

LUCAS PINTOL NISHIKAWA

REVENIMENTO DE AÇOS MICROLIGADOS
INDUÇÃO DE AUSTENITA RETIDA E PRECIPITAÇÃO DE CARBONETOS

São Paulo
2014

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP
--

LUCAS PINTOL NISHIKAWA

REVENIMENTO DE AÇOS MICROLIGADOS
INDUÇÃO DE AUSTENITA RETIDA E PRECIPITAÇÃO DE CARBONETOS

Professor Orientador: Prof. Dr. Titular
Hélio Goldenstein

Area de Concentração: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

São Paulo

2014

RESUMO

A partir de resultados obtidos por Paulo Henrique Ogata em sua dissertação de mestrado, trabalhando com aço X65 da antiga COSIPA, realizaram-se diversos tratamentos para análise do endurecimento secundário no revenimento, a indução de austenita retida por tratamento de revenimento intercrítico, a manutenção da aparência de ripas martensíticas e as propriedades mecânicas equivalentes às microestruturas. Verificou-se que o aço revenido a 300°C apresenta endurecimento secundário assim como no caso de 400 e 500°C estudado por Ogata, o que gera ganho de limite de escoamento e resistência piorando o alongamento. Ensaio de simulação e difração de raio-x indicam que o material tratado no intercrítico possui cerca de 2% de austenita retida e 11% de martensita fresca, no entanto a presença de martensita fresca não pode ser claramente notada pelas curvas de dureza ou ensaios de tração mesmo após segundo revenimento de 120min a 300°C. O limite de resistência do aço aumenta de 520Mpa para 730Mpa, e o limite de resistência vai de 617Mpa para 787Mpa, no entanto a razão elástica do material aumenta de 0,85 para 0,93. A microestrutura permanece razoavelmente estável na forma de ripas durante longos tempos de revenimento, os carbonetos foram observado em réplica de extração indicando a presença de nanoprecipitados de carbonitretos de titânio e nióbio e a possível precipitação em interfaces martensíticas de carbonetos de vanádio. Por fim conclui-se que um aço microligado pode apresentar propriedades mecânicas acima do utilizado realizando-se têmpera com solubilização dos microligantes e revenimento para o pico de dureza. Ainda, pouco se consegue induzir de austenita retida com tratamentos intercríticos não propiciando propriedades mecânicas acima do normal.

Palavras-chave: Austenita retida, tratamento intercrítico, revenimento, endurecimento secundário e martensita.

OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo aprofundar-se nos estudos e resultados decorrentes do trabalho desenvolvido por Paulo Henrique Ogata em sua dissertação de mestrado. O trabalho se desenvolverá, sobre o aço API5L-X65 doado pela antiga COSIPA, em duas fases: o entendimento da transformação sofrida pelo material, submetido a revenimento à temperatura de 700°C e o endurecimento secundário e manutenção da interface martensítica durante todas as temperaturas de revenimento. As microestruturas serão relacionadas às propriedades mecânicas decorrentes do tratamento.

SUMÁRIO

1. Revisão Bibliográfica	1
1.1. Aspectos Gerais.....	1
1.2. Norma API 5L	3
1.3. Sobre aços ARBL	4
1.3.1. Histórico	4
1.3.2. Fabricação do aço.....	7
1.3.3. Fabricação dos tubos	8
1.4. Tratamentos que geram austenita retida e efeitos nas propriedades mecânicas.....	10
1.4.1. TRIP	10
1.4.2. QLT	11
1.4.3. Q & P.....	12
1.4.4. Outros Tratamentos.....	13
1.5. Efeito da microestrutura em outras propriedades	15
1.5.1. Fragilização por Hidrogênio	15
1.5.2. Razão Elástica	15
1.6. Precipitação de Carbonitretos.....	16
1.7. Resultados Precursores.....	17
2. Procedimentos Experimentais	21
2.1. Determinação da A1	21
2.2. Determinação da porcentagem de austenita retida	21
2.3. Ensaio de tração	22
2.4. Difração de raio-x	22
2.5. Determinação da porcentagem de carbono da austenita	23
2.6. Dureza Vickers.....	23
2.7. Réplica de Extração.....	24
3. Resultados e Discussão	25
3.1. Revenimento Intercrítico	25
3.1.1. Temperatura A1	25
3.1.2. Austenita Retida	26
3.1.3. Propriedades Mecânicas.....	28
3.1.4. Enriquecimento da Austenita.....	28
3.2. Endurecimento Secundário.....	31
3.3. Observação dos Carbonetos	33
4. Conclusão	37
5. Referências Bibliográficas	38

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Limite de resistência por alongamento, para várias classes de aços. [8]	2
Figura 2 - Limite de resistência, por alongamento de diversos aços e previsão da relação da curva em função da microestrutura predominante. [8].....	2
Figura 3 - Desenvolvimento dos aços API 5L desde a década de 50. [16]	5
Figura 4 - Desenvolvimento dos aços API 5L, elementos de liga e rota de produção. [3].	6
Figura 5 - Processo de fabricação de tubo com costura de aços ARBL [36].....	9
Figura 6 – Microestrutura da Região Central do Material Como Recebido (100x de aumento, Microscopia Optica) [65]	17
Figura 7 - Microestrutura do Material Como Recebido (1000x de Aumento em MEV) [65]	18
Figura 8 - Detalhe da Estrutura Perlítica em MEV [65]	18
Figura 9 - Dureza em função da temperatura e tempo de revenimento do aço X65 temperado [65]	19
Figura 10 – Microestrutura do material A) Como Temperado. B) Revenido por 30min a 400°C. C) Revenido por 30min a 600°C. D) Revenido por 30min a 700°C. [65]	20
Figura 11 - Corpo de Prova de Tração [9].....	22
Figura 12 – Réplica de extração observado em microscópio eletrônico de varredura, 2510x, elétrons secundários, mostrando a área do furo da grade	24
Figura 13 - Predominância de fase em função da temperatura simulada computacionalmente.....	25
Figura 14 - Curva de Dilatometria Detalhada na Região da A1.	26
Figura 15 - Porcentagem Em Volume Total Calculada de Austenita Formada e Retida após Têmpera do Tratamento Intercrítico, em função da temperatura de revenimento. .	27
Figura 16 - Curva Tensão x Deformação em Tração do Material como Recebido e Temperado e Revenido a 700°C	28
Figura 17 - Padrão de Difração das Amostras Temperada, Revenida a 700°C por 30min e Revenida a 700°C por 60min em Duas Escalas Diferentes.	29
Figura 18 - Dilatometria da Região de Contração em Tratamento Isotérmico a 700°C...30	
Figura 19 - Curva de Dureza em Função do Tempo de Revenimento a 300°C Comparada com Dados de Ogata [65] (400°C e 500°C)	32
Figura 20 - Tensão x Deformação de amostra de aço X65 Austenitizado, Temperado e Revenido por 2 horas a 300°C.....	32
Figura 21 - Microscopia Eletrônica de Varredura em Réplica de Extração A- 10178x de aumento em elétrons secundários B-10178x de aumento, elétrons retroespalhados C- 20000x de aumento, elétrons secundários D-20000x de aumento, elétrons retroespalhados.	33
Figura 22 - Resultado de EDS do precipitado grosseiro apresentado na figura 21D.	34
Figura 23 - Microscopia Eletrônica de Varredura em Réplica de Extração A- 70000x de aumento, elétrons secundários B-70000x de aumento, elétrons retroespalhados.	34
Figura 24 - Região analisada por EDS	35
Figura 25 – Resultado de EDS dos pontos 1 e 2 da figura 24.	35
Figura 26 - Resultado de EDS dos pontos 3 e 4 da figura 24.	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Porcentagem em volume de austenita retida a 298K e 77K. [50].....	12
Tabela 2 - Composição Média Mássica e Diferença de Composição, adaptado [65]	17
Tabela 3 - Cálculos Para a Determinação de Porcentagem de Carbono na Austenita Retida.....	31

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Carbono Equivalente segundo o instituto japonês de soldagem [9]	3
Equação 2 – Carbono equivalente segundo o International Institute of Welding [9]....	3
Equação 3 - Equação de Andrews Adaptada [66]	21
Equação 4 - Equação de Koistinen e Margurger [67].....	21
Equação 5 – Lei de Bragg [68]	23
Equação 6 – Distância entre planos para uma dada célula cúbica [68]	23
Equação 7 – Variação do parâmetro de rede da austenita pela adição de carbono [69]	23

1. Revisão Bibliográfica

1.1. Aspectos Gerais

Aços ARBL (Alta Resistência Baixa Liga) são materiais que possuem baixo teor de carbono, garantindo assim boa soldabilidade quando comparados aos aços carbono convencionais, para a mesma resistência mecânica.

A principal vantagem no uso de aços de alta resistência mecânica é a diminuição da espessura de parede dos tubos (para a mesma pressão interna), reduzindo assim o peso e os custos envolvidos no transporte e montagem [1][2] ou ainda manter a espessura de parede do tubo inalterada e elevar a pressão interna (até o limite máximo de 72% do limite de escoamento do tubo), aumentando o volume de produto transportado [3][4].

Valim [5] afirma que a tendência mundial é de que sejam utilizados tubos com diâmetro cada vez maiores, menor espessura de parede e pressões mais elevadas. Roza [6] afirma que, mantendo-se o diâmetro e pressão constantes, é possível uma redução de 12,5% na espessura de parede com a utilização de um tubo X80 ao invés de um tubo X70. Bai [1], cita que é possível obter uma economia de 7,5% entre custos diretos e indiretos em um projeto de duto de 42" com a substituição do tubo X65 por X80, pois, apesar do aço X80 custar 10% a mais por tonelada, o custo por metro é 6% mais barato.

Em relação à soldagem, Bai [1] afirma ainda que uma menor espessura de parede é desejável, pois permite reduzir o tempo de exposição necessário para a gamagrafia das juntas soldadas, a quantidade de consumíveis utilizados e o tempo de soldagem de cada junta, proporcionando deste modo, maior produtividade com consequente redução no custo de locação de equipamentos e mão de obra, além de reduzir o impacto ambiental e de saúde e segurança ocupacional.

Apesar desta perspectiva de crescimento do mercado de aços avançados de alta resistência, o balanço entre formabilidade e resistência, que os aços da primeira geração exibem, segue uma tendência bem determinada (como visto na Figura 1), o que inviabiliza certas aplicações. [7]

Embora a segunda geração de aços de alta resistência tenha mudado esta relação entre resistência e alongamento, o alto custo desta solução a torna pouco viável. A proposta atual para desenvolvimento é, portanto, a

mudança da microestrutura, trabalhando com austenita e martensita, a fim de atingir as propriedades indicadas na Figura 2, para o desenvolvimento de uma terceira geração de aços de alta resistência.

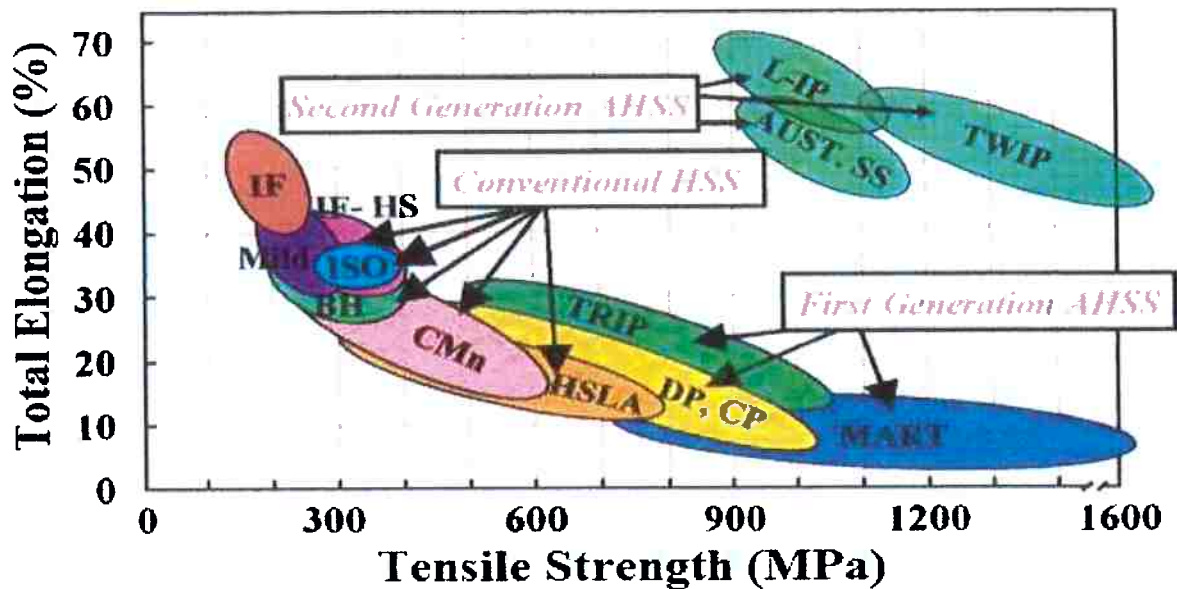


Figura 1 - Limite de resistência por alongamento, para várias classes de aços. [8]

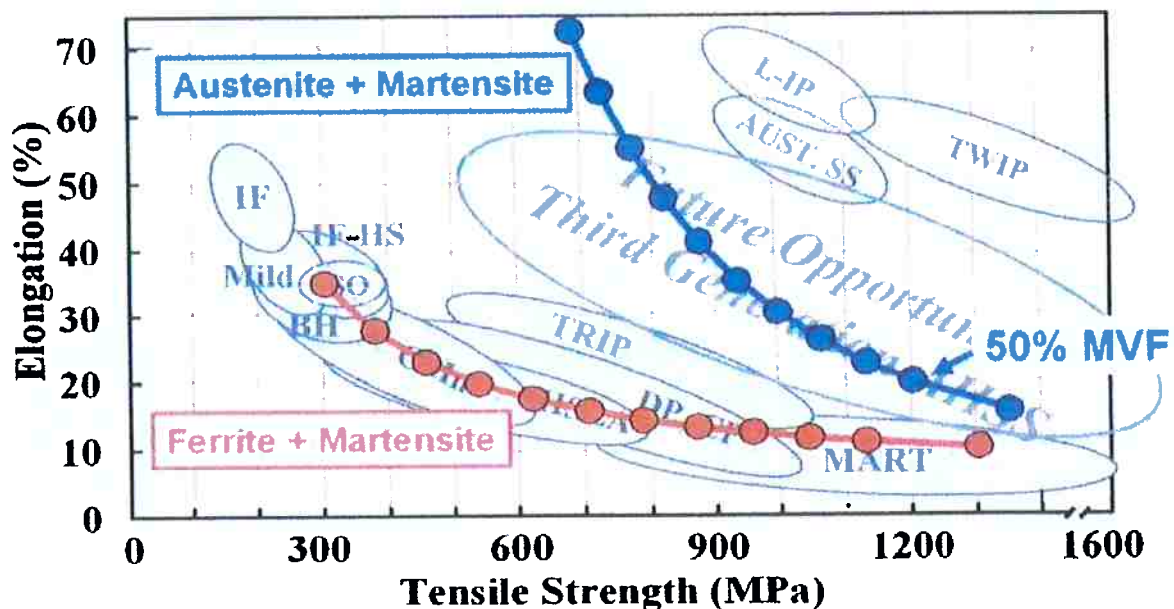


Figura 2 - Limite de resistência, por alongamento de diversos aços e previsão da relação da curva em função da microestrutura predominante. [8]

1.2. Norma API 5L

Os tubos API 5L são fabricados em aço carbono, com ou sem costura e desenvolvidos para condução de gás, água ou óleo em indústrias de óleo e gás natural. Os aços ARBL são os especificados como X, a partir do X42, que representa o limite de escoamento mínimo que o aço deve possuir. O aço X65, por exemplo, deve possuir 65 ksi, mínimo, de limite de escoamento. [9]

A norma determina, ainda, valores máximos de carbono equivalente, que devem ser calculados pela equação 1, para teor de carbono menor ou igual a 0,12%, e pela equação 2, para teor de carbono superior a 0,12%. O valor não deve exceder 0,25% (pela Equação 1) ou 0,43% (pela Equação 2), qualquer que seja a aplicação. Com exceção do grau X80 e de tubos sem costura com espessuras maiores que 0,8 polegadas, no qual o carbono equivalente é determinado em comum acordo entre cliente e fabricante. Existem, ainda, limites para carbono, enxofre, fósforo, manganês, titânio e outros. [9]

É importante notar que baixos teores de carbono equivalente resultam em menor temperabilidade e menor quantidade de soluto para sofrer partição, em tratamentos de partição de soluto.

Equação 1 – Carbono Equivalente segundo o instituto japonês de soldagem [9]

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

Equação 2 – Carbono equivalente segundo o International Institute of Welding [9]

$$CD(IIW) = C + \frac{Mn}{6} + \frac{(Cr + Mo + V)}{5} + \frac{(Ni + Cu)}{15}$$

1.3. Sobre aços ARBL

1.3.1. Histórico

Antes do desenvolvimento dos aços de alta resistência baixa liga (ARBL), os tubos eram produzidos com aços endurecidos por solução sólida de carbono e manganês possuindo, assim, soldabilidade e tenacidade prejudicadas. [10] [2]

Entre as décadas de 1950 e 1960 realizaram-se estudos dos diversos fenômenos metalúrgicos que ocorrem durante o processamento termomecânico, no British Iron and Steel Research Association. O entendimento destes possibilitou o desenvolvimento dos aços ARBL. [11] [12] [13]

Em paralelo, no final da década de 40, foi introduzida a especificação API 5L X, contendo somente o tubo de grau X42 [14] [15]. Em 1959 foi construído nos Estados Unidos o primeiro duto utilizando aço ARBL [3] e neste ano houve, também, o desenvolvimento do primeiro aço X52 microligado (que predominou nos anos 60) , possuindo baixo teor de carbono e endurecido pela adição de elementos de microliga, tais como nióbio e vanádio, na ordem de 0,10% [4] [16].

A rota de produção de chapas dos aços API até o final da década de 60 baseava-se na laminação a quente seguido de normalização, com a qual conseguia-se chapas de grau X60 [1] [2]. No início da década de 70 foi introduzida uma nova rota de produção para chapas desses aços, chamada de laminação controlada. Esta nova rota possibilitou a fabricação de aços com maiores requisitos de tenacidade, utilizados na exploração de petróleo no ártico, como o grau X70 microligado ao nióbio e ao vanádio com redução de tamanho de grão e do teor de carbono [17].

Com a rota de laminação controlada, também foi possível produzir o aço X60 com adição de 0,03% de Nb e microestrutura perlítica-ferrítica de grão refinado e menor teor de carbono. Já o X65 e o X70 são obtidos com adição de Nb e V, apresentando microestrutura ferrita+perlita, grãos refinados e baixo teor de carbono [15][18]. O aço de grau X70 tornou-se o padrão mundial na construção de dutos, desde a década de 80 até os dias atuais. [3]

A Figura 3 resume o desenvolvimento dos aços API 5L, através do

tempo, desde a década de 50 e a Figura 4 mostra o desenvolvimento em conjunto com os principais elementos de liga e as rotas de processamento utilizadas.

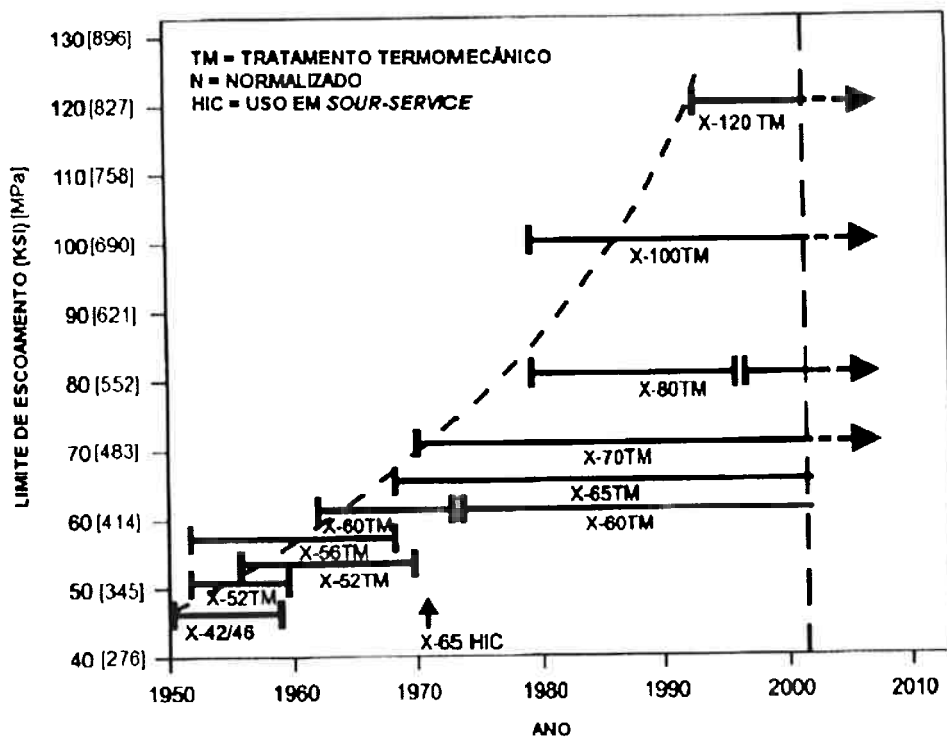


Figura 3 - Desenvolvimento dos aços API 5L desde a década de 50. [16]

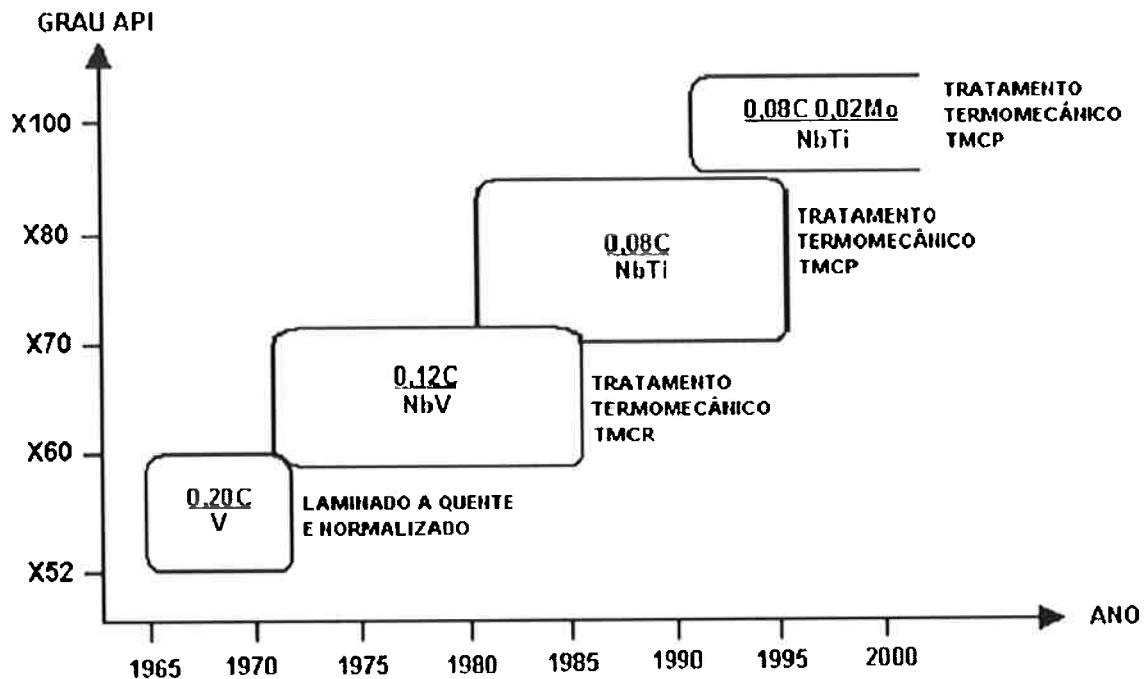


Figura 4 - Desenvolvimento dos aços API 5L, elementos de liga e rota de produção. [3]

No começo da década de 80 foi introduzido o resfriamento acelerado, que consiste em resfriar o material rapidamente após a etapa final de laminação, de 800 °C a 500 °C. Após atingir esta temperatura, o resfriamento é feito ao ar para provocar a formação de bainita. [19] Utilizando-se desta técnica é possível obter uma microestrutura com grão refinado, reunindo alta resistência mecânica e tenacidade [20][21]. A taxa de resfriamento utilizada depende da composição química, espessura da chapa e das propriedades mecânicas requeridas para o material [21][22].

Atualmente os produtos da transformação bainítica, junto com uma variedade de outros produtos de decomposição da austenita, formam parte da microestrutura dos novos aços estruturais ARBL. [23]

1.3.2. Fabricação do aço

Inicialmente produzidos por lingotamento contínuo, os aços ARBL são processados por cinco diferentes técnicas de processamento: normalização, laminação controlada, laminação controlada seguida de resfriamento rápido, têmpera direta e revenimento ou têmpera e revenimento convencionais. [24]

A classe de material como laminado e normalizado passa por um processo mais simples de laminação sem controle da estrutura e posterior tratamento térmico de normalização, [25] exibe colônias de perlita relativamente finas em matriz ferrítica equiaxial, estrutura que gera alta tenacidade.

Na laminação controlada, combinações diversas entre temperatura e quantidade de deformação a quente objetivam elevados valores de resistência e tenacidade a partir dos efeitos do refino do grão e da precipitação fina de carbonetos e nitretos dos elementos microligantes. [26] A prática de laminação controlada envolve laminação acima da temperatura de recristalização da austenita (tipicamente com cerca de 60% de redução), seguida de laminação próxima à temperatura ferrita-austenita (tipicamente com 40% de redução) [27] subsequente transformação da austenita deformada em ferrita fina equiaxial aumenta significativamente a resistência e tenacidade do material, se comparado com a laminação convencional.

O resfriamento acelerado após a laminação controlada também reduz o tamanho de grão. [28] Após a laminação controlada acima da temperatura ferrita-austenita, o resfriamento acelerado induz a formação de bainita superior. A microestrutura final apresenta ferrita poligonal refinada (contendo bandas de deformação) e bainita ao invés de perlita lamelar.

Têmpera direta e revenimento envolve laminação a quente, seguida de têmpera da austenita recristalizada [29] [30], onde martensita ou uma mistura de martensita e/ou bainita se formam. O subsequente revenimento gera uma rede de carbonetos na matriz de ferrita poligonal. A microestrutura final é composta de grãos relativamente finos de bainita, estrutura mista de martensita e bainita, ou martensita revenida, dependendo do teor de carbono, adição de liga e taxa de têmpera [29].

Comparado com o processo de laminação controlada e laminação

controlada com resfriamento acelerado, a convencional têmpera e revenimento provêm ao aço mais uniformidade de propriedades mecânicas, especialmente em espessuras elevadas. [24]

Em função da taxa de resfriamento utilizada, pode-se obter materiais de classes diferentes (X80 ou X100) mesmo que a composição química não mude. [31] De acordo com Gray e Pontremoli, em trabalho apresentado em 1987 [32], as alternativas metalúrgicas para a fabricação dos aços de classificação API 5L X70 e API 5L X80 variavam entre 50 e 60 opções, relacionadas às composições químicas e ao processo de laminação.

É possível a obtenção de aços do grau X80 sem a utilização de resfriamento acelerado, utilizando-se somente a laminação controlada. Neste caso, utiliza-se uma maior quantidade de elementos de liga, tais como níquel e molibdênio nos aços ligados originalmente ao nióbio e vanádio, seguido de um refinado processo de laminação [6][15][33]. Este foi o caminho adotado pela indústria nacional, devido a limitações operacionais. A soldabilidade deste material é prejudicada pelos altos valores de carbono equivalente e pela microestrutura resultante. [34]

1.3.3. Fabricação dos tubos

O baixo teor de enxofre nos ARBL proporciona excelente conformabilidade a frio. O trabalho a frio do aço processado sob laminação controlada aumenta o limite de escoamento do material [35]. Ainda, materiais processados por laminação controlada e laminação controlada com resfriamento acelerado devem ser trabalhados a temperaturas abaixo da transformação eutetóide ou a temperatura destruirá a microestrutura do metal base. [24]

Os tubos com costura de aços ARBL são normalmente produzidos pelo processo UOE que consiste, basicamente, em prensar a chapa em forma de “U” e de “O”, soldar por arco submerso interno e externo e expandir (E), a frio, os tubos. Estes tubos posteriormente são testados hidrostaticamente e sua solda é inspecionada em toda extensão por ultra-som e nas extremidades são realizados os ensaios radiográficos. As extremidades dos tubos são biseladas,

inspecionadas visual, dimensionalmente e, caso especificado, por partículas magnéticas ou líquidos penetrantes. Após isto, é feita a pesagem, medição de comprimento e marcação dos tubos. Os tubos produzidos por este processo, obtidos a partir da conformação de chapas planas, possuem normalmente as seguintes dimensões: comprimento de 6 a 13 m, diâmetro externo de 13" a 48" e espessura de 6,4 a 31,8 mm [36]. A Figura 5 mostra o processo, como descrito acima.

Independente do grau de classificação API, a soldagem é o principal processo de fabricação e montagem de tubulações. [37]

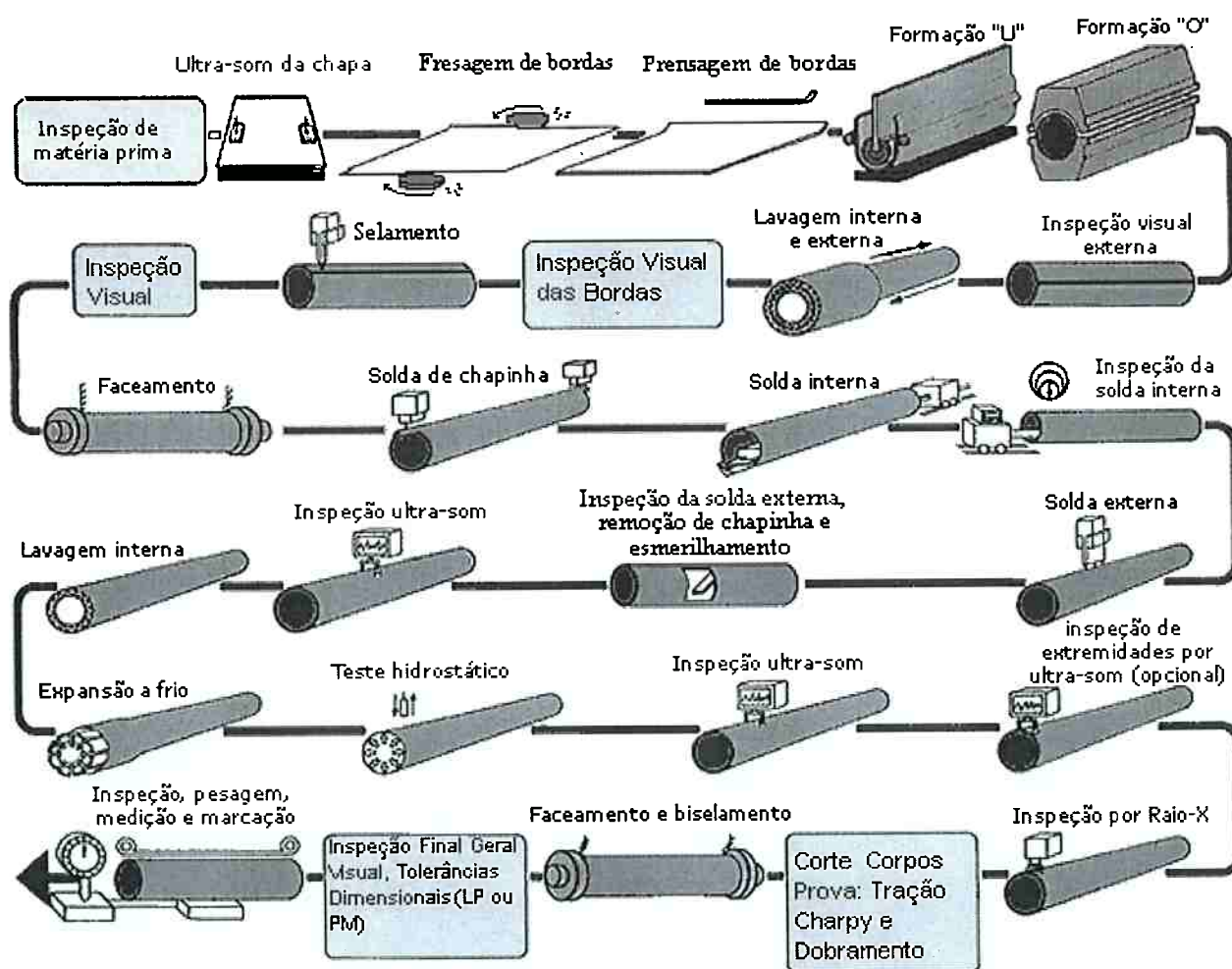


Figura 5 - Processo de fabricação de tubo com costura de aço ARBL [36]

1.4. Tratamentos que geram austenita retida e efeitos nas propriedades mecânicas

Diversos aços multifase, duplex, ou dual-phase foram desenvolvidos combinando martensita, bainita, austenita e/ou ferrita, na busca por propriedades mecânicas. A microestrutura dual phase é produzida com tratamentos na região intercrítica (ferrita+austenita) e gera, essencialmente, ferrita mole com martensita dura. Esta microestrutura é conhecida por aliar boa resistência sem perda de conformabilidade. Em uma variante do tratamento, aços de baixo carbono são submetidos a tratamento intercrítico e têmpera, obtendo-se uma mistura de ferrita e martensita com austenita entre as lamelas de martensita.[38][39] Em outro tratamento a bainita “carbide-free” encontra-se interconectada com austenita retida [40]. A austenita permanece não transformada por causa da estabilização química do carbono, que não precipita em forma de carbonetos, normalmente, por causa de adições de silício.[41][42]

1.4.1. TRIP

Nos anos 60, Zackay e colaboradores [43][44] demonstraram aumento na ductilidade e conformabilidade em aços com austenita metaestável, devido à transformação martensítica durante a deformação, dando início aos aços TRIP (Transformation Induced Plasticity). Sugimoto et al. [45] estudaram o efeito da morfologia, fração e estabilidade de austenita retida em aço 0,17C-1,41Si-2,00Mn TRIP-aided dual-phase. Realizaram 3 tratamentos diferentes obtendo, no primeiro (austenitização, resfriamento ao ar, tratamento intercrítico, têmpera em óleo) ilhas de austenita isoladas na matriz ferrítica, na segunda (austenitização, resfriamento ao ar, austenitização, resfriamento lento à temperatura de tratamento intercrítico, têmpera em óleo) filmes finos de austenita nas fronteiras das placas de bainita e na terceira (austenitização, tempera em óleo, tratamento intercrítico, têmpera em óleo) regiões isoladas finas e ilhas aciculares, de austenita, entre as regiões da antiga martensita, com matriz ferrítica. Os aços com a estrutura do tipo 1 ou tipo 3 apresentaram menor tensão de escoamento, porém mais ductilidade que a microestrutura do tipo 2. O efeito é atribuído à ductilidade da austenita e ao fenômeno TRIP.

1.4.2. QLT

O tratamento QLT (Quenching, Lamelarization and Tempering) é um tratamento típico para aços ligados ao níquel para aplicações criogênicas e possui 3 fases, aquecimento do aço até o campo austenítico seguido de têmpera, tratamento no campo intercrítico para a precipitação de austenita lamelar (lamelarização) seguido de têmpera e revenimento em temperatura mais baixa, também no campo intercrítico. [46]

Wu et al. [46] discutiram a influencia do QLT nas propriedades mecânicas. A resistência mecânica de aços com alto níquel pode ser significativamente melhorada através dos tratamentos de QLT. Neste trabalho tanto o limite de escoamento quanto o limite de resistência foram aumentados em cerca de 100MPa, enquanto o alongamento uniforme mais que dobra. A resistência a impacto (a -20C) aumentou de 60J para 150J após o tratamento. A precipitação de carbonetos finos durante o revenimento e a austenita retida tiveram papel importante no ganho de propriedades.

Kim et al. [47], trabalhando com o aço Fe-5,86Ni-1,21Mn-0,69Cr-0,2Mo-0,2Si-0,06C-0,01S-0,008P em porcentagem mássica, realizaram: têmpera e revenimento no campo intercrítico (600°C) por duas horas (QT2); têmpera e revenimento no campo intercrítico (600°C) por 100 horas (QT100); têmpera e revenimento no campo intercrítico (670°C) por uma hora (QL); têmpera e revenimento no campo intercrítico (670°C) por uma hora e novo revenimento no campo intercrítico (600°C) por uma hora (QLT). Foi visto que durante o primeiro revenimento há a formação de austenita que tempera parcialmente resultando em uma estrutura de 3 fases, martensita revenida, martensita fresca e austenita retida. As porcentagem de austenita retida e sua estabilidade variaram entre os tratamentos, como podemos ver na Tabela 1. Conseguiram também tamanho de grão austenítico bem fino.

Tabela 1 - Porcentagem em volume de austenita retida a 298K e 77K. [50]

	298K	77K
QT2	5,9	3,8
QT100	8,2	7,9
QL	8,8	2
QLT	9,2	8,8

Ainda, concluíram que o tratamento de QLT refina o tamanho de grão efetivo por precipitação de austenita termicamente estável em densa distribuição entre as lamelas de martensita, prevenindo a clivagem devido ao alinhamento das lamelas. Devido ao baixo teor de níquel do aço múltiplas etapas foram necessárias de tal forma que um único tratamento resultaria em precipitação de austenita muito pobre em soluto para estabilizar-se, ou de distribuição muito grosseira para ser efetiva.[47]

Atualmente se pesquisa o tratamento de QLT com aços com gradativamente menos níquel, menores de 5%, obtendo ainda bons resultados. [48] Isso indica que o tratamento pode ser viável para outros tipos de aço, não sendo exclusivo de aços ao Níquel.

1.4.3. Q & P

Mais recentemente uma abordagem diferente foi bem sucedida em obter austenita retida. O tratamento consiste em uma têmpera interrompida entre a temperatura de M_s e M_f gerando austenita residual [49][50] que se enriquece em carbono pelo fenômeno de partição, suprimindo precipitações de carbonetos. Este tratamento resulta em agregados finos de martensita revenida com austenita retida metaestável entre as lamelas. A este tratamento deu-se o nome de têmpera e partição (*Quenching and Partition*). [51] [52] A microestrutura final destes aços, assumindo que todos os processos secundários sejam inibidos, será constituída de martensita, advinda da primeira e segunda têmpera, e austenita retida. [52]

Novas estratégias de melhorar propriedades de resistência, tenacidade e ductilidade se baseiam no desenvolvimento de microestruturas constituídas de

fases ultrafinas em condições de não equilíbrio, como martensita e bainita, com austenita retida [53]. A estrutura de martensita ou bainita refinada contribui simultaneamente para a resistência e tenacidade. A austenita retida contribui para aumento da relação resistência/dutibilidade pelo fenômeno TRIP e melhora da tenacidade caso esta tenha morfologia de filme.

1.4.4. Outros Tratamentos

Zhou et al. [54], trabalhando com aço de baixo carbono (0.1%C 2.01%Mn 0.78%Si 0.78%Al 0.08%Nb 1.01%Cu 1.0%Ni 0.26%Mo), utilizando a metodologia de duplo revenimento, ambos na região intercrítica, na amostra como recebida (recozida), conseguiram valores de austenita retida, em matriz bainítica, suficientes para um aumento de 100% no alongamento uniforme do material. Neste tratamento o primeiro revenimento tende a particionar os elementos diminuindo a temperatura A1 da parte enriquecida, desta forma o segundo revenimento intercrítico é feito a temperatura inferior à primeira, condição desejada para maximizar a austenita retida.

Existem várias tentativas de desenvolver aços com microestrutura acicular. Um recente desenvolvimento foi no aço de baixo carbono Mn-Mo-Nb com ferrita acicular para aplicações de alta resistência em tubos soldados em espiral para transmissão de gás [55]. O termo ferrita acicular foi adotado para descrever uma ferrita em camadas que se formava em soldas de ARBL. Devido às características mecânicas dessa região várias tentativas de reproduzi-la foram realizadas.

Davis e King [56] estudaram o efeito da taxa de resfriamento na microestrutura resultante de posterior tratamento intercrítico, a fim de reproduzir as microestruturas resultantes de múltiplos passes de soldagem, em aço ARBL x65. Concluíram que a estrutura, inicialmente formada por bainita superior, tratada no campo intercrítico, resultando na formação de austenita nos contornos de grão austenítico anteriores, que tornam-se ricas em carbono e, na têmpera transformam-se em microconstituintes MA, possui menor tenacidade que outras microestruturas. Com taxas menores de resfriamento a austenita formada no tratamento intercrítico transforma-se em bainita superior ou perlita. A tenacidade aumenta drasticamente quando se obtém perlita ao

invés do microconstituente MA. A tenacidade mostrou-se, também, melhorada quando os microconstituintes formavam uma rede contínua ou semi-contínua. Foi sugerido que uma rede de microconstituintes MA, desconectada, formaria regiões de alta tensão, gerando e propagando a trinca.

Matsumura et al. [57] conseguiram, trabalhando com chapas de aço 0,4C-1,5Si-0,8Mn, limite de resistência maior que 980MPa, e alongamento maior que 30%. Isto foi possível com tratamento de duplo recozimento sendo o último na região intercrítica seguido de rápido resfriamento para a formação de bainita. Concluíram que para melhorar o alongamento necessitariam de maior quantidade de austenita retida, com maior estabilidade.

Jacques et al. [58] investigaram a microestrutura e propriedades mecânicas obtidas após tratamento intercrítico de um aço (0,18%C 0,39%Si 1,33%Mn) laminado a quente. O material resultante apresentou excelente propriedades (limite de resistência de 810 MPa combinado com alongamento uniforme de 0,81). Apesar do baixo teor de silício, os autores conseguiram cerca de 10% de austenita estabilizada, controlando o tempo de revenimento, a fim de evitar a precipitação de carbonetos. Este resultado contrasta com a literatura sobre aços TRIP na qual se defende que o alto teor de silício é necessário para a estabilização da austenita. A transformação da austenita retida, tanto durante o revenimento, quanto durante a subsequente têmpera, não necessariamente levou o material a apresentar piores propriedades mecânicas. As placas de martensita e bainita dispersas na matriz ferrítica endureceram-na atrasando as instabilidades plásticas.

1.5. Efeito da microestrutura em outras propriedades

1.5.1. Fragilização por Hidrogênio

Ramírez [22], trabalhando com diversos tratamentos de austenitização e resfriamento acelerado de aço X80 concluiu que martensita e constituintes MA, principalmente distribuídos em contornos de grão, favorecem a fragilização ao hidrogênio, enquanto a estrutura de ferrita acicular é a mais resistente a esta.

Ladino [59] concluiu que a nucleação e propagação de trincas por hidrogênio, em x65, deve-se à presença do bandeamento da estrutura, em especial da presença de cementita em contorno de grão, onde a trinca nucleia e percorre. No entanto concluiu que estruturas refinada, tanto ferrita acicular e poligonal quanto microconstituintes M/A, com baixo nível de inclusões, ofereceram maior resistência ao trincamento, em ensaio de HIC.

1.5.2. Razão Elástica

A razão elástica é definida como o limite de escoamento sobre o limite de resistência do material. É comum que chapas grossas com razão elástica superior a 0,9 apresentem maior probabilidade de ocorrência do chamado efeito mola (spring-back) durante a conformação de tubos pelo processo UOE, por essa razão os fabricantes de tubos geralmente limitam a razão elástica de chapas graus API 5L X60 a X65 em torno deste valor, tornando-se mais tolerantes para graus maiores. Durante a conformação UOE o tubo pode saltar da matriz e assumir formatos ovalados dificultando o processo de conformação e aumentando o custo de produção. Além disso, o pequeno intervalo entre limite de escoamento e de resistência aumenta o risco de estruturas de alta responsabilidade.[60][61] A norma API estipula o limite de razão elástica como sendo 0,93 para tubos formados pelo processo UOE. [9]

Comparando os resultados da literatura Gorni [61] concluiu que microestruturas ferrítico-perlíticas apresentam razão elástica relativamente alta; quanto maior o refino de grão maior será a razão elástica; quanto maior a fração volumétrica de perlita, menor será a razão elástica.

Aços ARBL produzidos por têmpera direta e têmpera e revenimento, apresentam relação comparativamente baixa entre limite de escoamento e

limite de resistência. [24] Isso se dá pois estruturas como ferrita acicular, bainita e microestruturas bifásicas apresentam baixos valores de razão elástica por possuírem maior proporção de discordâncias móveis que tendem a facilitar o escoamento do material. [60] [62]

De maneira geral, o limite de escoamento é definido pela densidade de discordâncias móveis presentes na microestrutura, enquanto que o limite de resistência está ligado a mecanismos de endurecimento, tais como os proporcionados por solução sólida e fração volumétrica de segunda fase. No entanto Gorni observou que a precipitação de carbonitretos no envelhecimento pode elevar significativamente a razão elástica. [61]

1.6. Precipitação de Carbonitretos

Luo et al. [63] , através de modelo termodinâmico desenvolvido, chegaram à conclusão de que a temperatura de início de precipitação de carbonitretos de nióbio, no resfriamento, é de 1055 °C, embora na prática se diga que começam a precipitar a cerca de 900 °C. Com a redução da temperatura a taxa de precipitação aumenta, porém o crescimento das partículas é prejudicado tornando os precipitados de baixa temperatura ainda mais finos que os de temperaturas mais altas.

Honeycombe e Bhadeshia [64] discutem que a precipitação de carbonetos de elementos de liga nanométricos durante o revenimento, responsáveis pelo endurecimento secundário, não ocorre até cerca de 500-600°C pois é impossibilitado pela baixa difusão. Estes carbonetos precipitam em sítios de maior energia, como regiões ricas em discordâncias da martensita, partículas pré-existentes ou contornos e sub-contornos.

A presença do vanádio, ainda, gera endurecimento bem pronunciado durante o revenimento a temperaturas de 550-650°C. Este precipita em forma de placas que se mantêm até altas temperaturas mantendo, na microestrutura, o aspecto martensítico, mesmo a 700°C, que só é destruída em longos períodos. [64]

1.7. Resultados Precursores

O aço utilizado neste trabalho fora previamente caracterizado por Ogata [65] que determinou a composição média (Tabela 2) e microestrutura inicial da liga (Figura 6, Figura 7, Figura 8). O material como laminado possui microestrutura ferrítico-perlítico alongada com bandas de segregação, sendo que o manganês é o principal elemento segregado.

Tabela 2 - Composição Média Mássica e Diferença de Composição, adaptado [65]

Elemento	Composição média (%)	Diferença de composição entre o centro e a borda (%)
Nb	0,039	0,001
Ti	0,013	0,0003
V	0,040	0,003
Al	0,035	0,003
Mn	1,4	0,3
Si	0,19	0,02
C	0,095	N/D

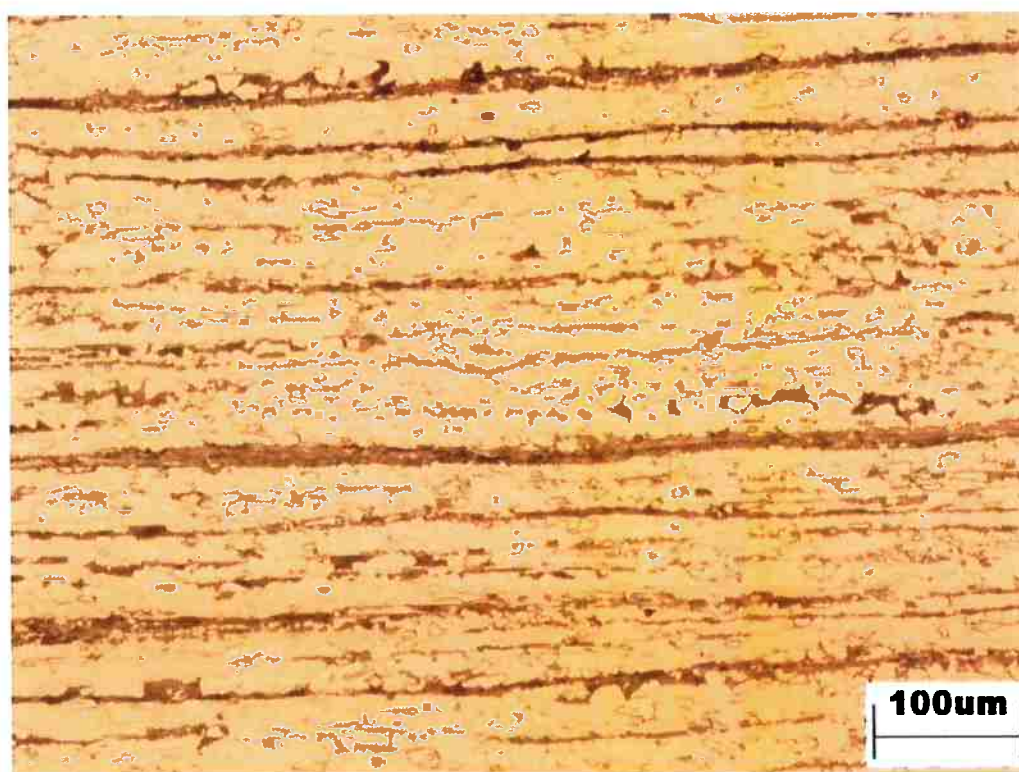


Figura 6 – Microestrutura da Região Central do Material Como Recebido (100x de aumento, Microscopia Optica) [65]

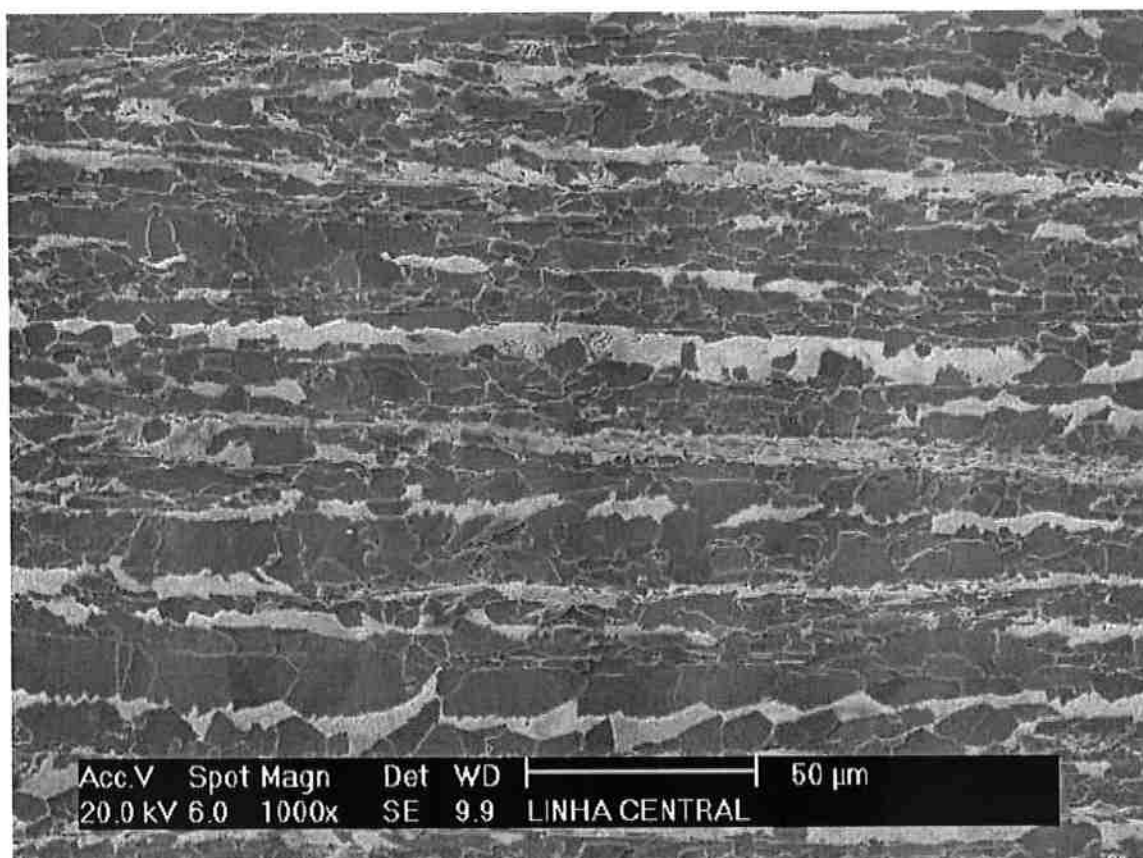


Figura 7 - Microestrutura do Material Como Recebido (1000x de Aumento em MEV) [65]

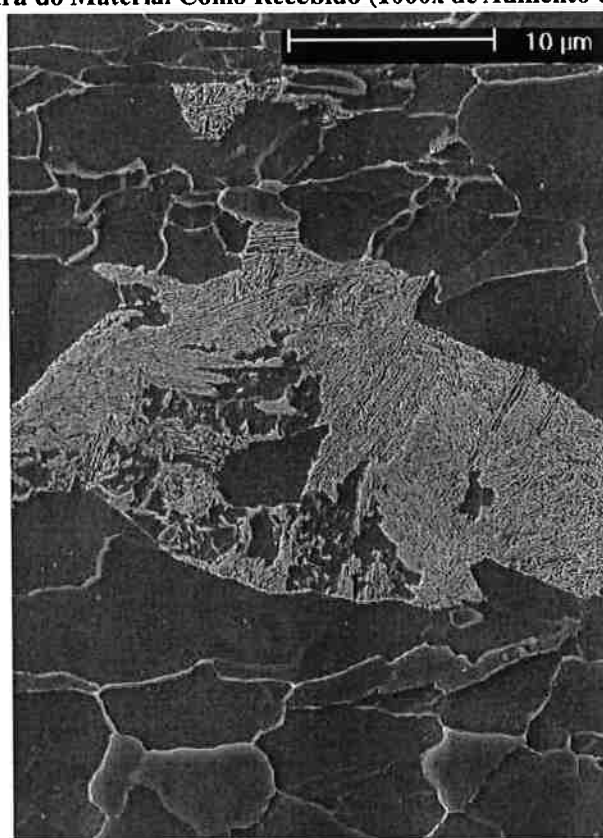


Figura 8 - Detalhe da Estrutura Perlítica em MEV [65]

Em seu trabalho, Ogata realizou ciclos térmicos de austenitização e solubilização de carbonetos (1200°C por 20 min) seguido de têmpera e revenimento em diversas temperaturas e tempos obtendo a curva de dureza subsequente (Figura 9), bem como as micrografias das amostras (Figura 10).

Pode-se observar que mesmo a altas temperaturas há a manutenção da morfologia de ripas martensítica. Este efeito, o endurecimento secundário no revenimento e a morfologia diferenciada a 700°C são os pontos de partida deste trabalho.

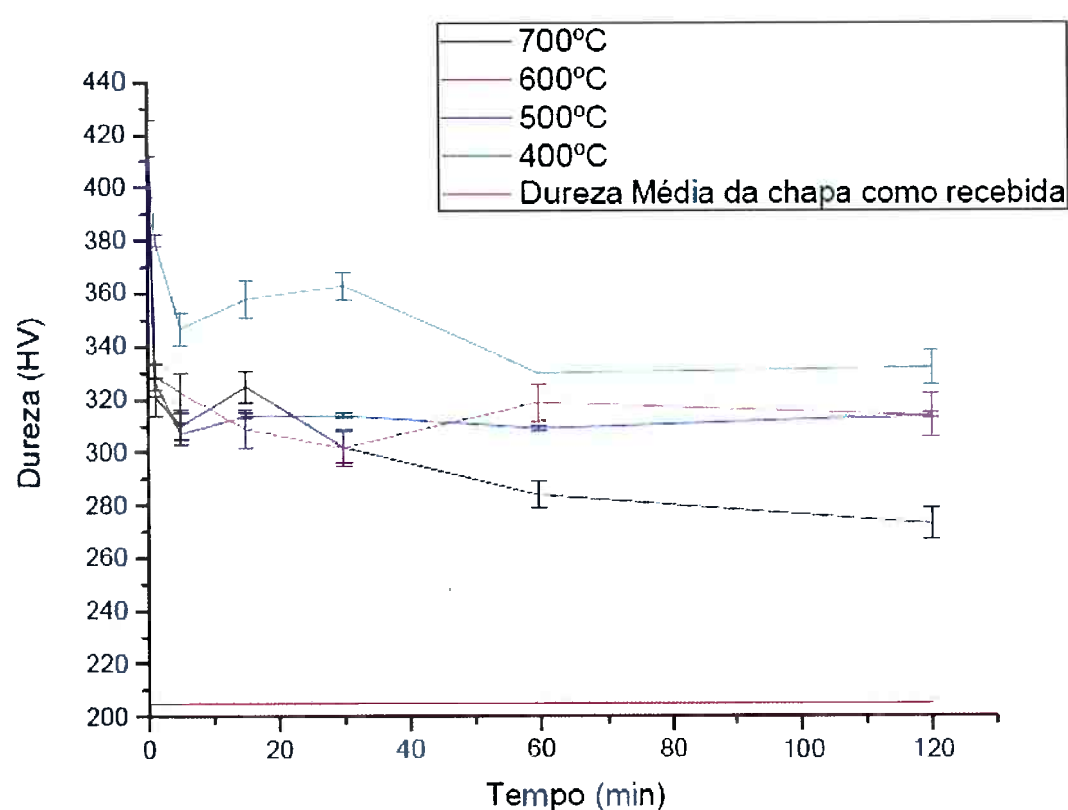


Figura 9 - Dureza em função da temperatura e tempo de revenimento do aço X65 temperado [65]

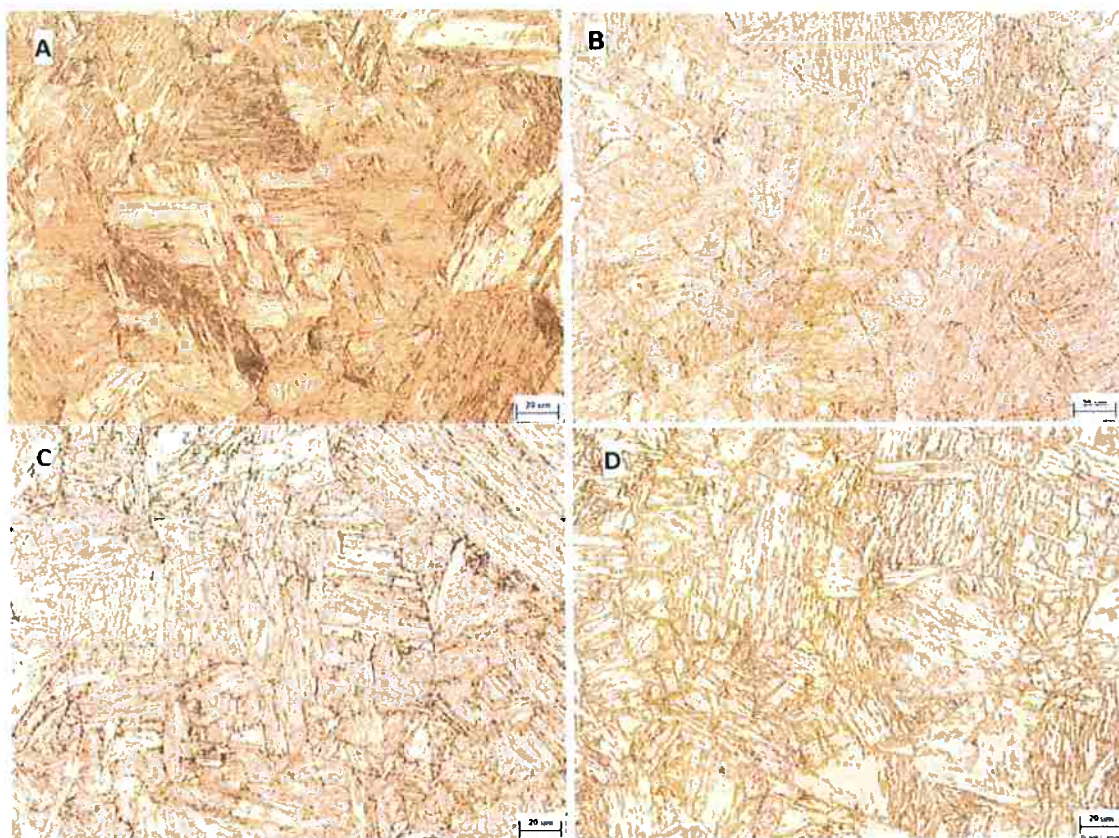


Figura 10 – Microestrutura do material A) Como Temperado. B) Revenido por 30min a 400°C. C) Revenido por 30min a 600°C. D) Revenido por 30min a 700°C. [65]

2. Procedimentos Experimentais

2.1. Determinação da A1

Em simulação computacional utilizando o software Thermocalc® e a composição média da liga, considerando as fases CCC (Ferrita), CFC (Austenita e NbC) e Fe₃C, construiu-se o diagrama de predominância de fases em função da temperatura.

Em ensaio de dilatométrica, utilizando o dilatômetro Bähr DIL805A, com corpos de prova cilíndricos de 4mm de diâmetro e 10mm de comprimento e taxa constante de aquecimento de 1°C/s coletaram-se os dados de dilatação de forma a construir o gráfico de dilatação em função da temperatura. Traçando-se uma reta extrapolada da região de expansão térmica linear anterior à contração equivalente à temperatura A1 determinou-se a temperatura A1 sendo equivalente ao ponto onde esta descola da curva.

2.2. Determinação da porcentagem de austenita retida

Calculou-se, através da utilização do software Thermocalc®, a partir da composição média do material, a fração de austenita formada, a cada 10K entre 964K e 1114K (região intercrítica, também determinada pelo software), e a composição da fase austenítica. A partir da equação de Andrews adaptada para o silício (Equação 3) para estima-se o Ms; pela equação de Koistinen-Marburger (Equação 4) estima-se a fração de austenita retida (V_γ) em função da temperatura de têmpera (T_Q); multiplicando a fração da austenita que não se transforma pela fração de austenita formada temos a fração total de austenita retida no material.

Equação 3 - Equação de Andrews Adaptada [66]

$$Ms(^{\circ}C) = 539 - 423\%C - 30,4\%Mn - 12,1\%Cr - 7,5\%Mo - 7,5\%Si$$

Equação 4 - Equação de Koistinen e Margurger [67]

$$V_\gamma = \exp [-0,011 (Ms - T_Q)]$$

2.3. Ensaio de tração

Utilizou-se corpos de prova (Figura 11) de dimensão “sub-size”, retirados do centro da espessura da chapa, longitudinais à direção de laminação, com tamanho de pescoço (G) de $25,4 \pm 0,1\text{mm}$, diâmetro do pescoço (D) de $6,4 \pm 0,1\text{mm}$, raio de curvatura entre o pescoço e a cabeça (R) no mínimo $4,8\text{mm}$ e o tamanho da seção reduzida (A) de, no mínimo, $31,8\text{mm}$, como estipulado na norma API 5L de 2004 [9].

Os ensaios foram triplicados sendo todos submetidos a deslocamento constante de 1mm/min com o uso de extensômetro de 25mm .

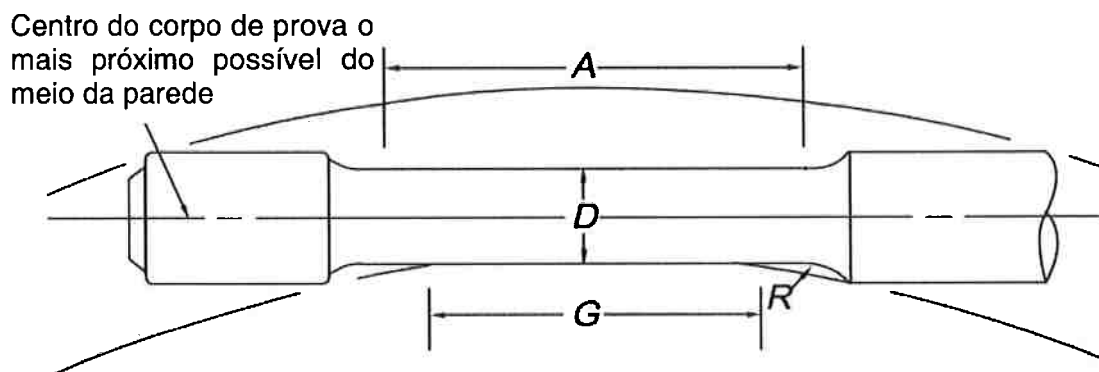


Figura 11 - Corpo de Prova de Tração [9]

2.4. Difração de raio-x

Os padrões de difração foram determinados utilizando o difratômetro XRD-2 do Laboratório Nacional de Luz de Sincrotron (LNLS) utilizando comprimento de onda de $0,17874\text{nm}$ (correspondente ao $K\alpha$ do cobalto), em geometria Bragg-Brentano, sobre amostra polida em pasta de diamante de $1\mu\text{m}$ com o cuidado de não deformar a amostra durante o processo,

2.5. Determinação da porcentagem de carbono da austenita

Utilizando os dados de padrão de difração de raio-x do material, pode-se determinar os ângulos (θ) nos quais os picos da austenita se expressam. Pela lei de Bragg (Equação 5) pode-se, portanto, determinar a distância (d) entre os planos correspondente ao pico, uma vez que o comprimento de onda (λ) é conhecido. A distância é função do parâmetro de rede (a) e dos índices do plano em questão (h,k,l), a Equação 6 representa esta relação em sistemas cúbicos. Utilizando a equação de variação de parâmetro de rede da austenita (a) em função da porcentagem de carbono ($\%wt(C)$), Equação 7, obtém-se uma estimativa da porcentagem de carbono da austenita.

Equação 5 – Lei de Bragg [68]

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Equação 6 – Distância entre planos para uma dada célula cúbica [68]

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Equação 7 – Variação do parâmetro de rede da austenita pela adição de carbono [69]

$$a = 3,578 + 0,33[\%wt(C)]$$

2.6. Dureza Vickers

Utilizou-se 14 pontos de dureza vickers, distanciados de 1mm de cada outro ponto, através de toda a extensão das amostras, medindo-se as duas diagonais da indentação, utilizando a média dos valores para determinação da dureza no ponto. O valor apresentado representa a média dos valores de dureza sendo o desvio padrão apresentado como o erro.

2.7. Réplica de Extração

A amostra, previamente preparada e atacada, passou por processo de deposição de camada de carbono por evaporação. Esta camada foi então delicadamente cortada com auxílio de uma lâmina e a amostra foi colocada em imersão em solução de nital, corrosiva à matriz metálica. A corrosão da matriz desprende a camada carbono que mantém os precipitados. A folha de carbono é, então delicadamente lavada em álcool e água, sendo por fim colocada sobre uma pequena malha de cobre para que seja levado ao microscópio. A Figura 12 apresenta a imagem da camada de carbono sobre a malha de cobre, cujo furo mede 100 μ m. Observa-se que a camada de carbono reproduz a topografia da amostra.

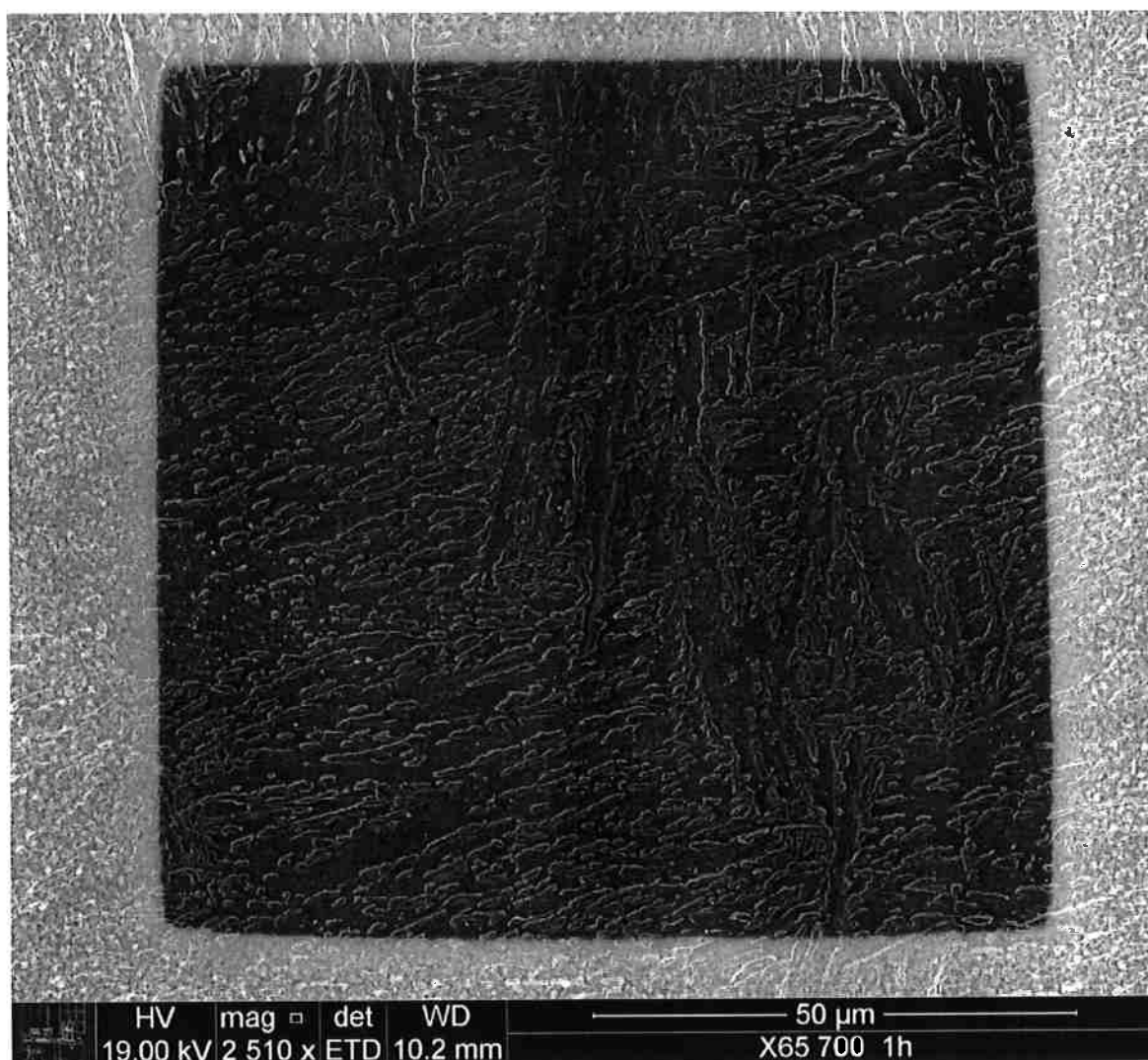


Figura 12 – Réplica de extração observado em microscópio eletrônico de varredura, 2510x, elétrons secundários, mostrando a área do furo da grade

3. Resultados e Discussão

3.1. Revenimento Intercrítico

3.1.1. Temperatura A1

O tratamento de revenimento a 700°C realizado por Ogata resultou em microestrutura diferenciada das demais. Em simulação computacional, com o software ThermoCalc® utilizando a composição média do material, construiu-se o diagrama de predominância de fases apresentado na Figura 13.

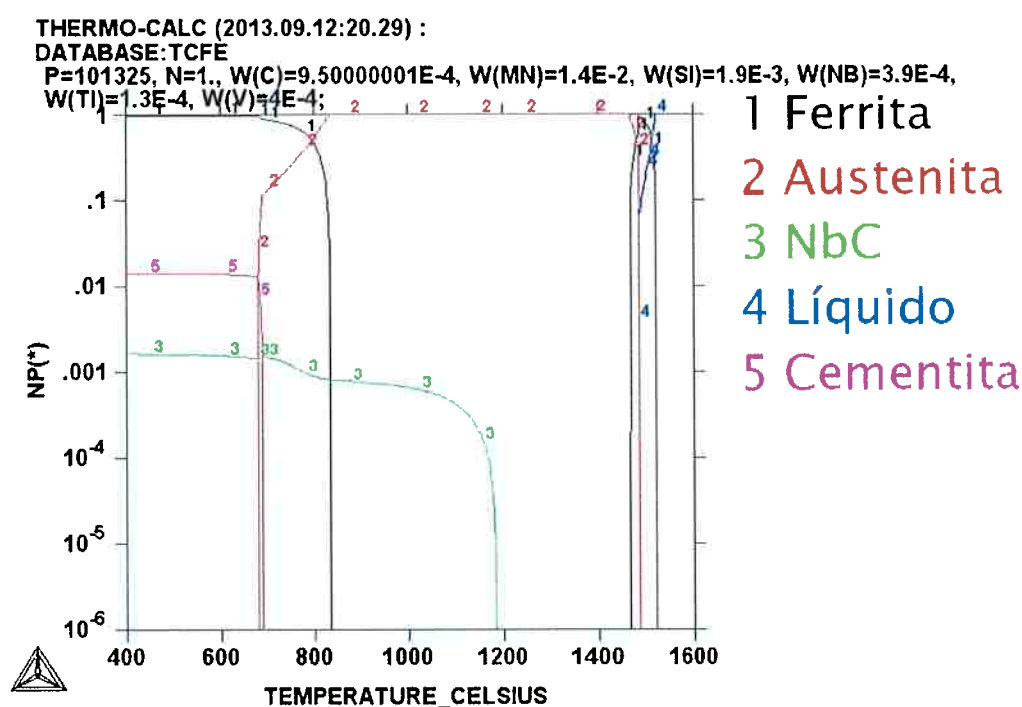


Figura 13 - Predominância de fase em função da temperatura simulada computacionalmente.

Observa-se, pela simulação, que a 700°C a liga encontraria-se na região intercrítica (ferrita + austenita) com supressão da cementita. Pelo gráfico de dilatação em função da temperatura, obtido em ensaio dilatométrico, (Figura 14) pode-se determinar a temperatura A1 do material como sendo cerca de 680°C, resultado compatível com a simulação anterior e com a suposição de o material encontraria-se no campo intercrítico a 700°C.

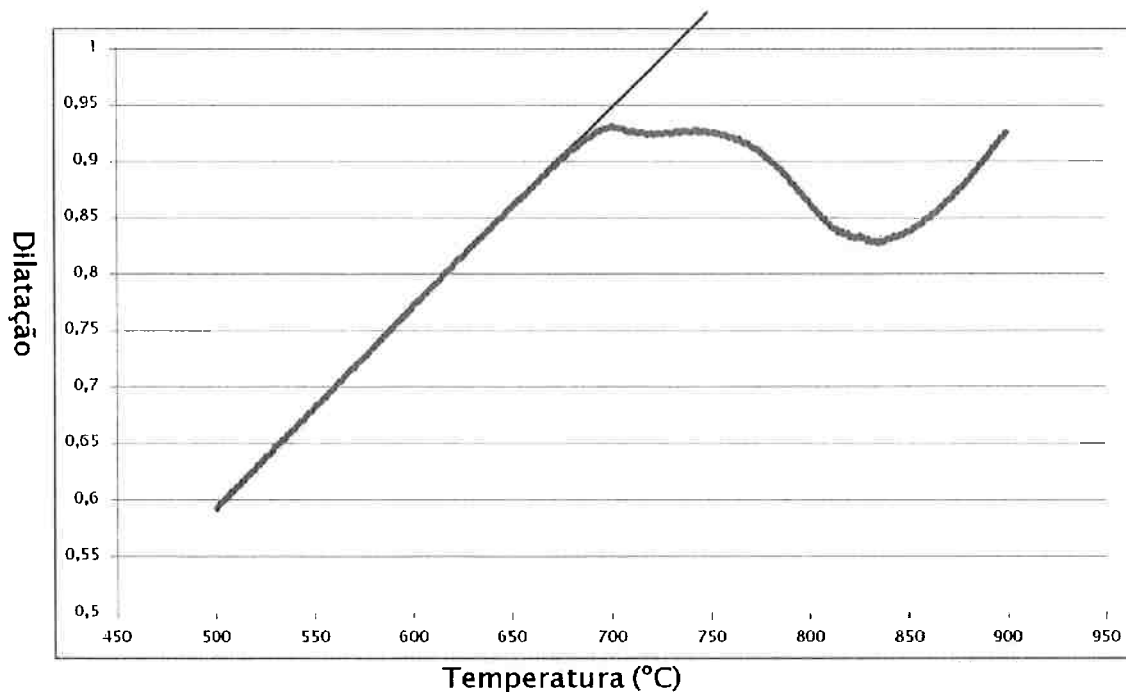


Figura 14 - Curva de Dilatometria Detalhada na Região da A1.

3.1.2. Austenita Retida

Utilizando as composições e fração de austenita formada, obtidos pelo thermocalc®, a equação de Andrews adaptada [66] para determinar o Ms e equação de Koistinen-Marburger [67] para determinar a austenita retida, foi possível construir o gráfico apresentado na figura Figura 15.

A porcentagem estimada de austenita formada, em volume, no material é de 13% transformando-se, após a têmpera, em 11% de martensita fresca e 2% de austenita retida, em relação ao total. O constituinte MA, no entanto, não pode ser claramente detectado por micrografia, identificada por alteração de dureza na amostra pós tratada ou alteração na dureza da amostra após um segundo revenimento de 300°C, mesmo após 120min de tratamento. Também não detectou-se alterações em ensaio de tração da amostra com segundo revenido a 300°C por 2 horas.

Observamos também que o tratamento a 700°C gera maior retenção de austenita do que os tratamentos a temperaturas maiores.

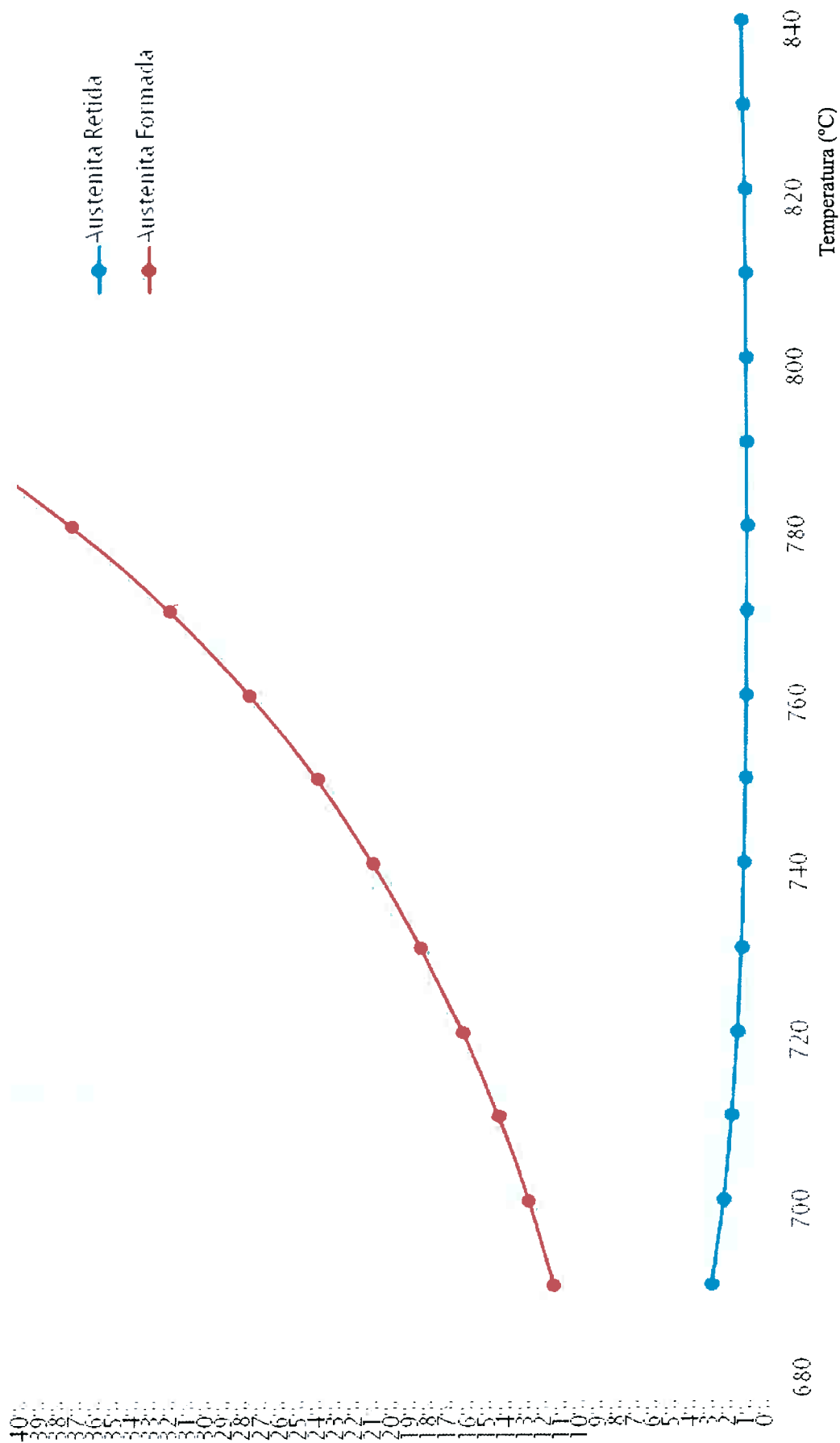


Figura 15 - Porcentagem Em Volume Total Calculada de Austenita Formada e Retida após Têmpora do Tratamento Intercrítico, em função da temperatura de revenimento.

3.1.3. Propriedades Mecânicas

Em ensaio de tração observa-se notável ganho de propriedades mecânicas entre a condição como recebida e tratada a 700°C (Figura 16). O limite de escoamento aumenta de $520 \pm 5 \text{ MPa}$ para $730 \pm 30 \text{ MPa}$ enquanto o limite de resistência vai de $615 \pm 10 \text{ MPa}$ para $785 \pm 5 \text{ MPa}$. No entanto, a razão elástica do material aumenta de 0,85 para 0,93, o que pode ser efeito da martensita fresca formada.

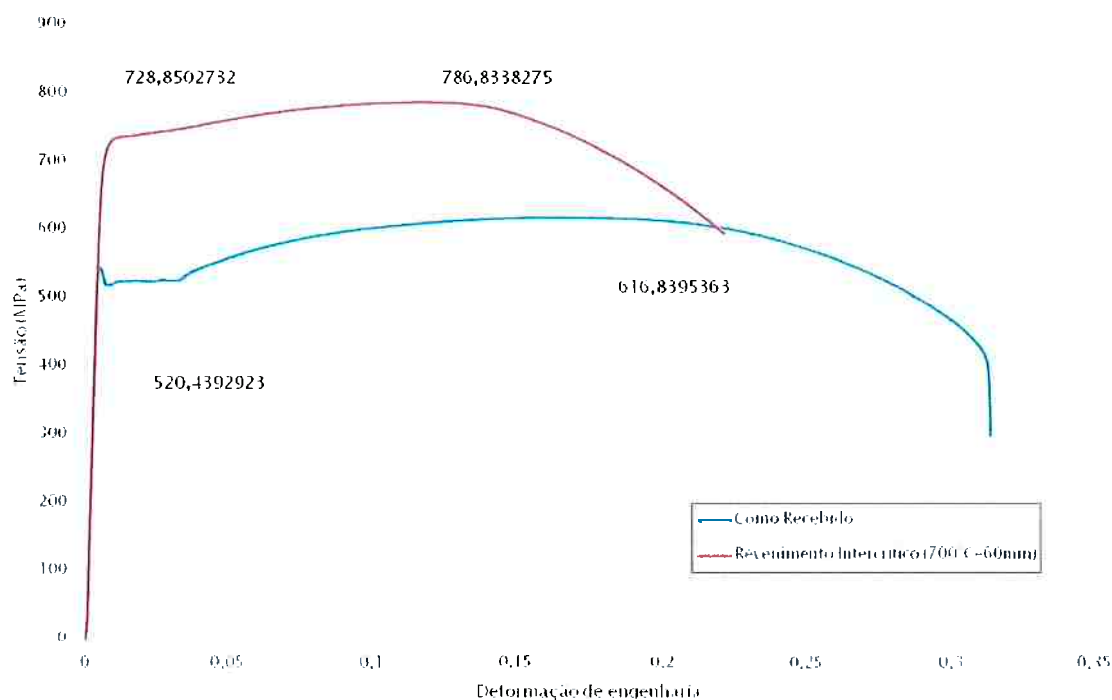


Figura 16 - Curva Tensão x Deformação em Tração do Material como Recebido e Temperado e Revenido a 700°C

3.1.4. Enriquecimento da Austenita

Um indício de presença de austenita retida pode ser observado no padrão de difração de raio-x do material tratado, onde observamos picos pouco intensos referentes à austenita (um em 2θ aprox. 51, ao lado do pico mais intenso e o outro com 2θ aprox. 60), compatíveis com os baixos valores de austenita retida, como estimado anteriormente (Figura 17). Pode-se observar o aumento do pico de austenita indicando que, a 30min de tratamento a transformação está completa.

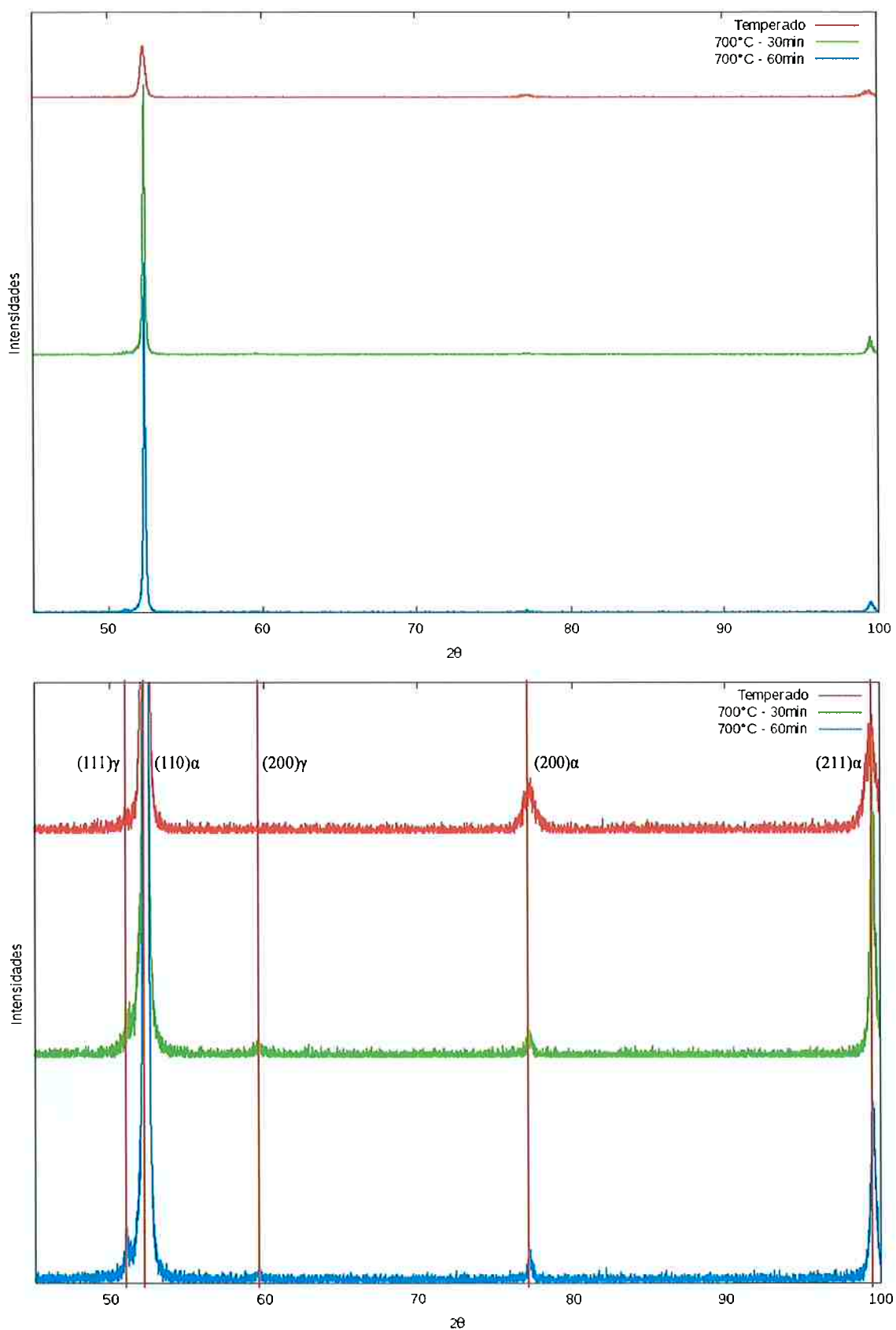


Figura 17 - Padrão de Difração das Amostras Temperada, Revenida a 700°C por 30min e Revenida a 700°C por 60min em Duas Escalas Diferentes.

A curva de dilatometria, para tratamento por 60min a 700°C indica que, nesse tempo, a transformação (reversão martensítica) está próxima à completude, o que não acontece em 30min de tratamento (Figura 18).

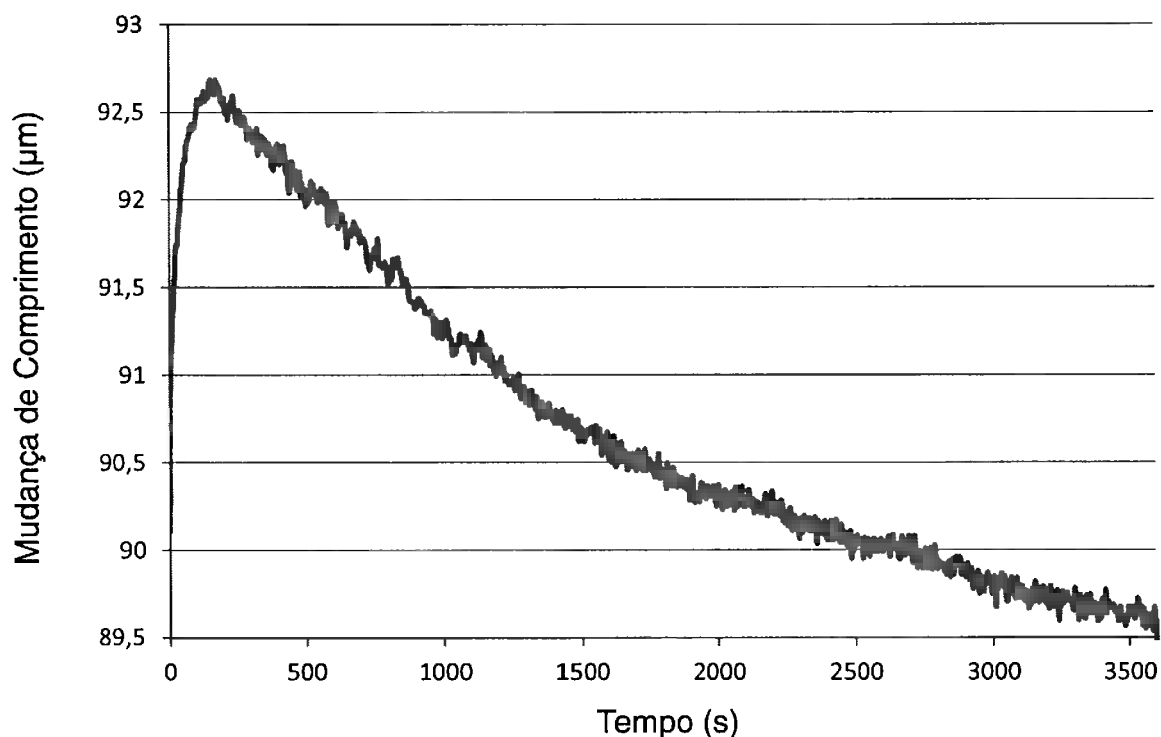


Figura 18 - Dilatometria da Região de Contração em Tratamento Isotérmico a 700°C.

A partir do resultado de difração, utilizando-se da lei de Bragg e da equação de variação do parâmetro de rede da austenita em função da porcentagem em massa de carbono pode-se obter a porcentagem de carbono da austenita retida e, consequentemente, a porcentagem de carbono da martensita fresca. Os cálculos resultam em 0,45%, em massa de carbono a 30min de tratamento, e cerca de 0,55% em massa de carbono a 60min de tratamento (Tabela 3). Embora a escassez de dados aumente o erro o resultado mostra claro enriquecimento da austenita, uma vez que a média de carbono no material é de cerca de 0,1%, que continua a acontecer após 30 minutos de tratamento.

Tabela 3 - Cálculos Para a Determinação de Porcentagem de Carbono na Austenita Retida

$\lambda(K\alpha \text{ Co})$	Condição	2θ	$\text{Sen}(\theta)$	h	k	l	a	%wt(C)
1,7874 Å	700°C	51,0391	0,4308	1	1	1	3,5930 Å	0,45
	30min	59,6615	0,4974	2	0	0	3,5932 Å	0,46
	700°C	51,0195	0,4307	1	1	1	3,5943 Å	0,49
	60min	59,5706	0,4968	2	0	0	3,5982 Å	0,61

3.2. Endurecimento Secundário

Frente à observação de endurecimento secundário da condição a 500 e 400°C de Ogata, realizou-se a curva de dureza em função do tempo de tratamento do tratamento a 300°C (Figura 19) observa-se novamente o endurecimento secundário e o previsto menor amolecimento da matriz. O aço submetido ao tratamento de 300°C por 2 horas foi então submetido a ensaio de tração (Figura 20) onde observa-se o efeito já esperado de aumento do limite de escoamento (por volta de 800MPa) e limite de resistência ($1100 \pm 20 \text{ MPa}$) porém um menor alongamento uniforme, cerca de 5%.

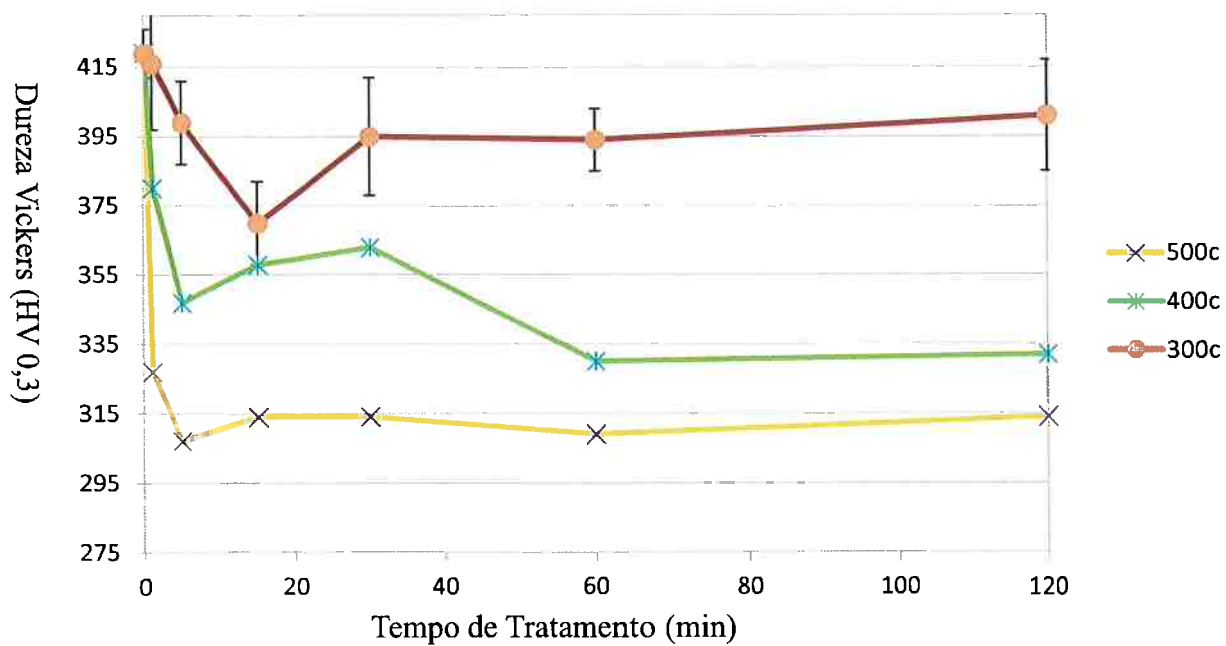


Figura 19 - Curva de Dureza em Função do Tempo de Revenimento a 300°C Comparada com Dados de Ogata [65] (400°C e 500°C)

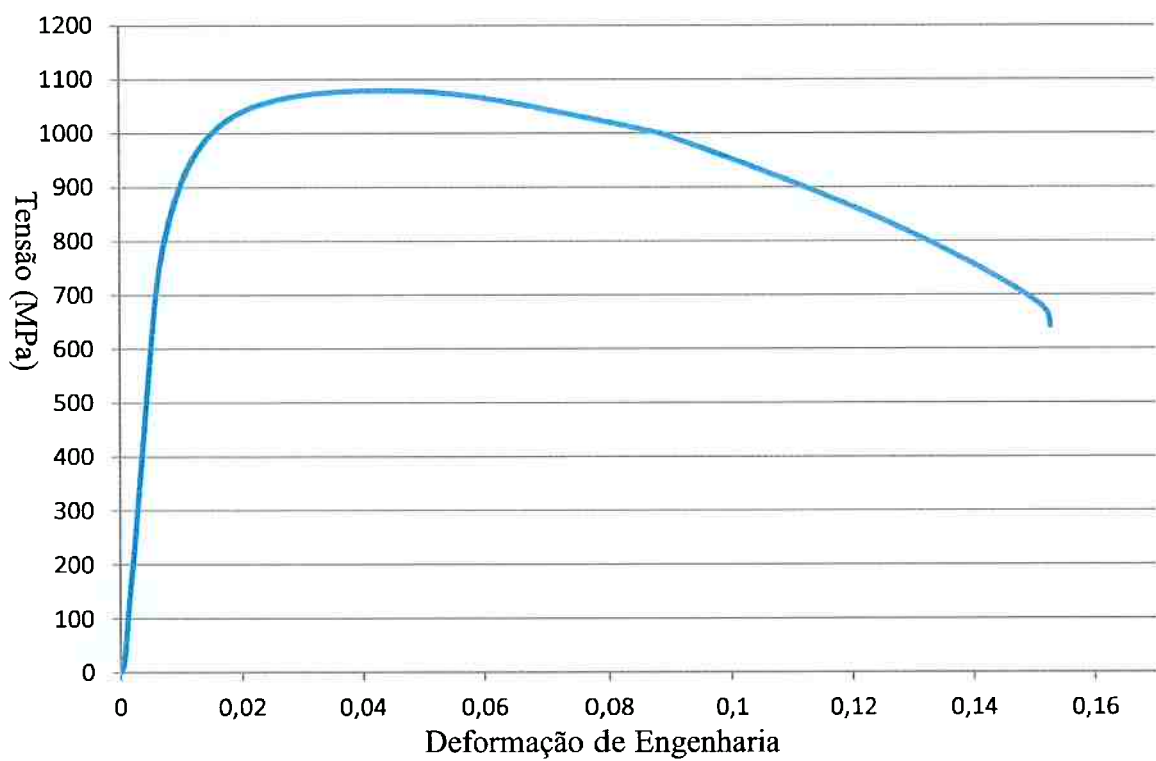


Figura 20 - Tensão x Deformação de amostra de aço X65 Austenitizado, Temperado e Revenido por 2 horas a 300°C.

3.3. Observação dos Carbonetos

Através das técnicas de réplica de extração de precipitados, em microscópio eletrônico de varredura, foram obtidas as figuras 21 A, B, C e D.

As Figuras 21, A e C foram obtidas por elétrons secundários enquanto as Figuras 21, B e D são visualizações da área representada nas figuras 21 A e C, respectivamente, visto em elétrons retroespalhados.

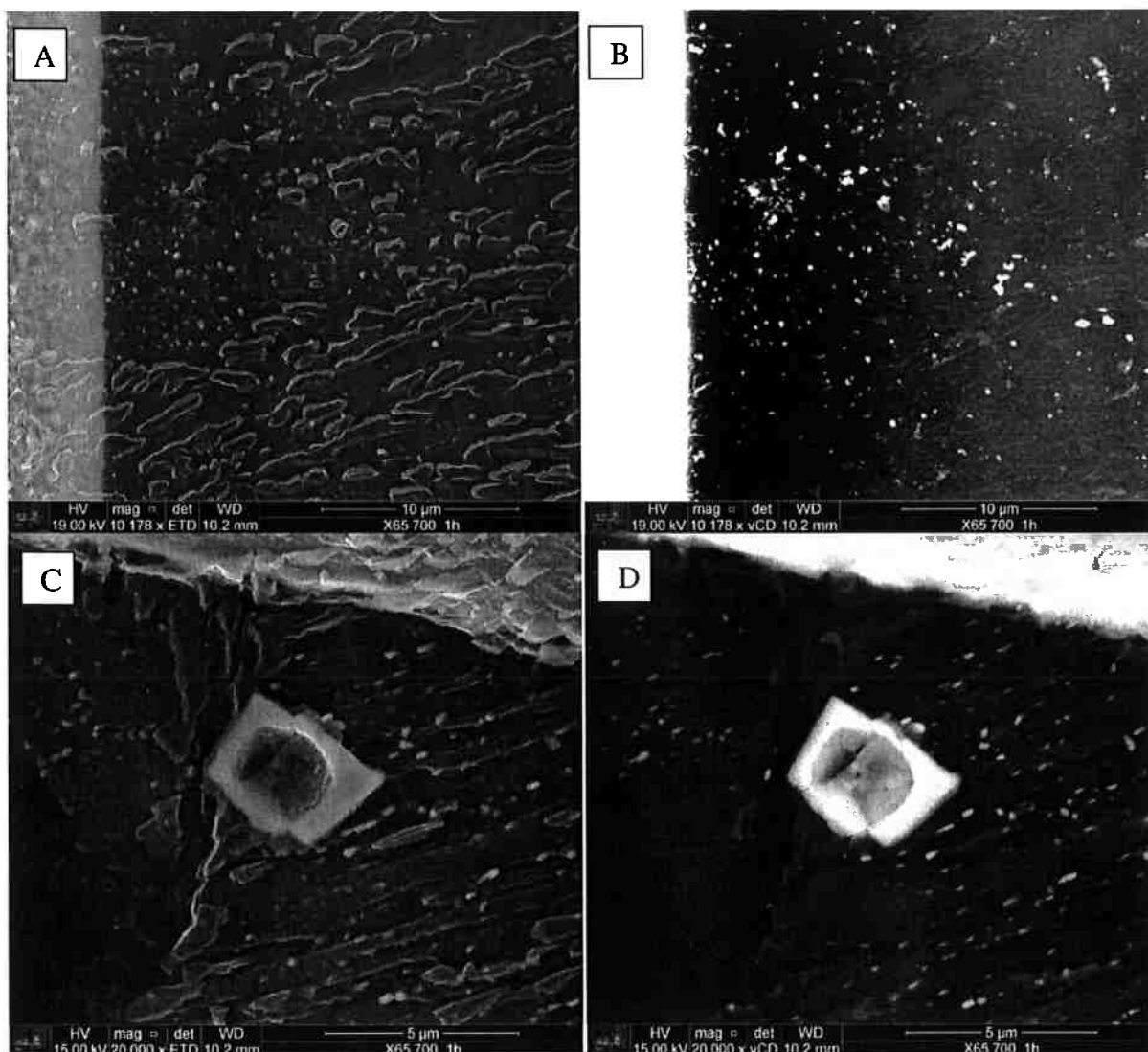


Figura 21 - Microscopia Eletrônica de Varredura em Réplica de Extração A- 10178x de aumento em elétrons secundários B-10178x de aumento, elétrons retroespalhados C- 20000x de aumento, elétrons secundários D-20000x de aumento, elétrons retroespalhados.

A figura 21B indica que há uma fina dispersão de precipitados a despeito da microestrutura apresentada na figura 21A. A figura 21C apresenta um precipitado micrométrico com aparência cúbica, no centro da imagem. A figura 21D nos indica a presença de precipitados alongados na direção das ripas martensíticas, de tamanho nanométrico, o que é compatível com a descrição da literatura sobre o carboneto de vanádio.

A Figura 22 representa o resultado de EDS correspondente ao precipitado micrométrico da figura 21D. Os valores e a geometria indicam que se trata de um carbonitreto de titânio e nióbio formado, possivelmente, na solidificação.

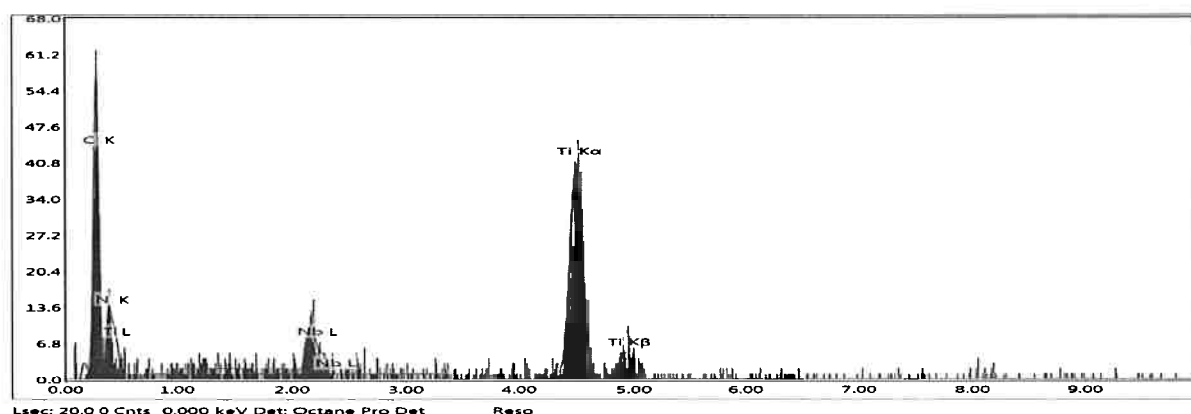


Figura 22 - Resultado de EDS do precipitado grosseiro apresentado na figura 21D.

Na figura 23B podemos observar dispersão de precipitados nanométricos, dificilmente observável pela topografia (figura 23A).

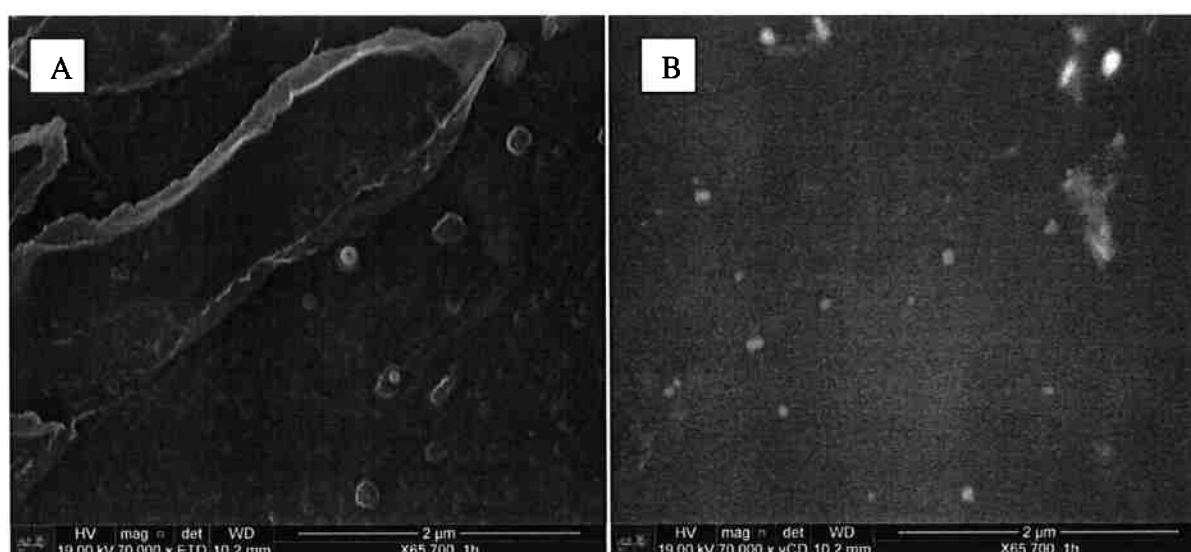


Figura 23 - Microscopia Eletrônica de Varredura em Réplica de Extração A- 70000x de aumento, elétrons secundários B-70000x de aumento, elétrons retroespalhados.

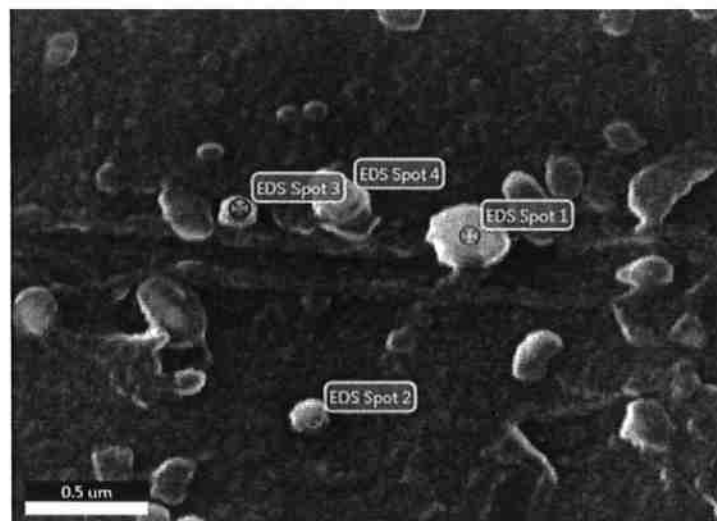


Figura 24 - Região analisada por EDS

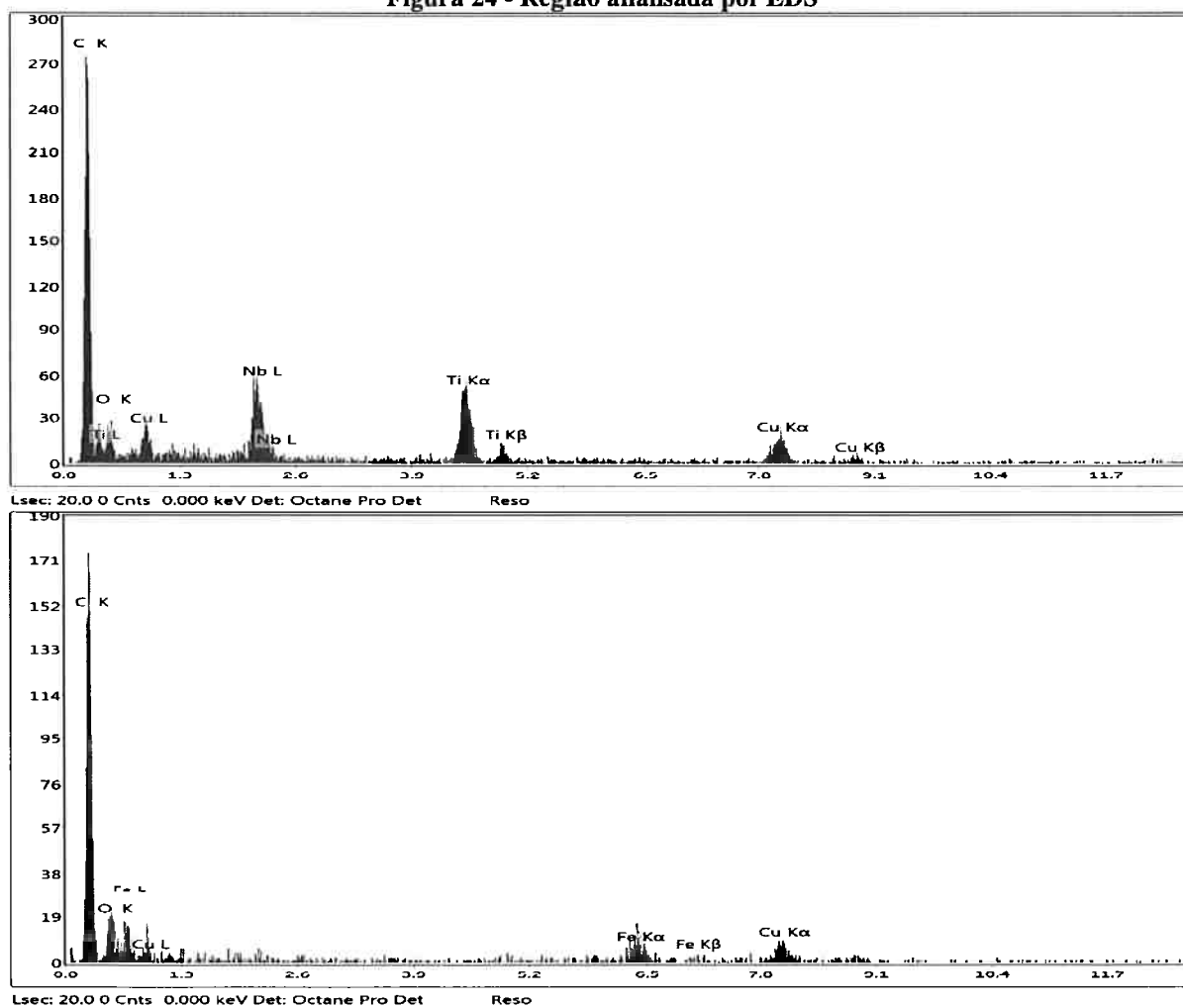


Figura 25 – Resultado de EDS dos pontos 1 e 2 da figura 24.

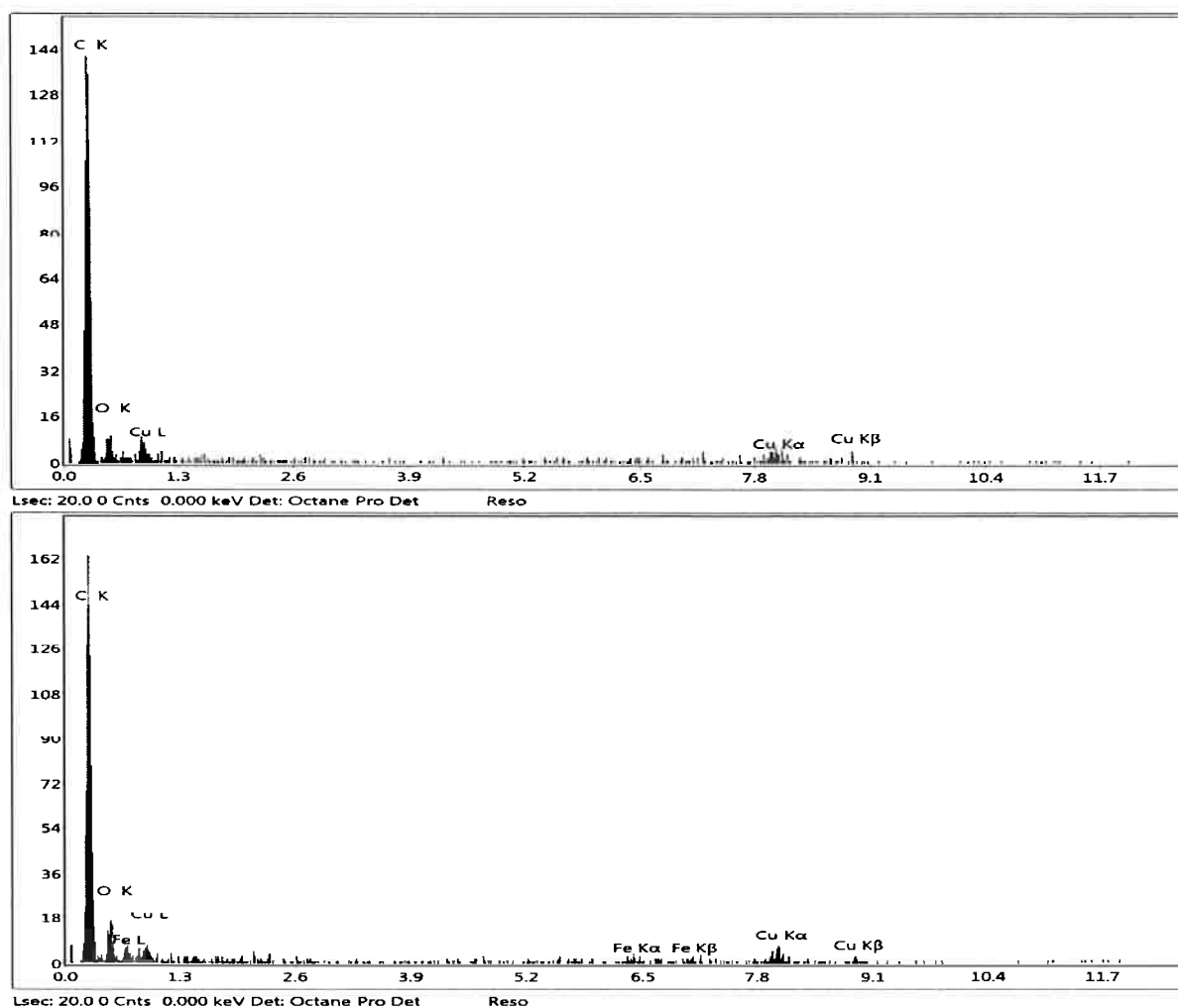


Figura 26 - Resultado de EDS dos pontos 3 e 4 da figura 24.

Analisando as figuras 25 e 26 pode-se ter notar que o primeiro ponto (Figura 24) representa carbonetos de titânio e nióbio, enquanto outros são apenas artefato da técnica e preparação. Os picos de cobre, oxigênio e carbono expressados nas amostras devem-se ao substrato e à preparação.

4. Conclusão

O aço, com a composição utilizada, possui endurecimento secundário no revenimento, mesmo em baixas temperaturas e com baixa quantidade de elementos endurecedores por precipitação. O efeito da precipitação de carbonitreto de titânio, nióbio e vanádio é o aumento da resistência mecânica com redução da ductilidade.

A manutenção da aparência martensítica é possivelmente devido a precipitação de carbonitreto na região entre ripas martensíticas. Os precipitados observados de forma alongada entre ripas tratam-se, provavelmente, de carbonetos de vanádio, uma vez que este elemento não foi observado nos outros precipitados e a geometria e efeito de manutenção da aparência martensítica é compatível com a descrição da literatura.

Tratado a 700°C o material encontra-se na região intercrítica, quando há o enriquecimento da austenita por partição de soluto e, em sua microestrutura final, não possui cementita, apesar do teor relativamente baixo de silício, com austenita retida porém não em valores abaixo de 5%, o que não permite a observação do fenômeno TRIP. Há aumento no limite de escoamento e limite de resistência sem grande perda de ductilidade.

5. Referências Bibliográficas

- [1] - BAI, Y. Pipelines and Risers, Elsevier, 2001, pg. 353 – 380.
- [2] - BAI, Y.; BAI, Q. Subsea Pipelines and Risers, Elsevier, pg. 565-583, 2005.
- [3] - SICILIANO, F. Materiais para Gasodutos: Aços de Alta Resistência para Dutos de Transporte de Gás e Petróleo – Tendências Atuais, Metalurgia & Materiais, São Paulo: Vol. 64, Nº. 588, pg. 208 – 211, 2008.
- [4] - HILLENBRAND, H. G. et al. Procedures, Considerations for Welding X80 Line Pipe Established. Oil & Gas Journal, Vol 37, pg. 47 – 56, 1997.
- [5] - VALIM, M. T. Tenacidade à Fratura da Junta Soldada Obtida a Arco Submerso de Aço API 5L X80 Dissertação (Mestrado) – Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2005.
- [6] - ROZA, E. J. et al. API 5L X80 ERW Pipelines: TenarisConfab & Usiminas Development. 6th, International Pipeline Conference, 2006, Alberta, Canadá.
- [7] – QU, H. Advanced High Strength Steel Through Paraequilibrium Carbon Partitioning and Austenite Stabilization, Dissertação de Mestrado, Case Western Reserve University, 2011.
- [8] – MATLOCK, D. K.; SPEER, J. G. Third Generation of AHSS: Microstructure Design Concepts, Microstructure and Texture in steels and other materials, Springer, Londres, 2009, pg. 185-205.
- [9] – Norma: API Specification 5L, 43ª Edição, 2004.
- [10] - GORNI, A. A.; SILVEIRA, J. H. D. Accelerated Cooling of steel Plates: The Time Has Come, Journal of ASTM International, Vol. 5, 2008.
- [11] - OUCHI, C. Development of Steel Plates by Intensive Use of TMCP and Direct Quenching Processes. ISIJ International, Vol. 41. Japan: Department of Metallurgy, Graduate School of Engineering, Tohoku University, 2001, pg.542-553.
- [12] - MORRISON, W. B. The influence of small niobium additions on the properties of carbon-manganese steels, J. Iron Steel Inst., No. 201, 1963, pg. 317.
- [13] - JONES, J. D.; ROTHWELL, A. B. ISI Special Report No.108, 1968, pg. 78.
- [14] - TARIQ, M.; AHSAN, S. N.; AL-SAIF, M.; CHEEMA, K. Development of API Grade Linepipe Steels At Saudi Iron & Steel Company. The Saudi Engineering Conference, 6º, 2002.

[15] - LLEWELLYN, D. T.; HUDD, R. C. Steels: Metallurgy and Applications. 3^o, 2004.

[16] - MALCOLN, J. G. A Guide for Understanding & Specifying Chemical Composition of High Strength Linepipe Steels. Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, 2007 (Relatório Técnico) American Society of Metals. 10^o Ed., 1997, p. 1009 - 1102 apud SOEIRO JR., J.C.; ROCHA, D.B.; BRANDI, S.D. Uma Breve Revisão Histórica do Desenvolvimento da Soldagem dos Aços API para Tubulações, Soldagem e Inspeção, Vol.18, nº2, pg.176-195, São Paulo, 2013.

[17] - BOTT, I. S.; SOUZA, L.F.G.; TEXEIRA, J.C.G.; RIOS, P.R. High-Strength Steel Development for Pipelines: A Brazilian Perspective. Metallurgical and Materials Transactions A, Vol 36A, pg. 443 – 454. 2005.

[18] – OMWEG, G. M.; FRANKEL, G.S.; BRUCE, W.A.; KOCH, G. The Performance of Welded High-Strength Low-Alloy Steels in Sour Environments. Corrosion, Vol. 59, Nº 7, pg. 640 – 653, Julho/2003.

[19] - ORDOÑEZ, R. E. C. Soldagem E Caracterização das Propriedades Mecânicas de Dutos de Aço API 5L X80 Com Diferentes Arames Tubulares, 2004. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

[20] - HULKA, K.; BORDIGNON, P.; GRAY, J. M. Experience With Low Carbon HSLA Steel Containing 0,006 To 0,10 Percent Niobium. Araxá: Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, 2003. (Relatório Técnico Nióbio, Nº01/04). apud SOEIRO JR., J.C.; ROCHA, D.B.; BRANDI, S.D. Uma Breve Revisão Histórica do Desenvolvimento da Soldagem dos Aços API para Tubulações, Soldagem e Inspeção, Vol.18, nº2, pg.176-195, São Paulo, 2013.

[21] - TAMEHIRO, H.; YAMADA, N.; MATSUDA, H. Effect of the Thermo-Mechanical Control Processo on the Properties of High-strength Low Alloy Steel. Transactions ISIJ, Vol. 25. pg. 54-61. 1985.

[22] - RAMÍREZ, M. F. G. Estudo da Transformação Durante O Resfriamento Contínuo e da Microestrutura do Aço Microligado X80 Utilizado Na Construção de Tubos para Transporte de Gás Natural e Petróleo, 2008, Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

[23] - FERRER, M. H. Estudo das transformações de fase de aços TRIP ao Si-Mn microligados com Nb, Tese de doutorado, Escola Politécnica, Universidade de

São Paulo, São Paulo, 2003.

[24] - SAMPATH, K. An Understanding of HSLA-65 Plate Steels, *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol.15, pg. 32-40, 2005.

[25] - BARNETT, M. J.; ROPER, C. R. Tough As-Rolled Heavy Gage Plate Steel, *HSLA Steels Technology and Applications*, ASM International, 1984, pg. 609-617.

[26] - SILVA, C.N.P. Efeito das separações na tenacidade de um aço microligado produzido por laminação controlada. Dissertação de mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1986.

[27] - COHEN, M.; HANSEN, S. S. *HSLA Steels Metallurgy and Applications*, The Fundamentals of HSLA Steels, ASM International, 1986, pg. 61-71.

[28] - KOZASU, I. Thermo-mechanically Processed Steels with Improved Weldability, *Welding Metallurgy of Structural Steels*, TMS, 1987, pg. 63-77.

[29] - MANGANELLO, S.J.; WILSON, A. D. Direct Quenching and its Effects, *High-Strength Armor Plate*, International Symposium on Low-Carbon Steels for the 90's, TMS, 1993, pg. 235-241.

[30] - YOSHINAGA, H.; WATANABE, S.H.; NITO, N.; NAKANO, N; SUZUKI, S. The Manufacturing of High Strength Steel Plate by the Direct Quenching and Tempering Process, *HSLA Steels Metallurgy and Applications*, ASM International, 1986, pg. 723-729.

[31] - SILVA, M. de C. Caracterização das Propriedades Mecânicas e Metalúrgicas do Aço API 5L X80 e Determinação Experimental de Curvas J-R Para Avaliação da Tenacidade à Fratura, Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

[32] - GRAY, J.M.; PONTREMOLI, M. Metallurgical options for API grade X70 and X80 linepipe. *International Conference Pipe Technology*, Roma, 1987.

[33] - BOTT, I. S. High Grade Steel Development. *Materials Science Forum*, Vol. 426-463, pg. 1463 – 1468, 2003.

[34] - TAISS, J. M. O Mercado de Aços de Elevado Valor Agregado, Tendências Tecnológicas e a Estratégia da Usiminas No Atendimento Às Demandas. 62º Congresso Anual da ABM, 2007, Vitória – ES: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2007.

[35] - LIAN, B.; DENYS, R. The Characteristics of Modern High Strength Steel

Weldments, Proceedings of the Ninth International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering, ASME, Mater. Eng., 1990, 3 (Pt. B), pg. 487-493.

[36] - MOREIRA, E. V.; GODOY, J. M.; MOREIRA, L. F. M.; MANÃO, R. P. Inspeção por Partículas Magnéticas Automatizada em Bisel de Tubos Soldados Relatório Técnico, TENARIS CONFAB, Rio de Janeiro, 2003.

[37] - SOEIRO JR., J.C.; ROCHA, D.B.; BRANDI, S.D. Uma Breve Revisão Histórica do Desenvolvimento da Soldagem dos Aços API para Tubulações, Soldagem e Inspeção, Vol.18, nº2, pg.176-195, São Paulo, 2013.

[38] - THOMAS, G. Iron and Steel Vol. 46, 1973, pg. 451 apud EDMONDS, D. V. Advanced Bainitic and Martensitic Steels with Carbide-Free Microstructures Containing Retained Austenite, Materials Science Forum, Vols. 638-642, pg. 110-117, 2010.

[39] – NAKAGAWA, A.H.; THOMAS, G. Metall. Trans. Vol. 16A, 1985, pg. 831 apud EDMONDS, D. V. Advanced Bainitic and Martensitic Steels with Carbide-Free Microstructures Containing Retained Austenite, Materials Science Forum, Vols. 638-642, pg. 110-117, 2010.

[40] – CHRISTIAN, J. W.; EDMONDS, D. V. Phase Transformation in Ferrous Alloys, editado por MARDER, A. R.; GOLDSTEIN, J. I. AIME, 1984, pg. 293.

[41] – MATAS, S.; HENEMANN, R.F. Trans. AIME. Vol. 221, 1961, pg. 176 apud EDMONDS, D. V. Advanced Bainitic and Martensitic Steels with Carbide-Free Microstructures Containing Retained Austenite, Materials Science Forum, Vols. 638-642, pg. 110-117, 2010.

[42] – HENEMANN, R. F.; KINSMAN, K. R.; AARONSON, H. I. Metall. Trans. Vol. 3, 1972, pg. 1077 apud EDMONDS, D. V. Advanced Bainitic and Martensitic Steels with Carbide-Free Microstructures Containing Retained Austenite, Materials Science Forum, Vols. 638-642, pg. 110-117, 2010.

[43] – ZACKAY, V. F.; PARKER, E. R. Steel Vol. 161 ,1967, pg. 73 apud EDMONDS, D. V. Advanced Bainitic and Martensitic Steels with Carbide-Free Microstructures Containing Retained Austenite, Materials Science Forum, Vols. 638-642, pg. 110-117, 2010.

[44] - ZACKAY, V. F.; PARKER, E. R.; FAHR, D.; BUSH, B.D. ASM Transactions Quarterly Vol. 60, 1967, pg. 252.

[45] – SUJIMOTO, K.; MISU, M.; KOBAYASHI, M.; SHIRASAWA, H. Effects of Second Phase Morphology on Retained Austenite Morphology and Tensile Properties in a TRIP-aided Dual-Phase Steel Sheet, *ISIJ International*, vol.33, no. 7, pg. 775-782, 1993.

[46] – WU, S. J.; SUN, G. J.; MA, Q. S.; SHEN, Q. Y.; XU, L. Influence of QLT Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of a High Nickel Steel, *Journal of Material Processing Technology*, nº213, pg.120-128, 2013.

[47] – KIM, J. I.; SYN, C. K.; MORRIS JR., J. W. Microstructural Sources of Toughness in QLT-Treated 5.5Ni Cryogenic Steel, *Metallurgical Transactions A*, Vol. 14A, pg.93-103, 1983.

[48] – ISHEIM, D.; HUNTER, A. H.; ZHANG, X. J.; SEIDMAN, D. N. Nanoscale Analyses of High-Nickel Concentration Martensitic High-Strength Steel, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol.44A, pg.3046-3059, 2013.

[49] – SPEER, J. G.; STREICHER, A. M.; MATLOCK, D. K.; RIZZO, F. C.; KRAUSS, G. Austenite Formation and Decomposition, editado por DAMM, E. B.; MERWIN, M. Estados Unidos, 2003.

[50] – MATLOCK, D. K.; BRAUTIGAM, V. E.; SPEER, J. G. THERMEC 2003, Trans Tech Publications, Zurich, Suíça, 2003. apud EDMONDS, D. V. Advanced Bainitic and Martensitic Steels with Carbide-Free Microstructures Containing Retained Austenite, *Materials Science Forum*, Vols. 638-642, pg. 110-117, 2010.

[51] – EDMONDS, D.V.; HE, K.; RIZZO, F. C.; DE COOMAN, B. C.; MATLOCK, D. K.; SPEER, J. G. Mater Sci. Eng. Vol. A438-440, 2006 apud EDMONDS, D. V. Advanced Bainitic and Martensitic Steels with Carbide-Free Microstructures Containing Retained Austenite, *Materials Science Forum*, Vols. 638-642, pg. 110-117, 2010.

[52] - SANTOFIMIA, M. J.; ZHAO, L.; SIETSMA, J. Overview of Mechanisms Involved During The Quenching and Partitioning Process in Steels, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 42A, pg. 3620-3626, 2011.

[53] – MATLOCK, D. K.; SPEER, J. G. Microstructure and Texture in Steels, pg. 185-205 Nova York, 2009.

[54] – ZHOU, W.; GOU, H.; XIE, Z.; WANG, X. High strength low-carbon alloyed steel with good ductility by combining the retained austenite and nanosized precipitates, *Materials Science & Engineering A*, Vol. 587, pg. 368-371, 2013.

[55] – SMITH, Y. E.; COLDREN, A. P.; CRYDERMAN, R. L. Toward Improved Ductility and Toughness, Climax Molybdenum (Japan) Ltd., 1972.

[56] – DAVIS, C. L.; KING, J. E. Effect of Cooling Rate on Intercritically Reheated Microstructure and Toughness in High Strenght Low Alloy Steel, *Materials Science and Technology*, Vol.9, pg.8-15, 1993.

[57] – MATSUMURA, O.; SAKUMA, Y.; TAKECHI, H. Enhancemente of Elongation by Retained Austenite in Intercritical Annealed 0.4C-1.5Si-0.8Mn Steel, *Transactions ISIJ*, Vol.27, pg.570-579, 1987.

[58] – JACQUES, P.; CORNET, X; HARLET, PH.; LADRIÈRE, J.; DELANNAY, F. Enhancement fo the Mechanical Properties of a Low Carbon, Low-Silicon Steel By Formation of a Multiphased Microstructure Containing Retained Austenite, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol.29A, pg. 2383-2393, 1998.

[59] – LADINO, D. H. Resistência à corrosão e ao Trincamento Induzido por Hidrogênio de Aços para Tubos API 5L, *Dissertação de Mestrado*, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

[60] - GORNI, A.A.; MEI, P.M. Aços Alternativos ao HY-80 Sem a Necessidade de Aplicação de Têmpera e Revenido. *Revista Escola de Minas*, 56:4, 2003, pg. 287-293.

[61] – GORNI, A.A. et al. Fatores que Afetam a Razão Elástica de Chapas Grossas de Aço Microligado. 39º Seminário de Laminação, processos e produtos laminados e revestidos, Ouro Preto, 2002.

[62] - GORNI, A.A.; BRANCHINI, O.L.G. Análise da Evolução do Encruamento de um Aço Bifásico. *Simpósio de Conformação Mecânica*, Escola Politécnica da USP, São Paulo, 1990.

[63] – LUO, Y. Z.; ZHANG, J. M.; XIAO, C. Thermodynamic Calculation and Experimental Investigation of Second Phase Particles in Low Carbon Nb Microalloyed Steels, *Steel Research Institute*, Vol. 83, pg. 238-243, 2012.

[64] – BHADESHIA, H.K.D.H.; HONEYCOMBE, R.W.K. *Steels: Microstructure and Properties*. Terceira Edição. Elsevier, 2006. 344p.

[65] – OGATA, P. H. 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, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

[66] - YAKUBITSOV, I.A.; PURDY, G.R. Analyses of Transformation Kinetics of Carbide-Free Bainite Above and Below Athermal Martensite-Start Temperature. Metallurgical and Materials Transaction A, Vol.43, 2012, pg.437-446.

[67] - KOISTINEN, D.P.; MARBURGER, R.E. A General Equation Prescribing The Extent of the Austenite-Martensite Transformation in Pure Iron-Carbon Alloys and Plain Carbon Steels. Acta Metallurgica, Vol.7, 1956, pg.59-60.

[68] – BRAGG, W.L. The Diffraction of Shot Electromagnetic Waves by a Crystal, Proceedings of The Cambridge Philosophical Society, Amsterdam, 1913, Vol.17, pg. 1271-1281.

[69] - RUHL, R.C.; COHEN, M. Splat Quenching of Iron-Carbon Alloys. Transactions of the Metallurgical Society of Aime, Vol.245, 1969, pg.241.