

2

Revisão Bibliográfica

Será realizada uma abordagem sobre os processos envolvidos na rota de produção do tubo de aço API5L X80 e assuntos relevantes aos fenômenos metalúrgicos que promovem alterações nas propriedades mecânicas, com enfoque para temperabilidade, transformação de fase e precipitação.

2.1.

Aços de alta resistência e baixa liga (ARBL)

Os aços para tubos petrolíferos, destinados ao transporte de gás e óleo, foram desenvolvidos para obter alta resistência, o que possibilita a redução de espessura de parede, aliando alta tenacidade e boa soldabilidade. O aço da classe API 5L atualmente (2009) mais produzido comercialmente é o grau X70 (483 MPa), porém se observa a evolução para o grau X80 (552 MPa) pelo crescimento do consumo mundial em obras como o Rockies Express nos Estados Unidos e o Segundo Gasoduto Oeste-Leste da China [01]. Segundo Salaroli et al [02] existe uma tendência a médio prazo para a utilização de graus de aço alta e ultra resistência, tais como X90 (625 MPa), X100 (690 MPa), e X120 (830 MPa), onde os valores entre parênteses representam os valores mínimos de limites de escoamento normalizados.

A produção de chapas de aço ARBL é realizada via laminação controlada associada a resfriamento acelerado ou ainda via rotas de fabricação que associem um projeto de liga bem elaborado com processo termomecânico controlado.

Aplicando-se a técnica do resfriamento acelerado, até o grau X80, o resfriamento é interrompido na faixa de 400 a 500°C, visando evitar a formação de martensita [02]. Uma referência para valores de propriedades mecânicas proporcionadas pela laminação controlada conjugada com a técnica de resfriamento acelerado é exibida pelos aços bainíticos grau X80 do Gasoduto de Cheyenne Plains (Colorado - Kansas, EUA), cujos limites de escoamento e resistência são 601 MPa e 691 MPa, respectivamente, com valores mínimos API 5L X80 de 552 MPa para limite de escoamento e 662 MPa para limite de resistência [01, 03]. Quando aplicado, o resfriamento acelerado submete a chapa a taxas de resfriamento da ordem de 15 a 20°C/s até chegar a 550°C e depois finaliza com resfriamento ao ar [04]. Sua importância [01, 02, 05] reside no refino microestrutural e conseqüente elevação das propriedades mecânicas finais.

Um exemplo de produção de aços ARBL associando projeto de liga e parâmetros de laminação controlada é a chapa NbCrMoV, a partir da qual foi produzido o tubo estudado nesta dissertação, submetida a laminação de acabamento no campo bifásico. Por esta rota o grau API é obtido por refino de grão e endurecimento por precipitação.

A composição química do aço X80 foi projetada para processamento termomecânico e utilização do tubo em trecho reto, não sendo elaborados uma liga e uma rota de produção para atender especificamente as necessidades do processo de curvamento a quente. A norma DNV-OS-F101 cita que a temperabilidade, de tubos projetados para trechos retos, pode não ser adequada para obter as propriedades mecânicas após o curvamento a quente. Tubos API5L X80 de baixos valores de carbono equivalente proporcionam boa soldabilidade e elevada tenacidade, porém a temperabilidade tem se revelado inadequada para a operação de curvamento a quente. Kondo sugere destinar os tubos de maior carbono equivalente para a operação de curvamento a quente, proposta reforçada por Behrens que sugere o valor de 0,48% (IIW) como o valor ótimo de carbono equivalente para o grau X80, visando a obtenção de boa resistência após o curvamento [06].

2.2.

Tubulações para transporte de gás e petróleo

Na montagem de uma tubulação para transporte de fluidos petroquímicos as irregularidades do relevo de terreno provocam a necessidade de utilização de tubos com raios de curvatura adequados as imposições do terreno, o que é previsto durante a elaboração do projeto de construção e montagem dos dutos. Cerca de 30 a 40% dos tubos são curvados, preferencialmente em campo, por curvamento a frio ou em fábrica por curvamento a quente, este último visando obter raios de curvatura menores, não viáveis de serem obtidos em operações a frio [07]. O produto final é limitado pelo ângulo de curvatura que o processo permite obter e caracterizado pelas alterações microestruturais decorrentes da deformação e ciclos térmicos aplicados durante a produção, devendo obter propriedades mecânicas dentro das faixas normalizadas.

O processo de curvamento a quente por indução vem sendo utilizado desde 1960 [08] e o controle da potência elétrica e da frequência gera as condições ideais de dobramento para cada tipo de material, entre eles os tubos API. Sendo utilizado em plantas petroquímicas, gasodutos, oleodutos,

minerodutos, tubulações especiais para plataformas, abrangendo um vasto campo de aplicações [09] e possibilitando a redução da necessidade de soldagem. O impacto ambiental também pode ser reduzido pela minimização da necessidade de remoção adicional de solo [10].

A perda de carga no transporte dos fluidos é um dos motivos para os projetistas de dutos utilizarem um número minimizado de curvas. A mecânica dos fluidos relata que as variações de pressão em um sistema de escoamento resultam de variações na elevação ou na velocidade do escoamento que ocorrem em decorrência de variações de área e ação do atrito. Assim para o escoamento completamente desenvolvido através de um tubo horizontal de área constante a perda de carga representa a energia mecânica convertida em energia térmica por efeitos de atrito. Já as perdas de carga localizadas estão associadas a presença de acessórios, curvas, ou mudanças súbitas de área. A presença de curvas em dutos gera perdas de carga que são maiores do que aquelas que ocorrem em um trecho retilíneo de igual comprimento, sendo que a perda adicional é essencialmente o resultado do escoamento secundário, que é representado mais convenientemente por um comprimento equivalente de tubo reto. Na prática esta perda de carga é suprida pelo uso de bombas (fluidos líquidos) e sopradores / ventiladores (fluidos gasosos) [11].

2.3. Temperabilidade

A profundidade de endurecimento é um fator importante em aços destinados a operação de curvamento a quente, de modo a proporcionar propriedades mecânicas adequadas ao produto curvado. Durante o processo de curvamento, o meio resfriador remove o calor diretamente da superfície provocando um gradiente de temperatura do interior para a superfície das peças. Como resultado o endurecimento não é uniforme na seção da peça.

A profundidade de endurecimento é determinada pela velocidade de resfriamento em conjunto com a posição da curva “C” nos diagramas isotérmicos. A temperabilidade não deve estar somente associada a obtenção de altas durezas (função do teor de carbono), mas também associada a obtenção de máxima tenacidade em condições controladas de velocidade de resfriamento que favoreçam as estruturas do tipo bainíticas. Os métodos que determinam a medida da temperabilidade baseiam-se na profundidade endurecida através da

determinação de um diâmetro crítico (Método de Grossmann) ou profundidade de endurecimento obtida a partir do resfriamento controlado da extremidade de corpo de prova padrão (Método de Jominy) [12].

Os fatores que diminuem a temperabilidade [12] são aqueles que favorecem a nucleação de fases transformadas a altas temperaturas, tais como:

- a) Granulação fina da austenita;
- b) Inclusões não-metálicas e carbonetos (ou nitretos) não dissolvidos;

A espessura de parede das peças tratadas termicamente promove efeitos significantes na microestrutura final e por consequência na temperabilidade, pois afeta diretamente a velocidade de resfriamento que assume valores diferentes da superfície para o centro da espessura.

Os fatores que aumentam a temperabilidade [12] são aqueles que irão retardar a nucleação e conseqüentemente o início das reações de alta temperatura de transformação, tais como:

- a) Elementos de liga dissolvidos na austenita, com exceção do cobalto.
- b) A granulação grosseira da austenita;
- c) Homogeneização da austenita, com carbonetos solubilizados e tamanho de grão austenítico homogêneo.

A temperabilidade dos aços é aumentada pela presença de elementos de liga aproximadamente na seguinte ordem ascendente: Ni, Si, Mn, Cr, Mo, V e B. Todos estes elementos de liga, exceto o B, estão presentes na composição química do grau X80 podendo afetar de forma significativa a temperabilidade, desde de que estejam devidamente solubilizados na austenita, antes da aplicação do resfriamento necessário para produzir endurecimento. Segundo Chiaverini [12] o meio mais econômico para elevar a temperabilidade do aço, para um determinado teor de carbono, é aumentar o teor de manganês.

Em geral, os elementos de liga deslocam o início da transformação da austenita para tempos maiores devido ao fato de se dissolverem na austenita. Por exemplo, manganês apresenta pouca tendência para precipitar e formar carbonetos, assim, a maior parte deste elemento de liga continuará dissolvido na ferrita. Quanto mais elementos de liga, dissolvidos na austenita, maior será o retardamento das transformações de altas temperaturas, favorecendo a formação de produtos de baixa temperatura de transformação, mesmo com a aplicação de taxas mais lentas de resfriamento. Os elementos de liga que promovem a redução das temperaturas de início (M_s) e fim (M_f) da

transformação martensítica favorecerão a obtenção de uma certa quantidade de austenita retida por reduzirem M_f abaixo da temperatura ambiente. A tabela 01 exibe a distribuição dos elementos de liga presentes na composição química do aço X80, classificando a tendência (forte, moderada ou fraca) destes se dissolverem na ferrita, formarem carbonetos, inclusões não metálicas ou compostos intermetálicos.

Tabela 01 – Distribuição dos elementos de liga [12]

Dissolvidos na ferrita	Combinados na forma de carbonetos	Na forma de inclusões não metálicas	Na forma de compostos intermetálicos
Mn (forte)	Mn (fraca)	$\text{SiO}_2 \cdot \text{M}_x\text{O}_y$	Al_xN_y
Cr (forte)	Cr (moderada)	Al_2O_3	V_xN_y
Mo (fraca)	Mo (moderada)	MnS , $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{Ti}_x\text{N}_y\text{C}_z$
V (muito fraca)	V (forte)	Cr_xO_y	Ti_xN_y
Ti (muito fraca)	Ti (forte)	V_xO_y	
Nb (muito fraca)	Nb (forte)	Ti_xO_y	

A granulação grosseira da austenita produz efeitos significativos sobre a temperabilidade, porém não é uma boa rota devido à possibilidade de causar fragilização, queda na tenacidade, elevação das tensões residuais e também da quantidade de austenita retida. Quanto maior for o tamanho de grão austenítico maior será o retardamento das transformações de altas temperaturas (pois ferrita e perlita nucleiam nos contornos de grão), favorecendo as reações de baixa temperatura, tais como a reação martensítica.

No que se refere à presença de inclusões na matriz metálica, Fox et al [13] cita que a nucleação da ferrita acicular é favorecida pela presença de uma interface deformada entre as inclusões e a matriz metálica, sendo que uma razão Al/Ti próxima de 2,0 é ideal para nuclear grande quantidade de ferrita acicular no metal de solda. Assim um efeito benéfico das inclusões está relacionado a capacidade de servir de núcleo para a formação de ferrita acicular em metais de solda.

A influência das partículas dispersas na matriz metálica sobre as propriedades mecânicas foi exposta por Poruks et al [14] que estudou o mecanismo de fratura de aços bainíticos contendo baixo carbono (0,044%C), alto manganês (1,77% Mn) microligados (Nb + Ti + V = 0,1%) e contendo Mo, Cr, Ni, Cu (somatório de aproximadamente 1%) submetidos a resfriamento acelerado para obtenção de matriz bainítica. A fratura dúctil ocorreu por mecanismos de nucleação, crescimento e coalescimentos de alvéolos (voids ou dimples) para produzir a superfície de fratura. A nucleação ocorre por decoesão da interface entre a partícula de segunda fase (inclusões não metálicas, Fe_3C e outros carbonetos, constituinte AM) e a matriz. As baixas deformações de nucleação de alvéolos para as inclusões não metálicas (MnS , Al_2O_3) são geradas devido a pré-existência de trincas e interfaces fracamente aderentes, proporcionando a formação de grandes alvéolos alongados (10 a 50 μm) na direção de tração. Os alvéolos nucleados nas partículas de constituinte AM apresentavam-se mais refinados, pois a nucleação ocorria por decoesão interfacial a altas tensões, devido as altas resistências de interface entre o AM e a matriz, formando alvéolos equiaxiais de 1 a 5 μm de diâmetro. Lambert et al [15] caracterizou que na faixa de temperatura da fratura dúctil os dimples mais largos eram iniciados a partir de pequenas inclusões de CaS e óxidos ricos em Ca e Al.

2.4. Laminação controlada (TMCP)

As etapas de processamento aplicadas durante a laminação controlada determinam a microestrutura final destas chapas de aço ARBL contendo baixo carbono, alto manganês e adições de Nb, Ti, Cr, Mo e V. Durante o TMCP as principais etapas adotadas foram:

- Enfornamento a 1250°C (durante 300 minutos) para solubilização dos elementos microligantes;
- Laminação de desbaste na faixa de temperatura entre 1150 a 1000°C;
- Acabamento a 730°C (na região bifásica, onde coexistem austenita e ferrita);
- A temperatura final de laminação foi de 680°C seguida de resfriamento ao ar calmo.

Os dados sobre as temperaturas adotadas durante o processo de laminação têm como fonte a Usiminas, que adota durante seu processo termomecânico controlado:

- Laminação na fase de recristalização da austenita iniciada a 1250°C;
- Laminação na fase de não recristalização da austenita realizada abaixo de 1050°C, na faixa de temperaturas de não recristalização da austenita;
- Acabamento em campo bifásico; Resfria-se a chapa até atingir temperatura Ar_3 , abaixo da qual os grãos ferríticos nuclearão e crescerão a partir dos contornos de grãos austeníticos deformados na etapa anterior, formando granulometria fina. O resfriamento final ocorre ao ar calmo.

O objetivo principal é a obtenção de microestrutura que permita obter níveis adequados de propriedades mecânicas através dos mecanismos de endurecimento promovidos pelo refinamento de grão, precipitação fina e encruamento.

2.4.1.

Microestrutura obtida na laminação controlada

A caracterização microestrutural de uma chapa de aço ARBL Nb-Cr-Mo-V (0,05%C; 1,77%Mn; 0,068%Nb; 0,020%V; 0,018%Ti, 0,33%Cr e 0,26%Mo) pesquisada por Vieira [16], cuja composição química é bastante similar ao do tubo aplicado neste estudo, mostra o aço no estado laminado, e sem os efeitos da conformação a frio introduzidos pelo processo UOE, conforme é possível observar na figura 01.

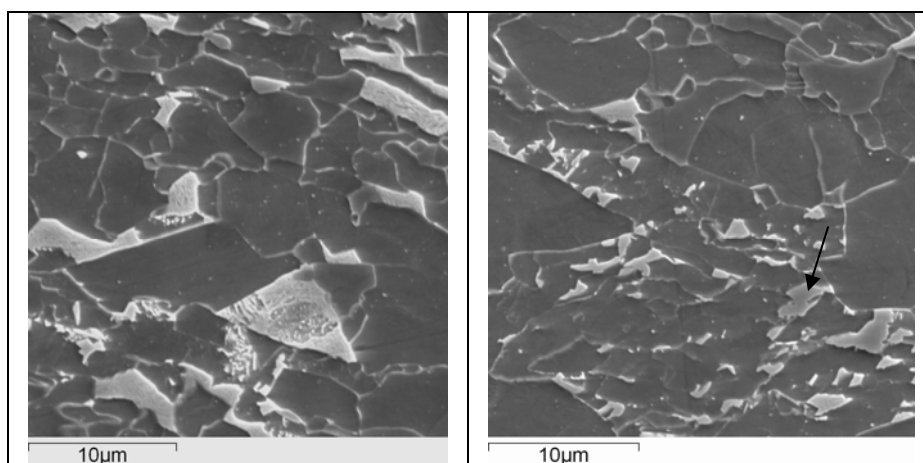


Figura 01 – Microestrutura da chapa de aço Nb-Cr-Mo-V após a laminação caracterizada por Vieira [16] como ferrita poligonal, bainita e constituinte AM em microscopia eletrônica de varredura. Nital 2%.

Na figura 01 temos a microestrutura do aço Nb-Cr-Mo-V no estado laminado onde é possível observar uma matriz ferrítica de granulação heterogênea e ilhas de segunda fase dispersas. As partículas de constituinte austenita-martensita (AM), indicadas por uma seta, são resultantes da retenção da austenita enriquecida em carbono e as ilhas de microfases de agregados eutetóides de ferrita e cementita, tal como citado por González et al [17], o que pode ser observado na figura 02.

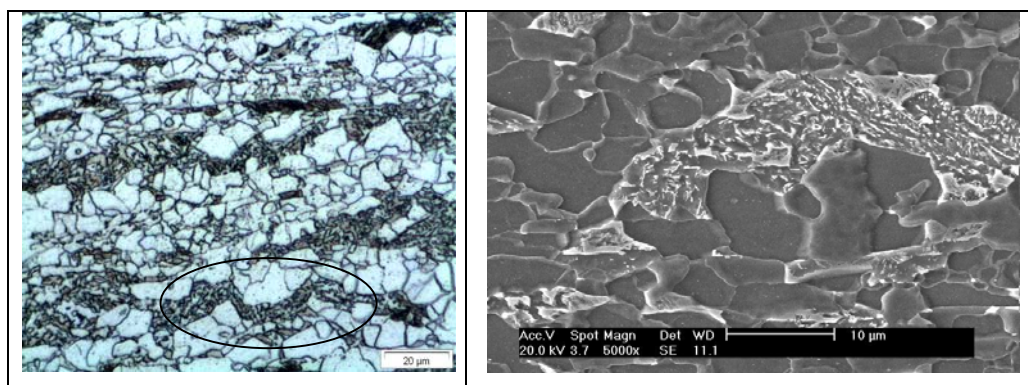


Figura 02 – Colônias de agregados eutetóides com alinhamento paralelo ao sentido de laminação presente em aço API X80 (0,067%C) de matriz ferrítica poligonal por González, Landgraf, Goldenstein e Gorni [17].

As propriedades mecânicas de tração e Charpy, encontradas por Vieira [16], no estado de chapa Nb-Cr-Mo-V estavam acima das normalizadas pela API 5L X80, sendo relatados os seguintes valores: 575 MPa de limite de escoamento, 707 MPa de limite de resistência e 212 Joule a -20°C de energia absorvida em ensaio de impacto Charpy. Ainda para o estado laminado caracterizou um tamanho de grão de 3,7 µm e microdureza de 245 ± 12 HV.

2.4.2. Refino de grão por amaciamento

Ferreira et al [18] aborda que nos aços deformados a elevadas temperaturas o acúmulo de discordância é continuamente aniquilado por dois fenômenos restauradores a constar:

- Recristalização dinâmica da austenita (a partir de um nível de deformação crítica de 80% da deformação do pico de tensão).
- Recuperação [18] e recristalização dinâmica da ferrita [19];

A transformação da austenita em ferrita induzida por deformação ocorre quando a austenita é deformada logo acima de Ar_3 , tendo sido observado que a deformação eleva a temperatura Ar_3 dos aços [18].

Eghbali et al [19] observando a influência da temperatura de deformação a quente no refino do grão ferrítico em aços de baixo carbono (0,032% C) e microligados ao Nb-Ti (0,014% Nb), creditou o refinamento obtido a ocorrências de transformações dinâmicas (durante a laminação) induzidas por deformação que provocam o fenômeno do amaciamento dinâmico (softening) citando os mecanismos abordados por Ferreira et al [18] para obtenção da granulação ultrafina.

Com a aplicação da deformação logo acima de Ar_3 ocorre a aceleração da cinética de decomposição da austenita devido a geração de maior número de núcleos a partir dos quais a ferrita pode ser formada. Durante a deformação, a ferrita transformada promoverá a formação de alguns grãos de ferrita proeutetóide alongados na microestrutura final. Quando a deformação da austenita ocorre logo abaixo da temperatura Ar_3 o armazenamento de energia de deformação promove as transformações induzidas por deformação, o que conduzirá a formação de grãos muito finos (aproximadamente $1,8 \mu\text{m}$). Eghbali et al [19] explica que a formação de microestruturas heterogêneas em função da coexistência de ferrita proeutetóide e austenita não transformada, durante a laminação no campo bifásico, é devido a dificuldade de recristalização da ferrita proeutetóide que se torna grosseira. O percentual de ferrita alongada na microestrutura final é proporcional ao percentual de ferrita proeutetóide transformada durante a laminação.

Estes mecanismos restauradores são responsáveis pelo fenômeno de amaciamento dinâmico ao qual é creditado um elevado refino de grãos ferríticos, isentos de deformação, após transformação [18, 19].

2.4.3. Refino de grão por precipitação

Outro mecanismo importante para o refinamento de grão que ocorre durante a laminação controlada é a precipitação de elementos microligantes (Nb, Ti e V) na austenita e também na transformação de fase da austenita para ferrita.

Nayak e Misra et al [20] citam que os locais preferencias para a precipitação são:

- Contornos de grãos da austenita ou ferrita;
- Subcontornos de grãos;
- Defeitos de rede tais como discordâncias;
- Contornos de interface durante a transformação da austenita para ferrita.

Os precipitados de Ti atuam ancorando os contornos de grãos durante o reaquecimento refinando assim a austenita [18, 21].

O Nb eleva a temperatura de não recristalização da austenita, retardando a recristalização entre passes na laminação [18, 21], o que gera acúmulo de deformação que fornecerá mais sítios para nucleação da ferrita a partir da austenita deformada, porém pode agir reduzindo a taxa de crescimento da ferrita quando segrega na interface desta com a austenita durante a transformação de fase [18].

A precipitação e a recristalização são dois fenômenos metalúrgicos que durante o processo de deformação a quente irão competir pela energia de deformação armazenada. Se a recristalização se inicia a precipitação induzida por deformação pode ser retardada. O nióbio ao atrasar a recristalização por arraste de soluto promove o armazenamento de energia de deformação que também poderá induzir a precipitação de Nb(C,N) [22].

Poorhaydari et al [23] enfatiza que Ti, Nb e V controlam a recristalização da austenita e o crescimento de grão durante o processamento termomecânico dos aços, contribuindo para o refinamento e elevação da resistência.

Assim a precipitação é outro fenômeno metalúrgico que refina o tamanho de grão durante a laminação juntamente com a recristalização dinâmica da austenita e a transformação da austenita para ferrita induzida por deformação. Estes fenômenos dependem primordialmente da temperatura de deformação na qual o material é processado.

2.4.4.

Efeitos da deformação plástica na transformação de fase

Ferrita e Perlita – Segundo H. J. Jun et al [24] a deformação a quente da austenita aumenta ligeiramente a temperatura de início de transformação, o que favorece a formação de perlita e ferrita quase-poligonal. Com relação a reação perlítica, e em contradição ao citado por H. J. Jun et al [24], Shanmugam et al [25] cita que a deformação da austenita move a reação perlítica para tempos mais longos, desfavorecendo-a, acelerando apenas a reação ferrítica.

O aumento da taxa de nucleação dos grãos de ferrita alotriomorfa nos contornos e no interior dos grãos da austenita deformada ocorre porque as bandas de deformação e as estruturas de discordâncias presente no estado deformado favorecem a nucleação da ferrita proeutetóide nos contornos de grão e intragranularmente [26].

Ferrita Acicular – Por não se formar sob condições de não deformação, H. J. Jun et al [24] observou que a deformação da austenita pode favorecer a formação da ferrita acicular, de acordo com a figura 03. H. J. Jun et al [24] austenitizou aço ARBL contendo B a 1150°C (10 minutos) deformando-o a quente a 850°C. Após 20% de redução da espessura procedeu-se resfriamento até a temperatura ambiente a taxa de 10°C/s.

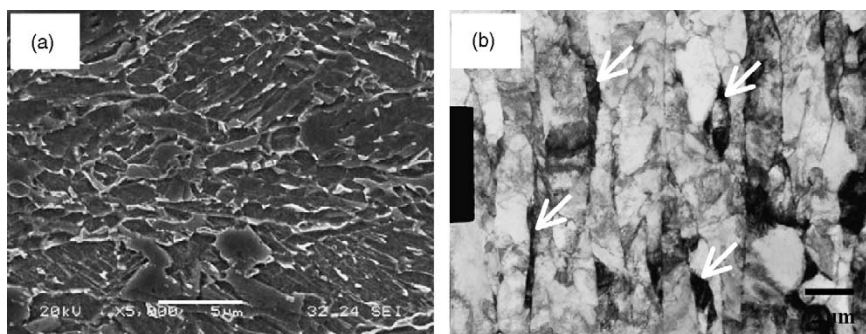


Figura 03 – Ferrita acicular em microscopias eletrônica de varredura (a) e transmissão (b), segundo H. J. Jun et al [24], em aço ARBL contendo B. As setas indicam a presença de constituinte AM.

Bainita – A deformação da austenita, de aços baixo carbono, acelera a transformação bainítica durante o resfriamento contínuo, principalmente quando aplicada a altas temperaturas onde uma pequena quantidade de ferrita se transforma, sob resfriamento acelerado, antes da reação bainítica. Quando a deformação é aplicada a baixas temperaturas há um retardamento da reação bainítica porque muita ferrita proeutetóide induzida por deformação é formada

antes da reação bainítica, assim Du Lin-Xiu et al [27] observou que a deformação a 920°C aumentou marcadamente a transformação bainítica. A nucleação da ferrita induzida por deformação a altas temperaturas provoca o enriquecimento em carbono da austenita não transformada, o que acelera os efeitos da deformação na transformação bainítica processada em regiões vizinhas aos grãos ferríticos transformados, promovendo a formação dos blocos de constituinte AM que irão compor a estrutura da bainita granular. Assim indiretamente a deformação eleva o percentual de constituinte AM e favorece a formação da bainita granular, microconstituinte este que exibe boas combinações de resistência e tenacidade, segundo P. J. Wang et al [26].

A deformação da austenita conduz ao refino dos pacotes de ripas bainíticas, reduzindo o comprimento e o número de ripas individuais dentro destes pacotes de bainita superior [25].

2.5.

Precipitados de elementos de liga

Os precipitados se classificam em três classes [28, 29]:

Tipo I: Precipitados formados na fase líquida e durante e após a solidificação, na interface sólido-líquido e na ferrita delta; São precipitados grosseiros (maiores que 1000 nm) como TiN.

Tipo II: Precipitam na austenita após tratamento térmico de solubilização e durante a deformação a quente; onde ocorre precipitação induzida por deformação que pode retardar a recristalização da austenita e também refinar grão. São precipitados intermediários (30 nm a 300 nm) formados durante a laminação a quente e de composição mista, geralmente carbonitreto de Ti, Nb e V.

Tipo III: Precipitados que se formam durante e após a transformação de fase da austenita para a ferrita com nucleação interfásica e na matriz ferrítica. É um tipo de dispersão fina (10 nm a 20 nm) formada durante a transformação de fase da austenita para ferrita e muito fina (menor do que 5 nm) formada durante o resfriamento que causa endurecimento por precipitação.

2.5.1. Solubilidade dos precipitados

Park et al [30] em seus estudos sobre a cinética de dissolução e precipitação de carbonitreto de Nb e Ti em aços microligados ao Nb (0,038% Nb) de baixo carbono (0,08% C) demonstrou três maneiras de determinar a temperatura de solubilização de tais precipitados:

- Pela equação de Irvine's, que determina a temperatura de solubilização em função das concentrações dos elementos de liga que compõe o Nb(C,N) e para o tempo fixo de 1 hora de solubilização obteve 1144°C;
- Pelo Thermo-Calc que estabelece relações de equilíbrio obteve 1097°C;
- Por resistividade elétrica obteve 1230°C. Por esta técnica os valores de resistividade aumentam progressivamente até estabilizarem à medida que os precipitados vão se solubilizando e elementos de liga vão entrando em solução sólida, dissolvendo com sucesso Nb(C,N) a temperatura de 1250°C durante 600 s (10 minutos). A resistividade elétrica também auxilia no estudo da cinética de precipitação, pois à medida que os precipitados vão se formando os valores de resistividade vão caindo até que estabilizam ao final da precipitação.

Devido a altas estabilidades termodinâmicas TiN, Ti₄C₂S₂ e TiC podem resistir a dissolução mesmo após solubilização de entre 1090 a 1300°C (durante 30 minutos) [31].

2.5.2. Morfologia dos precipitados

Hyun Jo Jun et al [32] relata que interações complexas entre Ti e Nb são responsáveis por mudanças morfológicas em precipitados mistos desde a etapa de solidificação, onde carbonetos dendríticos e semi-dendríticos ricos em Nb são associados com microsegregações de Ti e Nb em regiões interdendríticas. As frações Ti/(Ti + Nb) se alteram (devido a difusão insuficiente) de 1/3 (33%) para 1/4 (25%) acelerando as taxas de resfriamento [32]. Ao promover a redução da temperatura Ar₃ e a passagem rápida pela região bifásica, a aceleração do resfriamento, além de alterar a composição química dos precipitados também minimiza a precipitação na ferrita [25].

As interações destes precipitados com fases catalisadoras formadas no aço líquido, tais como MnS e TiN promovem a formação de carbonitreto complexos durante a solidificação e o resfriamento. Os carbonitreto dendríticos

ricos em Nb formados durante a solidificação são instáveis termicamente e assim se dissolverão e reprecipitarão durante o processo de reaquecimento em dois tipos de carbonitretos: TiN cuboidal e carbonitretos de Nb e Ti ricos em Ti. Estes precipitados formados na etapa de reaquecimento influenciarão na cinética de precipitação do NbC induzida por deformação durante a laminação devido a nucleação heterogênea em sítios de TiN pré-existentes (algumas inclusões formadas na fase líquida do aço também servem de sítios de nucleação) [32, 33, 34]. Assim a morfologia dos precipitados está associada a sua etapa de formação. Da Silva, Paula Fernanda [33] reafirma a importância do Ti na modificação da morfologia dos carbonetos primários de Nb, reduzindo o tamanho dos mesmos.

Poorhaydari [23] observou a presença de precipitados de morfologia cuboidal, identificados como TiN, grosseiros e facetados que não foram dissolvidos durante o ciclo de soldagem devido a sua estabilidade a altas temperaturas.

2.5.3. Precipitação interfásica

Um tipo de precipitação mais fina (< 20 nm) do que a precipitação induzida por deformação (> 20 nm) pode ocorrer durante e após a transformação da austenita para ferrita [34], denominada precipitação interfásica.

A precipitação interfásica ocorre em temperaturas relativamente altas. Para aço ligado ao vanádio tem sido observado que a precipitação interfásica não ocorre abaixo de 750°C para 0,034% V [20].

Honeycomb [35] observou que a ocorrência de precipitação fina e uniforme na matriz ferrítica aparece após a transformação ferrítica, abaixo de 800°C , nos aços com 0,07%C e 0,031%Nb.

Gallego et al [36] caracterizou a precipitação interfásica em aços ARBL NbTi e NbTiV por microscopia eletrônica de transmissão assim como a distribuição de medidas de microdureza Vickers em grãos individuais de ferrita em aços que exibiam um percentual total de microligantes ($\Sigma \text{NbTiV} = 0,11\%$) similar ao do aço API X80 deste estudo ($\Sigma \text{NbTiV} = 0,105\%$) submetido ao curvamento a quente. A precipitação interfásica ocorre aleatoriamente em alguns grãos ferríticos, durante o resfriamento lento após a etapa de laminação de acabamento, o que resulta em uma distribuição bimodal de microdureza. Quando um material laminado, apresentando precipitação interfásica, é

submetido a um tratamento térmico de normalização a perda da contribuição do mecanismo de endurecimento devido a precipitação interfásica era notada pela ausência da bimodalidade na distribuição de microdurezas. A precipitação interfásica se tornará mais grosseira em função do baixo percentual de carbono que conduzirá a temperaturas de transformação mais elevadas, reduzindo seu efeito endurecedor.

2.5.4. Endurecimento secundário

Gündüs et al [28] observou a ocorrência do fenômeno de endurecimento secundário ao aplicar tempos diferentes de revenido em aço baixo carbono (0,14%C) microligado ao vanádio (0,10% V). O pico de endurecimento foi encontrado no material austenitizado a 900°C durante 1 hora, resfriado a 1,39°C/s (ar calmo) e submetido a ciclos térmicos de revenido a temperatura de 600°C durante 30 a 100 minutos (observando queda de dureza para período de tempo maior). Com o endurecimento secundário, as durezas obtidas não atingiram as exibidas pelo material no estado como recebido (laminado). Mesmo com a aplicação de baixas taxas de resfriamento a partir do estado austenítico a matriz do aço contém certa quantidade de carbono e nitrogênio em solução sólida que servirão para precipitar VC e V₄C₃ durante o revenimento e promover o endurecimento secundário. A presença de VN, devido à baixa solubilidade na austenita, não entra em solução sólida durante a austenitização a 900°C, ao contrário de VC, e assim não fornecerá vanádio em solução sólida para precipitação durante um futuro revenimento. A este fato credita as baixas durezas dos trechos tratados termicamente em comparação com o material no estado laminado, o qual foi beneficiado por precipitação fina de vanádio durante a etapa de resfriamento.

O molibdênio também tem um importante efeito de precipitação quando o aço é aquecido a elevadas temperaturas, seja em serviço ou em um tratamento térmico de revenimento. Em aços alta resistência e baixa liga de baixo carbono (0,08% C), microligado ao nióbio (0,03% Nb) e contendo variações de 0,3% a 0,6% Mo, Won-Beom Lee et al [37] avaliou que o molibdênio precipita introduzindo cinco tipos de carbonetos (MoC, Mo₂C, M₂₃C₆, M₆C e Fe₂MoC) fazendo decrescer a difusividade dos elementos de liga formadores de carbonetos como o nióbio e o carbono, retardando assim a precipitação MC, entre 600 a 700°C, de outros elementos de liga. Juntamente com o nióbio, na

faixa de temperatura citada, o molibdênio apresenta uma fina dispersão uniforme de carbonetos (< 10 nm). Os carbonetos do tipo M_2C são os responsáveis pelo endurecimento a levadas temperaturas. Microestruturalmente o molibdênio, ao elevar a temperabilidade, favoreceu a obtenção de microestrutura mista de ferrita com bainita [37].

O endurecimento secundário se manifesta em aços microligados na faixa de temperaturas entre 600 e 650°C [35]. Variações de tempo de revenimento promoveram a observação de uma faixa mais ampla de picos de dureza como o referenciado por Gündüs et al [28], que ao submeter aços ARBL a baixas taxas de resfriamento a partir do campo austenítico revelou uma tendência clara de endurecimento secundário.

Cabe enfatizar que o mecanismo de endurecimento por precipitação depende da distribuição de tamanho, da fração volumétrica e da composição química dos precipitados.

2.5.5. Quantificação de precipitados

Uma técnica de quantificação de precipitados é a dissolução da matriz por soluções ácidas. Lu, Ivey et al [34] realizaram experimentos dissolvendo, em solução de HCl com água destilada (1:1), a matriz de aços microligados grau X100 (de composição química similar a do aço API X80 deste estudo e contendo 0,08%C, 1,8%Mn, 0,047%V, 0,094%Nb, 0,06%Ti e 0,301%Mo e 0,24%Si) visando extrair carbonitretos de Nb, Ti por filtragem e centrifuga. Após a extração foi realizada a determinação do percentual de resíduo por pesagem em balança analítica de precisão (0,1 mg) e determinadas a composição química e a quantidade relativa das fases por difração de raio X, além de observações dos precipitados por microscopia eletrônica de transmissão para pesquisar a coerência, a distribuição e a morfologia.

Padilha [31] recomenda uma pré-extração de 30 minutos para remoção de defeitos superficiais. Após pesagem dos resíduos de dissolução determinou, para aços ligados, percentuais de precipitados quase sempre superiores a 1% e com boa reprodutibilidade.

Algumas fases presentes no aço, tais como sílica, alumina e algum carbonitretos são estáveis não sendo dissolvidas por ácido clorídrico, o que resulta em sua extração juntamente com as partículas de interesse. Outras fases como sulfeto de manganês e a cementita são instáveis e se dissolvem junto com a matriz [34].

Lu, Ivey et al [34] utilizando energia dispersiva de raio X (EDS) e microscópio eletrônico de varredura confirmaram a presença de Ti, Nb, Mo (oriundos dos precipitados), Fe e Cl (contaminação de FeCl_2) e Si e O (inclusões de silicatos e / ou combinação de silício em solução sólida com oxigênio), estes dois últimos elementos responsáveis pela formação da fase amorfa SiO_2 (detectada como ruído de fundo pela análise de raio X). Justifica a não detecção de vanádio devido a supressão da precipitação, por resfriamento acelerado o qual evitou a precipitação deste elemento na ferrita, mantendo-o em solução sólida. Outro elemento que precipita preferencialmente na ferrita é o Mo, porém este, ao contrário do V, foi detectado pelo EDS, de acordo com a figura 04.

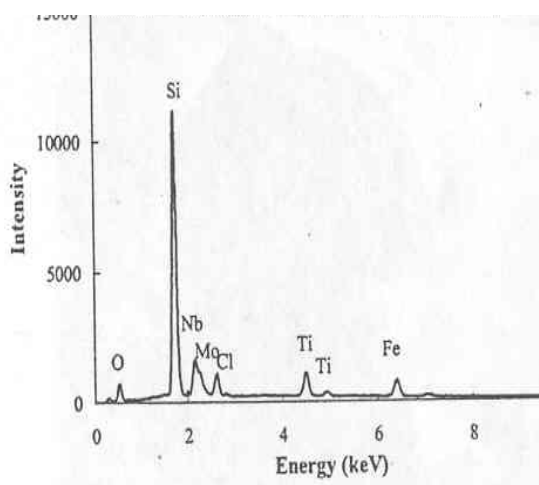


Figura 04 – Espectro por EDS do resíduo produto da dissolução ácida da matriz do aço X100 de Lu, Ivey et al [34], revelando Mo, Nb, Ti e Si.

2.6. Processo UOE

No processo UOE de fabricação do tubo (dobramento em U, fechamento em O e expansão em E) a chapa é pressionada a frio até o formato de “U” e sequencialmente o processo de deformação conduz a um fechamento por conformação em “O” consolidando a união por soldagem de arco submerso sendo completado com a aplicação de uma etapa de expansão interna “E”, que tem a finalidade de ajustar o diâmetro do tubo às tolerâncias da norma API 5L. O esquema do processo está apresentado na figura 05, com as principais etapas citadas em destaque (sublinhadas).

Durante a execução do processo UOE as camadas internas da espessura da chapa são deformadas em compressão e as externas são submetidas a tração. Na etapa de expansão ambas as camadas são deformadas

em tração. A deformação a frio, durante o dobramento da chapa, e expansão do tubo impõem efeitos no material que por um lado torna-o susceptível a perda de resistência pelo efeito Bauschinger (que inverte direções de planos de deslizamento originais devido a presença do encruamento e causa escoamento descontínuo) e por outro lado aumenta a resistência devido ao encruamento que no geral é muito pequeno. Assim, aços com diferentes microestruturas responderão diferentemente, por exemplo, os aços ferríticos-perlíticos tendem a perder alguma resistência após processo UOE enquanto que os aços bainíticos não exibem tais perdas devido a presença de constituintes de elevada dureza [38] responsáveis por introduzir uma alta densidade de discordâncias na matriz ferrítica ao seu redor. No geral o encruamento provocado pelo processo UOE na matriz metálica exibirá menor tenacidade do estado tubo em comparação com o estado chapa laminada.

As soldas longitudinais interna e externa, no processo UOE, são executadas por soldagem de arco submerso. Este processo, devido ao alto aporte de calor, produz em aços de alta resistência uma zona termicamente afetada apresentando sinais de amaciamento, porém não necessariamente resultando em redução da resistência da junta soldada. Os parâmetros médios de soldagem (três arames) aplicados foram [04]:

- Corrente de 750 a 1000 A;
- Voltagem de 35 a 40 V;
- Velocidade de soldagem de 177 cm/min
- Aporte de calor de 40 kJ/cm

Após a aplicação do ciclo térmico de soldagem por arco submerso na fabricação dos tubos de aços grau X80, NbCrMo e NbCr, observou-se uma redução nos valores de dureza (amaciamento) da zona termicamente afetada pelo calor (ZTA) que não conduziram a efeitos significativos nos valores de limite de resistência, comparados com os valores de resistência exibidos pelas chapas e juntas soldadas, observando a ocorrência de ruptura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de tração no metal de base, descaracterizando a possibilidade de fragilidade (pois não houve falha na ZTA).

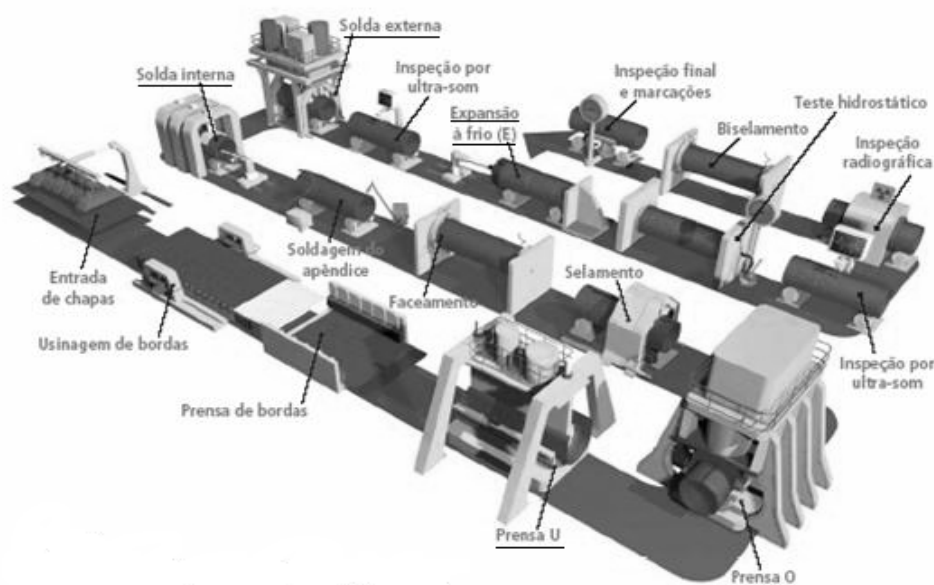


Figura 05 – Processo UOE. Fonte: tenaris.com.br (Tenaris Confab)

2.7. Curvamento a quente por indução

O curvamento a quente por indução mescla características de tratamento térmico de têmpera superficial com trabalho termomecânico. Nesta operação a resistência a passagem das correntes induzidas aquece o aço por efeito Joule, austenitizando-o, e assim favorecendo a deformação plástica necessária para obtenção da curvatura. Esta combinação de variáveis exerce efeitos importantes sobre a microestrutura e propriedades mecânicas da curva. Os efeitos do campo eletromagnético e de alguns parâmetros dos tratamentos térmicos de têmpera por indução serão abordados nesta seção.

2.7.1. Aquecimento por indução

A têmpera por indução foi desenvolvida por pesquisadores russos nos anos 30. O aquecimento por indução é um processo que se aplica a materiais eletricamente condutores pela geração de um campo eletromagnético variável cujas linhas de força penetram na peça, gerando aquecimento rápido em finas camadas superficiais acima da temperatura crítica, onde a ferrita se transforma em austenita, por calor gerado devido a resistência do material a passagem de correntes induzidas.

As correntes induzidas também geram os seus próprios campos magnéticos em sentido oposto ao campo gerado pela bobina de indução e, assim, impedem o campo eletromagnético de penetrar com intensidade significativa (esta sobreposição gera anulamento mútuo de linhas de força, o que compromete a eficiência do aquecimento a camadas mais internas [39]), restringindo-o a superfície em um fenômeno conhecido como “Efeito Pelicular ou Kelvin”, que depende da frequência da corrente que alimenta a bobina. Quanto maior for esta frequência, mais próximas à superfície da peça estarão concentradas as correntes induzidas.

A taxa de aquecimento é afetada por diversas variáveis, tais como [39]:

- Campo de força; A intensidade do campo eletromagnético é aproximadamente proporcional à tensão na bobina.
- Distância entre a peça e a bobina de indução;
- Os equipamentos elétricos e propriedades magnéticas dos materiais, como a resistividade (ρ) e permeabilidade magnética (μ).

A velocidade de aquecimento [40] por indução de elevada frequência atinge entre 27 a 227 °C/s, o que é 2 – 4 vezes maior que a velocidade normal de aquecimento no forno. A elevada velocidade do aquecimento por indução condiciona importantes particularidades da transformação de fase que se obtém, deslocando-a para a região de temperaturas mais altas. Nos aços hipoeutetóides a elevação da temperatura no aquecimento por indução de alta frequência ultrapassa a velocidade de difusão do carbono. Como resultado, a ferrita transforma-se em austenita de baixo carbono.

Devido à elevada velocidade de aquecimento e à ausência de exposição na temperatura máxima, os ciclos do processo de difusão mostram-se incompletos, e o carbono distribui-se não uniformemente nos microvolumes da austenita formando cristais de martensita que também se diferenciam pela composição. Nas regiões de austenita com menor concentração de carbono, o ponto M_s é mais elevado, e carbonetos precipitam dispersos durante o resfriamento dos cristais martensíticos, entre M_s e a temperatura ambiente (espécie de auto revenido).

Nas condições de aquecimento de alta frequência é formado um tamanho de grão austenítico muito pequeno. Seu tamanho pode encontrar-se no intervalo de 2 a 7 μm . Comparativamente ao aquecimento por indução, o aquecimento no forno, antes da têmpera, geralmente forma grãos austeníticos de tamanho maior que 10 μm [40].

O grau de ligação entre a peça e o campo magnético da bobina é dado pelo número de linhas de fluxo magnético que entram na peça. Esta densidade de fluxo (número de linhas de força) é proporcional à corrente da bobina, e a quantidade de energia transferida é proporcional ao quadrado do número de linhas de fluxo interceptadas pela peça. A frequência de corrente da bobina também influencia o padrão de correntes induzidas, porque quanto mais elevada a frequência, as linhas de fluxo eletromagnético tendem a ficar mais perto da superfície da bobina e portanto da superfície externa da peça, gerando espessuras de camadas afetadas bem finas. [39]

Os sistemas de aquecimento por indução de corrente alternada são classificados em [39]:

- Sistemas de baixa frequência (50 ou 60 Hz de frequência de linha)
- Sistemas de média frequência (150 até cerca de 10 kHz)
- Sistemas de alta frequência (de 10 kHz para cima)

As fontes de alimentação de sistemas que utilizam médias e altas frequências de corrente alternada apontam para a necessidade do uso de conversores da frequência de linha.

A dureza, a espessura e o aspecto microestrutural da camada aquecida por indução e temperada superficialmente dependerão das características do material (temperabilidade, tamanho de grão inicial), das condições do equipamento (formato, número de espiras e dimensões da bobina, afastamento entre a bobina e a peça e a frequência da máquina) e dos parâmetros operacionais de aquecimento e resfriamento.

Ao contrário do curvamento a quente onde é desejável a austenitização de toda a espessura de parede do tubo submetida aos esforços termomecânicos de dobramento a quente (pois no estado austenítico o aço é mais facilmente deformado), em um tratamento térmico de têmpera superficial somente uma fração da espessura a partir da superfície externa é aquecida rapidamente, até o campo austenítico, e resfriada rapidamente para a obtenção da camada endurecida, sem que ocorra transformações de fase na microestrutura original do núcleo. Porém, cabe ressaltar que os fenômenos físicos superficiais que ocorrem durante o aquecimento por indução em ambos os processos são similares, pois para aquecer insere-se a peça (seção do tubo) em um indutor ou bobina, na qual flui uma corrente alternada. Esta corrente gera um campo magnético altamente concentrado, proporcional à sua intensidade e ao número de espiras da bobina, que induz potencial elétrico na peça. Como a peça

representa um circuito fechado, o potencial induzido provoca o fluxo das chamadas correntes parasitas (correntes de “Foucault” ou “Eddy Currents”). Quando desejáveis são denominadas de correntes induzidas. A resistência do material ao fluxo das correntes induzidas produz um aquecimento superficial por perdas, denominado “Efeito Joule”, cujo valor é dado pela equação 01.

$$P = I^2 R \text{ [equação 01]}$$

Onde: P = energia dissipada em forma de calor (VA);

I = Corrente induzida (A);

R = Resistência elétrica do material (Ω).

A densidade de corrente decresce exponencialmente da superfície para o interior da peça aquecida acima do “ponto de Curie” que para ferro puro é igual a 768°C. Assim a densidade de corrente a uma distância x da superfície da peça (I_x) será igual a densidade de corrente na superfície da peça (I_o) multiplicada pelo exponencial da razão entre esta distância (x) e a espessura penetrada pelas correntes induzidas (d_o). Quando da ocorrência da situação limite, onde x for igual a espessura penetrada pelas correntes induzidas teremos que a intensidade de corrente induzida (I_{do}) será igual a 63,2% da corrente total, o que de acordo com o efeito Joule proporcionará um calor dissipado na espessura penetrada pelas correntes induzidas (P_{do}) igual a 86,5% do calor absorvido, de acordo com o exibido nas equações 02 e 03. Assim a profundidade de penetração de corrente é definida pelo limite no qual a densidade de corrente alcança aproximadamente 37% do valor obtido na superfície [40, 41].

$$I_x = I_o \cdot e^{-x/d_o}$$

$$x=d_o, \text{ temos: } I_{do} = \mathbf{0,368} I_o \text{ (63,2\% da corrente total) [equação 02]}$$

$$P_{do} = (I_{do})^2 R = 0,135 (I_o)^2 R$$

$$\mathbf{P_{do} = 0,135 P_o} \text{ (86,5\% do calor absorvido) [equação 03]}$$

A elevação da densidade de potência aumenta a quantidade de calor fornecida, influenciando diretamente a camada temperada, aumentando sua dureza e espessura, contudo podendo conduzir também a uma estrutura de granulação grosseira que aumentará os níveis de tensões residuais e conseqüentemente riscos de defeitos.

No aquecimento por indução todas as três maneiras de transferência de calor (condução, convecção e radiação) estão presentes, sendo que as transferências de calor por convecção e radiação refletem os valores de perda de calor, o que reduz a eficiência da bobina de indução.

A espessura de camada temperada (δ) pode ser empiricamente estimada através da equação 04. Uma maneira simplificada de calcular este valor de espessura de camada afetada aparece na equação 05.

$$\delta = 5,03 \cdot k \cdot \sqrt{[(\rho/\mu_r) \cdot f]} \text{ (cm) [equação 04]}$$

Onde: ρ = resistividade elétrica do material ($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$);

μ_r = permeabilidade magnética relativa ($\mu_r = 1$ $\Omega\cdot\text{cm/s}$ para materiais não-magnéticos ou paramagnéticos, como o ferro acima do “ponto de Curie”);

f = frequência de campo magnético alternado da bobina do equipamento em Hz;

k = constante que depende de parâmetros metalúrgicos e de processo;

O valor de k é diretamente proporcional à densidade de potência, e inversamente proporcional à velocidade de translação da bobina (neste caso velocidade de impulsão do tubo) e à granulometria original do material.

Com elevadas frequências, pode-se considerar que a corrente só existe praticamente em uma camada superficial fina. Na utilização deste efeito de superfície está embasado o aquecimento por indução de elevada frequência para a têmpera superficial. A profundidade de penetração de corrente [40], $\delta = 500 / \sqrt{f}$ (mm) [equação 05], é uma função do inverso da raiz quadrada da frequência da corrente em Hertz (Hz) para aços aquecidos a temperaturas acima do ponto de Curie. Esta profundidade de penetração (altas frequências) da corrente geralmente não supera a profundidade de temperabilidade dos aços ao carbono [40].

Na têmpera com aquecimento dinâmico por indução as tensões residuais de origem [42] térmica e devido a transformação de fase são aliviadas com a aplicação de tratamento térmico de alívio de tensão, que minimizam riscos de defeitos.

Ferreira et al [41] cita que a variação de dureza ao longo da peça

depende da distribuição de temperaturas, da microestrutura prévia do aço, do seu teor de carbono, das condições de resfriamento e temperabilidade e, por fim, do grau de super endurecimento, fenômeno relacionado as altas velocidades de aquecimento (observa-se o super endurecimento por comparação com o máximo valor de dureza obtido, para um dado tipo de aço, por tratamento convencional). O super endurecimento (ciclos curtos de austenitização e têmpera) pode ser atribuído ao fino tamanho de grão austenítico do aço tratado termicamente por indução eletromagnética, que resulta em pequenos pacotes de martensita na têmpera. Assim, a taxa de aquecimento deve ser adequadamente balanceada de modo que seja suficientemente lenta, para endurecer a peça na profundidade desejada e rápida o bastante para facilitar as condições de resfriamento especificadas [43].

Ao proceder a realização de têmpera por indução em hastes de aço SAE 1045, Ferreira et al [41] registrou uma grande perda de dureza na zona de transição localizada entre a região austenitizada por indução (transformada em têmpera) e a região com microestrutura não austenitizada (que manteve a microestrutura original da peça). De acordo com relatos de Oliveira et al [43] o endurecimento deve variar de modo gradativo e assim possibilitar uma zona de transição com ausência de tensões internas elevadas, características de bruscas mudanças microestruturais.

2.7.2.

Otimização dos parâmetros do curvamento a quente e tratamento térmico posterior

Batista et al [06, 07] em estudos sobre o curvamento a quente por indução, utilizando frequência de 2500 Hz para curvar um tubo API 5L X80 de 20" de diâmetro e com carbono equivalente Pcm igual a 0,18% observou que os principais efeitos do ciclo térmico aplicado durante a operação de curvamento a quente são:

- Significativas alterações microestruturais ao longo da espessura do tubo na região curvada. O curvamento a quente desfaz os efeitos da laminação controlada na microestrutura gerando uma superfície externa mais acicular, devido a altas taxas de resfriamento em água, observando-se um gradiente microestrutural até a superfície interna da espessura do tubo que resfria ao ar calmo e apresenta grãos ferríticos poligonais refinados;
- Elevação da tenacidade devido a redução da temperatura de transição provocada pelas alterações microestruturais que a curva exibe em relação ao tubo original;
- Redução dos limites de escoamento e de resistência;
- Alterações dimensionais observadas na espessura de diferentes trechos que compõem a curva (redução 8,4% no extradorso e aumento de 9,8% no intradorso), no diâmetro do tubo (redução de 0,1%) e ovalização (0,5%);

Durante a passagem pela bobina de indução a seção de tubo original é aquecida e sofre uma completa austenitização durante 1 a 2 minutos. Para tubos baixo carbono e contendo Nb, Kondo [10], cita que a temperatura ideal de aquecimento para austenitização do aço está geralmente na faixa de 950 a 1050°C. Após a passagem pela bobina, a superfície externa da espessura do tubo é submetida a têmpera em água. Por apresentar um tamanho de grão mais grosseiro entende-se que o intradorso (parte interna da curva) fica exposto por mais tempo a temperatura de curvamento, pois diferentes pontos da curva passam com velocidades diferentes pela bobina de indução dependendo de sua distância ao eixo de curvamento, de modo que algumas regiões da curva estarão submetidas à temperatura de curvamento por um tempo maior que outras [06]. Porém, as deformações de curvamento são maiores no extradorso (parte

externa da curva), contribuindo para o refinamento de grão observado nesta região da curva.

Como mencionado anteriormente, no processo UOE o tubo é submetido a dois passes de solda aplicados por processo de arco submerso resultando em um produto com costura devido a presença de uma solda longitudinal ao comprimento do tubo. Durante o curvamento a quente esta solda é posicionada em linha neutra objetivando a manutenção de sua integridade estrutural evitando submetê-la aos campos de esforços trativos e compressivos que atuam nas regiões do extradorso e intradorso, respectivamente. Porém a solda longitudinal que passa pela bobina de indução é afetada pela ação dos ciclos térmicos de aquecimento e resfriamento, resultando na remoção da zona termicamente afetada (ZTA) na seção curvada e apreciável homogeneização e refino de grão do metal de solda [04]. Estas alterações microestruturais resultam em uma ZTA com média de dureza menor que o metal de solda e faz decrescer a temperatura de transição, aumentando a tenacidade. Este amaciamento da ZTA tem sido observado em aços de alta resistência soldados por arco submerso, porém sem comprometimento da resistência em tração, apresentando soldas mais resistentes que os metais de base [04].

No que diz respeito ao acúmulo de efeitos de diferentes ciclos térmicos aplicados na região da solda longitudinal (ciclos de soldagem, curvamento a quente e tratamento térmico posterior) poderão ser prejudiciais ao material que deverá apresentar resistência suficiente em função da elaboração de um projeto de liga bem sucedido. A tenacidade da ZTA é favorecida pelas transformações microestruturais provocadas pelo ciclo térmico, conduzindo a um valor de temperatura de transição menor que a do metal de solda [04], porém a tenacidade pode ser desfavorecida pela presença de precipitação grosseira nestas regiões [23].

A possibilidade de obtenção de propriedades mecânicas mais elevadas após o curvamento a quente (especialmente para estes aços de baixo carbono equivalente) através da manipulação de taxas adequadas de resfriamento em ambas as superfícies do tubo (interna e externa) foi proposta [44], visando promover endurecimento formação de microestruturas de baixas temperaturas de transformação em substituição a ferrita observada na parte interna do tubo que resfria por convecção de calor em contato com o ar calmo.

Outro caminho que viabiliza a elevação das propriedades mecânicas do tubo curvado a quente é a realização de um tratamento térmico posterior ao curvamento, aplicado com o objetivo inovador de obter endurecimento por

precipitação. Este tratamento térmico, realizado a temperatura adequada, promove a formação de dispersão fina de carbonitretos de elementos de liga (Nb, Ti, V, Mo, Cr) na matriz, mecanismo de endurecimento por precipitação conhecido como endurecimento secundário.

Honeycombe [35] cita que a maioria dos elementos de liga formadores de carbonetos (Cr, Mo, V, Nb, Ti) precipitam, em dispersões refinadas, em revenimentos conduzidos entre 500 e 600°C promovendo a elevação da resistência por endurecimento secundário. À temperaturas mais elevadas (700°C) as partículas começam a coalescer provocando quedas na resistência.

A observação destes resultados prévios que visavam a otimização dos parâmetros de curvamento a quente permitiram observar que a obtenção de uma camada de aquecimento mais profunda de espessura afetada pelas correntes induzidas poderia conduzir a algum endurecimento por transformação de fase em substituição a ferrita poligonal e também possibilitariam a obtenção de um volume maior de espessura com elementos de liga em solução sólida disponíveis para uma futura precipitação, proporcionando endurecimento por dispersão fina de carbonitretos formados em tratamento térmico posterior ao curvamento. Para a obtenção de uma camada afetada pelas correntes induzidas maior é necessária manipular parâmetros de curvamento a quente tais como [12, 40] a redução da frequência de curvamento, a elevação da potência de operação da bobina e a redução da velocidade de passagem do tubo pela bobina.

2.8. Tratamentos térmicos

As diferentes modalidades de tratamentos térmicos e os efeitos de algumas variáveis serão abordados neste tópico.

Nos recozimentos Isotérmicos, após aquecimento aproximadamente 50°C acima da A_{c3} para obter uma completa austenitização, pequenos pedaços de aço são resfriados até a isoterma desejada. Após a aplicação de intervalo de tempo para as transformações isotérmicas acontecerem (total ou parcialmente) é realizado um resfriamento apressado até a temperatura ambiente.

Recozimento para alívio de tensão tem como objetivo principal aliviar tensões internas geradas por mudanças de volume devido às transformações de fase e aplicações de ciclos térmicos de resfriamento e aquecimento, etc... através da realização de um aquecimento lento abaixo de A_{c1} (limite inferior da zona crítica) em temperaturas próximas a 500°C e com resfriamento conduzido ao ar calmo, sem o objetivo de provocar mudanças da estrutura interna e nas propriedades mecânicas.

A normalização, dos aços hipoeutetóides, é conduzida em temperaturas acima de A_{c3} ($A_{c3} + 35$ a 40°C) e resfriamento ao ar calmo, resultando em uma microestrutura mais uniforme do que aquela observada no material laminado, que apresenta carbonetos maciços e volumosos de difícil dissolução.

A têmpera é uma modalidade de tratamento térmico onde o aço é austenitizado e resfriado rapidamente em meio de severidade adequada para proporcionar velocidades de resfriamento suficientemente rápidas que evitem (ou minimizem) a formação de produtos de alta temperatura de transformação. A escolha do meio resfriador ocorre em função da temperabilidade (teor de carbono e elementos de liga), da forma e das dimensões da peça objetivando obter microconstituente martensita de elevada dureza e resistência a tração devido sua formação associada a uma solução sólida saturada em carbono e subestrutura com elevada densidade de discordâncias [12, 35, 40].

O revenido é um tratamento térmico da liga temperada em martensita, no qual os processos principais são a decomposição e (ou) a recuperação e recristalização da martensita [40]. Visa, em primeira instância, atenuar ou eliminar tensões internas promovidas pela transformação martensítica. Sua aplicação atua no sentido de aliviar as tensões e favorecer o mecanismo de endurecimento por precipitação

Diferentemente dos tratamentos térmicos de têmpera superficial com aquecimento por indução de alta frequência [40], entre as variáveis de controle dos tratamentos térmicos convencionais observa-se que a velocidade de aquecimento é um fator de importância secundária. A temperatura e o tempo de encharque determinam a quantidade solubilizada de elementos de liga na austenita e influem diretamente no tamanho de grão austenítico. As taxas de resfriamento determinam a microestrutura resultante e por consequência as propriedades mecânicas finais. Meios de resfriamento diferentes, em condições variadas de agitação e temperatura inicial, acarretam diferentes velocidades de resfriamento, variável que também é afetada pela espessura de parede da peça a ser resfriada [12].

Tempos de austenitização longos aliados a taxas baixas de resfriamento (uma espécie de normalização para resfriamento em ar e ou recozimento para resfriamento em forno) provocam quedas significativas de dureza em comparação ao estado laminado de recebimento do material [28]. A aplicação do revenimento também provoca quedas de dureza em comparação com o material recebido.

2.8.1. Aço temperado

A estrutura do aço temperado é metaestável e consiste em uma solução sólida fortemente supersaturada que apresenta elevada densidade de discordâncias, onde o tamanho máximo das agulhas e das placas martensíticas é limitado pelo tamanho dos grãos austeníticos. [40]

Na temperatura M_s se inicia a transformação martensítica com o surgimento dos primeiros cristais. Para desenvolver a transformação martensítica, é necessário resfriar continuamente o aço, no intervalo martensítico entre $M_s - M_f$ (temperaturas inicial e final da transformação martensítica, respectivamente). A temperatura M_s é fortemente influenciada pela composição química, não dependendo da velocidade de resfriamento, porque a reação martensítica é adifusional.

Há dois tipos morfológicos principais de martensita: acicular e plaquetas. A martensita acicular (também denominada de baixa temperatura, de maclagem ou de agulhas, devido a uma falsa impressão de que são cristais em forma de agulha) é mais claramente revelada nos aços de alto carbono temperados. A martensita em forma de plaqueta (também denominada placa, maciça, de alta

temperatura e de não-maclagem), é um tipo morfológico observado em aços baixo e médio carbono temperados ($\%C \leq 1,0\%$), na maioria dos aços para construção, e nas ligas de ferro sem carbono e relativamente pouco ligadas. Nesta martensita as larguras das plaquetas são exatamente iguais (0,1 a 0,2 μm) e seu valor encontra-se no limite e além da resolução do microscópio óptico, por isto, não são reveladas como estrutura de plaquetas finas, sendo identificadas como um pacote de plaquetas. Assim a martensita com esta estrutura foi denominada empacotada ou maciça, para diferenciar da acicular.

A subestrutura da martensita em forma de plaquetas possui uma constituição complexa de discordâncias, para a qual é característico o entrelaçamento de discordâncias com elevada densidade na mesma ordem existente nos metais após forte deformação a frio ($10^{11} - 10^{12} \text{ cm}^{-2}$).

A reação martensítica dá-se por cisalhamento em certas regiões do cristal austenítico e não depende de um movimento extenso de átomos, como nos fenômenos de difusão. Assim sua transformação depende exclusivamente da temperatura.

Os elementos de liga interferem aumentando a dureza da martensita e geralmente diminuindo as temperaturas de início e final da reação martensítica, (Mn, Cr, Ni), embora o carbono tenha o maior peso nesta propriedade e temperaturas. A redução de temperatura final de transformação da martensita implica na obtenção de austenita retida.

De um modo geral [12] a morfologia da martensita e da bainita pode apresentar semelhanças. Para os aços de baixo carbono o tempo de início de transformação das fases de temperaturas elevadas, como a ferrita, é mais curto e isto torna mais difícil obter, por resfriamento contínuo ainda que rápido, uma estrutura completamente martensítica. A menor velocidade de resfriamento que produzirá uma estrutura inteiramente martensítica é denominada de velocidade de têmpera. A figura 06 caracteriza a ferrita bainítica e a martensita de baixo carbono de amostras de aços ARBL com boro austenitizadas a 1150°C (durante 10 minutos), não deformadas e resfriadas a 100°C/s segundo H. J. Jun et al [24].

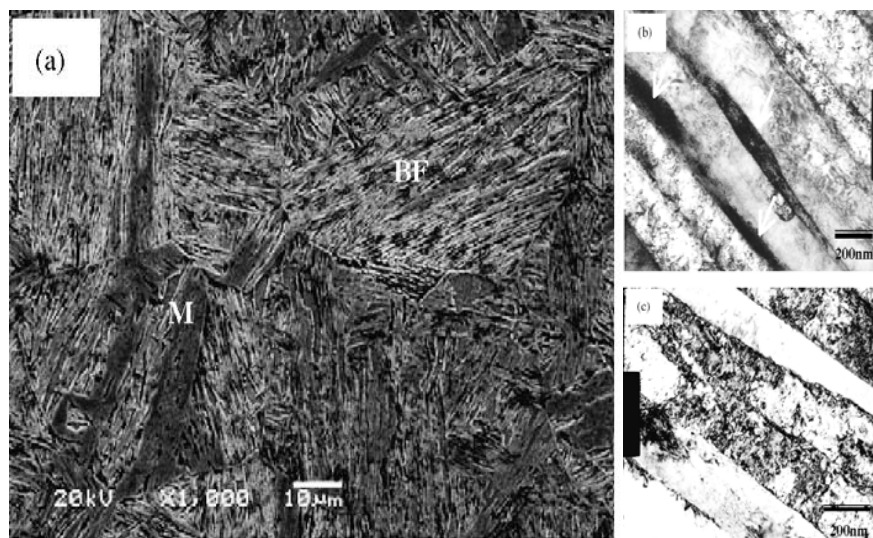


Figura 06 – (a) Mistura de ferrita bainítica e martensita (MEV); (b) Ferrita bainítica com constituintes alongados (AM, austenita retida ou martensita) nos contornos de grãos; e (c) Martensita, caracterizadas por H. J. Jun et al [24] em microscopia eletrônica de transmissão.

2.8.2. Aço revenido

O revenido decompõe a solução sólida supersaturada, provoca a decomposição total ou parcial da austenita retida gerando variações estruturais complexas. A subestrutura da martensita se parece com a estrutura de um metal encruado devido a elevada densidade de discordâncias. No revenido forma-se o estímulo ao desenvolvimento de poligonização e recristalização [40].

De um modo geral [12] na avaliação da influência do tempo e da temperatura observa-se que quanto maior o tempo de revenimento, aplicado em temperaturas mais elevadas, mais acentuada é a queda nos níveis de dureza do material, com reflexos no limite de resistência do produto tratado.

Em aços microligados, como os da classe API 5L grau X80, é possível obter endurecimento secundário através da otimização do patamar de temperatura e do tempo de encharque aplicados durante o revenimento. A precipitação de carbonetos de liga (Ti, Cr, Mo, V, Nb, W) ocorre a temperaturas acima de 600°C. Uma precipitação fina de Mo_2C e VC entre 480 a 650 promove o endurecimento secundário. Quando da ocorrência do endurecimento por precipitação a principal propriedade mecânica de tração afetada é o limite de escoamento que se eleva devido a ocorrência dos bloqueios mecânicos a movimentação das discordâncias promovidos pela fina dispersão de precipitados

de elementos de liga.

Em temperaturas mais elevadas (entre 600 e 700°C) observam-se fenômenos de recristalização de grão, maiores quedas na dureza, elevação da tenacidade, coalescimento e esferoidização de carbonetos [12, 35, 40].

Muitos elementos de liga influenciam fortemente a decomposição da martensita (durante o revenido) ao tornar mais lento o crescimento das partículas de carbonetos e ao conservar a solução sólida supersaturada em carbono até temperaturas na faixa de 450 – 500°C. Vanádio, molibdênio, cobalto e cromo reduzem a difusão do carbono na solução sólida supersaturada. Os processos de poligonização e recristalização também podem ser impedidos pela ação de elementos de liga (nióbio e titânio), os quais precipitam e dificultam a movimentação das discordâncias. A maioria dos elementos de liga eleva o intervalo de temperaturas de decomposição da austenita residual. Se nos aços ao carbono, durante o revenido, a austenita residual se decompõe no intervalo de 200 – 300°C, nos aços ligados ela se conserva até 500 – 600°C [40].

Bhadeshia [45] observou em seus experimentos com aços bainíticos que o comportamento da martensita revenida é bastante diferente da bainita revenida. A microestrutura bainítica é menos sensível ao tratamento térmico de revenido que a martensítica e apresenta menor perda de dureza.

Para que a precipitação ocorra no revenido de maneira efetiva, além de tempo e temperaturas adequados, os elementos de liga devem estar disponíveis em solução sólida para precipitar durante o revenido. Assim a etapa anterior ao revenido, durante a austenitização que antecede a têmpera, deve promover a boa solubilização dos elementos de liga na fase austenita, mantendo-os em solução sólida, com a aplicação do resfriamento rápido, para que possam precipitar sob a forma de carbonetos e nitretos e promover o endurecimento [12, 35].

Um baixo percentual de carbono abre a possibilidade para a ocorrência do auto-revenido [12, 40]. Isto ocorre porque o baixo percentual de carbono eleva a temperatura de início da reação martensita (M_s) a temperatura onde o revenido ocorre logo após a transformação.

2.8.3.

Tratamento térmico I

Neste item serão avaliadas as respostas ao tamanho de grão austenítico e a aplicação de resfriamento contínuo.

2.8.3.1.

Efeitos do tamanho de grão austenítico

Temperaturas elevadas de austenitização conduzem a tamanhos de grão austeníticos maiores, cujos efeitos são a redução da temperatura de transformação de fase e o retardamento da transformação de fase da austenita para ferrita. Quando o tamanho de grão austenítico aumenta torna a área superficial do contorno por unidade de volume menor, o que acarreta uma redução no número de sítios para nuclear a ferrita, favorecendo a transformação bainítica (bainita granular), segundo resultados obtidos por Cota et al [46], que avaliou um aço microligado com Nb (0,031% Nb) que continha 0,15% C e CE IIW de 0,39%, austenitizadas a 1100°C. A austenitização em temperaturas menores (900 e 1000°C) seguida de resfriamento em ar calmo conduziu a formação de ferrita e perlita, não ocorrendo retardamento suficiente para evitar a formação destes produtos de transformação típicos de altas temperaturas.

2.8.3.2.

Efeitos das taxas de resfriamento

Estudos sobre a evolução microestrutural dos aços para tubulações API5L grau X80 do sistema NbCrMoV, realizados por Bott, Vieira, Souza e Rios [47], avaliaram a influência das taxas de resfriamento em ar calmo (1,5°C/s), óleo (30°C/s) e água (115°C/s) a partir da austenitização a 900°C durante 1h.

Na condição de laminado o valor médio de microdureza foi de 233 HV(0,1 kg), para um tamanho médio de grão de 4 μm e fração volumétrica de 1 a 3% de bainita e 2 a 4 % de constituinte AM dispersos em matriz ferrítica [47].

Os tratamentos térmicos realizados por Vieira [16, 47] mostraram que para as taxas mais rápidas de resfriamento (115°C/s) o refino do tamanho de grão era obtido associado a elevados valores de dureza o que conduzia a elevados valores de limite de resistência proporcionado pela obtenção de microestrutura complexa formada por ferrita, bainita, martensita (20%) e blocos de constituinte AM massivo. Para baixas taxas de resfriamento (1,5°C/s) foi

possível observar a decomposição de parte do AM em ferrita e carbonetos. A média do tamanho de grão diminuiu de 3,4 para 2,3 μm e microdureza média aumentou de 177 ± 8 para 302 ± 15 HV (0,1 kg) ao elevar a taxa de resfriamento do aço NbCrMoV de 1,5 para 115°C/s [16].

No aço API X80 pesquisado por González, Landgraf et al [17] os efeitos microestruturais da elevação da taxa de resfriamento (0,1 para 40°C/s) também foram a redução do percentual de ferrita poligonal, refino de grão (passou de 5,7 μm para 3,2 μm), elevação dos níveis médios de dureza (180 HV para 260 HV) e alterações dos microconstituintes que levaram a transformação de uma matriz de ferrita poligonal para uma matriz de ferrita bainítica [17]. As microestruturas obtidas com taxas de resfriamento de 0,5 e 20°C/s encontram-se na figura 07.

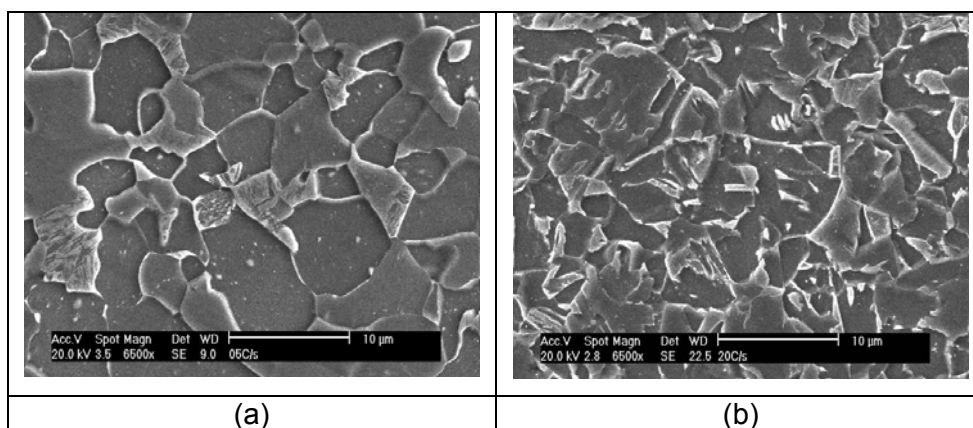


Figura 07 – Caracterização microestrutural por MEV da decomposição austenítica para diferentes velocidades de resfriamento, observada por González, Landgraf, Goldenstein e Gorni [17]. (a) 0,5°C/s (tamanho de grão de 5,6 μm e 198 HV) e (b) 20°C/s (tamanho de grão de 3,9 μm e 254 HV).

Avaliando os efeitos da taxa de resfriamento em amostras de aço baixo carbono (0,094%C) microligados ao Nb-Ti (0,045%Nb e 0,008%Ti) Hou et al [48] constatou refino microestrutural em função da aplicação de taxas maiores de resfriamento a partir do estado austenítico de 1050°C, obtendo microestrutura que mesclava uma matriz ferrítica com ilhas de martensita e bainita.

A variação da taxa de resfriamento altera a morfologia dos microconstituintes de maneira significativa, com reflexos diretos sobre as propriedades mecânicas, como a tenacidade.

Zhao et al [49], após austenitizar a 1200°C e aplicar deformação a quente a 850°C, observou em aço de baixo carbono Mo-Nb-Cu-B a obtenção de microestruturas transformadas em resfriamento contínuo em função da taxa final de resfriamento aplicada. A aplicação de baixas taxas de resfriamento (1°C/s)

possibilitou obter predominantemente ferrita acicular e bainita granular, com taxas a partir de 5°C/s iniciou a observação de ferrita bainítica na microestrutura e com taxas mais elevadas (30°C/s), além da ferrita bainítica, também obteve ilhas martensíticas na microestrutura. Estes resultados evidenciam a importância de elementos de liga (como o B) que retardam as reações de altas temperaturas e promovem a formação de produtos de temperaturas de transformação mais baixas (mesmo a baixas taxas de resfriamento). Enfatiza que a ferrita granular não eleva o limite de escoamento como a ferrita bainítica que oferece uma melhor relação entre tenacidade e resistência.

Quando transformadas a altas taxas de resfriamento as ripas de ferrita bainítica apresentam um forte alinhamento, enquanto que a orientação mais randômica ocorre para taxas de resfriamento menores [25].

Shanmugam, Ramiseti et al [25] observaram que as diferentes taxas de resfriamento aplicadas a aços microligados ao Nb não afetaram a tenacidade nem a ductilidade. A evolução microestrutural, observada em aços com faixa percentual de carbono entre 0,03% a 0,1%, desde as mais baixas até as mais elevadas taxas de resfriamento foi composta por ferrita poligonal e perlita; passando por ferrita e perlita degenerada e finalizando com ferrita bainítica à medida que as taxas de resfriamento se elevavam. É possível observar pelos resultados relatados que com o aumento das taxas de resfriamento a morfologia da cementita na perlita muda de lamelar para degenerada e finalmente partículas de cementita. A superfície de fratura deste aço bainítico transformado a altas taxas de resfriamento exibiam uma alta densidade de pequenos alvéolos (dimples) uniformes que se tornavam maiores (mais largos) para o mesmo aço transformado a baixas taxas de resfriamento, sugerindo que a microestrutura bainítica, por ser transformada a taxas elevadas de resfriamento, conduz a altos graus de microplasticidade (devido a presença de alta densidade de alvéolos refinados em sua fractografia).

2.8.4. Tratamento térmico II

Neste item serão avaliadas as respostas ao resfriamento isotérmico.

Em seus experimentos de transformação isotérmica de aços baixo carbono (0,076 a 0,025% C) microligados, Xiao, Liao et al [05] austenitizaram amostras a 1100°C (5 min) e promoveram transformações isotérmicas entre 700°C e 550°C, observando a formação de ferrita poligonal e perlita a temperaturas mais elevadas, obtendo maior fração de ferrita quase poligonal, à medida que a temperatura de isoterma era reduzida. Abaixo de 575°C obteve estruturas 100% bainíticas.

Zhao et al [49], em seus estudos sobre a transformação da austenita metaestável em aços de baixo carbono Mo-Nb-Cu-B (0,08%C, 1,5%Mn, 0,045%Nb, 0,25%Mo e 0,0015%B) realizou austenitização a 1000°C (sem aplicar deformação) e conduziu o resfriamento inicial isotermicamente de 750 a 430°C seguido de resfriamento final até a temperatura ambiente a taxa de 60°C/s. Para a isoterma de 480°C obteve ferrita bainítica, cuja morfologia pode ser observada na figura 08.

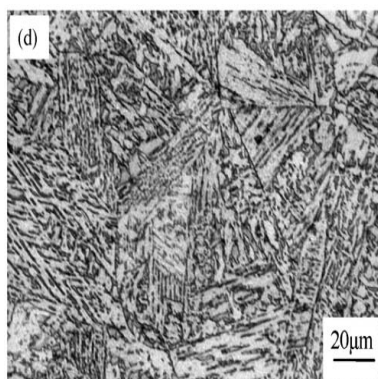


Figura 08 – Microestrutura resultante da transformação isotérmica a 480 °C, de aços de baixo carbono contendo Mo-Nb-Cu-B, realizada por Zhao et al [49]

Após deformação a 830°C, Zhao et al [49] aplicou patamar de resfriamento isotérmico em tratamentos térmicos de resfriamento contínuo, conduzindo a etapa inicial de resfriamento em isothermas entre 600 a 500°C e realizando a etapa final de resfriamento ao ar calmo (1°C/s) e água. Obteve para as isothermas de temperaturas mais elevadas resfriadas a baixas taxas muita bainita granular. Os resultados desta etapa de ensaios mostram a importância do controle das taxas de resfriamento para a obtenção das microestruturas finais de interesse, pois a partir da isoterma de 550°C obteve uma mistura de bainita

granular e ferrita acicular com resfriamento final em ar calmo e bainita superior e martensita procedendo o resfriamento final em água.

2.9.

Nomenclatura e caracterização microestrutural

2.9.1.

Nomenclatura de microestruturas segundo ISIJ e IIW.

A nomenclatura que classifica as microestruturas por ordem de redução da temperatura de transformação é [05, 50]:

- Ferrita Poligonal (FP);
- Perlita (P);
- Ferrita Quasi-Poligonal (FQP);
- Ferrita Widmanstätten (FW);
- Ferrita Acicular (FA);
- Perlita Degenerada (PD);
- Bainita Granular (BG);
- Ferrita Bainítica (FB);
- Martensita (M).

Um estudo mais completo de caracterização microestrutural dos aços ARBL, embasado na classificação de Araki, foi desenvolvido pelo Bainite Committee do ISIJ (The Iron and Steel Institute of Japan) relatando os diferentes produtos ferríticos de decomposição da austenita pertencentes a fase matriz principal e fases secundárias minoritárias conforme citado em Silva, Maurício Carvalho [51]. Os microconstituintes da matriz principal são:

- Ferrita Poligonal;
- Ferrita Quasi-Poligonal;
- Ferrita de Widmanstätten;
- Bainita Granular;
- Ferrita Bainítica;
- Ferrita Acicular.

Os microconstituintes secundários minoritários [51] observados em aços ARBL como produtos da decomposição da austenita são:

- Austenita Retida;
- Constituinte AM;
- Martensita;
- Bainitas superior e inferior;
- Perlita
- Partículas de cementita.

São consideradas como microfases o constituinte AM, a austenita retida, a perlita, bainitas e agregados de ferrita e carbonetos produtos da decomposição total ou parcial da austenita retida.

O Instituto Internacional de Soldagem (IIW) desenvolveu um esquema de classificação microestrutural [52] para metais de solda ferrosos depositados sobre chapas de aços baixo carbono e baixa liga bem como metais de solda e zona termicamente afetada.

Ferrita: Em aços de baixa temperabilidade é a primeira fase formada no contorno de grão da austenita prévia durante o resfriamento abaixo da temperatura de início de transformação de fase A_{e3} é classificada como ferrita alotriomorfa. Quando a transformação da austenita para a ferrita se iniciar a temperaturas mais baixas esta nucleação da ferrita pode ocorrer a partir de inclusões presentes no interior dos grãos de austenita, sendo denominada de ferrita idiomorfa. São tipos de ferrita proeutetóide. A ferrita poligonal apresenta grãos equiaxiais e a ferrita quase poligonal, por se transformar a temperaturas mais baixas, apresenta grãos com contornos irregulares.

Perlita: Produto de morfologia lamelar de ferrita e cementita. A perlita cresce por difusão do carbono em processos com taxa de resfriamento controlada, mais baixas, para que exista tempo suficiente para o desenvolvimento do processo difusional do carbono, permitindo formar lamelas alternadas e inteiras de ferrita e cementita, constituindo a morfologia clássica da perlita. Com a redução da temperatura de transformação a difusividade diminui e o espaçamento interlamelar se reduz, gerando uma perlita mais fina. Em temperaturas mais elevadas as lamelas de cementita podem ser completamente grosseiras ou degeneradas, resultando na morfologia de agregados ferrita e carbonetos [52]. Shanmugam, S. et al [25] cita a questão da difusão insuficiente para a formação das lamelas, como o processo responsável pela a formação da

perlita degenerada. Sendo assim, esta se formaria com taxas de resfriamento intermediárias entre a perlita fina e a bainita superior por reações de transformação de fase conduzidas a temperaturas mais baixas, aqui residindo uma contradição com relatado por Thewlis [52], que cita a degeneração das lamelas de cementita em função das temperaturas mais elevadas de transformação. Esta perlita não lamelar (agregado ferrita e carbonetos) pode ser confundida com bainita, porém o percentual de carbono do aço é um bom indicativo, pois altas frações de perlita não são esperadas para aços baixo carbono.

Perlita degenerada: Observada em microscopia eletrônica de transmissão por Nayak, Misra et al [20] é composta por colônias de plaquetas de cementita quebradas e não paralelas em uma matriz ferrítica. A perlita degenerada é formada por nucleação da cementita na interface austenita – ferrita seguida por filmes de ferrita livres de carbono próximas de partículas de cementita na faixa de temperatura de transformação entre a perlita normal e a bainita superior. A perlita degenerada também é formada por processo de difusão, porém sua morfologia apresenta diferenças atribuídas à difusão insuficiente do carbono para o desenvolvimento das ripas contínuas [25].

Ambas as reações ferríticas e perlíticas se processam a elevadas temperaturas de transformação envolvendo difusão do carbono na interface entre a austenita e ferrita. O baixo percentual de carbono apresentado pelo aço API X80 (0,05%C) favorece reação ferrítica com suas variantes morfológicas formadas em amplas faixas de taxas de resfriamento.

Ferrita Widmanstätten: Durante a transformação da austenita neste tipo de ferrita ocorre difusão rápida do carbono através interface austenítica ferrítica em direção a austenita não transformada durante o avanço da reação que também é caracterizada por ser parcialmente cisalhante. É possível a formação de microfases de austenita retida, martensita ou agregados de ferrita e cementita entre as placas em crescimento. A ferrita de Widmanstätten pode ser facilmente confundida com a bainita, devido a sua nucleação primária em contornos de grão da austenita prévia e inclusões, apresentando microfases entre as ripas. As placas secundárias de ferrita de Widmanstätten nucleiam e crescem a partir de contornos de grãos de ferrita alotríomorfa e idiomorfa.

Ferrita Acicular: Apresenta uma variedade de formas dependendo da composição química do aço, taxas de resfriamento aplicadas e características das inclusões a partir das quais nucleiam no interior dos grãos durante a transformação de fase da austenita para a ferrita. Com uma alta densidade de

inclusões forma-se uma fina estrutura entrelaçada onde cada subunidade dos feixes apresenta uma morfologia lenticular, similar a bainita transformada em condições isotérmicas. Uma microestrutura combinando ferrita acicular com constituinte AM apresenta ótimas propriedades mecânicas e pode ser obtida pela otimização dos parâmetros de processamento de laminação controlada, sem a necessidade de significativa concentrações de elementos de liga [20].

Bainita: Sua transformação a partir da matriz austenítica se desenvolve através da ação de mecanismos difusionais e adifusionais, que caracterizam as transformações de altas e baixas temperaturas, respectivamente. As placas de ferrita bainítica, dos aços de baixo carbono, podem nuclear e crescer diretamente dos contornos de grãos da austenita prévia ou em inclusões intragranulares. Morfologicamente apresenta algumas variantes. Na bainita superior, as ripas de ferrita bainítica possuem contornos de baixo ângulo e exibem precipitação entre ripas, geralmente partículas de cementita alinhadas ou não. A bainita inferior exibe, além da precipitação externa, precipitados no interior das ripas de ferrita bainítica. A ferrita bainítica cresce como placas individuais ou forma feixes compostos por várias subunidades de placas. Também pode se apresentar morfológicamente em formas de ripas lenticulares nucleadas a partir de inclusões como ocorre com ferrita acicular. Em resfriamento contínuo, sob condições favoráveis de composição química dos cristais de austenita não transformada e taxas de resfriamento adequadas é possível observar a formação da bainita granular em grãos que exibem blocos de AM em matriz ferrítica. Aços bainíticos de baixo percentual de carbono, por apresentarem temperaturas de transformação mais elevadas, resultam em tamanhos grosseiros de ripas de ferrita bainítica com alinhamento de segunda fase, as quais apresentam similaridades com a ferrita de Widmanstätten.

Martensita: Sua transformação é caracterizada por reações rápidas e adifusionais, onde o carbono fica retido em solução sólida. Para aços com o percentual de carbono inferior a 0,2% as ripas martensíticas são formadas com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) agrupadas em largos feixes ou pacotes de subestrutura com elevada densidade de discordâncias. Aços com percentuais de carbono acima de 0,2% apresentam ripas martensíticas formadas com estrutura cristalina tetragonal e as placas apresentam morfologia lenticular fina. Muitos aços baixo carbono têm temperaturas de início de transformação martensítica bem acima da temperatura ambiente devido aos reduzidos percentuais de carbono. Estes aços apresentam suscetibilidade ao fenômeno do auto-revenimento após a transformação martensítica conduzida a taxas menores

de resfriamento, com redistribuição e precipitação dos átomos de carbono. O auto-revenido da martensita dificulta sua distinção da bainita inferior, porém medições de dureza poderiam solucionar este problema.

Microfases: O enriquecimento em carbono da austenita remanescente conduz a formação de microfases como austenita retida, martensita, constituinte AM, bainita, ou agregado ferrita / carbonetos (perlita degenerada ou não), dependendo do grau de enriquecimento de carbono na austenita e das condições de resfriamento aplicadas. É difícil a distinção entre austenita retida e martensita presentes no constituinte AM.

2.9.2. Características das reações bainíticas.

Devido à importância da estrutura bainítica, para as propriedades mecânicas do aço API X80, foi realizada uma abordagem mais detalhada da reação bainítica.

A obtenção de microestrutura bainítica, em aços microligados e baixo carbono, ocorre nas formas morfológicas da ferrita bainítica, ferrita acicular e bainita granular [25]. Os feixes de bainita acicular exibem a morfologia clássica deste tipo de microestrutura [53].

Em aços ao carbono, a reação bainítica é cineticamente deslocada pela reação ferrítica e perlítica, as quais iniciam a formação a altas temperaturas em tempos curtos, assim em resfriamento contínuos é difícil obter a estrutura bainítica. Em transformação isotérmica, a dificuldade aumenta se a reação ferrítica for rápida. A adição de elementos de liga, normalmente, retarda a reação ferrítica e perlítica e a reação bainítica é deslocada para menores temperaturas. Estes efeitos causam uma grande separação na reação e a curva TTT, para um grande número de aços, apresentam as curvas C para a reação bainítica e perlítica claramente separadas. No entanto, é difícil obter a microestrutura completamente bainítica, devido a proximidade com a reação martensítica [45].

O carbono tem grande efeito na determinação da faixa de temperatura que ocorre a formação da bainita superior (Bs) e inferior (Bi). A temperatura Bs é reduzida por alguns elementos de liga, mas o carbono exerce o maior efeito. Elementos como Mn, Cr, Mo e B são formadores de bainita devido ao efeito que estes exercem sobre a curva TTT dos aços [54].

O carbono tem maior solubilidade na austenita que na ferrita e tem um grande potencial para estabilizar a austenita, o que leva ao atraso da cinética da

reação de transformação de fase da austenita para a ferrita. O aumento do teor de carbono torna a formação da bainita inferior mais fácil, porque facilita a decarbonetação das ripas de ferrita bainítica supersaturadas antes da precipitação da cementita [45].

Bhadeshia et al [45] cita que aços de baixa liga e baixo carbono de temperabilidade inadequada tendem a formar uma mistura de ferrita alotriomorfa e bainita. A adição de pequenos teores de boro e molibdênio suprime a formação da ferrita alotriomorfa, sendo que o boro, em particular, aumenta a capacidade de endurecimento da bainita [35]. Uma separação efetiva da reação bainítica em aços ao carbono pode ser obtida pela adição de aproximadamente 0,002% de boro em solução sólida e de 0,5% de molibdênio. Enquanto o molibdênio induz a reação bainítica, o boro retarda marcadamente a reação ferrítica, provavelmente devido a segregação preferencial em contornos de grão [45].

Um estudo realizado por Junhua Kong e Changsheng Xie [55] relata os efeitos do Mo na reação bainítica, tendo sido observado que o aumento da temperabilidade fornecido por este elemento de liga, em conjunto com o Mn, retarda a reação ferrítica-perlítica para tempos maiores e favorece a reação bainítica, em um aço com 0,02% C, alto manganês (1,8%), contendo Mo (0,4%), Nb (0,07%) e Ti (0,021%). Encontraram que independente das taxas de resfriamento aplicadas após a deformação a quente (por compressão) o aço com Mo obteve estrutura bainítica e refinamento maior em comparação com aço de composição química similar, porém sem Mo. Os efeitos restritivos do Mo sobre a difusão do carbono são similares a um aumento da taxa de resfriamento, o que provoca o refinamento dos grãos.

O nióbio, quando em solução sólida na austenita, retarda a transformação da austenita para ferrita, aumentando o tempo e reduzindo a taxa de transformação da austenita em ferrita alotriomorfa conduzindo a formação de bainita granular em amostras de aço microligados ao Nb austenitizadas e resfriadas em ar calmo. Este efeito é devido a segregação do Nb nos contornos de grão (austenita e ferrita) e efeito de arraste de soluto. Assim o Nb reduz a temperatura de transformação de fase A_{r3} em amostras não deformadas [46].

A formação da bainita tem características de mecanismos difusionais e adifusionais. Sua distinção da ferrita se deve a forma lenticular das placas e feixes associados a precipitação interna e interfacial de carbonetos e a presença entre placas de filmes ou blocos de austenita retida ou constituinte AM [53]. Segundo Bhadeshia [45] o crescimento das ripas de bainita superior é limitado pelo mecanismo de endurecimento por encruamento que ocorre na interface

entre as ripas individuais que compõem o feixe bainítico e a austenita. Este encruamento é gerado em decorrência da deformação induzida pela mudança de forma que acompanha a transformação. Assim a nucleação em subunidades de ripas bainíticas a partir dos contornos de grãos austeníticos é seguida de crescimento, até um determinado limite, por acomodação plástica da matriz vizinha. A formação dos feixes bainíticos ocorre através de um processo de repetição intermitente da nucleação e crescimento das subunidades [53].

O tempo necessário para que as ripas de ferrita bainítica reduzam o teor de carbono pela difusão a partir da austenita é uma função da temperatura. Em altas temperaturas a difusão é tão rápida que não há tempo para ocorrer precipitação de carbonetos na ferrita, induzindo a formação da bainita superior [45]. Assim a transformação da bainita superior ocorre em temperaturas relativamente elevadas quando comparada com a transformação martensítica, porém Honeycombe [35] cita que existe uma grande semelhança entre a cristalografia da bainita superior e da martensita de baixo carbono (devido as elevadas temperaturas de transformação). Morfologicamente, a bainita superior é muito semelhante à ferrita de windmanstätten, compreendendo longas ripas de ferrita isentas de precipitação interna. A ferrita aparece em grupos de ripas finas e paralelas [45].

A transformação da bainita superior ocorre em dois estágios:

- Formação da ferrita bainítica onde o carbono apresenta baixa solubilidade ($<0,02\%$);
- Precipitação de cementita entre as subunidades a partir da austenita residual enriquecida em carbono.

A figura 09 exibe o esquema de acordo com o Metals Handbook volume 09 [56] para a formação da bainita superior.

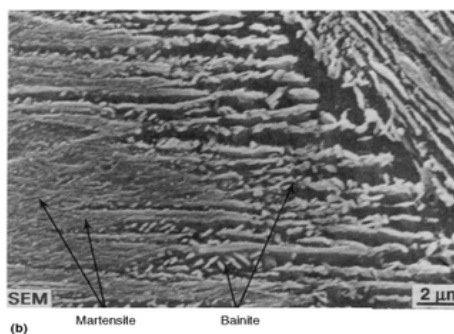
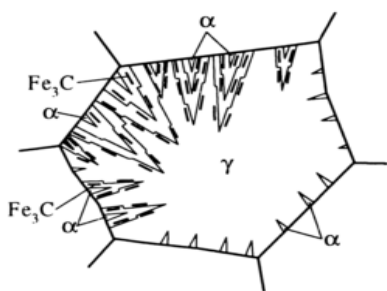


Figura 09 – (a) Esquema de formação da bainita superior (b) Bainita em aço com 0,47% C, Metals Handbook volume 09 [56].

A quantidade de cementita precipitada depende da concentração de carbono da liga, sendo de se esperar que para aços baixo carbono a quantidade de cementita será pequena. A quantidade de cementita também será afetada pela presença de elementos de liga, tais como silício e alumínio, que retardam a formação deste microconstituente, gerando entre as ripas bainíticas filmes de austenita retida enriquecida em carbono que poderão até mesmo se transformar parcial ou totalmente em martensita durante o resfriamento da bainita superior.

Durante a formação da bainita superior [12,45], entre as ripas individuais de ferrita bainítica se forma em um primeiro momento filmes de austenita retida enriquecida em carbono, porém com o passar do tempo, durante a manutenção do aço a temperatura ambiente, pode ocorrer a precipitação da cementita a partir destes filmes austeníticos enriquecidos em carbono [12].

Existe uma temperatura B_s acima da qual não há formação de bainita, sendo que a quantidade de bainita aumenta com a elevação da concentração de carbono e redução da temperatura B_s de transformação. O carbono, ao estabilizar a austenita, e os outros elementos de liga, ao retardarem as reações de alta temperatura, promovem a formação da bainita juntamente com a aplicação de taxas de resfriamento adequadas.

A bainita inferior consiste de plaquetas finas de ferrita bainítica organizadas na forma de feixes, com cada plaqueta parcialmente separada por carbonetos ou por um filme de austenita retida com alto teor de carbono. Morfologicamente, a bainita inferior apresenta precipitação de carbonetos (não necessariamente cementita), a partir da ferrita saturada, no interior das ripas e exibe um aspecto mais acicular do que a bainita superior, com ripas melhor individualizadas, de hábito lenticular, semelhante as ripas de martensita. A nucleação ocorre nos contornos de grãos e no interior dos grãos da austenita [35].

A presença de carbonetos no interior das ripas de ferrita bainítica é justificada, pois à medida que a temperatura de transformação é reduzida e o tempo de descarbonetação aumenta, parte do carbono pode precipitar como carbonetos finos na ferrita, enquanto a quantidade restante sofre partição na austenita, eventualmente há a precipitação de carbonetos entre as ripas. Em aços com alto teor de carbono é possível obter apenas bainita inferior. A quantidade de carbono fica aprisionada na ferrita pela transformação e não tem velocidade suficiente para escapar pela austenita tornando-se inevitável a precipitação de carbonetos em forma de bastonetes no interior das ripas de ferrita bainítica. Assim a bainita inferior exibe dois tipos de precipitação para a

cementita. A cementita que precipita a partir da austenita enriquecida em carbono e que separa as plaquetas de ferrita bainítica e uma segunda cementita que precipita a partir da ferrita saturada [45]. Esta precipitação interna ocorre paralelamente, mantendo um ângulo de 60° com o eixo da ripa de ferrita bainítica, segundo Bhadeshia [45]. Poorhaydari e Ivey et al [23] reforçam que a orientação da cementita com as ripas bainíticas, sua presença ou sua ausência, podem ajudar a identificar o microconstituente de baixa temperatura de transformação.

Park et al [21] investigou, por resistividade elétrica, a precipitação de Nb(C,N) na região de formação da bainita (580°C a 660°C) de um aço baixo carbono microligado ao Nb (0,02%C, 1,21% Mn, 0,08%Nb). Seus resultados exibem 98% de bainita transformada na isoterma de 630°C com a formação de ripas de ferrita bainíticas e precipitação de cementita ocorrendo preliminarmente a precipitação de Nb(C,N). A explicação pode residir no fato de que a reação bainítica é uma transformação de baixa temperatura, onde a difusão do Nb é menor, possibilitando a ocorrência de átomos de Nb e C em solução sólida para uma futura precipitação, por exemplo, em tratamentos térmicos de revenido. Ao levantar um diagrama de tempo-temperatura-precipitação para Nb(C,N) observou que o tempo mais curto para iniciar a precipitação (5%) é de 130 s na temperatura de 615°C . Estes resultados práticos estão de acordo com o exposto por HoneyCombe [35] para aplicação de temperaturas de revenimento de aços contendo elementos microligantes como o Nb.

Segundo Bhadeshia [45], tempos curtos favorecem a formação da bainita superior. Em aços com baixo teor de carbono, o tempo de descarbonetação é tão pequeno que somente a bainita superior é obtida pela transformação em todas as temperaturas entre o fim da formação da perlita e o início da formação da martensita, sendo possível obter a mistura de bainita superior e inferior por transformação isotérmica. Com a formação da bainita superior, inicialmente, a austenita residual torna-se rica em carbono e a tendência para formar bainita inferior aumenta com a continuidade da reação.

Bhadeshia [45] cita que dependendo da temperabilidade do aço é possível formar misturas de ferrita alotriomorfa e bainita ou de martensita e bainita, sendo difícil obter uma microestrutura completamente bainítica.

Estas microestruturas apresentam dificuldades de caracterização em função da presença de contornos de grãos de baixo ângulo entre as ripas adjacentes (dentro do grão austenítico prévio). Esta característica não é resolvida por microscopia óptica. Estudos por microscopia eletrônica de varredura e transmissão [23] em aços bainíticos mostraram que ocorre uma contribuição de 70% para o limite de escoamento de acordo com a equação de Hall-Petch quando as medições de tamanho de grão eram realizadas a partir de imagens de microscopia de transmissão, onde as interseções com os contornos de baixo ângulo das ripas individuais de um feixe bainítico eram interpretadas como grãos individuais. Esta contribuição do tamanho de grão é reduzida a 40% quando as medidas de tamanho de grão eram realizadas por microscopia óptica.

A bainita granular se forma durante o resfriamento contínuo. A nomenclatura surge da aparência granular que associa grãos de ferrita de morfologia variada (acicular, poligonal) [57] com blocos de constituinte AM. O carbono que é parcionado da ferrita bainítica estabiliza a austenita residual, assim, a microestrutura final contém ferrita e blocos de constituinte AM [45]. Os blocos de constituinte AM são células de austenita metaestável associadas a presença freqüente de elevados percentuais de martensita.

Durante a transformação de fase parte da austenita não transformada se enriquece em carbono, podendo ficar retida a temperaturas mais baixas ou transforma-se parcialmente em ripas de martensita originando o constituinte AM [12, 57, 58, 59]. Assim, os blocos de constituinte AM são constituídos de ilhas de martensita enriquecidas em carbono e cercadas por um fino e não contínuo filme de austenita. Ikawa et al [60] cita que o constituinte AM é formado da austenita com teor de carbono na faixa entre 0,5% a 0,8%, durante o resfriamento contínuo.

2.9.3.

Efeito da microestrutura de laminação na formação das delaminações

Silva [51] observou a presença de delaminações em corpos de prova Charpy e tração de aço X80 baixo carbono (0,04%C), alto manganês (1,85% Mn), microligado ao Ti + Nb + V = 0,09%, exibindo valor de carbono equivalente (Pcm) igual a 0,16% e com limite de escoamento de 550 MPa. A temperatura final de laminação foi 680°C e a microestrutura resultante era composta por uma matriz ferrítica contendo dispersão de partículas de segunda fase, caracterizadas como constituinte AM e perlita. A verificação, por microscopia eletrônica de varredura, das partes internas das delaminações revelou que estas apresentavam aspecto frágil de fratura em contraste com as regiões externas que exibiam morfologia de fratura dúctil.

A ocorrência de delaminação do tipo clivagem está associada a textura cristalográfica do material e é característica de aços API microligados submetidos a laminação de acabamento no campo bifásico, devido a presença de orientação preferencial na direção de máxima deformação, o que promove a anisotropia do material.

Silva [51] relatou que a microestrutura dos aços API X80 revela a presença de microrregiões de segregação contendo algumas inclusões de sulfeto alongadas que, embora não comuns devido a limpidez destes aços, podem também originar delaminações. Identificou inclusões de sulfeto de manganês nucleando alvéolos na superfície de fratura de corpos de prova de tração. A região central dos corpos de prova de tração [51] apresentou evidências de que a existência de uma linha central de segregação prolongava os vales das delaminações centrais, tornando-os mais profundos. A análise química realizada nestas regiões de segregação exibiu elevado teor de manganês (2,88%) onde a dureza média da matriz adjacente (250 HV) contrastava com os picos de dureza de até 295 HV nas regiões segregadas. As micro e macrosegregações de elementos de liga substitucionais como o Mn são suprimidas pelo baixo percentual de carbono, porém com a redução dos percentuais de Mn este risco é reduzido ainda mais [20]. Apesar de exibir tais heterogeneidades as energias de impacto Charpy obtidas em corpos de prova transversais ensaiados a 0°C obtiveram média de 150 J, ficando bem acima do limite mínimo de 68 J estabelecido pela API 5L.

A laminação controlada de aços ARBL com temperaturas de acabamento acima de A_{r3} reduz a incidência de delaminações. Como a operação de

curvamento a quente altera totalmente as características microestruturais do material como laminado na região da curva é de se esperar que as delaminações não estejam presentes devido a eliminação da orientação preferencial durante a evolução dos ciclos térmicos na região curvada.

2.9.4. Ataques químicos

As tabelas 02 [61,62] e 03 [62,63] exibem os tipos de ataques químicos utilizados e as microestruturas reveladas por estes ataques.

Tabela 02 – Microconstituintes dos aços e ataques geralmente indicados.

Microestrutura	Indicação de ataque
Perlita, cementita e carbonetos Fe_3C .	Nos aços carbono é resolvida utilizando picral 4% e nos aços ligados podem ser atacadas usando picral 4% com poucas gotas de HCl para otimizar o contraste.
Ferrita	Nital 2%.
Bainita	Pode ser atacada usando picral ou nital / picral
Martensita	Tipo ripas (lath) em aços baixo carbono pode ser atacada usando nital 2% ou solução aquosa com 8% de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$.
Multifásica	Com martensita combinada com bainita, perlita ou ferrita pode ser atacada usando uma solução aquosa de 10% de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ sem sobre ataque de cada fase em particular.

Tabela 03 – Efeitos dos ataques coloridos sobre os microconstituintes.

Tint Color	Efeitos sobre as microestruturas
Metabissulfito de sódio 10%	Revela os grãos de ferrita em branco; bainita, martensita e perlita ficam escuras e a austenita retida fica branca. Limitações: Bainita, perlita, carbonetos e martensita aparecem escuros. Revela, observação em luz polarizada, martensita em marrom claro e bainita superior em azul [63]
Behara 10/3	Bainita inferior (azul e cinza), cementita não dissolvida (branca) e a martensita como temperada (marrom) [63]
LePera	Ferrita é revelada nas cores amarela e azul; a bainita fica marrom e a austenita retida e a martensita ficam brancas. Limitações: Austenita retida e a martensita não são identificadas separadamente.