturas após as amostras serem submetidas a testes de HIC, para as diferentes condições de resfriamento. As observações foram focadas na região central da chapa contida nos corpos de prova de seção quadrada.

Só foram observadas trincas por HIC em amostras condicionadas a tempos de resfriamento $\Delta T_{8/5} = 10s$ e $20s$; estas trincas estão orientadas no sentido da laminação na região central da chapa.

As trincas observadas na superfície da amostra sem ataque (Figura 6.25a) para $\Delta T_{8/5} = 20s$, revelaram a participação das inclusões como MnS (Figura 6.25b e Figura 6.25c) na região de GGZAC.

(a) $\Delta t_{8/5} = 20s$. BSE

(b) $\Delta t_{8/5} = 20s$. BSE

(c) Espectro da inclusão de MnS da figura b.

Figura 6.25. Inclusões no avanço da trinca na região de GGZAC após testes de HIC. CP submetido a um tempo de resfriamento de $\Delta T_{8/5} = 20s$.

Foram observados precipitados de Nb,Ti(N) facetados sem seus contornos deteriorados pelo hidrogênio (Figura 6.26a e Figura 6.26c); um ponto importante é que estes precipitados não participam em nenhum momento da nucleação e propagação da trinca apesar de estar localizados

a uma distância entre 10 μ m e 20 μ m da trinca primária. Inclusões de MnS arredondadas foram observadas na região onde se propagam as trincas (Figura 6.26b e Figura 6.26d) e inclusões Al₂O₃ no caminho da trinca (Figura 6.26b e Figura 6.26e).

(a) $\Delta t_{8/5} = 20$ s. BSE

(b) $\Delta t_{8/5} = 20$ s. SE

(c) Espectro do precipitado de (Nb,Ti)N facetados da figura a.

(d) Espectro da inclusão de MnS no ponto "1" da figura b.

(e) Espectro da inclusão de Al_2O_3 no ponto "2" da figura b.

Figura 6.26 Precipitados e inclusões na região GGZAC dentro e fora da trinca após testes de HIC. CP submetido a um tempo de resfriamento de $\Delta T_{8/5}=20\text{s}$. MEV. Nital 2%.

Para o tempo de resfriamento para $\Delta T_{8/5} = 10\text{s}$ também foram observadas inclusões de MnS no caminho da trinca (Figura 6.27a e Figura 6.27c). Precipitados ricos em Nb e Ti foram observados perto da trinca primaria sem participar de sua propagação e sem nucleação de trincas (Figura 6.27b e Figura 6.27d).

(a) (i) $\Delta t_{8/5}=10\text{s}$. SE

(b) (j) $\Delta t_{8/5} = 10\text{s}$. BSE

(c) (k) Espectro da inclusão de MnS mostrada na figura a.

(d) (m) Espectro do precipitado de Nb,Ti(C,N) assinalado na figura b.

Figura 6.27 Precipitados e inclusões perto da trinca principal. MEV. Nital 2%.

A Figura 6.28 e Figura 6.29 apresenta trincas ao longo das diferentes microestruturas na região de GGZAC após testes de HIC. Estas microestruturas correspondem a tempos $\Delta t_{8/5} = 20s$ e $10s$ que mostraram maior sensibilidade ao hidrogênio, sendo evidenciada pela presença de trincas na região central da chapa. Para os corpos resfriados a $\Delta t_{8/5} = 20s$ a microestrutura formada por B, FA e pouca presença de M, apresentou propagação de trincas do tipo intergranular e transgranular (Figura 6.28).

(a) Fratura ao longo da região central da espessura da chapa. $\Delta t_{8/5} = 20s$.

(b)

(c)

(d)

(e)

Figura 6.28. Microestruturas resultado da simulação da região GGZAC após testes de HIC nas amostras resfriadas a $\Delta t_{8/5} = 20s$. MEV. Nital 2%

Nas amostras obtidas a $\Delta t_{8/5} = 10s$, com a presença de bainita superior, bainita inferior, bainita nodular e martensita, observaram-se trincas intergranulares nos contornos da austenita

primária e trincas transgranulares (Figura 6.29). Esta trinca esta localizada no centro da espessura da chapa.

Para o tempo de resfriamento mais lento $\Delta t_{8/5} = 600s$, assim como para o menor tempo, de $\Delta t_{8/5} = 7,5s$, não foram observadas trincas.

(a) Fratura ao longo da região central da espessura da chapa. $\Delta t_{8/5} = 10s$. MO. Nital 2%.

(b)

(c)

Figura 6.29. Microestruturas resultado da simulação da região GGZAC após testes de HIC nas amostras resfriadas a $\Delta t_{8/5} = 10s$. MEV. Nital 2%

6.6.1 Susceptibilidade à HIC em CP que simulam a região de GGZAC, zona de transição e material base.

Esta seção apresenta os resultados microestruturais de corpos de prova contendo material base, região de transição e região de GGZAC após testes de HIC. O objetivo destes ensaios foi avaliar as trincas formadas no material base (como recebido) e o comportamento das trincas quando ingressam nas regiões de GGZAC.

Um grupo de CP nas dimensões como tratados no simulador Gleeble (10 mm X 10 mm X 76 mm) contendo material base, região de transição e região de GGZAC foi submetido a testes de HIC. São apresentados os CP nas condições $\Delta t_{8/5} = 600s$ e 7,5s que não trincaram nos testes

de HIC. O objetivo foi avaliar as trincas formadas no material base (como recebido) e o mecanismo de detenção quando ingressem nas regiões de GGZAC. Observa-se na Figura 6.30, correspondente à transição entre a estrutura como recebida e a tratada na Gleeble para tempos de resfriamento $\Delta t_{8/5} = 600s$ uma perceptível trinca no material base propagando-se na região central da chapa ao longo das bandas de segregação no material base (Figura 6.30 e Figura 6.31a). Quando a trinca entra na região GGZAC (Figura 6.31b), as estruturas de maior dureza que formam a banda já não são continuas; ou seja, estruturas como a martensita estão separadas como observado na Figura 6.31c e Figura 6.31d. Nesta região de GGZAC, a trinca se detém. A matriz da região de GGZAC no entanto não apresentou trinca em toda sua superfície (Figura 6.31e e Figura 6.31f) como contatado nos testes anteriores.

A estrutura de martensita é caracterizada por estar formada por pacotes de placas como assinalado na Figura 6.31c. O AM na forma de grãos de menor tamanho que os da martensita apresentam uma superfície mais lisa (Figura 6.31d) por não experimentar ataque pelo reagente Nital e localizam-se em contornos de três o mais grãos.

Figura 6.30. Macrografia do CP como tratados na Gleeble após testes de HIC resfriadas a $\Delta t_{8/5} = 600s$. Trinca ao longo da região central do material base (MB). MO. Nital2%.

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

Figura 6.31. Microestruturas do CP como tratados na Gleeble após testes de HIC nas amostras resfriadas a $\Delta t_{8/5} = 600$ s. Trinca ao longo da região central do MB. MEV. Nital 2%.

A Figura 6.32correspondente à transição entre a estrutura como recebida (material base) e a região de GGZAC tratada na Gleeble para tempos de resfriamento $\Delta t_{8/5}= 7,5s$ após testes de HIC. Observa-se trincas ao longo da região central do material base na direção de laminação que se propagam até a zona de transição detendo-se como observado na Figura 6.33a. A trinca avança ao longo da banda (Figura 6.33b) e quando a banda não tem mais continuidade de fases duras orientadas, a trinca se detém na zona de transição em uma matriz de ferrita poligonal (Figura 6.33c).

Figura 6.32 Macrografia do CP como tratados na Gleeble após testes de HIC resfriadas a $\Delta t_{8/5}= 7,5s$. Trinca ao longo da região central do material base (MB). MO. Nital 2%.

(a) MO

(b)

(c)

Figura 6.33 Microestruturas do CP como tratados na Gleeble após testes de HIC nas amostras resfriadas a $\Delta t_{8/5} = 7,5s$. Trinca detendo-se quando avança da região de transição do material base para a região de GGZAC (izquierda para direita). Nital 2%. MO e MEV.

6.7 ENSAIO DE IMPACTO

Nesta seção apresentam-se os resultados das energias absorvidas nos ensaios de impacto Charpy e as fractografias dos CP de seção quadrada para cada tempo de resfriamento. Os ensaios

foram realizados a 0°C, como previsto na norma API, ao passo que os testes de HIC descritos na seção anterior foram realizados a temperatura ambiente, como previsto na norma NACE.

O Gráfico 6.19 apresenta a curva da energia absorvida no ensaio Charpy a 0°C [1] para as quatro condições de resfriamento $\Delta t_{8/5} = 7,5s, 10s, 20s$ e 600s. Os dados das energias medidas são apresentadas na Tabela 6.8 . A medida que aumenta o tempo de resfriamento $\Delta t_{8/5}$ a energia diminui, passando de $170J \pm 30$ para $22J \pm 1$. Embora o $\Delta t_{8/5} = 600s$ tenha uma microestrutura de grão de ferrita poligonal com baixa dureza, sem presença de bandas, e comportamento dúctil no ensaio de tração a temperatura ambiente, esta foi a estrutura com menor energia absorvida no impacto a 0°C, $22J \pm 1$, correspondente a uma fratura frágil (Figura 6.34a) por clivagem (Figura 6.34b).

A diminuição do tempo de resfriamento para $\Delta t_{8/5} = 20s$ e $10s$, motivou a formação de estruturas bainíticas que absorveram maior energia no impacto de 76 ± 14 J e 170 ± 30 J respectivamente; para $\Delta t_{8/5} = 20s$ a fratura ainda é predominantemente frágil por clivagem com pequenas regiões de quase clivagem (Figura 6.34c e Figura 6.34d); para $\Delta t_{8/5} = 10s$ a fratura apresenta-se quase toda com aspecto de quase clivagem (Figura 6.34e e Figura 6.34f).

Tabela 6.8 Energia absorvida em ensaios de impacto Charpy a 0°C em CP submetidos a tempos de resfriamento $\Delta t_{8/5} = 7,5s, 10s, 20s$ e 600s e no material base (MB).

CP	Ensaio Charpy (J)			Media
	1	2	3	
MB	129,5	129,7	129	129 ± 0
$\Delta t_{8/5} 600$	20,5	21	23	22 ± 1
$\Delta t_{8/5} 20$	79	60	88	76 ± 14
$\Delta t_{8/5} 10$	195	180	136	170 ± 30
$\Delta t_{8/5} 7,5$	162	129	174	155 ± 23

Para o menor tempo de resfriamento $\Delta t_{8/5} = 7,5s$, a estrutura não continuou a tendência do aumento na energia absorvida tendo uma queda para $155 \pm 23J$, que corresponde a uma fratura principalmente frágil por clivagem como observado na Figura 6.34g e Figura 6.34h.

O material como recebido testado a 0 °C, conseguiu absorver uma energia de $129 \pm 0,15$ J que corresponde a uma fratura dúctil formada por alvéolos (Figura 6.34i e Figura 6.34j); a

fratura apresenta trincas perpendiculares ao plano da superfície da fratura no sentido da laminação possivelmente acompanhando os contornos das bandas de segregação.

(a) $\Delta t_{8/5}=600$ s (22 ± 1 J)

(b) $\Delta t_{8/5}=600$ s

(c) $\Delta t_{8/5}=20$ s (76 ± 14 J)

(d) $\Delta t_{8/5}=20$ s

(e) $\Delta t_{8/5}=10$ s (170 ± 30 J)

(f) $\Delta t_{8/5}=10$ s

(g) $\Delta t_{8/5}=7,5$ s (155 ± 23 J)

(h) $\Delta t_{8/5}=7,5$ s

(i) MB ($129\pm0,15$ J)

(j) MB

Figura 6.34 Fractografia dos corpos de prova tratados $\Delta t_{8/5}=600$ s, 20s, 10s e 7,5s após o ensaio Charpy.

Gráfico 6.19 Curva da energia absorvida no ensaio de impacto Charpy a uma temperatura de 0°C para os diferentes tempos de resfriamento $\Delta t_{8/5}$ obtidos e material base.

6.8 ENSAIO DE TRAÇÃO

Os tratamentos térmicos feitos com a Gleeble em CP cilíndricos para extrair amostras de ensaio de tração foram prejudicados pela dificuldade do aparato experimental de acompanhar as taxas de resfriamento programadas. Assim, para a condição programada para obter $\Delta t_{8/5} = 7,5s$, o CP experimentou um $\Delta t_{8/5} = 34s$; para a condição programada para $\Delta t_{8/5} = 10s$ o CP experimentou um tempo $\Delta t_{8/5} = 37,5s$; e para a condição programada $\Delta t_{8/5} = 20s$ o CP experimentou um tempo de 48s. Apenas a condição programada $\Delta t_{8/5} = 600s$ foi obtida sem problemas pela Gleeble.

As propriedades mecânicas medidas nos ensaios de tração como limite de escoamento (LE) limite de resistência máxima (LM), limite de ruptura (LR) e deformação (ΔL) para $L_0 = 25mm$ são apresentadas na Tabela 6.9, junto as durezas globais. O Gráfico 6.20 apresenta as curvas de limite de resistência máxima e limite de escoamento para cada condição de resfriamento.

Os resultados dos CP de seção circular obtidos dos ensaios de tração, microestrutura e dureza são apresentados independentemente, separados dos resultados dos CP de seção quadrada. Na discussão serão apresentados critérios que permitirão em trabalhos futuros, projetar amostras

que reproduzem mais fielmente os ciclos de resfriamento calculados em função do tempo $\Delta t_{8/5}$, usando o simulador Gleeble.

Tabela 6.9 Propriedades mecânicas para os CP de seção circular resfriados a tempos $\Delta t_{8/5}$ diferentes dos tempos programados.

	Tração					Dureza (HV0,1)
	CP	LE (MPa)	LM (MPa)	LR(Mpa)	ΔL	
Δt8/5 (s)	MB	415 ± 17	685 ± 10	481 ± 13	10,1	232 ± 27
	600	375 ± 21	659 ± 16	456 ± 11	8,1	193 ± 11
	48	420 ± 28	736 ± 10	416 ± 12	7,9	246 ± 7
	38	423 ± 20	742 ± 7	400 ± 46	7,6	250 ± 6
	34	429 ± 25	750 ± 5	429 ± 17	7,5	254 ± 6

Gráfico 6.20 Curva limite do limite de escoamento (LE) e limite de resistência máxima (LM) dos corpos de prova resfriados a tempos $\Delta t_{8/5} = 34s, 38, 48$ e $600s$, diferentes dos tempos programados.

7 DISCUSSÃO

7.1 AÇO COMO RECEBIDO

O aço microligado produzido como chapa grossa e laminado a quente, foi fabricado pelo processo termomecânico de laminação controlada. A microestrutura é formada por grãos refinados de ferrita poligonal e bandas grosseiras localizadas na região central da espessura. O aço com composição indicada na Tabela 5.2 sem ter sofrido resfriamento acelerado na rota de fabricação, originou maior segregação de elementos como Mn, C, Nb, Ti, P Al e S na linha central da chapa formando bandas acentuadas de estruturas heterogêneas, inclusões e precipitados. O maior tempo de resfriamento e a maior quantidade de elementos já segregados na linha central permitiram que durante a transformação para ferrita a austenita remanescente carrega-se de C e formam-se estruturas como bainita, martensita e microconstituente AM, características das bandas. O baixo teor de carbono na liga não permitiu que a cementita tivesse uma orientação bem definida (perlítica), induzindo à formação de pequenas plaquetas interrompidas (Figura 6.6c). Essas microestruturas heterogêneas que formam as bandas de dureza 338 ± 24 HV0,1, maior que a matriz 232 ± 27 HV0,1, prejudicaram seriamente a tenacidade do aço na presença de hidrogênio, concentrando as tensões em estas regiões. O perfil de dureza ao longo da espessura, medido com cargas de 0,3Kg registrou uma dureza média da microestrutura de 213 ± 6 HV0,3.

7.2 SUSCEPTIBILIDADE DA MICROESTRUTURA À FRATURA INDUZIDA PELO HIDROGÊNIO

A discussão dos exames microestruturais e a formação de trincas foi focada nas bandas de segregação, na matriz ao redor da banda, nas inclusões e precipitados na região central da espessura da chapa.

7.2.1 Comportamento do aço como recebido após testes de HIC

A cortina de bolhas observada na região central dos CP durante o teste de HIC indicou que o aço sofreu corrosão localizada na região central da chapa (Figura 6.9) onde apresenta-se a maior segregação de elementos e bandas. O aspecto da cor escura do CP após o teste evidência também a corrosão.

As inclusões e as bandas formadas por fases duras tomam parte na nucleação e propagação da trinca respectivamente (Figura 6.11). Estruturas com FP e grosseiras bandas apresentam a condição com maior sensibilidade à HIC como discutido por C.F. Donget al., 2009 [62]; para a trinca avançar procura caminhos de estruturas mais duras, propagando-se principalmente no centro da banda e pelos contornos da interface banda-FP. O perfil de dureza medido na espessura da amostra com cargas de HV0,3 detectou elevação da dureza na região central (Gráfico 6.1); medidas locais com cargas de 0,1HV nas bandas de segregação confirmaram sua maior dureza de 338 ± 24 HV0,1 quando comparada com a matriz de 232 ± 27 HV0,1. Essas bandas formadas por fases duras de menor tenacidade oferecem um caminho de menor resistência para propagar a trinca aumentando a sensibilidade do aço à HIC, em acordo com B. Beidokhtiet al., 2009 [25].

Da mesma forma como observado por G. Domizzi [9], baixo nível de inclusões não é suficiente para melhorar a resistência ao HIC se não for reduzida a presença de bandas no aço. Por este motivo na presença de grosseiras bandas de segregação no aço microligado algumas inclusões de óxido de alumínio (Al_2O_3) formaram trincas mas não conseguiram propagá-la, a não ser que estivessem localizadas na banda, nucleando e/ou participando da propagação, como encontrado nas referências [29] e [75]; o crescimento da trinca depende fortemente do bandejamento, ocasionando que trincas secundárias tenham o crescimento inibido pela trinca primária (trinca na linha central da chapa).

Dependendo da localização e vizinhança, os óxidos no aço podem participar intensamente ou não da fratura induzida pelo hidrogênio. Alguns autores [52] em tubo X80, determinaram que as partículas de Al_2O_3 têm uma direta ou indireta ameaça na fragilização por hidrogênio quando o aço tem baixa quantidade de MnS. Na baixa presença de inclusões alongadas de MnS a trinca não está associada com este tipo de inclusão, a trinca é primariamente associada com inclusões enriquecidas de Al e Si [56]. Observa-se que estes óxidos de alumínio são mais prejudiciais que os carbonetos ou carbonitretos de Nb e Ti à resistência à HIC como

também discutido por C.F. Dong e seu grupo [62] em inclusões de óxidos e oxisulfetos para tubos X70.

A interface ao redor do contorno das inclusões contendo Al_2O_3 trabalha como sítios de ancoragem de hidrogênio (armadilhas) formando hidrogênio molecular e elevando as tensões na interface até trincar (Figura 6.25e).

A trinca primária inicia e termina em bandas de segregação (Figura 6.11) e só propaga-se na matriz ferrítica na procura de outra banda para continuar sua propagação (Figura 6.11c) [31]. Este mecanismo é possível devido às duras e grosseiras bandas de segregação, de menor tenacidade do que a matriz de FP.

Os trabalhos de Okamoto [75] e de Gonzalez [31] em um tubo API X80, mostraram que apesar da microestrutura ser formada por FA, conhecida por melhorar a resistência à fragilização, [61] [81] e não apresentar uma evidente banda de segregação, o aço desenvolveu uma longa trinca na linha central da espessura do tubo. A diferença nessa trinca é que é formada por trincas menores que avançam a passos escalonados em diferentes planos das bandas segregadas se encontrando no caminho. Eles concluíram que as bandas de menor tenacidade são mais sensíveis na presença de hidrogênio, ajudando a propagação da trinca.

A fratura no aço microligado em estudo foi originada possivelmente pela difusão de átomos de H que difundiram pela microestrutura, ficando retidos em armadilhas como contornos de grão, discordâncias, micro vazios e principalmente na interface de sulfetos, formando hidrogênio molecular. Como resultado, o material é deformado pelas tensões triaxiais; quando as tensões superaram o limite máximo do material a trinca é formada, principalmente na ponta da inclusão. A tensão elevada força sua propagação ao longo das bandas onde os agregados eutetóides e microconstituintes prevalecem junto a precipitados e inclusões alinhados no sentido da laminação. A trinca propaga-se pelo centro da banda e pelos contornos de grãos da banda como observado na Figura 6.11c e Figura 6.11b. A trinca pode crescer nos dois sentidos e com mais facilidade se estiver posicionada no caminho da banda. É importante esclarecer que armadilhas como a interface dos carbonetos embora tenha a maior energia de ligação para liberar o hidrogênio [65], não foram reveladas fraturas na suas interfaces por retenção de hidrogênio.

Como é inevitável a absorção de hidrogênio no aço, pode-se concluir que é desejável ter armadilhas que permitam distribuir homogeneamente o hidrogênio na matriz do aço e não armadilhas que concentrem o hidrogênio. Armadilhas como contornos de grão refinados e

principalmente discordâncias distribuídas na matriz são desejáveis para usos em meios de H₂S. Microestruturas como ferrita acicular e bainita são as ideais para esta condição.

A não detecção de variação química no perfil de composição em linha por EDS na região central para detectar alguma segregação, poderia dever-se à baixa concentração de Mn e Si e elementos de microliga nesta região. Embora não tenha sido detectada pela sonda EDS, não significa que não exista segregação de elementos no centro da chapa.

Beidokhti [25] argumenta que poucas e perceptíveis bandas não afetam a resistência à HIC, contrário aos resultados da Okamoto [75] onde o aço microligado trincou severamente nas suaves bandas na linha central. Embora as bandas sejam perceptíveis no microscópio eletrônico e estejam embebidas em uma matriz formada por FA e BG, elas são caminhos descontínuos de estruturas heterogêneas com menor tenacidade [31].

Segundo a literatura [82][10][83][84][85] dois fatores são necessários na mesma região para produzir uma fratura no centro da espessura: a presença de bandas de segregação e inclusões.

A redução das inclusões de Al₂O₃ contendo Ca, menores teores de Mn e C na liga em uma matriz de FA e resfriamento acelerado, ajudam a evitar a segregação de elementos no centro da chapa evitando a formação de trincas na presença de H₂S. Isto pode ser observado em aços microligados para tubo X65 de uso “sour” que são resistentes à fragilização por hidrogênio [31]. A técnica de *Soft-reduction continuous casting* para controlar as condições de solidificação e a segregação de elementos no lingote [86] pode ser incorporada no processo de fabricação do aço para aumentar ainda mais a resistência ao HIC.

7.2.2 Sensibilidade à HIC após resfriamentos contínuos contendo a espessura da chapa.

A variação da velocidade de resfriamento permitiu obter microestruturas bem diferenciadas nos CP do aço microligado para tubo X80 projetados para estudar a suscetibilidade e os mecanismos à fratura na presença de hidrogênio.

As baixas taxas de resfriamento de 0,5°C/s permitiram formar bandas no centro do CP (corresponde à linha central da espessura da chapa) que junto à formação de grãos grosseiros de FP (Figura 6.7a) deterioraram a resistência à fratura induzida pelo hidrogênio (Figura 6.13).

As bandas constituídas por fases duras (Figura 6.7b) foram formadas por elementos segregados pré-existentes nesta região. O resfriamento lento ajudou ao maior crescimento do grão de ferrita poligonal no centro da chapa que acompanham as grosseiras bandas no sentido da laminação; os alinhados contornos do grão da ferrita poligonal que estão em interface com o contorno da banda podem oferecer um caminho fácil para a difusão do hidrogênio e propagação da trinca. A trinca avança principalmente sem interferência bem no centro da banda (Figura 6.13a e Figura 6.13b) por ter menos capacidade de absorver energia por deformação gerada pelo acúmulo do hidrogênio molecular em estruturas formadas por martensita e perlita. Em acordo com C. F. Dong et al. [62], os resultados mostram que a formação de estruturas com maior quantidade de bandas de segregação formadas por fases duras tem maior sensibilidade à HIC. C.F. Dong encontrou microtrincas nucleadas nos contornos e sub-contornos dos grãos da FP.

A Figura 6.13a permitiu observar com maiores aumentos uma inclusão de MnS no CP tratado a 0,5°C/s localizada a 6 μm da trinca principal. Esta inclusão com forma de panqueca paralela à banda, embora esteja pouco deteriorada em seu contorno, a inclusão formou uma pequena trinca mas sem chegar a se propagar. Seus contornos sem marcas de bolhas de hidrogênio pode inferir baixa concentração nesse local e baixo nível de tensões. Este fenômeno também foi observado em trabalhos anteriores [40][62]. Aqui a inclusão de MnS não foi a mais sensível ao hidrogênio quando comparada com a banda fraturada; possivelmente o tempo de acumulação de hidrogênio no contorno da inclusão não foi suficiente para formar vazios antes de que a banda trincasse, pela baixa capacidade para absorver energia da deformação induzida pelo hidrogênio. A não absorção de energia pelos agregados duros da banda de dureza 305 ± 37 HV0,1 (bainita superior, bainita inferior e martensita) fez com que diminuísse a tenacidade nucleando a trinca (Figura 6.13b) e propagando-se no meio da banda.

Carneiro et al. [48] mostraram que bandas atuam como sítios sensíveis à HIC e jogam um importante papel na susceptibilidade ao hidrogênio [25]. Estas bandas também podem atuar como canais para a difusão de hidrogênio concentrando-se ao redor de constituintes, interfaces de inclusões e fases duras.

O esquema original de Hulka [58] que explica a nucleação e crescimento da trinca a partir de uma inclusão de MnS, foi adaptado para apresentar um possível mecanismo que resume o processo de nucleação da trinca e propagação ao longo de estruturas heterogêneas que formam a banda (Figura 7.1). Neste esquema, íons de hidrogênio em reação com os elétrons resultantes da

corrosão do aço formam H atômico que difunde pela rede cristalina até pontos de alta energia conhecidos como armadilhas. Neste caso, as armadilhas estão representadas pela interface das inclusões localizadas na mesma banda ou fora dela e pela mesma banda; nestes sítios forma-se hidrogênio molecular que introduz altas tensões até formar a trinca. A ponta da trinca, pela sua alta energia, atrai o hidrogênio formando moléculas, o que obriga a trinca a avançar facilmente por estas regiões de menor tenacidade. Na medida em que o hidrogênio se acumula na microestrutura, formam novas microtrincas na microestrutura, prioritariamente em armadilhas como contornos das bandas, contornos dos grão que formam a banda e inclusões. Este processo repete-se durante o crescimento de uma trinca até se encontrar com outras trincas ao longo da banda ou em outras bandas.

Figura 7.1. Esquema do processo de propagação da trinca nas bandas de segregação na presença de hidrogênio. Adaptação do Hulka [58].

Os exames microestruturais para maiores taxas de resfriamento de 10 °C/s conseguiu constatar que estruturas formadas por matriz de ferrita quase poligonal sem presença evidente de bandas, melhoram a resistência à propagação da trinca; embora tenham maior dureza na matriz

de 255 ± 6 HV0,1 e na região de segregação de 346 ± 12 HV0,1 quando comparado com a microestrutura anterior. A dureza na região central foi provocada por estruturas de martensita e bainita. Uma única trinca de 100 μ m de comprimento foi observada ao longo de uma inclusão (Figura 6.12f) sem propagação fora da linha das inclusões; possivelmente a falta de caminhos de baixa tenacidade como bandas e grãos pouco poligonais aumentaram a resistência à HIC.

Estruturas formadas por FA com dureza de 299 ± 1 HV0,1 e leves bandas de segregação com 401 ± 6 HV0,1, resultado de resfriamentos a 40°C/s, reduzem a propagação da trinca melhorando a resistência da microestrutura à HIC em acordo com [61],[62]. O aumento da resistência à HIC pode dever-se a vários fatores:

- refinamento da microestrutura incrementando os contornos de grão que dificultam a propagação da trinca;
- grãos de FA não orientados e entrelaçados que dificultam o crescimento da trinca.
- Maior número de discordâncias aportadas pela FA que trabalha como armadilhas distribuindo o hidrogênio na matriz atrasando a nucleação.
- ausência de bandas de segregação grosseiras, como discutido no trabalho de B. Beidokhtiet al. [25].

Embora os elementos segregados no material como recebido permaneçam solubilizados na região central da chapa, o curto tempo de solubilização e resfriamento evitaram a formação de bandas de agregados eutetóides duros e grosseiros, que diminuem a resistência à HIC.

Estruturas formadas por FA minimizam a propagação da trinca e melhoram a resistência à HIC no aço. Esta melhora deve-se ao refinamento de grão, como bem o fato que as estruturas de FA não estão orientadas no sentido da laminação e o grão tem forma irregular: os grãos estão entrelaçados e cada pacote de placas paralelas de ferrita tem orientação ao acaso, como observado por Ming-ChunZhao e sua equipe [59]. O não paralelismo entre os pacotes de FA produzidas durante a solda de aços baixo carbono deve-se a que cada pacote de placas de FA teve nucleação intergranular nos grãos originais de austenita a partir de óxidos distribuídos no material soldado [48].

Outro fator que melhorou a resistência à HIC é a alta densidade de discordâncias da FA [62] ancoradas nos dispersos e ultrafinos carbonitreto de Nb e Ti. Estes pontos de emaranhadas discordâncias são armadilhas que retêm o hidrogênio distribuindo-o no aço [61] [65], dificultando

sua concentração. Estes mecanismos na FA justifica sua resistência à formação de trincas induzidas pelo hidrogênio.

Apesar de não apresentar trincas não significa que os CP não estão fragilizados pelo hidrogênio; a fragilização é um fenômeno associado a energia para a ruptura do material. Isso só pode ser provado comparando a energia para a ruptura do material em um teste Charpy antes e depois da exposição com o hidrogênio.

7.2.3 Sensibilidade do aço microligado submetido a diferentes tempos $\Delta t_{8/5}$ que simulam a região de grão grosso da ZAC (GGZAC) após testes de HIC.

A variação do tempo de resfriamento entre 800°C e 500°C permitiu obter microestruturas da região de grão grosseiro da ZAC (GGZAC) para avaliar sua susceptibilidade à HIC. Os altos tempos de $\Delta t_{8/5}=600s$, em CP contendo a região central da espessura formaram pequenas e poucas bandas alinhadas descontínuas com dureza de $182 \pm 4 \text{ HV}_{0,1}$. A dureza da região segregada é quase igual à dureza da matriz com $162 \pm 4 \text{ HV}_{0,1}$ o que permitiu que esta estrutura absorvesse as tensões produzidas pelo hidrogênio aumentando a resistência à HIC. Sua tenacidade pelo contrario, foi bem baixa registrando 22 J. Esta queda na tenacidade deve-se principalmente ao maior tamanho de grão da matriz ferrítica ($35 \pm 20 \mu\text{m}$) quando comparado com o material base de $5 \pm 1 \mu\text{m}$ como também ao fato que a temperatura de transição dúctil frágil estava acima da temperatura de 0°C. O pico de temperatura de 1300°C e o maior tempo para resfriar permitiram o crescimento de grãos grosseiros de FP e maior solubilização de elementos segregados que evitaram a formação de pronunciadas bandas (Figura 6.21a), mas em paralelo pode ter segregado elementos como P e Si nos contornos de grão gerando a fragilização do material. Embora esta microestrutura seja resistente à HIC (Figura 6.30 e Figura 6.31e e Figura 6.31f) sem presença de trincas após os testes de HIC, a energia absorvida ao impacto a 0°C diminuiu consideravelmente. Este comportamento também foi discutido por Liu, Jianhua et al. [63] em microestruturas similares em regiões de GGZAC.

Este resultado pode ser comparado com a microestrutura obtida de grão grosso de FP ao longo da região central mas contendo bandas grosseiras (Figura 6.12c e Figura 6.13); aqui o material na presença de hidrogênio trincou severamente por causa da presença de bandas grosseiras com dureza de $401 \pm 6 \text{ HV}_{0,1}$.

A microestrutura anterior também pode ser confrontada com o material como recebido. Embora o material como recebido seja formado por uma matriz de grãos refinados com dureza HV0,1 +ou - 231 a presença de bandas de segregação formadas por fase de maior dureza de 306+ ou- 37 HV0,1 promoveram a formação de trincas (Figura 6.11). Neste caso pode-se concluir que microestruturas formadas com matriz ferrita de grãos finos ou grosseiros trincarão na presença de bandas.

Regiões de GGZAC resfriadas com tempos de resfriamento $\Delta t_{8/5}=20s$ mostraram que estruturas bainíticas, desejadas pela sua boa tenacidade como bainita nodular, bainita superior (BS) e algumas fases de FA têm pouca resistência à HIC desde que estejam localizadas na região central da espessura da chapa e exista um histórico de segregação. As trincas propagadas nesta região têm uma espessura de 4 a 5 μm ; a trinca primária (Figura 6.28a) propaga-se ao longo da direção de laminação com trincas secundárias que crescem ou não a partir da trinca primária; as trincas propagam-se de forma intergranular e transgranular (Figura 7.2d). O curto tempo de 1s no pico de temperatura de 1300°C e a redução do tempo de resfriamento para 20s no $\Delta t_{8/5}$, não permitiu a diluição de elementos de liga segregados na região central da chapa, oriundos do lingotamento, como é revelado na Figura 7.2a pelo reagente Kleem1 e não pelo Nital (Figura 7.2b) onde aparentemente não tem segregação. Medidas por sonda EDS não apresentaram variação no perfil de composição química.

O mecanismo de falha proposto pode ser o seguinte: concentrações maiores de elementos deletérios (na região central da espessura) nos contornos dos grãos austeníticos, difundiram durante o resfriamento da austenita para ferrita para os contornos de sub grão (Figura 7.2c) e outros ficaram nos contornos da austenita primária. Estes elementos podem ter diminuído a tenacidade da bainita nestes sítios pela formação de fases duras formadas pelo soluto na frente de crescimento, motivando o aumento da dureza na região central para $270 \pm 19HV_{0,1}$ quando comparada com a matriz de $215H \pm 16V_{0,1}$. A queda local da tenacidade nestes contornos pode ter incentivado a nucleação e crescimento de trincas na presença de hidrogênio. A baixa energia absorvida ao impacto Charpy de $76 \pm 14J$ no limite do especificada pela norma API L-2004 (80J) pode ter ajudado a falha neste tipo de estrutura.

A trinca pode ser do tipo intergranular quando avança pelos contornos dos antigos grãos austeníticos ou transgranular quando avança pelos contornos dos pacotes, blocos ou ripas [79] (Figura 7.2d). Este mecanismo de fratura será discutido com maior clareza na microestrutura da

região de GGZAC resfriada a $\Delta t_{8/5}=10s$ baseado na classificação da morfologia da bainita proposta por A. R. Marder [79].

(a) $\Delta t_{8/5}=20s$. Ataque klemm1 revelando linhas de segregação na região central da chapa. MO

(b) $\Delta t_{8/5}=20s$. Ataque Nital 2%. MO.

(c) $\Delta t_{8/5}=20s$. Ataque Nital 2%. MEV.

(d) $\Delta t_{8/5}=20s$. Fratura na região central da chapa. Ataque Nital 2%. MEV.

Figura 7.2. Comparação da microestrutura antes e após o teste de HIC no aço microligado. MO e MEV. Nital 2% e Klemm1. MO e MEV.

Reduzindo o tempo de resfriamento para $\Delta t_{8/5}=10s$, a microestrutura é formada por uma matriz com grão mais refinado de BS, BN e algumas estruturas isoladas de martensita (Figura 6.21f), com presença de segregação na região central da espessura (Figura 6.20f). Embora a maioria da microestrutura seja formada por bainita, conhecida por ter boa tenacidade (exceto a

BS) e não exista bandeamento, esta microestrutura trincou na região central da espessura. A presença de algumas trincas nesta região de GGZAC com $\Delta t_{8/5} = 10s$ (Figura 7.3a) foram incentivadas pela queda da tenacidade em locais como contornos e sub-contornos da grão embora apresente uma tenacidade global na microestrutura de $170 \pm 30J$. Isto pode ser justificado pela dureza maior da região segregada de $284 \pm 17 HV_{0,1}$ (mas não no contorno de grão) quando comparado com a matriz com $250 \pm 5 HV_{0,1}$, originada possivelmente pela permanência da segregação de elementos de liga na região central da chapa (Figura 7.3b). Estes elementos segregados podem ter auxiliado a formação de austenita retida, que transformou-se total ou parcialmente em martensita, formando regiões de M ou AM como discutido anteriormente para $\Delta t_{8/5} = 20s$.

Este fenômeno foi observado por Baker [78] em um segundo passe de solda identificando martensita nos grão primários de austenita e nos contornos da ferrita acicular. O autor conclui que o efeito do aquecimento a $1300^{\circ}C$ diluiu o carbono da cementita das regiões bandeadas do material base, saturando a austenita nesta região central da chapa. A austenita ao resfriar-se rapidamente $\Delta t_{8/5} = 10s$ e $20s$, fica retida no contorno de grão primário de austenita e nos contornos da ferrita acicular, pacote e blocos de bainita, transformando parcialmente em martensita formando AM.

Com a rápida velocidade de aquecimento de $100^{\circ}C/s$ e o curto tempo de permanência de $2s$, Baker [78] considera que só o carbono é particionado entre a ferrita e a austenita. A austenita recebe carbono ficando em um estado de para-equilíbrio local. Altos teores de C na austenita retida de $1,07-1,032\%$ [87] tem sido medido em aços contendo teor de carbono menor que $0,06\%$. Isto justifica que uma parte transforme em martensita de alta dureza e a outra fique como austenita retida dando formação ao AM. Pode-se concluir que a alta dureza nas ilhas de martensita em contorno e sub contorno de grão tem sido a responsável pela fratura intergranular e transgranular em microestruturas formadas por bainita.

Figura 7.3 Trinca no aço A ao longo da região central da chapa no sentido da laminação antes e após o teste de HIC. $\Delta t_{8/5}=10s$. MO e MEV. (a) Klemm1 e (b) Nital 2%.

Na Figura 7.4a apresenta-se a descrição proposta por Marder [79] para estruturas bainíticas, e o modelo proposto neste trabalho para a propagação da trinca (Figura 7.4b). A trinca pode ser do tipo intergranular quando avança pelo contorno do grão original da austenita, ou transgranular quando avança no interior do grão pelos contornos dos pacotes, blocos, ripas ou sem orientação de crescimento (Figura 7.4b). Poucos trabalhos abordam este tipo de trincas transgranulares induzidas por hidrogênio em estruturas bainíticas; Huang, F. e seu grupo [10] discutem a propagação das trincas intergranulares e transgranulares em aços microligado X120 bainíticos sem discutir os caminhos preferenciais das trincas transgranulares segundo a morfologia da microestrutura.

Segundo V. Venegas [88] [82], a textura cristalográfica também influencia a propagação da trincas induzidas pelo hidrogênio; ele e seu grupo encontraram por técnicas de EBSD que os contornos de grão de alto ângulo são os caminhos preferenciais para propagação da fratura intergranular e as trincas do tipo intragranular são por clivagem ao longo dos planos $\{001\}$ e por escorregamento nos sistemas $\{112\}$ $\langle 111 \rangle$ e $\{123\}$ $\langle 111 \rangle$. A resistência à HIC pode ser aumentada projetando texturas cristalográficas e contornos de grão durante os tratamentos termomecânicos.

(a)

(b)

Figura 7.4 (a) Classificação da morfologia proposta por Marder em estruturas bainíticas [79]; (b) (1) Trinca intergranular; (2) Trinca transgranular pelo contorno de um pacote de blocos; (3) Trinca transgranular orientada pelo contorno do um bloco; (4) Trinca transgranular orientada pelas placas de cementita ou AM; (5) fratura sem orientação.

O material apresenta trincas do tipo intergranular e transgranular (Figura 7.5) sempre orientadas no sentido da laminação e no centro da espessura da chapa.

O crescimento da trinca pode ocorrer em cinco mecanismos:

- 1- *Crescimento intergranular*. A trinca propaga-se pelo caminho de menor resistência como é o caso dos contornos do antigo grão de austenita (Figura 7.5a).
- 2- *Crescimento transgranular orientado pelos contornos dos pacotes*. Em algumas seções, a trinca procura outra trinca (steeped look) e cresce de forma transgranular acompanhando o contorno de um pacote (Figura 7.5b e Figura 7.5c) formado por placas de cementita e/ou AM.
- 3- *Crescimento transgranular orientado pelos contornos dos blocos que formam um pacote*. A trinca propaga-se pelo contorno dos blocos formados por placas de cementita e/ou AM (Figura 7.5c).
- 4- *Crescimento transgranular orientado pelas placas de cementita e/ou AM que formam um bloco*. A trinca quando se desvia do contorno do grão original de austenita, ou de um pacote, ou de um bloco, propaga-se em função da orientação das placas de cementita e/ou AM (Figura 7.5c).
- 5- *Crescimento transgranular sem orientação*. A trinca eventualmente cresce sem uma orientação de contorno definida (Figura 7.5b). Este tipo de trinca pode estar influenciada pela textura do material principalmente nas regiões orientadas na família de planos {001} [88] [82]. Os outros mecanismos de fratura podem estar orientados pelos contornos de alto ângulo entre os grãos, pacotes, blocos e placas de cementita [88].

(a)

(b)

(c)

Figura 7.5. Mecanismos de propagação da trinca no aço resfriado a $\Delta t_{8/5}=10s$ após ser submetido a testes de HIC. (1) Trinca intergranular; (2) Trinca transgranular pelo contorno de um pacote de blocos; (3) Trinca transgranular orientada pelo contorno do um bloco; (4) Trinca transgranular orientada pelas placas de cementita ou AM; (5) fratura sem orientação. MEV. Nital 2%.

A presença de AM distribuída ao acaso nos contornos e sub-contornos do grão (Figura 7.5b) da região central é resultado da segregação original de elementos na região central durante o lingotamento do aço e da alta temperatura de austenitização de 1300° . A segregação de elementos como o Mn na região central da espessura da chapa ajudou a baixar a temperatura Ar_3 motivando a formação da bainita; somado a isto, o Mo aumenta a temperabilidade do aço motivando a formação de estas microestruturas. O P pode ter sido segregado nos sub-contornos fragilizando ainda mais o material nesta região. As análises realizadas por sonda de EDS nos grãos de AM não revelaram variação nos teores de elementos de liga, provavelmente por não apresentarem composições sensíveis para serem detectadas pela sonda. Uma sugestão para trabalhos futuros, é usar a técnica de microscopia de transmissão (MET) analítica para estudar o microconstituente AM.

Durante o crescimento de um pacote ou bloco de bainita dentro de um grão primário de austenita, o C particiona-se à frente da interface saturando a austenita e incentivando à retenção da mesma. A austenita retida pode ter transformação parcial para martensita durante o resfriamento rápido, diminuindo a tenacidade dos contornos, ficando propensa a uma fratura do tipo transgranular (Figura 7.5b e Figura 7.5c).

Maiores aumentos (Figura 7.6) na trinca assinalada pelo círculo cor branco na Figura 7.5b, permitem observar como uma trinca do tipo intergranular é desviada e detida por um microconstituente AM; quando a trinca encontra o microconstituente no seu caminho, a trinca quebra o AM e começa a se deter pela maior tenacidade da austenita até parar. A austenita ao absorver a energia da ponta da trinca pode ter transformação parcial para martensita. Uma evidência deste fenômeno também foi observado por Y. Li and T. N. Baker [78] em estudos na ZAC, onde ilhas de microconstituente AM desviam a trinca de seu caminho ou a detém.

Microestruturas de AM com características similares foram caracterizadas por Li e sua equipe [78], identificando por MEV e microscopia de transmissão microconstituente AM no contorno de grão primário de austenita e na forma de lâminas entre as placas de ferrita bainítica "interlath austenite" como observado na Figura 7.7.

Figura 7.6. Trinca intergranular no material resfriado a $\Delta t_{8/5}=10s$ após ser submetido a testes de HIC. MEV. Nital2%.

Figura 7.7 Microconstituente AM em contorno do grão e dentro do grão da bainita [78].

As regiões simuladas de GGZAC que sofreram um resfriamento $\Delta t_{8/5}=7,5s$ produziram estruturas com diferentes morfologias de bainita e martensita, esta última em menor quantidade. A presença de bainita também foi determinada pela sua temperatura de transformação $Ar_3=596 \pm 16$ °C, mas a baixa quantidade de M observada por metalografia não gerou inflexão na inclinação da curva dilatométrica.

O curto tempo de 2s no pico de temperatura de 1300 °C e o menor tempo de resfriamento $\Delta t_{8/5}=7,5s$, evitou que os elementos pré-existent na região central da espessura da chapa (Figura 6.20h) formassem bandas grossas na direção da laminação nesta região de GGZAC. Apesar de não haver diferenças nos teores de elementos nas microestruturas da linha central e o resto da matriz com esta taxa de resfriamento, um ataque diferencial com reativo Klemm detectou diferença de composição como pode ser visto na Figura 6.20h, onde se vê uma banda colorida. Esta região segregada apresentou uma dureza de 289 ± 17 HV0,1 na mesma faixa da dureza da matriz de 291 ± 16 HV0,1.

Embora esta amostra tenha apresentado dureza maior do que das outras amostras obtidas para maiores tempos $\Delta t_{8/5}$, não foi observada nenhuma nucleação de trincas quando submetidos a testes com H_2S . Uma provável razão para a amostra resfriada a $\Delta t_{8/5}=7,5s$ não trincar em meios de H_2S quando comparada com os tempos de 10s e 20s, é a ausência de bandas grosseiras,

a tenacidade de 155 ± 23 J medida em condições de 0°C e a dureza homogênea entre a região segregada e a matriz (289 ± 17 HV_{0,1} e 291 ± 16 HV_{0,1} respectivamente). Além disto, a difração de raios X mostrou a presença de picos mais pronunciados de austenita retida (Gráfico 6.10), indicando que o microconstituente entre as placas finas de ferrita bainítica contém maior quantidade de AM e menor quantidade de cementita. Estes fatores contribuíram para melhorar a resistência à HIC na condição 7,5s.

7.2.4 Efeito do hidrogênio no conjunto do material base, zona de transição e região de GGZAC após testes de HIC.

Este grupo de CP submetido a testes de HIC nas dimensões como tratados no simulador Gleeble (material base, região de transição e a região de GGZAC) (Figura 6.30) apresentaram diferentes comportamentos (Figura 6.31). Para os CP resfriados a $\Delta t_{8/5} = 600\text{s}$, trincas longas e grosseiras de até $20\text{ }\mu\text{m}$ de espessura (Figura 6.31a) foram observadas no material base ao longo das bandas de segregação. As bandas de contornos incoerentes entre a M, P e a matriz no material base, trabalham como caminhos de fácil difusão dos átomos de hidrogênio e como retentor de hidrogênio; estas condições junto à alta dureza da banda de 306 ± 18 HV_{0,1} com referência à matriz de 231 ± 26 HV_{0,1} propiciam a formação de trincas em menor tempo [59].

A trinca propaga-se no material base até entrar na zona de transição, onde as bandas começam a sumir (Figura 6.31b e Figura 6.31c). A região de GGZAC formada por grãos grosseiros de ferrita poligonal e pequenas e eventuais ilhas isoladas de estruturas não alinhadas como martensita e bainita (Figura 6.31d) ajudaram a aumentar a resistência à HIC do material. A região de GGZAC não apresentou trincas internas e principalmente bloquearam a penetração da trinca nucleada no material base (Figura 6.31e e Figura 6.31f). Paradoxalmente, os ensaios de impacto Charpy realizados nas amostras $\Delta t_{8/5} = 600\text{s}$ a 0°C mostraram baixa tenacidade como será discutido em 7,4.

Isso também foi observado na região de GGZAC resfriada a $\Delta t_{8/5} = 7,5\text{s}$. Aqui a trinca avança na região central do material base na direção da laminação (Figura 6.33b) e se detém quando entra na zona de transição onde as bandas constituídas por fases de maior dureza começam a desaparecer (Figura 6.33c). Nesta zona de transição, embora o tamanho de grão de ferrita poligonal seja maior do que o tamanho de grão do material base ($5\mu\text{m}$), esta microestrutura

consegue absorver energia da propagação da trinca e detê-la devido à ausência de bandas contínuas.

7.2.5 Efeito das inclusões na presença de hidrogênio

As inclusões de MnS podem ser decisivas na falha ou não por HIC; sua participação depende das condições da vizinhança ao redor da inclusão. Foi observado em estruturas bandeadas que trincaram pela presença de hidrogênio, que inclusões de MnS próximas e paralela à banda trincada (Figura 6.13a) não estão deterioradas pelo hidrogênio; seus contornos formam pequenas trincas que não se propagam. Embora algumas inclusões tenham forma alongada e acumulem hidrogênio no seus contornos, a presença de bandas são mais críticas pela maior retenção de hidrogênio e menor tenacidade. Quando uma inclusão de MnS está envolta em uma matriz de ferrita em um meio de H_2S , a ferrita consegue absorver maior deformação plástica antes de trincar do que se estivesse dentro de uma banda que é menos tenaz, podendo falhar em menor tempo nestes sítios.

Quando a inclusão está localizada dentro de uma banda de segregação, ela participa da formação e propagação da trinca.

7.2.6 Influência dos precipitados de Nb e Ti na presença de hidrogênio.

Foi observado em regiões GGZAC vários precipitados de carbonetos ou nitretos de Nb-Ti próximos à trinca primária (entre 10 e 20 μm) (Figura 7.8a e Figura 7.8b). Os contornos dos precipitados são conhecidos como armadilhas de hidrogênio, por acumular estes átomos [65]. Nas amostras examinadas neste trabalho, elas não formaram trincas individuais, nem participaram da propagação da trinca primária, nem apresentaram seus contornos danificados por acúmulo de hidrogênio como discutido na literatura [75]. Embora estes precipitados grosseiros apresentem forma poligonal e sejam classificados pela literatura como armadilhas com alta energia de ligação para liberar o hidrogênio (Tabela 3.2), não acumularam hidrogênio.

(a)

(b)

Figura 7.8. Precipitados de Nb,Ti(C) e Nb,Ti(C,N) perto da trinca primária na região central da chapa. MEV.

Mesmo na condição mais crítica onde o precipitado se localiza dentro da banda de alta dureza, a 5 μm da trinca primária (Figura 7.9), o precipitado não forma nem participa da propagação da trinca. Embora o precipitado esteja imerso em uma banda de maior dureza que a matriz ($305 \pm 37 \text{ HV0,1}$ e $205 \pm 20 \text{ HV0,1}$ respectivamente), observa-se que a trinca primária avança pelo centro da banda sem entrar em contato com o precipitado; este tipo de precipitados não se envolve neste mecanismo de falha.

Figura 7.9 . Precipitado dentro da banda perto da trinca primária. MO. Nital 2%.

A possível participação na propagação da trinca destas armadilhas só foi observada quando os precipitados estão localizados no caminho da trinca. Fala-se de possível participação, pois estando localizados na matriz como na banda, eles não formam trincas; pode-se concluir portanto que os precipitados ricos em Nb e Ti não são iniciadores de trincas. Isto também foi observado por Okamoto [75] em precipitados de (Nb,Ti)C,N em um aço para tubo API X80, onde os contornos das inclusões que não estão em contato com a trinca permanecem intactos, ou seja, sem presença de vazios como observado nas micrografias da Figura 7.10, extraídas deste trabalho [75].

Figura 7.10 Inclusões de Nb,Ti(C) no caminho e próximas à trinca participando ou não da formação da fratura induzida pelo hidrogênio. Aço para tubo X80 [75]. MEV. Nital2%.

7.2.7 Influência das bandas na fratura induzida pelo hidrogênio

A cortina de borbulhas observada em todos os testes de HIC na região central dos CP no sentido da laminação (Figura 6.9) evidencia maior corrosão na região central pela presença de bandas. No corte transversal foi possível observar trincas localizadas no centro da espessura da chapa que avançam pelos contornos ou centro da banda e atravessaram o CP de lado a lado (Figura 6.10).

As bandas, ao estarem formadas de microconstituente AM e agregados eutetóides (cementita + ferrita) (Figura 6.11d) de maior dureza (338 ± 24 HV0,1) que a matriz (231 ± 26 HV0,1), facilita propagação da trincas tanto de forma intergranular como transgranular ao longo das bandas. A Figura 6.11a, Figura 6.11b e Figura 6.11c revela claramente como a trinca pode propagar-se bem no meio de uma banda grosseira de maior dureza que a matriz. A trinca também pode avançar por curtos caminhos na direção perpendicular à laminação, através da matriz de FP para se conectar com outras trincas ou bandas paralelas e menos grosseiras; este crescimento perpendicular precisa de alta energia para deformar e trincar a matriz de FP.

Este resultado também foi observado em trabalhos anteriores [31] em um aço para tubo X80 com menor conteúdo de Ti+Nb+V e fabricado por resfriamento acelerado após testes de HIC. Este aço já conformado na forma de tubo e com fina bandas de 2µm a 5µm de espessura na região central, apresentou uma trinca pronunciada que se propaga pela interfase das bandas e por

trajetos onde não se tem presença de bandas mas, conservando-se dentro da região central de segregação da chapa. Nos trajetos sem presença de bandas, a propagação da trinca conseguiu avançar pelos contornos de grão a pesar da microestrutura estar formada por ferrita acicular e bainita nodular.

As estruturas bandeadas produzidas no presente trabalho, a partir de menores temperaturas de solubilização de 900°C e baixas taxas de resfriamentos de 0,5°C/s foram as mais sensíveis à HIC. Aqui foi bem destacada a nucleação e propagação da trinca ao longo das bandas de segregação (Figura 6.13a e Figura 6.13b). A espessura das bandas de até 30µm e a presença de martensita elevaram a dureza para 305 ± 37 HV0,1 fragilizando o material intensamente, diminuindo a resistência ao HIC.

7.3 RESUMO DO COMPORTAMENTO DAS DIFERENTES MICROESTRUTURAS A PARTIR DO AÇO MICROLIGADO COMO RECEBIDO E TRATADO A DIFERENTES RESFRIAMENTOS CONTÍNUOS QUANDO SUBMETIDOS A TESTES DE HIC.

Este item apresenta duas tabelas que resumem e comparam o comportamento das diferentes microestruturas obtidas nesta pesquisa. A tabela 7.1 apresenta o aço microligado como recebido e submetido a resfriamentos contínuos na espessura da chapa submetidos a testes de HIC; a Tabela 7.2 apresenta as regiões de grão grosso da ZAC (GGZAC) após testes de HIC. As observações foram focadas no centro da espessura da chapa por ser a região mais crítica por ter bandeamento. Todas as trincas apresentam no sentido longitudinal à laminação.

Material como recebido		<p>- Microestrutura formada por uma matriz de ferrita poligonal e bandas de agregados eutetóides (cementita + ferrita), martensita e microconstituente AM. 350X</p> <p>- Dureza da matriz: 231 ± 26 HV0,1.</p> <p>- Dureza da banda: 338 ± 24 HV0,1.</p>	<u>Microestrutura suscetível à fratura induzida pelo hidrogênio.</u>
	<p>Energia absorvida a 0°C por Impacto Charpy: 129 J</p> <p>Tamanho de grão: de <u>$5 \pm 1 \mu\text{m}$</u>. 3500X</p>
	<p>- A trinca propaga-se de forma transgranular e intra-granular ao longo das bandas de maior dureza. 8000X</p>	
Taxa de resfriamento 0,5 °C/s		<p>Microestrutura formada por uma matriz de ferrita poligonal e bandas grosseiras na região central da chapa. 350X</p> <p>Dureza da matriz: 205 ± 7 HV0,1</p> <p>Dureza da banda: 305 ± 37 HV0,1</p>	<u>Microestrutura suscetível à fratura induzida pelo hidrogênio.</u>
	<p>Banda formada por martensita bainita e microconstituente AM.</p> <p>Trinca única em quase toda a extensão da banda. 2500X</p> <p>Inclusão de MnS próxima a uma banda, pouco deteriorada pelo hidrogênio e seu contorno só evidência uma pequena trinca.</p>	<p>Estruturas ajudam a propagar a trinca.</p> <p>Inclusões de MnS na matriz não participam da falha.</p>

Taxa de resfriamento 0,5 °C/s		Presença de precipitados ricos em Nb e Ti localizados dentro da banda de menor tenacidade e perto da trinca primária. 3500X	Estes tipos de precipitados não formam nem participam da propagação da trinca. Só participam da propagação quando estão no caminho da trinca.
Taxa de resfriamento 10 °C/s		Microestrutura formada por grãos refinados de ferrita quase poligonal. Bandeamento leve quando observado por MO. 350X Dureza da Matriz: 255 ± 6 HV0,1 Dureza da Banda: 246 ± 12 HV0,1.	<u>Microestrutura resistente à fratura induzida pelo hidrogênio.</u>
	Microestrutura praticamente sem presença de trincas. 3500X Só foi observada uma pequena e única trinca ao longo de uma inclusão de MnS.	
Taxa de resfriamento 40 °C/s		Microestrutura constituída de ferrita acicular e bandas de segregação sutis na região central da espessura da chapa quando observado por MO. 350X. Banda: 401 ± 6 HV0,1 Matriz: 299 ± 17 HV0,1	<u>Microestrutura com boa resistente à fratura induzida pelo hidrogênio.</u>
	Inclusão de MnS e um precipitado de Nb(C,N) conectados por uma possível trinca formada a partir das pressões do hidrogênio. 3500X	

Tabela 7.1. Comportamento das diferentes microestruturas obtidas a partir do aço microligado como recebido, submetido a resfriamentos contínuos contendo a espessura da chapa quando submetidos a testes de HIC. Observações focadas no centro da espessura da chapa. Trincas no sentido da laminação. MEV. Nital 2%.

<p>Região de GGZAC $\Delta t8/5=7,5$ s</p>		<p>Microestrutura formada principalmente por bainita superior e pouca presença de grãos de martensita. 350X</p> <p>Dureza região segregada: 289 ± 17 HV0,1 Dureza da Matriz: 291 ± 16 HV0,1 Energia absorvida a 0°C por Impacto Charpy: 155 ± 23 J</p> <p>Não foram observadas trincas</p>	<p><u>Microestrutura com excelente resistente à fratura induzida pelo hidrogênio e boa tenacidade.</u></p>
<p>Região de GGZAC $\Delta t8/5=10$ s</p>		<p>Presença de bainita superior e pouca presença de bainita nodular e martensita. 350X</p> <p>Ilhas de martensita localizadas provavelmente em contorno e sub contorno de grão.</p> <p>Dureza na matriz: 250 ± 5 HV0,1 Dureza região segregada: 284 ± 17 HV0,1</p> <p>Energia absorvida a 0°C por Impacto Charpy: 170 ± 30 J. Tamanho de grão: de 33 ± 9 μm. 3500X.</p> <p>Trincas intergranulares nos contornos da austenita primária e trincas transgranulares.</p> <p>Histórico de elementos segregados brutos de fundição.</p>	<p><u>Microestrutura com baixa resistente à fratura induzida pelo hidrogênio.</u></p> <p>Fratura provocada pela presença de estruturas de martensita devido à possível partição de C para os contornos e sub contornos de bainita (contornos de pacotes e blocos). Trincas no centro da espessura da chapa.</p>
<p>Região de GGZAC $\Delta t8/5=20$ s</p>		<p>Precipitados ricos em Nb e Ti que não formam trincas na presença de hidrogênio. 1000X.</p> <p>Dureza região segregada: 270 ± 19 HV0,1 Dureza Matriz: 215 ± 16 HV0,1 Energia absorvida a 0°C por Impacto Charpy: 76 ± 14 J Tamanho de grão: de 31 ± 18 μm.</p>	<p><u>Microestrutura com baixa resistente à fratura induzida pelo hidrogênio.</u></p>

Região de GGZAC $\Delta t_{8/5}=20s$		Microestrutura formada por bainita, ferrita acicular e provável presença de ilhas de martensita em contorno e sub contorno de grão. 3500X Propagação de trincas do tipo intergranular e transgranular.	
Região de GGZAC $\Delta t_{8/5}=600s$		Microestrutura formada por grãos grosseiros de ferrita poligonal, perlita e microconstituente AM. Não apresenta bandejamento. 350X. Dureza da matriz: de 162 ± 4 HV _{0,1} Dureza região segregada: 182 ± 4 HV _{0,1}	<u>Microestrutura com boa resistente à fratura induzida pelo hidrogênio mas, baixa tenacidade segundo a norma API 5L-2004.</u>
	Tamanho de grão: de $35 \pm 20\mu m$. Energia absorvida a 0°C por Impacto Charpy: 22 ± 1 J Não foram observadas trincas.	

Tabela 7.2 Comportamento das diferentes microestruturas obtidas a partir do aço microligado como recebido, submetido a resfriamentos contínuos e regiões de grão grosso da ZAC (GGZAC) quando submetidos a testes de HIC. Observações focadas no centro da espessura da chapa. Trincas no sentido da laminação. MEV. Nital 2%.

7.4 ENSAIOS DE IMPACTO CHARPY

Contrário ao esperado, a energia absorvida no ensaio de Charpy realizado a 0°C (seguindo a norma ASTM A370 como indicado pela norma API 5L-2004 e não a temperatura ambiente como o teste de HIC) diminuiu como com o aumento do tempo de resfriamento, como observado no Gráfico 6.19. Observa-se que com a aumento do tempo $\Delta t_{8/5}$ de 7,5s para 600s a energia absorvida vai de 155 ± 23 J para $21,5 \pm 1$ J, embora a dureza decresça de 254 ± 6 HV_{0,1} para 193 ± 11 HV_{0,1}. Este comportamento se deve provavelmente a vários fenômenos: inicialmente para o tempo $\Delta t_{8/5}=600s$, a baixa energia absorvida é originada pela transição dúctil/frágil acima de 0°C decorrente do grão grosseiro da FP; para menores tempos de 20s e 10s,

a estrutura formada principalmente por bainita conseguiram absorver maior energia no ensaio Charpy de 76 ± 14 e 170 ± 30 J respectivamente, a maior energia absorvida pelo CP submetido a um tempo de 10s é decorrente do tipo de fratura predominante por quase clivagem. A media das tenacidades para as amostras tratadas com tempo $\Delta t_{8/5} = 7,5s$, 10s e 20s não podem ser consideradas diferentes por estar na mesma faixa de desvio.

7.5 ENSAIOS DE TRAÇÃO

Os resultados obtidos dos ensaios de tração, revelaram que o tempo de resfriamento $\Delta t_{8/5} = 600s$ provoca a diminuição do limite de escoamento como também do limite máximo quando comparados com tempos menores (Gráfico 6.20). A queda das propriedades é esperada nesta condição pela presença de grãos grosseiros de ferrita poligonal.

A dificuldade encontrada para reproduzir os tempos programados $\Delta t_{8/5} = 20s$, 10s e 7,5s em CP padrão de seção circular no dilatômetro Gleeble, pela falta de extração de calor, foi refletida nas curvas dos resfriamentos. Os ciclos térmicos reais (Gráfico 6.14) não conseguiram acompanhar os tempos de resfriamento programados, experimentando os corpos de prova quase o mesmo tempo de resfriamento: para a condição programada para obter $\Delta t_{8/5} = 20s$, o CP experimentou um $\Delta t_{8/5} = 34s$; para a condição programada para $\Delta t_{8/5} = 10s$ o CP experimentou um tempo $\Delta t_{8/5} = 37,5s$; e para a condição programada $\Delta t_{8/5} = 20s$ o CP experimentou um tempo de 48s.

Os CP resfriados em estes novos tempos, apresentam uma leve diferença entre eles na média do limite de escoamento e do limite máximo (Tabela 6.9), ficando o erro para as três condições na mesma faixa. Pode-se concluir que o valor das propriedades mecânicas para estas três condições são as mesmas. De mesma forma, as durezas ficaram na mesma faixa dos desvios padrão tendo atingindo a mesma dureza média para as três condições de resfriamento (Tabela 6.9).

Estes resultados permitiram concluir que é necessário mudar a geometria do CP a ser tratada termicamente no dilatômetro Gleeble reduzindo seu diâmetro. Esta redução permite reduzir a quantidade de calor a ser extraído em cada resfriamento e atingir menores tempos de resfriamento programados. Recomenda-se substituir os CP padrão de seção circular da Gleeble,

usados nesta pesquisa, por CP contendo já a geometria dos CP padrão para ensaios de tração ou, CP "*sub-size*" sugeridos pela norma API 5L-2004. O CP deve ser usinado antes do tratamento térmico com dimensões levemente maiores ao CP de tração escolhido e após o tratamento, o CP devera ser retificado nas dimensões estipuladas pela norma. Além disto, é importante fazer os primeiros testes com um mínimo de dois termopares soldados no CP; um termopar no centro do comprimento efetivo e o segundo no extremo deste comprimento.

8 CONCLUSÕES

8.1 FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO EM ESTRUTURAS BANDEADAS

- Bandas grosseiras formadas principalmente por microconstituintes eutetóides, martensita e AM, são caminhos preferenciais para a nucleação e o crescimento da trinca pela sua alta dureza e baixa tenacidade.
- A trinca propaga-se por trechos curtos na direção perpendicular à banda na procura de outras bandas com presença o não de trincas para continuar seu crescimento - “*steeped look*”.
- Bandas de segregação tornam-se mais críticas à fratura por hidrogênio quando a trinca encontra no seu caminho precipitados e inclusões.
- Precipitados e inclusões não associados a bandas, são menos importantes na resistência à HIC. Trincas nucleadas em inclusões não associadas às bandas não se propagam.
- A estrutura com melhor resistência à HIC é a formada por grãos de ferrita acicular com poucas ou nenhuma bandas de segregação.

8.2 INCLUSÕES E PRECIPITADOS NA FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO

- As inclusões de MnS alongadas, conhecidos por serem os principais iniciadores de trincas, não são críticas para seu crescimento na presença de bandas na microestrutura.
- É possível detectar segregação de elementos de liga e microliga na microestrutura da região central com reagente Klemm1, mesmo quando, após tratamento térmico, não existe mais uma mudança na microestrutura que caracterize uma banda.
- Precipitados, de seção aproximadamente quadrada, de Nb,Ti(C) entre 5 μm a 10 μm de lado não revelaram dano nos seus contornos pela presença de hidrogênio nem formaram trincas individualmente. Pode-se concluir que estes precipitados não participam da formação de trincas induzidas por hidrogênio nos aços microligados.

8.3 FRATURA INDUZIDA PELO HIDROGÊNIO NAS AMOSTRAS TRATADAS DE FORMA A PRODUZIR UMA REGIÃO DE GRÃO GROSSO DA ZONA AFETADA PELO CALOR (GGZAC)

- Microestruturas formadas por grãos grosseiros de ferrita poligonal sem presença de bandejamento e baixa dureza $188 \pm 10 \text{ HV}_{0,1}$ são resistentes à HIC. Estas microestruturas não são apropriadas para trabalhar a 0°C pela sua baixa tenacidade à fratura (20 J) no ensaio de impacto. A temperatura de transição dúctil frágil encontra-se acima da temperatura de 0°C provavelmente relacionada a segregação de P e Si nos contornos de grão austenítico.
- Microestrutura formada por uma matriz com grão mais refinado de BS, BN e algumas estruturas isoladas de martensita sem presença de estruturas bandeadas na região de GGZAC trincaram na região central da chapa. A trinca propaga-se ao longo de antigos contornos de austenita, contendo austenita retida transformada parcialmente para martensita.
- Estruturas formadas por bainita nodular, bainita superior e algumas regiões de ferrita acicular em grãos grosseiros de austenita primária, tem pouca resistência à HIC quando localizadas na região central da espessura da chapa.
- Observou-se em estruturas de bainita superior (resfriamentos $\Delta t_{8/5} = 20\text{s}$ e 10s) a presença de trincas nos contornos de grãos primários de austenita e em sub contornos (contornos de pacotes, blocos e ripas). Uma possível explicação para este comportamento seria a partição de C para interfaces em crescimento $\gamma \rightarrow \alpha$, gerando regiões de austenita retida durante a transformação, que podem sofrer transformação parcial para martensita. Esta transformação diminui a tenacidade nestes locais, ficando propensas à fraturas, como observado nas regiões de GGZAC.
- A quantidade de AM formado na região central depende principalmente da composição química nesta região e da velocidade de resfriamento.
- As trincas provocadas pelo H podem ser do tipo intergranular quando avançam pelo contorno do grão da austenita primária, ou transgranular quando avançam no interior do grão, orientadas pelos contornos dos pacotes, blocos, ripas, ou sem orientação visível.

- Para a maior velocidade de resfriamento estudada, 40 °C/s ($\Delta t_{8/5} = 7,5s$), obteve-se para temperaturas de solubilização de 1300°C, microestruturas bainíticas de grão grosseiro, ao passo que para austenitização de 900°C obteve-se grãos finos de ferrita acicular. Ambas estruturas ofereceram boa resistência à fragilização por hidrogênio. Indicando que altas taxas de resfriamento (40°C/s) melhoram a resistência ao HIC.

8.4 USO DE DILATÔMETRO DE TÊMPERA E DO SIMULADOR TERMOMECÂNICO GLEEBLE PARA OBTER AMOSTRAS PARA ENSAIOS HIC E ENSAIOS MECÂNICOS COM AS MESMAS CONDIÇÕES DE RESFRIAMENTO QUE AS ZAC.

- O uso de CP de seção quadrada de 10 mm x 10 mm no dilatômetro Gleeble, permitem reproduzir regiões de GGZAC para testes de Impacto Charpy e fragilização por hidrogênio.
- Corpos de prova na forma de cupons, permitem reproduzir zonas afetadas pelo calor no dilatômetro Adamel, contendo a espessura da chapa não maior do que 20 mm.
- O uso de CP de seção circular de diâmetro 10 mm, não permitem atingir tempos de resfriamento igual ou menor do que $\Delta t_{8/5} = 20s$ no dilatômetro Gleeble. Sugere-se diminuir o diâmetro da seção transversal do CP a ser tratado termicamente para reproduzir os tempos de resfriamento experimentados nas zonas afetadas pelo calor.

9 REFERÊNCIAS

- [1] A. P. I. Institute, “Specification for Line Pipe API 5L,” 2004.
- [2] González R M F, G. Helio, A. A. Gorni, and F. G. Landgraf, “Curva TRC e sua Caracterização Microestrutural para um Aço Microligado para Tubos API 5L-X80,” *CBCIMAT*, 2008.
- [3] X. Yu, J. L. Caron, S. S. Babu, J. C. Lippold, D. Isheim, and D. N. Seidman, “Characterization of microstructural strengthening in the heat-affected zone of a blast-resistant naval steel,” *Acta Materialia*, vol. 58, no. 17, pp. 5596–5609, Oct. 2010.
- [4] G. Goodall, M. Brochu, J. Gianetto, and B. J., “Weld HAZ Simulation of X100 Pipe Steel,” in *Materials Science & Technology - Conference and Exhibition*, 2009, vol. 05274 A, pp. 1633–1643.
- [5] M. F. González Ramírez, “Estudo da Transformação Durante o resfriamento Continuado e sua Microestrututra do Aço Microligado X80 Utilizados na Construção de Tubos para Transporte de Gas Natural e Petróleo,”. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Universidade de São Paulo, 2008.
- [6] P. H. Ogata, “Caracterização Microestrutural do Aço para Tubo API 5L-X65 em Diferentes Regiões da Chapa como Laminada e Após Austenitização e resfriamento Sob Diversas Taxas de Resfriamento”. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Universidade de São Paulo, 2009.
- [7] G. Z. Batista and P. R. Rios, “Estudo da Correlação Microestrutural - Propriedades Mecânicas de Aço da Classe API X80,” *58º Congresso Anual da ABM*, pp. 2957–2966, 2003.
- [8] J. G. Malcom, “A Guide for Understanding and Specifying Chemical Composition of High Strength Linepipe Steel,” 2007.
- [9] G. Domizzi, G. Anteri, and O. García, “Influence of sulphur content and inclusion distribution on the hydrogen induced blister cracking in pressure vessel and pipeline steels,” *Corrosion Science*, vol. 43, pp. 325–339, 2001.
- [10] F. Huang, X. G. Li, J. Liu, Y. M. Qu, and C. W. Du, “Effects of alloying elements, microstructure, and inclusions on hydrogen induced cracking of X120 pipeline steel in wet H₂S sour environment,” *Materials and Corrosion*, vol. 63, no. 1, pp. 59–66, Jan. 2012.
- [11] W. K. Kim, H. G. Jung, G. T. Park, S. U. Koh, and K. Y. Kim, “Relationship between hydrogen-induced cracking and type I sulfide stress cracking of high-strength linepipe steel,” *Scripta Materialia*, vol. 62, no. 4, pp. 195–198, Feb. 2010.

- [12] S. S. Nayak, R. D. K. Misra, J. Hartmann, F. Siciliano, and J. M. Gray, "Microstructure and properties of low manganese and niobium containing HIC pipeline steel," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 494, no. 1–2, pp. 456–463, Oct. 2008.
- [13] N. T. C. S. International, "Standard Test Method Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking," *ANSI/NACE Standard TM0284*, no. 21215, 2003.
- [14] N. F. dos S. Neto, "Caracterização de soldas em aços API 5L com diferentes arames tubulares e temperaturas de preaquecimento," Universidade Estadual de Campinas. Dissertação - Mestrado., 2003.
- [15] S. Zajac, V. Schwinn, and K. H. Tacke, "Characterisation and Quantification of Complex Bainitic Microstructures in High and Ultra-High Strength Linepipe Steels," *Materials Science Forum*, vol. 500–501, pp. 387–394, 2005.
- [16] J. M. Gray, "An Independent View of Linepipe and Linepipe Steel for High Strength Pipelines: How to get Pipe that's Right for the Job at the Right Price," in *Paper presented at the "API X-80 Pipeline Cost Workshop. Microalloyed Steel*, 2002, no. October, pp. 1–19.
- [17] A. A. Gorni, J. Da Silveira, and R. JSS, "Estudo avalia o desenvolvimento de chapas de aço com grão ultra-fino," *Corte and Conformação de Metais*, pp. 78–105, 2007.
- [18] J. Y. Koo, M. J. Luton, N. V. Bangaru, R. A. Petkovic, D. P. Fairchild, C. W. Petersen, H. Asahi, T. Hara, Y. Terada, M. Sugiyama, and H. Tamehiro, "Metallurgical Design of Ultra-High Strength Steels for Gas Pipelines," in *The Thirteenth International Offshore and Polar Engineering Conference*, 2003, vol. 5, pp. 10–18.
- [19] P. Toussant, "OGN Oil and Gas News," *The Petroleum industry weekly for the Middle East and Asia Pacific*, pp. 1–3, Sep-2012.
- [20] J. M. Gray, "Low Manganese Sour Service Linepipe Steel. Microalloyed Steel Institute". *Sour Service International Seminar. CBMM - Universidade de São Paulo- Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais*, 2012, vol. 1984, no. 87, p. 16.
- [21] J. M. Gray, "Low Manganese Sour Service Linepipe Steel. Microalloyed Steel Institute". *Sour Service International Seminar. CBMM - Universidade de São Paulo- Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais*, 2012, vol. 1984, no. 87, p. 16.

- [22] T. I. of M. Gladman, *The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels*, 1ra ed. Reino Unido: , 1997, p. 363.
- [23] H. G. Hillenbrand, A. Liessem, K. Biermann, C. J. Heckmann, and V. Schwinn, "Development and production of linepipe steels in grade X100 and X120," in *Seminar of X120 grade high performance pipe steels, Technical Conference*, 2005, pp. 1–11.
- [24] W. Ozgowicz, M. Opiela, A. Grajcar, and W. Krukiewicz, "Metallurgical products of microalloy constructional steels," *Jornal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. AMME*, vol. 44, no. 1, pp. 7–34, 2011.
- [25] B. Beidokhti, a. Dolati, and a. H. Koukabi, "Effects of alloying elements and microstructure on the susceptibility of the welded HSLA steel to hydrogen-induced cracking and sulfide stress cracking," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 507, no. 1–2, pp. 167–173, May 2009.
- [26] E. Vasques, J. M. Godoy, L. Marcondes, M. Moreira, and R. Pedroso, "Inspeção por partículas magnéticas automatizada em bisel de tubos soldados," *PANNDT*, 2003.
- [27] A. de M. Marcelo, "Avaliação dos parâmetros de Curvamento por Indução em Tubos da CLASSE API 5L X80," Instituto Militar de Engenharia – Rio de Janeiro, 2009.
- [28] R. M. González, H. Goldenstein, J. F. G. Landgraf, A. A. Gorni, M. F. González Ramírez, and F. G. Landgraf, "Caracterización y Análisis de la Evolución del Microconstituyente MA en aceros Microaleados para Tubo API X80 Tratado Térmicamente," *Cibim9*, 2009.
- [29] R. V. Martin, F. J. G. Landgraf, H. Goldenstein, A. A. Gorni, M. G. Ramirez, and C. P. Ana, "Caracterização Magnética do Aço X80 para Gasoduto," in *Rio Pipeline Conference and Exposition*, 2007, no. IBP 1437 _ 07, pp. 1–10.
- [30] R. I. Migliaccio, R. M. F. González, M. P. de Oliveira, H. Goldenstein, N. A. Falleiros, and M. F. González Ramírez, "Aspectos de la Corrosão de um Aço Alta Resistência Baixa Liga em Presença de Sulfeto," in *Rio Oil and Gas, Expo and Conference*, 2010, no. IBP2637_10, pp. 1–8.
- [31] M. F. González, M. A. Okamoto, M. P. D. Oliveira, and H. Goldenstein, "Damages Originates by Hydrogen in microalloyed Steel Plate and Pipes in Agriment to API 5L X65 and X80," in *Rio Pipeline Conference & Exposition*, 2011, pp. 1–10.
- [32] G. Krauss and S. W. Thompson, "Ferritic Microstructures in Continuously Cooled Low and Ultralow-carbon Steels," *ISIJ International*, vol. 35, no. 8, pp. 937–945, 1995.
- [33] S. W. Thompson, D. J. Colvin, and G. Krauss, "Continuous Cooling transformatios and Microstructures in Low-carbon, High-Strength Low Alloy Plate Steel," *Metallurgycal Transaction A*, vol. 21A, pp. 1493–1497, 1990.

- [34] L. Zhao, N. H. V. Dijk, and E. Bru, “Magnetic and X-ray diffraction measurements for the determination of retained austenite in TRIP steels,” *Science*, vol. 313, pp. 145–152, 2001.
- [35] H.M. Howe, “The Metallography of Steel and Cast Iron,” New York, 1916.
- [36] G. Krauss and I. Introduction, “Solidification , Segregation , and Banding in Carbon and Alloy Steels,” *The 2003 Howe Memorial Lecture*, vol. 34, no. December, pp. 781–792, 2003.
- [37] R. L. Mahl, R. Scumacher, J. L. Janoski, and E. Scheid, “Influência da Condição de Resfriamento na Ocorrência de Bandamento no Aço SAE 10B22 MOD,” *Metallurgia & materiais*, vol. 63, no. 580, pp. 404–407, 2007.
- [38] T. H. Hyodo, M. Iino, A. Ikeda, M. Kimura, and M. Shimizu, “The Hydrogen Permeation and Hydrogen - Induced Cracking Behavior of Linepipe Dynamic Full Scale Tests,” *Corrosion Science*, vol. 27, no. 10, pp. 1077–1098, 1987.
- [39] Y. Inohara, N. Ishikawa, and S. Endo, “Recent Development in High Strength Linepipe for Sour Environment,” in *International Offshore and Polar Engineering Conference*, 2003, vol. Japan, pp. 60–66.
- [40] T. Y. Jin, Z. Y. Liu, and Y. F. Cheng, “Effect of non-metallic inclusions on hydrogen-induced cracking of API5L X100 steel,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 15, pp. 8014–8021, Aug. 2010.
- [41] R. C. Ratnapuli, “Considerações Metalúrgicas de Fabricação de aços para tubos API 5L,” in *Palestra. 62 ° Congresso Anual da ABM*, 2007, p. Vitoria E.S.
- [42] J. G. Williams, “Advances in Steels for High Strength ERW Linepipe Application in Australia,” *Materials Forum*, vol. 31, pp. 1–10, 2007.
- [43] R. W. K. Honeycombe, *Aços Microestrutura e Propriedades*. 1982, pp. 91–96.
- [44] A. Rose, S. Takaishi, H. P. Hougardy, and T. G. A. A, “Formação da Estrutura Bandeada devido a Distribuição do Carbono durante o Tratamento Térmico, em função da Segregação Primária. (Kohlenstoffentmischungen bei der Waermebehandlung von Staehlen als Folge der Primaerseigerungen,,” *Archive fuer das Eisenhuettenwesen*, vol. 209–207, pp. 1–31, 1964.
- [45] F. Fattorini, R. G. M. Baffigi, E. D. Gianfrancesco, and S. Rigoni, “Mechanical Properties of Engineering Steel Produced via Ingot and C.C. Route For Automotive Components,” *Steel Research*, vol. 60, 1989.
- [46] D. Chakrabarti, C. Davis, and M. Strangwood, “Development of Bimodal Grain Structures in Nb-Containing High-Strength Low-Alloy Steels during Slab Reheating,” *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 39, no. 8, pp. 1963–1977, May 2008.

- [47] R. Guerrero, J. Asensio, J. A. Pero-Saenz, and J. . Verdeja., “La Estructura en Bandas de Los Aceros Microaleados. Compromiso de Templabilidad por Afino de Grano,” *Revista de Minas*, vol. 8, pp. 93–98, 1994.
- [48] R. Carneiro, R. Ratnapuli, and V. de Freitas Cunha Lins, “The influence of chemical composition and microstructure of API linepipe steels on hydrogen induced cracking and sulfide stress corrosion cracking,” *Materials Science and Engineering A*, vol. 357, no. 1–2, pp. 104–110, Sep. 2003.
- [49] N. T. C. S. International, “Test Method Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S,” *NACE Standard TM0177*, no. 21212, 2005.
- [50] R. A. Oriani, “Hydrogen embrittlement of Steel,” *Science (New York, N.Y.)*, vol. 179, no. 4070, pp. 327–57, Jan. 1978.
- [51] D. Hardie, E. Charles, and A. Lopez, “Hydrogen embrittlement of high strength pipeline steels,” *Corrosion Science*, vol. 48, no. 12, pp. 4378–4385, Dec. 2006.
- [52] A. J. L, L. Martinez, H. F. Lopez, and J. L. Albarrana, “Effect of heat treatment on the stress corrosion resistance of a microalloyed pipeline steel,” *Corrosion Science*, vol. 41, pp. 1037–1049, 1999.
- [53] L. E. K. Holappa and A. S. Helle, “Inclusion Control in High-Performance Steels,” *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 36, pp. 177–186, 1995.
- [54] P. Liang, C. Du, X. Li, X. Chen, Z. Liang, and X. L, “Effect of hydrogen on the stress corrosion cracking behavior of X80 pipeline steel in Ku’erle soil simulated solution,” *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, vol. 16, no. 4, pp. 407–413, Aug. 2009.
- [55] J. K.-N. P. C. G.-G. Patel, “A Brief Report on the Influencing Factors on SCC in Buried Pipelines,” Germany, 2001.
- [56] R. W. Revie, “Stress Corrosion Cracking on Canadian Pipelines,” São Paulo, 2001.
- [57] M. Al-Mansour, A. M. Alfantazi, and M. El-boujdaini, “Sulfide stress cracking resistance of API-X100 high strength low alloy steel,” *Materials & Design*, vol. 30, no. 10, pp. 4088–4094, Dec. 2009.
- [58] K. Hulka, “Sour Gas Resistant Steel,” *Niobioum Information, Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração*, vol. 18–01, p. 8, 2001.
- [59] M.-C. Zhao, B. E. I. Tang, Y.-Y. Shan, and K. E. Yang, “Role of microstructure on sulfide stress cracking of oil and gas pipeline steels,” *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 34, no. 5, pp. 1089–1096, May 2003.

- [60] F. Huang, J. Liu, Z. J. Deng, J. H. Cheng, Z. H. Lu, and X. G. Li, "Effect of microstructure and inclusions on hydrogen induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of X120 pipeline steel," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 527, no. 26, pp. 6997–7001, Oct. 2010.
- [61] M. Zhao, Y. Shan, F. Xiao, and K. Yang, "Investigation on the H₂S-resistant behaviors of acicular ferrite and ultrafine ferrite," *Materials letters*, vol. 57, no. November, pp. 141 – 145, 2002.
- [62] C. F. Dong, X. G. Li, Z. Y. Liu, and Y. R. Zhang, "Hydrogen-induced cracking and healing behaviour of X70 steel," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 484, no. 1–2, pp. 966–972, Sep. 2009.
- [63] J. Liu, Y. Bao, X. Dong, T. Li, Y. Ren, and S. Zhang, "Distribution and segregation of dissolved elements in pipeline slab," *Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material*, vol. 14, no. 3, pp. 212–218, Jun. 2007.
- [64] H. Mohrbacher, "Delayed Cracking in Ultra-high Strength Automotive Steels: Damage Mechanisms and Remedies by Microstructural Engineering," *Materials Science and Technology (MS&T)*, pp. 1744–1755, 2008.
- [65] Mioara Elvira Stroe, "Hydrogen Embrittlement of Ferrous Materials," Université Libre de Bruxelles, 2006.
- [66] H. Colpaert, *Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns*, Quarta Edi. São Paulo: , 2008, pp. 1–652.
- [67] K. Hulka and F. Heisterkamp, "Weldability Considerations in the Development of Structural Steels," *HSLA Steels China Science & Technology*, pp. 543–551, 1995.
- [68] D. Andre and C. Garcia, "Application of dilatometric analysis to the study of solid – solid phase transformations in steels," *Materials Characterization*, vol. 48, pp. 101–111, 2002.
- [69] Y. T. Chen and C. M. Zhu, "Degenerate Pearlite And M – A Constituent Formation In The Simulated Coarse-Grained Heat Affected Zone Of A C-Mn HSLA Steel," *Simulation*.
- [70] D. Liu, Q. Li, and T. Emi, "Microstructure and Mechanical Properties in Hot-Rolled Extra High-Yield-Strength Steel Plates for Offshore Structure and Shipbuilding," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 42, no. 5, pp. 1349–1361, Dec. 2010.
- [71] P. J. Modenesi, P. V. Marques, and D. B. Santos, "Introdução à Metalurgia da Soldagem," Belo Horizonte, Brasil, 2011.
- [72] R. S. Durand, G. Z. Batista, M. S. D. Menezes, E. H. Jr, L. F. G. D. Souza, and I. D. S. Bott, "Qualificação de Procedimentos para Soldagem Circunferencial de Tubos API 5L X80," *Rio Pipeline Conference and Exposition 2007*, vol. IBP1267–07, pp. 1–10, 2007.

- [73] P. Pointner and J. A., “Auftreten einer ‘Quasizwischenstufe’ in Mn – Si – legierten Stählen. (Aparecimento de Pseudo – bainita em aços ligados ao Mn – Si,)” *Radex – Rundschau*: , 1976, pp. 828–842.
- [74] P. C. Santanna, “Influência de tratamentos térmicos intercríticos na microestrutura e propriedades mecânicas do aço API 5L X65,” Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, 2006.
- [75] M. A. Okamoto, “Danos causados pelo Hidrogênio em Aços para Tubos API 5L X65 e X80,” Universidade de São Paulo, 2010.
- [76] A. International, *Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products A370-09a*, vol. i. 2009, pp. 1–47.
- [77] G. Spanos, “The Morphology , Crystallography , and Mechanism of Carbide Precipitation in an Fe-0.12 Pct C-3.28 Pct Ni Alloy,” *Metallurgical Transactions A*, vol. 23A, pp. 171–181, 1992.
- [78] Y. Li and T. N. Baker, “Effect of morphology of martensite–austenite phase on fracture of weld heat affected zone in vanadium and niobium microalloyed steels,” *Materials Science and Technology*, vol. 26, no. 9, pp. 1029–1040, Sep. 2010.
- [79] A. R. Marder, “Structure Property Relationships in Ferrous Transformation products.,” in *International Conference on Phase Transformation in Ferrous Alloys. The Metallurgical Society*, 1984, pp. 11–41.
- [80] L. J. Habracken and Economopoulos, *Bainitic Microstructures in Low-Carbon Alloy Steels and Their Mechanical Properties*. 1967.
- [81] G. T. Park, S. U. Kohb, H. G. Jung, and K. Y. Kim, “Effect of microstructure on the hydrogen trapping efficiency and hydrogen,” *Corrosion Science*, vol. 50, pp. 1865–1871, 2008.
- [82] V. Venegas, F. Caleyó, J. M. Hallen, T. Baudin, and R. Penelle, “Role of Crystallographic Texture in Hydrogen-Induced Cracking of Low Carbon Steels for Sour Service Piping,” *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 38, no. 5, pp. 1022–1031, Apr. 2007.
- [83] H. Tamehiro, T. Takeda, and S. Matsuda, “Effect of Accelerated Cooling after Controlled Rolling on the Hydrogen Induced Cracking Resistance of Line Pipe steel,” *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, vol. 25, pp. 982–988, 1985.
- [84] C. Qingwu, J. Z, and W. Huibin, “The Effects of Microstruture on Resistance to HIC of High-Strength Pipeline,” *National Engineering Research Center for Advance Rolling Technology. University of Science and Technology Beijing. China*, pp. 357–363, 1955.

- [85] A. Gorni, J. H. D. Silveira, and J. S. S. Reis, “Um panorama do desenvolvimento recente de chapas grossas e suas aplicações,” *Corte e Conformação de Metais*, pp. 78–93, 2006.
- [86] D. M. Humes, M. J. Korzi, B. A. Kozak, and J. T. Laughlin, “Dynamic Soft Reduction of Continuously Cast Slabs,” *Iron and Steel Technology*, no. July, pp. 29–36, 2008.
- [87] R. S. Ranade, F. J. Barbara, J. G. Williams, P. R. Munroe, and P. Krauklis, “Relationship Between Martensite Islands and Haz Fracture Toughness in Welded Ni-Cu Structural Steels,” *Journal de Physique IV*, vol. 5, pp. 5–10, 1995.
- [88] V. Venegas, F. Caleyó, J. L. González, T. Baudin, J. M. Hallen, and R. Penelle, “EBSD study of hydrogen-induced cracking in API-5L-X46 pipeline steel,” *Scripta Materialia*, vol. 52, no. 2, pp. 147–152, Jan. 2005.