### 2. Revisão Bibliográfica

A revisão bibliográfica abordará aspectos sobre o curvamento a quente por indução no que se refere aos principais parâmetros operacionais e sua influência sobre a microestrutura e propriedades mecânicas finais da curva. Aspectos relevantes sobre os mecanismos de endurecimento e suas contribuições para resistência mecânica também serão abordados.

#### 2.1. Curvamento a quente por indução

O curvamento por indução é um processo térmico com aplicação de deformação a quente (aquece, deforma e resfria) responsável pela obtenção do raio e do ângulo de curvatura desejados. No processo de curvamento a quente de tubos de aços de alta resistência existem quatro variações possíveis [4] em função da abrangência da região aquecida e da aplicação ou não de um revenimento posterior ao curvamento. O ciclo térmico do curvamento a quente pode ser aplicado apenas localmente (na curva) ou de maneira generalizada (tubo inteiro). A aplicação do revenido posterior é indicada para tubos curvados de alta resistência, porém implica na elevação dos custos de fabricação.

Na operação de curvamento parcial parte do tubo passa pela bobina de indução, sendo que a extremidade do tubo oposta ao impulsor fica sob a ação de um braço giratório (figura 2a). Enquanto o tubo avança com velocidade préfixada, o raio de curvatura especificado é obtido através do braço giratório que é regulado para forçar o tubo a mudar de direção continuamente. No curvamento por indução com têmpera parcial os tubos exibem uma zona de transição entre os trechos reto e curvado, a qual deixa de existir no processo de têmpera completa do tubo (onde o tubo inteiro passa pela bobina de indução), afetando totalmente a microestrutura devido ao ciclo térmico aplicado. A figura 2 exibe o esquema de processamento (figura 2a), o esquema da bobina de indução (figura 2b) e as regiões de um tubo curvado (figura 2c).

O aquecimento ocorre com taxa elevada e em função da resistência do material a passagem das correntes induzidas (efeito Joule) pelo campo eletromagnético gerado na bobina de indução. Este aquecimento provoca a austenitização completa ao longo da espessura de parede do tubo que se encontra abaixo da bobina de indução. Isto favorece a deformação a quente do tubo, mesmo para curtos períodos de permanência na temperatura de

curvamento. Dependendo da velocidade de curvamento o tempo de exposição do material ao calor pode não chegar a 60 segundos [23]. A temperatura e o tempo de curvamento exercem uma influência importante sobre a solubilidade na austenita dos elementos de liga que estarão disponíveis para precipitar durante o resfriamento final e também durante o revenimento posterior.



Figura 2 – (a) Esquema da operação de curvamento a quente [4], (b) Esquema da bobina de indução, onde I<sub>b</sub> e I<sub>t</sub> são, respectivamente, a corrente que passa pela bobina de indução e a corrente induzida no tubo [23] e (c) geometria da curva [11], onde D e D<sub>i</sub> são os diâmetros externo e interno do tubo, respectivamente

44

Após a passagem pela bobina de indução a superfície externa da parede do tubo na curva é submetida a resfriamento em água, enquanto a superfície interna resfria ao ar calmo. Estas características do ciclo de resfriamento do curvamento a quente são muito importantes para a evolução microestrutural e consequentemente para as propriedades mecânicas finais do produto curvado. Restrições geométricas para o acoplamento do sistema de resfriamento em tubos com diâmetro interno na ordem de 508 mm, ou inferior, inviabilizam o resfriamento interno, desejável em muitos casos para obtenção de propriedades mecânicas finais mais elevadas na curva [4].

Posteriormente ao curvamento a quente os tubos podem ser submetidos a um revenimento para recuperação de limite de escoamento. A temperatura ideal depende muito da composição química do aço. Para o grau X80 (CE<sub>IIW</sub> = 0,42%) Batista [2] obteve bons resultados aplicando revenimento a 500°C durante 1h. Porém, pequenas flutuações no carbono equivalente aparentemente desempenham alterações importantes na temperatura de revenimento necessária para obter valores de limite de escoamento adequados. Por exemplo, para tubo de mesmo grau, porém com CE<sub>IIW</sub> igual a 0,41% o revenimento a 500°C não promoveu endurecimento por precipitação suficiente para elevar os valores de limite de escoamento da curva acima do mínimo normalizado. Neste caso particular a realização do revenimento a 600°C mostrou-se mais adequada para manutenção do grau API X80 nas regiões que compõem a curva [17]. Ou seja, a escolha de uma temperatura ótima de revenimento dependerá da composição química do tubo. O revenimento pode ser aplicado com o objetivo de obter o endurecimento por precipitação fina de elementos de liga formadores de carbonetos, como o Ti, Nb, V e Mo em solução sólida na ferrita, após o ciclo térmico do curvamento a quente.

Além da composição química, a resistência da curva depende também dos parâmetros de curvamento, como a temperatura de aquecimento, velocidade de curvamento, taxas de resfriamento, e temperatura e tempo de revenido. Contudo, cabe salientar que os efeitos da deformação a quente também irão influenciar nas propriedades finais do produto curvado.

Os tópicos 2.2 até 2.10 relatam os efeitos do projeto de liga, dos parâmetros de curvamento e do revenimento posterior sobre a microestrutura e propriedades da curva.

#### 2.2. Efeitos da composição química

Williams [10] observou que pequenas variações na composição química do aço resultavam em diferenças significativas na resposta ao ciclo térmico aplicado no curvamento e no revenido. A temperabilidade tem grande importância para os tubos destinados ao curvamento a quente. É fato que o projeto de liga dos tubos para trechos retos nem sempre vai proporcionar a temperabilidade necessária para a manutenção das propriedades mecânicas após curvamento por indução. Isto é devido às diferenças de processamento e mecanismos de endurecimento atuantes, quando comparamos o tubo como curvado com o tubo-mãe, fabricado a partir de chapa laminada controladamente. Groeneveld [9] comenta que as curvas fabricadas a partir de um grau específico de aço não devem resultar em propriedades comparáveis com as do tubo original, porém devem ser compatíveis com as condições de serviço. Kondo e Batista [2, 4] citam que é fundamental que a curva possua maior valor de carbono equivalente do que os tubos destinados aos trechos retos, de modo a minimizar a queda da resistência mecânica na curva.

Os efeitos da elevação do carbono equivalente sobre a tenacidade e a soldabilidade também deverão ser levados em conta. Submetendo tubo API com CE<sub>IIW</sub> igual a 0,48% a curvamento a quente e resfriando com água apenas pelo lado externo da espessura de parede, Behrens [21] obteve curva com propriedades mecânicas acima do valor mínimo especificado e com boa soldabilidade.

O projeto de liga ideal deve ser adequado aos ciclos térmicos do curvamento e do revenido através do fornecimento de temperabilidade suficiente que resulte em microestruturas e propriedades mecânicas satisfatórias tanto na parte curvada quanto nas extremidades retas.

Durante a austenitização de tubos de aços microligados submetidos ao curvamento a quente observa-se que a presença de carbonitretos de Nb e Ti e pequenas inclusões de óxido e nitreto de alumínio atuam ancorando os contornos de grãos austeníticos, refinando-os. Segundo o trabalho de Kondo [4] à medida que a temperatura de processamento sobe parte do Nb presente nos precipitados entrará em solução sólida na austenita permitindo um crescimento de grão, porém o refino obtido é bem maior se comparado com aço sem Nb quando austenitizado nas mesmas temperaturas. A figura 3 mostra a evolução

com a temperatura do tamanho de grão austenítico de um aço microligado ao nióbio.



Figura 3 – Efeitos do Nióbio no controle do tamanho de grão austenítico por Kondo et al [4], após ciclo térmico com taxa de aquecimento de 3ºC/s, encharque de 3 min e têmpera

Wang, Xu [24] em seus experimentos para desenvolvimento de grau API X80 para tubos com grandes espessuras de parede e curvados por indução obteve os efeitos da composição química sobre os diagramas de resfriamento contínuo (figura 4). Observa-se que a obtenção da ferrita bainítica é possível a partir de taxas de resfriamento superiores a 10°C/s para o aço APIX80 com CE<sub>IIW</sub> = 0,459% (0,07%C), o que somente é possível a partir de taxas superiores a 25°C/s para o aço API X80 com CE<sub>IIW</sub> = 0,41% (0,09%C).

Os diagramas CCT (figura 4) mostram os efeitos da maior temperabilidade do aço com  $CE_{IIW} = 0,459\%$  sobre a transformação das fases, retardando as reações ferrítica e perlítica e favorecendo as reações de mais baixas temperaturas de transformação, possibilitando obter microestruturas bainíticas e de ferrita acicular através da aplicação de taxas de resfriamento mais baixas quando comparado com o aço API X80 com  $CE_{IIW} = 0,41\%$ .







(b)

Figura 4 – Diagramas de transformação em resfriamento contínuo [24], austenitização a 990°C durante 3 minutos (a) CE<sub>IIW</sub> = 0,41% (b) CE<sub>IIW</sub> = 0,459%. Onde LBF = ripas de ferrita bainítica, AF = ferrita acicular, P = perlita e PF = ferrita poligonal

Quanto aos efeitos dos elementos de liga, no geral, observa-se que as adições de Si, Mn, Ni, Cu, Cr e Mo melhoram as propriedades mecânicas por solução sólida, alterando a temperabilidade do aço [25]. Devido ao efeito que exercem sobre a curva TTT dos aços [26, 27], observa-se que Mn, Cr, Mo e B são formadores de bainita, portanto retardam a reação ferrítica. Contudo, cabe ressaltar que aços de baixo carbono e baixa liga tendem a formar uma mistura de ferrita alotriomorfa e bainita [28] quando temperados. O aumento da quantidade de Nb em solução sólida na austenita também retarda o início da reação ferrítica devido ao efeito de arraste de soluto [29, 30 e 31], além de elevar a temperabilidade. Segundo Bonnevie et al. [32], o silício (0,003 até

0,315% Si) tem efeitos na morfologia e na estabilização do constituinte austenita – martensita (AM). Elevações do teor de manganês de 1,6% para 1,8% resultam em um aumento no limite de escoamento e no limite de resistência, porém com reduções desprezíveis de alongamento e sem perda de tenacidade [21].

Durante a etapa de resfriamento de um aço alguns elementos de liga apresentam forte tendência de precipitar seja na austenita, durante a transformação de fase da austenita para ferrita ou na própria ferrita. São formadores de carboneto o Cr, Mo, V, Nb e Ti, sendo que Cr, Mo e V podem compor a cementita [25]. O molibdênio precipita introduzindo cinco tipos de carbonetos (MoC, Mo<sub>2</sub>C, Mo<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, Mo<sub>6</sub>C e Fe<sub>2</sub>MoC) além de fazer decrescer a difusividade dos elementos de liga formadores de carbonetos como o nióbio, carbono e de outros elementos de liga retardando assim a precipitação de MC, entre 600 a 700°C [33]. Adições de vanádio melhoram significativamente a resistência mecânica [25, 34], pois a precipitação de nitreto de vanádio na matriz ferrítica promove endurecimento por precipitação.

Além do endurecimento por precipitação os elementos de liga substitucionais e intersticiais influenciam fortemente em diversos mecanismos de endurecimento, tais como o endurecimento por solução sólida, tamanho de grão e interação com as discordâncias. Estes aspectos serão abordados com maior profundidade a partir do tópico 2.13.

#### 2.3. Efeitos da potência de indução e densidade de potência

A partir dos valores de potência aplicada durante o curvamento a quente é possível calcular o calor dissipado na espessura penetrada pelas correntes induzidas (P<sub>do</sub>) através da equação 1, onde P<sub>o</sub> é a potência de operação da máquina. A densidade de potência em tratamentos para endurecimento com pulsos de alta frequência e aquecimento por indução altamente concentrado pode chegar até 10<sup>9</sup> W/m<sup>2</sup> e o suprimento de potência até 260 kW [35]. Quanto maior a densidade de potência observa-se que os aços podem se tornar magneticamente saturados, conduzindo a uma redução da permeabilidade. Isto aumenta simultaneamente a quantidade de calor fornecida, a profundidade afetada e a dureza. Contudo, poderá conduzir a uma microestrutura com granulação grosseira que aumentará os níveis de tensões residuais e consequentemente os riscos de defeitos [8].

$$P_{do} = 0,135 P_{o} (Equação 1)$$

#### 2.4. Efeitos da frequência de indução

Os parâmetros de frequência de corrente alternada e de potência afetam a espessura da camada que será efetivamente aquecida por ação das correntes induzidas. Novikov [36] modelou em função da frequência (f), equação 2, a espessura afetada pelas correntes induzidas ( $\delta$ ) para aço austenitizado a 850°C em tratamento térmico de têmpera superficial. De acordo com o Metals Handbook volume 04 [8] é possível estimar a profundidade afetada pelas correntes induzidas para aços em diferentes estados de processamento por meio de cartas gráficas. No geral, o aumento da potência e a redução da frequência proporcionam maior profundidade de camada afetada. A profundidade média desta zona de evolução da energia também pode ser determinada pela equação 3, onde  $\sigma$  é a condutividade elétrica,  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética no vácuo,  $\mu$  é a permeabilidade magnética relativa do aço e f é a frequência (Hz) de trabalho do gerador de alta frequência.

> δ [mm] = 500 / (f)<sup>1/2</sup> (equação 2)  $δ = (2π / σμ_0 μf)^{1/2}$  (equação 3)

A tabela 1 ilustra a dependência dos valores de  $\delta$  com a frequência. Para temperatura de aquecimento acima do ponto de Curie observa-se que  $\mu$  = 1. Pela tabela 1 é possível observar que a frequência é o fator determinante para o controle da profundidade aquecida.

f Ц-	δ, mm				
Ι, ΠΖ	Aço, 15°C μ = 10 – 40	Aço, 800°C μ = 1			
50	10 – 5	70,8			
2500	1,5 – 0,7	10			
10000	0,7 - 0,35	5			
50000	0,3 – 0,15	2,2			
450000	0,11 – 0,05	0,7			

Tabela 1 – Efeito da frequência na profundidade aquecida pela resistência do aço a passagem das correntes induzidas [35]

#### 2.5. Efeitos das taxas de aquecimento

Segundo Novikov [36] a velocidade de aquecimento por indução de elevada frequência está na faixa de 27°C/s a 227°C/s. Hashimoto [7], pesquisando o aquecimento por indução de alta frequência, correlacionou as temperaturas Ac<sub>1</sub> e Ac<sub>3</sub> com a taxa de aquecimento. Em condições de aquecimento fora do equilíbrio, enquanto Ac<sub>3</sub> aumenta consideravelmente com aplicações de taxas de aquecimento superiores a 20°C/s, foi caracterizado que Ac<sub>1</sub> permanece aproximadamente constante ou independente das taxas de aquecimento (figura 5a). Hashimoto [7] também pesquisou o efeito da taxa de aquecimento por indução sobre o tamanho de grão austenítico. É possível observar que para temperaturas de curvamento inferiores a 1000°C a taxa de aquecimento não afeta significativamente o tamanho de grão austenítico (figura 5b).

Novikov [36] e Wang, Q. F. et al. [37] observaram que a elevação da taxa de aquecimento para obter elevadas temperaturas no campo austenítico auxilia no refino do grão austenítico, devido à redução do período de exposição ao calor.



Figura 5 – (a) Efeitos da taxa de aquecimento sobre  $Ac_1 e Ac_3 e$  (b) no tamanho de grão austenítico por Hashimoto et al. [7], onde HF = High frequency (alta frequência)

#### 2.6. Efeitos da temperatura de austenitização

Durante o curvamento o tubo é aquecido, por 1 a 2 minutos, a temperaturas que podem ultrapassar 1000°C. Considerando que a temperatura crítica de transformação de fase (Ac<sub>3</sub>) para estes aços está na faixa de 800-900°C, apesar do curto período de exposição, ocorrerá a austenitização [2]. Kondo [4] sugere que para obter um bom equilíbrio entre resistência e tenacidade, a temperatura ótima de aquecimento para tubos com baixo carbono contendo nióbio geralmente está na faixa de 950 a 1050°C. Portanto, a temperatura ótima de aquecimento depende da quantidade de elementos de liga. Hu et al. [38] obtiveram a distribuição das temperaturas no local do aquecimento por indução, o que pode ser observado na figura 6a.

A figura 6a mostra que abaixo da bobina de indução, da superfície externa (1000°C) até a interna (800°C), observa-se uma queda de temperatura na ordem de 200°C ao longo espessura de parede ( $t_o = 38,9$  mm). À medida que ocorre o afastamento da bobina de indução as isotermas observadas evidenciam que ocorre um preaquecimento devido à condução de calor. Esta redução da temperatura ao longo da espessura de parede influenciará na resistência a deformação das camadas de aço, que aumenta à medida que a temperatura torna-se mais baixa. Isto, ao longo da espessura de parede na curva, possivelmente terá reflexos sobre a densidade de discordâncias na austenita antes da transformação de fase.

Na figura 6b pode ser observado que reduzindo a temperatura de deformação e aumentando a quantidade de liga as tensões de escoamento aumentam. A temperatura de curvamento deve ser suficientemente alta para elevar a plasticidade do aço (figura 6b) e garantir qualidade dimensional na peça (ovalização reduzida na região curvada), porém, pode promover crescimento do grão austenítico [23]. Segundo Hashimoto et al. [7], quando a temperatura de curvamento e a taxa de resfriamento são altas, a resistência do tubo curvado tende a ser alta. Em casos que a temperatura de aquecimento for menor que a Ac<sub>3</sub>, a transformação da ferrita em austenita será parcial, resultando em baixa resistência mecânica.



Figura 6 – (a) Distribuição de isotermas abaixo da bobina de indução por Hu et al [38] e (b) efeitos da temperatura sobre as curvas de escoamento de um aço doce [38] em comparação com um aço microligado com Nb e Ti [39]

Para simular o curvamento a quente Wang, Xu [24] avaliou o efeito da austenitização entre 930 e 1080°C sobre a evolução microestrutural de aço API X80 com CE<sub>IIW</sub> = 0,41% e sobre as propriedades mecânicas em tração (figuras 7, 8a e 8b). Mesmo com os efeitos do revenido a 550°C, observa-se que o aquecimento a partir de 990°C promove variações significantes na resistência devido à solubilização de elementos de liga na austenita. Meireles [23] também avaliou os efeitos da temperatura de austenitização sobre a evolução microestrutural de um aço API X80, mantendo a velocidade de passagem pela bobina de indução constante (0,9 mm/s). Observou o aumento dos limites de escoamento (figura 8c) com a temperatura de processamento.



Figura 7 - Simulação do curvamento a quente por Wang, Xu [24] mostrando a evolução microestrutural para aço API X80 com CE<sub>IIW</sub> = 0,41% em função da variação da temperatura de aquecimento durante 105 s, mantendo a taxa de resfriamento fixa em 15°C/s



(a)





(C)

Figura 8 – Propriedades mecânicas em tração em função da temperatura de aquecimento (a, b) Resultados obtidos por Wang, Xu [24] e (c) do tubo reto tratado por Meireles [23] na velocidade de 0,9 mm/s e nas temperaturas de 900, 980 e 1080°C

Williams [10] cita que a temperatura de austenitização e a taxa de resfriamento podem variar entre o intradorso, a linha neutra e o extradorso. Isto pode ser explicado porque pontos diferentes, ao longo da circunferência do tubo, passam pela bobina com velocidades diferentes, dependendo da sua distância ao eixo de curvamento. O extradorso, por exemplo, fica sob a influência do calor da bobina por um tempo menor que o intradorso [10]. No que se refere à temperatura da superfície externa acredita-se que esta é fixa, pois é definida pela potência da bobina de indução que não varia durante o curvamento. À medida que diferentes trechos da curva passam com velocidades diferentes pela bobina de indução verifica-se que um tempo maior de exposição do material a temperatura de curvamento gere uma microestrutura austenítica mais grosseira a uma profundidade afetada maior. Isto porque as isotermas ao longo da espessura de parede tenderão à temperatura das camadas de aço mais próximas da bobina de indução.

A solubilidade dos carbonitretos de nióbio, titânio e vanádio é função da temperatura de curvamento, assim durante o resfriamento a obtenção de endurecimento por precipitação pode ocorrer. Portanto, a temperatura e o tempo de austenitização são de fundamental importância na determinação das propriedades mecânicas finais da curva. Devido à alta estabilidade termodinâmica os precipitados (e inclusões) como TiN, Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub> e TiC podem resistir a dissolução mesmo após solubilização na faixa de 1090 a 1300°C (durante 30 minutos) [40]. Park [41] dissolveu com sucesso Nb(C,N) a temperatura de 1250°C durante 600 s (10 minutos). Caracterizou uma temperatura de solubilização do Nb(C,N) igual a 1230°C através de medidas de resistividade elétrica. Observa-se que a faixa de temperaturas (800 a 1080°C) e os tempos executados no curvamento a quente (1 a 3 min) estão abaixo dos valores citados em bibliografia [40, 41] para colocar todo o Ti e Nb em solução sólida na austenita.

Os nitretos no geral são mais estáveis do que os carbonetos. Os precipitados de V, Mo e Cr são menos estáveis termodinamicamente a 1050°C, do que os precipitados de Ti e Nb, e formam solução sólida na austenita durante o curvamento. Durante o resfriamento com têmpera a solução sólida pode ser mantida para precipitar durante o revenimento a temperaturas adequadas [36]. Aplicando taxas mais baixas de resfriamento, típicas de normalização, a queda na temperatura promoverá a redução da solubilidade e de acordo com o tipo de elemento de liga a precipitação ocorrerá preferencialmente na austenita, durante a transformação de fase e/ou na ferrita [34]. No geral a temperatura de solubilização na austenita pode ser estimada pela equação 4 [42], onde  $A_mB_n$  é o tipo de precipitado,  $T_d$  é a temperatura de solubilização (°C),  $a_x$  é o percentual dos elementos de liga que compõem o precipitado (% em massa), A e B são as constantes do produto de solubilidade (tabela 2).

$$T_{d}[^{\circ}C] = \frac{A}{B - \log_{10}(a_{A})^{m}(a_{B})^{n}} - 273 (\text{equação 4})$$

Precipitado	А	В	Precipitado	A	В
	7060	1,55		5860	1,54
AIN	6770	1,03	NDCN	6770	2,26
	7750	1,80	NbC <sub>0,87</sub>	7520	3,11
BN	13970	5,24		7700	3,18
Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	7375	5,36		8500	2,80
Mo <sub>2</sub> C	7375	5,00	NbN	10230	4,04
TiC	7000	2,75		10800	3,70
TINI	15020	3,82	VC	9500	6,72
TIN	8000	0,32	$V_4C_3$	8000	5,36
NbC	7900	3,42	\/NI	8330	3,46
	7290	3,04	VIN	7070	2,27

Tabela 2 - Constantes do produto de solubilidade [42]

Gao e Baker [43] estimaram a fração molar dos precipitados na austenita em função da temperatura, tendo sido observado que carbono e vanádio solubilizaram totalmente na austenita em temperaturas superiores a 1000°C. A fração molar dos carbonitretos decresce com o aumento da temperatura, porém eles podem existir até temperaturas superiores a 1050°C para aços com teores mais elevados de nitrogênio. Para aços com baixos teores de nitrogênio, os precipitados formados são instáveis a 950°C, ocorre a solubilização dos carbonitretos. Hong [44] pesquisou as curvas de solubilização dos elementos de liga de um aço microligado ao Nb, V e Ti contendo 0,004% de nitrogênio utilizando o programa Thermo Calc e obteve resultados similares aos de Gao e Baker [43], onde praticamente todos os elementos de liga apresentaram-se solubilizados na matriz austenítica a partir de 1000°C, excetuando-se o Ti que se solubiliza somente a partir de 1400°C. Observa-se que a composição química dos precipitados influencia diretamente em sua estabilidade à medida que a temperatura de processamento vai se elevando, porém a metodologia aplicada para avaliar a solubilização dos precipitados de nióbio na austenita explica as divergências relatadas por Park [41] e Hong [44].

Quanto à cinética de dissolução dos precipitados ( $A_mB_n$ ) na austenita [42] observa-se que o tempo para a solubilização depende do tamanho do precipitado ( $r_0$  [m]), do coeficiente de difusão do soluto na austenita (D [m<sup>2</sup>/s]), da temperatura de solubilização (T [K]), das concentrações de soluto na interface matriz / precipitado ( $C_i$  [% massa]) e no precipitado ( $C_p$  [% massa]), em acordo com as equações de 5 até 9, sendo que M<sub>x</sub> é a massa atômica do elemento (em grama),  $a_B$  é o percentual em massa do elemento B do precipitado (carbono ou nitrogênio), D<sub>0</sub> é uma constante, Q é a energia de ativação para difusão e R é a constante universal dos gases (8,314 J/mol.K).

$$t = \frac{r_0^2}{2cD} \text{ (Equação 5)}$$

$$c = \frac{C_i}{C_p} \text{ (Equação 6)}$$

$$C_i = \frac{10\left(\frac{-A}{T} + B\right)}{a_B} \text{ (Equação 7)}$$

$$C_p = \frac{mM_A}{mM_A + mM_B} \text{ (Equação 8)}$$

$$D = D_0 + e^{\left(\frac{-Q}{RT}\right)} \text{ (Equação 9)}$$

A temperatura de processamento afeta a difusividade dos elementos de liga na austenita, incluindo a difusividade do próprio ferro. As propriedades físicas dos aços também sofrem influência da temperatura, tal como a condutividade térmica e calor específico [45]. Equações que modelam os efeitos da temperatura sobre as propriedades físicas dos aços podem ser encontradas na literatura [42, 45].

#### 2.7. Efeitos da velocidade de curvamento

A velocidade de curvamento é determinada levando em consideração não somente a eficiência do processo, mas também a diferença na temperatura de aquecimento entre o lado interno e externo da espessura de parede do tubo, a temperatura de aquecimento e a taxa de resfriamento. Meireles [23] pesquisou, em tubo de aço API X80 com CE<sub>IIW</sub> de 0,43%, os efeitos da velocidade de passagem pela bobina de indução e dos ciclos térmicos, sem deformar plasticamente. Observou que as durezas apresentavam uma forte tendência em aumentar com a velocidade e a temperatura, sendo a influência da velocidade mais acentuada. Este comportamento também foi observado por Kondo [4] (figura 9a). Seguindo o comportamento das durezas, o limite de resistência do aço aumenta com a elevação da temperatura e da velocidade de processamento, porém o limite de escoamento aparentemente não apresenta variações relevantes (figura 9b). Na faixa de velocidades testada (0,9 a 1,4 mm/s) Meireles [23] não relatou efeitos deletérios sobre tenacidade.

A redução da velocidade de avanço do tubo aumenta o tempo de passagem pela bobina de indução o que permite uma maior homogeneização da temperatura, aproximando as temperaturas das superfícies externa e interna ao longo da espessura de parede na curva.

No geral quanto maior a temperatura e menor a velocidade de curvamento observa-se que a microestrutura ao longo da espessura de parede torna-se mais grosseira. Mantendo a temperatura de processamento fixa, a elevação da velocidade favorece o refinamento microestrutural e o aumento da dureza ao longo da espessura.





(b)

Figura 9 – (a) Efeitos da velocidade de curvamento por Kondo et al. [4] e (b) Propriedades mecânicas em tração do tubo reto submetido às velocidade de 0,3, 0,9 e 1,3 mm/s na temperatura de 980°C (sem deformação) [23]

#### 2.8. Efeitos da deformação

Muthmann e Grimpe [46] apresentaram a distribuição da deformação plástica encontrada numa curva 5D. Uma curva 5D apresenta raio de curvatura igual a cinco vezes o diâmetro do tubo. No intradorso atuam deformações compressivas e no extradorso, deformações trativas. É possível observar através da figura 10a que as deformações variam progressivamente de 0 a 4% (próximas a linha neutra) até 4 a 11% no intradorso e extradorso.

Sem os efeitos da deformação plástica Meireles [23] obteve o aperfeiçoamento das propriedades mecânicas e conformidade com relação aos requisitos API 5L para o grau X80 ao aquecer a 980°C e aplicar velocidade de passagem pela bobina de indução igual a 0,9 mm/s (figura 9b). Contudo, ao curvar a quente o tubo é possível observar na figura 10b reduções no limite de escoamento do aço, sendo necessário submeter o tubo curvado a revenimento posterior a 400°C para obter a normalização das propriedades em acordo com a API 5L. Na figura 9b as deformações citadas são radiais, ou seja, no sentido da espessura de parede. As linhas neutras, apesar de apresentarem deformações muito baixas no sentido da espessura, são significativamente deformadas no sentido da circunferência da curva.



(a)



(b)

Figura 10 – (a) Distribuição da deformação plástica em curva 5D, segundo Muthmann e Grimpe [46], para tubo de aço com 48" de diâmetro e 24 mm de espessura e (b) Propriedades mecânicas em tração de tubo curvado a quente a 980°C e 0,9 mm/s em comparação com tubo submetido a simulação do ciclo térmico de curvamento com os mesmos parâmetros, porém sem deformação ( $\epsilon = 0$ ) [23]. Onde  $\epsilon_r$  é deformação no sentido da espessura nos trechos curvados (extradorso, intradorso e linha neutra)

A deformação a quente associada ao ciclo térmico do curvamento afeta diretamente as propriedades mecânicas da curva, em especial o limite de escoamento. Na curva a quente mesmo em trechos onde a deformação no sentido da espessura é zero, ocorre a deformação ao longo do comprimento do tubo para a obtenção do raio de curvamento. É de conhecimento que a deformação favorece a reação ferrítica devido à elevação de locais de nucleação. Isto pode ser observado através dos efeitos na curva CCT da figura 11, ampliando os campos da ferrita poligonal e acicular e jogando a reação bainítica para taxas acima de 40°C/s (figura 11b).









Figura 11 – Curva CCT de aço com 0,066%C – 0,037%Nb – 0,062%V – 0,017%Ti (a) sem deformação prévia e (b) com 0,6 de deformação da austenita a 860°C: PF – ferrita poligonal, P – perlita, AF – ferrita acicular, B – bainita [47]

#### 2.9. Efeitos das taxas de resfriamento

O controle das taxas de resfriamento que são alcançadas após a passagem pela bobina de indução, durante a operação de curvamento a quente, está diretamente relacionado com a espessura de parede do tubo. É possível estimar as taxas de resfriamento medindo o tempo que o tubo leva para resfriar de 900 até 500°C. Assim, por exemplo, para tubos com 17,6 mm e 12,2 mm de espessura as taxas de resfriamento medidas a partir do meio da espessura de parede foram de 11 e 25°C/s, respectivamente [10]. Meireles [23] aferiu as taxas de resfriamento das superfícies externa e interna para tubo API com 19 mm de espessura de parede submetido à temperatura e velocidade de curvamento de 980°C e 0,9 mm/s, respectivamente, e resfriado com água ( $p_{H_2O}$  = 0,05 MPa) apenas pelo lado externo. Obteve taxas de 30°C/s e 12°C/s para as superfícies externa e interna, respectivamente.

Com relação à técnica de resfriamento deve-se observar que para tubos de alta resistência com elevada espessura (> 25,4 mm) o resfriamento deve ser aplicado de ambos os lados da espessura de parede após a passagem pela bobina de indução. Para tubos com pequena espessura (12,7 mm) o resfriamento pode ser conduzido somente pelo lado de externo [4]. Os efeitos da espessura na taxa de resfriamento podem ser visualizados na figura 12a.

Para curvas feitas a partir de tubos de alta resistência, segundo Kondo [4], a aplicação do resfriamento de ambos os lados da espessura do tubo durante o curvamento a quente é uma técnica eficiente e recomendada para obter curvas de alta resistência a partir de tubos fabricados com chapas de aços com baixos valores de carbono equivalente.



(b)

Figura 12 – (a) Efeitos da espessura na taxa de resfriamento segundo Kondo, J. et al. [4], (b) Efeitos das taxas de resfriamento no limite de resistência por Ishikawa et al. [5]

"A microestrutura e as propriedades mecânicas de um tubo curvado por indução eletromagnética mudam diferentemente em cada posição da região curvada do tubo. O intradorso, região interna da curva onde ocorrem deformações de compressão, sofre menor taxa de resfriamento por possuir espessura mais elevada. O contrário ocorre no extradorso, região externa da curva onde ocorrem deformações de tração, sofre maior taxa de resfriamento por possuir espessura reduzida em relação às demais regiões. E as linhas neutras, regiões da curva que não sofrem deformações normais, sofrem taxas de resfriamento intermediárias entre intradorso e extradorso [23]." A variação da taxa de resfriamento conduz a:

- alterações nas temperaturas de transformação de fase e formação de diferentes microestruturas [48],
- variação da dureza, das propriedades mecânicas em tração e da tenacidade ao entalhe [49, 50],
- alteração da morfologia, do tamanho e da composição química dos precipitados [33, 51, 52].

Ishikawa [5] investigou o efeito da taxa de resfriamento na resistência de um aço com carbono equivalente IIW igual a 0,44%. Após o reaquecimento a 1000°C durante 2 minutos (em máquina de curvamento por indução) foram aplicadas diferentes taxas de resfriamento, através da mudança de temperatura da água e utilizando uma técnica de resfriamento por ambos os lados do tubo (superfícies interna e externa). Um revenimento posterior a 600°C (30 minutos) foi aplicado. A figura 12b mostra o aumento do limite de resistência em função da elevação das taxas de resfriamento para dois tipos de corpos de prova (seção prismática e circular) usinados do meio da espessura da parede do tubo. Os corpos de prova de seções cilíndricas apresentaram limites de resistência inferiores, em comparação aos de seções prismáticas, pois não contêm as camadas temperadas das superfícies externas da espessura de parede do tubo. Foi observado que ao longo de toda a espessura de parede a microestrutura bainítica foi dominante a partir da aplicação de taxas de resfriamento superiores a 20°C/s (possíveis através do resfriamento de ambos os lados da parede do tubo), a partir da qual os valores de limite de resistência estabilizaram-se.

Os efeitos da taxa de resfriamento sobre a evolução microestrutural e as propriedades mecânicas de aços API X80 também foram avaliados por Wang, Xu [24], conforme observado nas figuras 13a e 13b. Nota-se que para o aço de  $CE_{IIW} = 0.41\%$  a aplicação de taxas próximas de 1 a 2,5°C/s, associadas com os efeitos do revenimento a 550°C, proporcionam limite de escoamento limítrofe ao valor mínimo normalizado pela API 5L para o grau X80 (552 MPa).



(b)

Figura 13 – (a) A evolução microestrutural para o aço com CE<sub>IIW</sub> = 0,41% em função das taxas de resfriamento, (b) Propriedades mecânicas em tração em função das taxas de resfriamento [24]. LE = limite de escoamento e LR = limite de resistência

Mediante ao exposto neste tópico observa-se que a taxa de resfriamento é um dos parâmetros mais importantes do processo de curvamento a quente, pois influencia fortemente a microestrutura e a resistência mecânica final da curva.

#### 2.10. Efeitos do revenimento posterior

O tratamento térmico de revenido é normalmente aplicado quando o material, na condição de como curvado, não atende aos requisitos de propriedades mecânicas. Este tratamento tende a elevar o limite de escoamento (em relação a condição de como curvado) e reduzir o limite de resistência. Para minimizar esta queda de resistência e obter altos valores de limite de escoamento, deve ser empregada uma baixa temperatura de revenido [2]. Se for necessário, para alcançar as propriedades requeridas, a curva inteira, incluindo as extremidades retas, pode ser tratada termicamente. Deve ser observado que a parte reta, que não sofreu o ciclo térmico do processo de curvamento, apresenta microestrutura e comportamento diferente da curva quando submetida ao revenido, porém, se a temperatura de tratamento for baixa, a queda de limite de escoamento da parte reta pode ser minimizada [2, 9, 10].

Batista [2] aumentou, na curva, em 6% o limite de escoamento de tubo API X80 (CE<sub>IIW</sub> = 0,42%) através de um tratamento térmico de revenimento a 500°C (1 h) obtendo conformidade de propriedades mecânicas em tração com relação aos requisitos mínimos estabelecidos pela norma API 5L. Tem sido observado que o tratamento de revenido não influi significativamente nos valores de tenacidade ao entalhe exibidos pelo trecho curvado. Meireles [23] obteve bons resultados de propriedades mecânicas revenindo curva de aço API X80 (CE<sub>IIW</sub> = 0,43%) a 400°C (1 h). Williams [10] mostrou que após submeter tubo de aço API X65 (CE<sub>IIW</sub> = 0,34%) a revenimento a 650°C o limite de escoamento da parte curvada pode aumentar até ficar proporcional ao do tubo original e assim atender ao requisito mínimo API 5L. Contudo, também observou que a parte reta do tubo curvado, embora apenas submetida ao ciclo térmico do revenido, sofre redução de limite de escoamento. Ao reduzir a temperatura de revenimento para 200°C observou aumento no limite de escoamento para todas as regiões do tubo, concluindo com isto que temperaturas de revenido mais baixas minimizam ou evitam perdas no limite de resistência [10].

O tubo de aço API X80 estudado por Kondo [4], tinha CE<sub>IIW</sub> igual a 0,42% e espessura de parede entre 18,3 e 19,4 mm, foi curvado com resfriamento somente pelo lado externo do diâmetro e depois revenido a 600°C por 30 minutos. Obteve aumento no limite de escoamento e uma pequena redução no limite de resistência após tratamento de revenido associados a um aumento na

energia Charpy para o metal de base, metal de solda e zona termicamente afetada presente na junta soldada longitudinal do tubo.

Jing [53] temperou aço API X80 a partir de austenitização a 950°C e avaliou os efeitos da variação da temperatura de revenimento. Obteve boas propriedades mecânicas em tração e tenacidade ao entalhe a 0°C, após revenir na faixa de temperatura de 550 a 650°C (tabela 3). O aumento do limite de escoamento a 600°C e a redução de resistência observada a 700°C, devido a um possível coalescimento da precipitação, também foi observado por Batista e Silva [16] para um aço API X80, de composição química similar, submetido à curvamento e testes de revenido laboratoriais e industriais.

Hashimoto [7] mostra que os efeitos do revenimento apresentam uma forte dependência com a etapa de processamento anterior. Quanto maior a temperatura e as taxas de resfriamento executadas durante o curvamento a quente, mais elevadas serão as propriedades mecânicas da curva após revenido (figura 14). Segundo Hashimoto isto ocorre devido ao favorecimento da reação bainítica. Hashimoto também pesquisou os efeitos da evolução do carbono equivalente sobre as propriedades mecânicas antes e após o revenimento (figura 15a). O efeito dos parâmetros de revenido sobre a dureza pode ser visualizado na figura 15b [28].

Revenido	LE (MPa)	LR (MPa)	LE/LR	Al (%)	$HV_{0,3}$	Charpy 0°C (J)
550°C	700	768	0,91	22,0	244	
600°C	700	763	0,92	21,5	243	Faixa entre 200 a 260 J
650°C	685	742	0,92	22,0	232	200 4 200 0
700°C	482	723	0,67	27,0	216	≈ 175J

Tabela 3 – Efeitos do revenimento em aço API X80 temperado [53]

A eficiência do revenimento em elevar o limite de escoamento, sem causar reduções significativas no limite de resistência está diretamente associada com os parâmetros aplicados durante este tratamento térmico (tempo e temperatura). Estes parâmetros por sua vez dependem da composição química do aço e das condições prévias de processamento, pois flutuações nos valores de carbono equivalente, temperaturas e taxas de resfriamento durante o curvamento geram aumento de limite de escoamento, sem comprometimento da resistência mecânica, em temperaturas de revenimento diferentes.



Figura 14 – (a) Efeitos do revenimento a 600°C após variação dos parâmetros de austenitização e taxas de resfriamento [7], (b) na variação da energia absorvida Charpy em função da taxa de resfriamento anterior ao revenimento [7]



(b)

Figura 15 – (a) Efeitos do revenimento a 600°C e do carbono equivalente sobre (a) resistência mecânica em tração [7] e (b) Variação da dureza e pico de endurecimento em função do parâmetro de revenido [28]

As principais alterações promovidas pelo curvamento a quente estão relatadas nos tópicos 2.11 e 2.12.

#### 2.11. Alterações dimensionais

Com relação às dimensões, destaca-se a perda de espessura ocorrida no extradorso, o aumento da espessura no intradorso, mudanças no diâmetro do tubo e a ovalização [9, 10, 23, 38]. Durante o curvamento, o intradorso sofre um processo de aumento de espessura provocado pelo esforço de compressão e o extradorso irá sofrer um processo de redução de espessura devido aos esforços de tração (figura 16a e 16b). A redução e o aumento da espessura dependem do raio de curvatura aplicado ao tubo.

Pelo gráfico da figura 16c [3] é possível observar que a compressão no intradorso e o alongamento no extradorso crescem com a redução da razão entre o raio de curvamento e o diâmetro do tubo.

Reduções no diâmetro externo de 0,4 a 0,9 % podem ser encontradas após medições realizadas na circunferência do tubo antes e depois do curvamento (figura 16d). Esta redução é atribuída aos efeitos de contração e expansão térmica devido à passagem do tubo pela bobina de indução. Como resultado, o diâmetro interno do tubo pode sofrer reduções de 1,5 a 2,5 % [2].



(a)



Figura 16 – Alterações na espessura devido ao curvamento a quente. (a) Mapeamento da espessura ao longo da região curvada [23], (b) esquema da variação na espessura por trecho de curva (c) transição da deformação na curva [3] (d) Mudanças do comprimento circunferencial [7]

A ovalização ocorre em função da relação do diâmetro pela espessura do tubo (D/t) e da temperatura de curvamento. Tubos com grandes diâmetros e espessuras pequenas possuem maior tendência a sofrer ovalizações mais severas. Porém, mesmo com relações D/t variando de 45 a 70 a ovalização pode ser relativamente baixa, de 1,5 a 2,3 %. Quanto maior for a temperatura de curvamento menor será a ovalização [10].

# 2.12. Microestruturas e propriedades mecânicas resultantes do curvamento por indução

É de conhecimento que ao alterar a microestrutura resultante do tratamento termomecânico controlado, a operação de curvamento por indução afetará significativamente as propriedades mecânicas finais do tubo de aço curvado. Algumas das microestruturas observadas em aços ARBL são as ferritas poligonal e quasi poligonal, os agregados eutectóides e o constituinte AM. As microestruturas contendo ferrita bainítica, martensita e ferrita acicular resultantes da aplicação de ciclos térmicos com e sem aplicação de deformação encontram-se caracterizadas na figura 17.



Figura 17 – (a,b,c) Ferrita bainítica e a martensita de baixo carbono, por microscopias eletrônica de varredura (a) e de transmissão (b,c), em amostras de aços ARBL com boro austenitizadas a 1150°C (durante10 minutos), não deformadas e resfriadas a 100°C/s segundo H. J. Jun et al. [54]; (d,e) Ferrita acicular em microscopias eletrônica de varredura (d) e de transmissão (e), segundo H. J. Jun et al. [54], em aço ARBL submetido a 20% de deformação e resfriado a 10°C/s. As setas indicam a presença de constituinte AM. (f) Constituinte AM em API X80 (Nb-Cr-Mo-V) após laminação caracterizado por Vieira [55] e (g) Colônias de agregados eutectóides presente em aço API X80 (0,067%C) de matriz ferrítica poligonal por González et al. [56]

Segundo Meireles [23] as variáveis que influenciam nas propriedades finais do tubo curvado pelo processo de aquecimento por indução são: diâmetro, espessura, raio, velocidade de curvamento, temperatura de curvamento, resfriamento e a composição química. Diâmetro, espessura do tubo e o raio da curva são especificados pelo projeto do duto, enquanto a temperatura, velocidade e tipo de resfriamento são parâmetros do processo de curvamento a quente.

É fato que as propriedades mecânicas finais ocorrerão em função da evolução microestrutural promovida pelo curvamento a quente. Após o ciclo térmico de aquecimento com deformação e aplicação de resfriamento com jatos de água apenas pelo lado externo do tubo, a evolução microestrutural na curva apresenta um gradiente microestrutural que se inicia com microestruturas mais bainíticas (misturadas com martensita e ferrita primária) próximo da superfície externa que, devido à redução das taxas de resfriamento ao longo da espessura de parede, evoluem para microestruturas mais ferríticas (contendo os constituintes AM e agregados eutectóides como segunda fase) [17]. Batista [2] observou a queda da acicularidade ao longo da espessura de parede (figura 18) e Meireles [23] pesquisando os efeitos da aplicação de diferentes velocidades de curvamento caracterizou a presença de ferrita, bainita, ferrita acicular, ferrita poligonal e constituinte AM. Na curva, devido ao resfriamento a água apenas pelo lado externo, os perfis de dureza tendem a decrescer ao longo da espessura de parede à medida que se passa da superfície externa para a interna, pois acompanham a evolução microestrutural resultante das taxas de resfriamento aplicadas [17].

Williams [10] observou que a microestrutura do intradorso é mais grosseira, sugerindo que esta região é aquecida a uma temperatura mais alta durante o curvamento por indução ou que permanece na temperatura de curvamento por um tempo maior, resultando em um maior crescimento do grão austenítico. Batista [2] mostrou que a microestrutura do tubo curvado por indução apresenta grãos mais refinados do que a microestrutura do trecho reto, o que proporciona para os trechos da curva (intradorso, extradorso e linha neutra) energia absorvida Charpy significativamente superior (figura 19). De uma forma geral, o processo de curvamento por indução, com ou sem revenido, aumenta os valores de energia absorvida Charpy.



Figura 18 – Evolução microestrutural no trecho reto e na curva (extradorso, intradorso e linha neutra), onde as barras de escala são de 10  $\mu$ m [2]. E = externo, C = centro e I = interno

77



Figura 19 – Curvas de transição dúctil-frágil comparando trecho reto e curvado [2]

#### 2.13. Mecanismos de endurecimento dos aços

Os aços são endurecidos por: solução sólida, precipitação, refino de grão, densidade de discordâncias, transformação de fases e interações entre os mecanismos de endurecimento. Os efeitos são acumulativos sobre as propriedades globais de um aço e podem ser estabelecidos em função da variação de um determinado elemento de liga (exemplo: carbono). As interações de todos estes mecanismos de endurecimento conduzem a resultados complexos. Enquanto todos contribuem para a resistência mecânica, cada um deles tem um efeito individual em outras propriedades, tais como a tenacidade e a ductilidade [57].

Aços microligados ao nióbio combinam. preferencialmente, endurecimento por precipitação e refinamento de grãos quando laminados [34, 57, 58, 59]. Entretanto, como resultado do curvamento a quente, o efeito do processo de laminação na microestrutura e nas propriedades do aço podem ser eliminados [2, 5, 10, 17, 23]. Alguns autores [5, 2] justificaram a queda do limite de escoamento em função da baixa temperabilidade do aço devido a um baixo valor de carbono equivalente. Neste sentido, Fortini et al. [60] associam o baixo carbono equivalente do aço e a redução das taxas de resfriamento devido à grande espessura de parede (28,6 mm) do tubo com os baixos valores de limites de escoamento das curvas. Contudo, foi caracterizado que um aço API X80 com baixo carbono equivalente (CE<sub>IIW</sub> = 0,40%) e sem a aplicação de deformação a quente pode alcançar propriedades mecânicas compatíveis e ou superiores com as do material como recebido quanto no estado temperado [17]. Após o curvamento a quente são esperadas alterações significativas nas contribuições para o limite de escoamento devido às alterações dos graus de relevância dos mecanismos de endurecimento.

#### 2.13.1. Endurecimento por solução sólida

Ocorre pela introdução de solutos substitucionais, intersticiais e interações na rede cristalina do ferro. Para os solutos substitucionais a intensidade do endurecimento por solução sólida depende das diferenças de tamanho dos raios atômicos e nos módulos de cisalhamento dos solutos e do solvente. As distorções simétricas provocadas pelos solutos substitucionais no parâmetro de rede do ferro conduzem a efeitos de endurecimento relativamente moderados [57]. Os solutos intersticiais, como o C e o N, introduzem distorções assimétricas na rede cristalina do ferro gerando grande efeito endurecedor por solução sólida (10 a 100 vezes maior do que o promovido por átomos substitucionais) [57]. Através da tabela 4 observa-se que C, N, P, Si, Cu, Mn e Mo aumentam a resistência da ferrita por solução sólida, enquanto o Cr a reduz. A contribuição ( $\sigma_{ss}$ ) devido ao endurecimento por solução sólida pode ser estimada da equação 10, onde k<sub>i</sub> é o coeficiente de endurecimento dos solutos (i) e C<sub>i</sub> é a concentração de soluto i em percentual de massa.

$$\sigma_{SS}(MPa) = \sum_{i=1}^{n} k_i C_i$$
 (Equação 10)

Tabela 4 – Coefici	ientes de endurecime	ento dos solutos	na ferrita	por solução	sólida	[61]

Soluto	CeN	Р	Si	Cu	Mn	Мо	Ni	Ti	Nb	Cr
K <sub>i</sub> [MPa/%]	4620 a 5544	678	83	39	31 - 32	11	0	80	2400	-31

Kostryzhev, A. G. [62] através de cálculos realizados com o Thermo-Calc determinou os percentuais de Mn e Si que estão dissolvidos na matriz ferrítica do aço e que, portanto, poderão contribuir para o endurecimento por solução sólida da ferrita (equação 11). Na equação 11 aplica-se percentuais em massa de elementos de liga, sendo que Mn e Si são os percentuais de manganês e silício na liga, Mn' e Si' são os percentuais de manganês e silício em solução sólida na ferrita e K<sub>Mn</sub> e K<sub>Si</sub> são os coeficientes de endurecimento do manganês e do silício em MPa/%. Para um aço microligado ao Nb e V os resultados de Kostryzhev, A. G. [62] mostraram que 80% do manganês e 50% do silício presente na liga estavam dissolvidos em solução sólida na ferrita. O percentual de Mn dissolvido oscilou e o percentual de Si dissolvido ficou constante para os três tipos de aço avaliados (C-Mn, C-Nb, C-Nb-V).

$$\sigma_{ss}[MPa] = \% Mn \left(\frac{\% Mn'}{100}\right) K_{Mn} + \% Si \left(\frac{\% Si'}{100}\right) K_{Si}$$
 (Equação 11)

A intensidade do endurecimento por solução sólida afeta e é afetado por outros mecanismos de endurecimento, o que dificulta a sua quantificação isolada. O endurecimento por precipitação reduz os efeitos do endurecimento por solução sólida [57].

Cabe ressaltar que além da resistência mecânica os solutos intersticiais e substitucionais influenciam significativamente em outras propriedades como a ductilidade, a taxa encruamento, a tenacidade, entre outras.

#### 2.13.2. Endurecimento por tamanho de grão

A dependência da tensão de escoamento com o tamanho de grão é dada pela relação de Hall-Petch (equação 12) onde  $\sigma_v$  é a tensão de escoamento,  $\sigma_i$  é a tensão de fricção do ferro oposta ao movimento das discordâncias no grão (ou força de Pierls – Nabarro),  $K_v é$  o coeficiente de endurecimento para os grãos e d é o diâmetro de grão médio. Esta relação é aplicada para grãos entre 0,3 e 400  $\mu$ m em aços ferríticos. Segundo Pickering e Gladman [63]  $\sigma_i$  = 54 MPa e K<sub>v</sub> encontra-se na faixa de 21,4 a 23,5 MPa.mm<sup>1/2</sup>. Para um aço ARBL, cuja composição química é 0,1%C - 1,4%Mn - 0,2%Si - 0,04%Nb - 0,07%V -0,008%N, observa-se que  $\sigma_i$  = 54 MPa e K<sub>v</sub> = 21,4 MPa.mm<sup>1/2</sup>. A contribuição do endurecimento devido ao refino de grão é dada pelo termo  $\Delta \sigma_y = k_y d^{-1/2}$ . Este é o único mecanismo de endurecimento que eleva simultaneamente a resistência mecânica e a tenacidade, pois reduz a temperatura de transição dúctil-frágil (T<sub>D-F</sub>). A equação 13 descreve a T<sub>D-F</sub> da ferrita, aproximada para uma relação linear entre d<sup>-1/2</sup> e a T<sub>D-F</sub>, onde  $\beta$  e C são constantes e d é o diâmetro do grão. O refino de grão aumenta, adicionalmente ao limite de escoamento, a deformação total de fratura, porém a ductilidade uniforme anterior à instabilidade plástica não é afetada pelo tamanho de grão [57].

$$\sigma_{y} = \sigma_{i} + k_{y}d^{-1/2} \text{ (Equação 12)}$$
  
$$\beta T_{D-F} = \ln\beta - \ln C - \ln d^{-1/2} \text{ (Equação 13)}$$

#### 2.13.3. Endurecimento por precipitação

O uso de nióbio, titânio e vanádio promove uma combinação de endurecimento por refino de grão e precipitação. Os principais sistemas de precipitação aplicados comercialmente para aços de alta resistência e baixa liga aplicam estes microligantes [64, 65]. As contribuições por precipitação para a resistência estão em torno de 130 MPa, diminuindo à medida que a precipitação torna-se mais grosseira [59]. Assim, o endurecimento por precipitação depende da quantidade, do tamanho e do local em que se forma o precipitado, estando estas características associadas ao momento do processamento em que ocorreu a precipitação.

As taxas de resfriamento afetam as temperaturas de transformação de fase e por conseqüência a intensidade do endurecimento por precipitação. Taxas mais rápidas de resfriamento, ainda mantendo a estrutura ferrítica-perlítica, podem evitar a precipitação. Taxas intermediárias causam endurecimento por precipitação máximo, enquanto baixas taxas de resfriamento promovem um super envelhecimento [57].

A tendência de precipitação é frequentemente representada pelo produto de solubilidade do precipitado. A efetividade destes elementos depende de sua solubilidade na austenita, que controla o quanto pode ser dissolvido e assim estar disponível para precipitar. Os produtos de solubilidade são avaliados, por exemplo, por equações do tipo a obtida por Irvine (equação 14). É importante que a composição dos aços respeite as proporções estequiométricas entre os percentuais de carbono e elementos microligantes (Nb:C, Ti:C ou V:C). Isto porque a máxima dependência da temperatura de solubilidade dos precipitados ocorre na composição estequiométrica, então, nesta composição, a máxima quantidade de precipitado será formada.

$$log_{10}[Nb]\left[C + \frac{12}{14}N\right] = \frac{-6770}{T} + 2,26$$
 (Equação 14)

Devido à alta solubilidade do  $V_4C_3$  comparada com NbC, aços microligados com vanádio podem endurecer por envelhecimento após temperaturas de normalização tais como 950°C. Isto não ocorre com aços microligados com nióbio, pois solubilidade do NbC a 950°C é muito pequena [57]. Assim na normalização, aços ao nióbio estão apenas endurecidos por refino de grão, enquanto aços ao vanádio estão endurecidos por ambos os

mecanismos, por refino de grão e por precipitação. Aços ao nióbio podem endurecer por precipitação se forem aquecidos a temperaturas mais elevadas nas quais mais NbC seja dissolvido, porém isto dissolverá os precipitados que refinam os grãos austeníticos afetando o refinamento final dos grãos ferríticos [57].

O efeito endurecedor depende se a partícula deforma ou não durante o escoamento da liga. As partículas deformáveis, precipitados coerentes, podem ser cortadas pelas discordâncias. O endurecimento é devido ao trabalho feito quando as discordâncias cortam os precipitados criando uma nova interface precipitado-matriz e devido ao rearranjo para união novamente da matriz com o precipitado (o que também dependerá da ordenação interna do precipitado). Este processo usualmente ocorre em ligas endurecidas por envelhecimento, o que produz endurecimento por deformação coerente e também devido ao trabalho realizado pelas discordâncias ao cortar os precipitados. Quando as partículas são indeformáveis as discordâncias contornam os precipitados desde que a tensão aplicada seja suficiente para que isto ocorra. Os precipitados coerentes apresentam um campo de tensão elástica ao redor que oferece grande resistência ao deslizamento das discordâncias, ainda que as discordâncias apenas passem próximas destes. Os precipitados incoerentes geralmente não são eficientes para impedir a movimentação das discordâncias. A figura 20 exibe esquemas para as interfaces coerentes e incoerentes.



Figura 20 – (a) Precipitado coerente (deformáveis), (b) Precipitação incoerente (indeformáveis) [62, 64]

O modelo de Ashby – Orowan (equação 15) possibilita estimar a contribuição do endurecimento por precipitação, onde  $\Delta \sigma_{ppt}$  representa a contribuição para o limite de escoamento devido ao endurecimento por precipitação e X é o tamanho dos precipitados (em  $\mu$ m) e f<sub>v</sub> é a fração volumétrica de um dado tamanho de precipitado (X).

$$\Delta \sigma_{ppt} = \frac{10.8\sqrt{f}}{X} \ln \left(\frac{X}{6.125.10^{-4}}\right)$$
 (Equação 15)

Deste modo, o modelo de Ashby – Orowan indica que o maior endurecimento resulta da maior fração volumétrica de partículas finas, o que depende da composição e do processamento. Cada classe de tamanho de precipitado terá uma contribuição em função da sua fração volumétrica.

Para aços microligados esta contribuição de endurecimento por precipitação pode variar entre 40 a 150 MPa [62]. Em aço contendo 0,04%C, 1,6%Mn e 0,064%Nb na condição laminada a precipitação de NbC na faixa de 4 a 16 nm contribui com 40 – 85 MPa para a resistência [57]. Contudo, aços submetidos a resfriamento acelerado após a laminação obtêm precipitação de NbC mais refinada, na faixa de 3 – 5 nm, e assim a contribuição do endurecimento por precipitação sobe para a ordem de 100 MPa [62]. Quando o processamento passa de laminação controlada para normalização, um aço ARBL contendo 0,12%C, 1,45%Mn e 0,025%V, a contribuição do endurecimento por precipitação de 120 para 70 MPa [57].

Além da resistência mecânica, os efeitos do endurecimento por precipitação em outras propriedades são [57]:

- A elevação da taxa de encruamento da curva tensão deformação, devido ao looping de discordâncias ao redor dos precipitados indeformáveis,
- A diminuição da tenacidade devido à elevação da temperatura de transição dúctil-frágil,
- Elevando a fração volumétrica de precipitados a ductilidade total de aços baixo carbono se reduz, pois os núcleos dos alvéolos se formam por trincamento das partículas de segunda fase ou por decoesão da interface destas partículas com a matriz.

Segundo Pickering [66] a contribuição para a resistência devido à precipitação pode ser calculada usando uma aproximação simplificada, multiplicando o teor total de cada elemento de liga que precipita pelo fator B associado à sua precipitação, conforme pode ser visualizado na tabela 5.

Tabela 5 – Fatores de multiplicação para determinar a contribuição para a resistência devido à precipitação [66]

Elemento de Liga e Precipitado	B máximo [MPa / % massa]	B mínimo [MPa / % massa]	Faixa de liga [% massa]
V como V <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	1000	500	0,00 - 0,15
V como VN	3000	1500	0,00 - 0,06
Nb como Nb(CN)	3000	1500	0,00 - 0,05
Ti como TiC	3000	1500	0,03 – 0,18

#### 2.13.4. Endurecimento por discordâncias

A tensão de escoamento,  $\sigma_f$ , pode ser relacionada com a densidade de discordâncias através da equação 16, onde  $\rho$  [m<sup>-2</sup>] é a densidade de discordância,  $\sigma_0$ , é a tensão de escoamento devido a outros mecanismos de endurecimento e k é uma constante que incorpora a constante  $\alpha$  (fator de Taylor), o módulo de cisalhamento (G) e a magnitude do vetor de Burgers (b). Através da teoria do encruamento teríamos que a contribuição para o endurecimento por discordâncias é dado pela equação 17. O valor do fator de Taylor para cristais CCC é  $\alpha$  = 2,733 [67] e apresenta dependência com a orientação [68]. Um menor fator de Taylor dos cristais favorece a deformação através da formação de uma maior densidade de discordâncias. O módulo de cisalhamento (G) do aço é igual a 83000 MPa [67]. O módulo do vetor de Burgers (b) assume 0,25 nm [67].

 $\sigma_{f} = \sigma_{0} + k\sqrt{\rho}$  (Equação 16)  $\Delta \sigma = \frac{\alpha}{2\pi} Gb\sqrt{\rho}$  (Equação 17)

O limite de escoamento aumenta com a elevação da densidade de discordâncias. A taxa de aumento do limite de escoamento se eleva com o aumento da deformação, ou seja, a taxa de encruamento depende da taxa na qual a densidade de discordâncias aumenta com a deformação. Isto significa

que a taxa de encruamento é muito dependente da maneira que as discordâncias estão distribuídas e interagem entre si.

No aço, os fatores que afetam a distribuição e a interação das discordâncias são [57]:

(1) o tamanho de grão, pois o refino aumenta a taxa de encruamento,

(2) deslizamentos cruzado e por escalada realizados pelas discordâncias,

(3) a interação das discordâncias com os precipitados ou átomos de soluto, que por fixarem as discordâncias evitam os seus movimentos,

(4) as temperaturas de recuperação e recristalização durante a deformação. A recuperação produz um tipo de poligonização da subestrutura. A recristalização proporciona a formação de novos grãos isentos de deformação.

As discordâncias podem ser introduzidas por trabalho a frio dos aços e também por [57]:

- deformações de têmpera, ou por deformações resultantes de transformações de fases de baixas temperaturas,
- diferenças na expansão térmica entre as partículas de precipitados e a matriz, ou por mudança de volume em decorrência da precipitação, o que pode gerar discordâncias localmente.

Além da resistência mecânica o endurecimento por discordância também afeta outras propriedades. Aumentando a densidade de discordâncias diminui a ductilidade e a tenacidade medida pela temperatura de transição dúctil-frágil. Discordâncias móveis são menos prejudiciais a tenacidade do que as discordâncias bloqueadas por precipitados e atmosferas de solutos [57]. Nos aços bainíticos de baixo carbono os contornos de subgrão de baixo ângulo (compreendendo arranjos de discordâncias) atuam como barreiras para o movimento das discordâncias e deste modo melhoram a resistência, porém não impedem a propagação da trinca de clivagem e assim não melhoram a tenacidade [57].

Quanto à formação de discordâncias devido à deformação a quente os aços austeníticos podem servir de referência na correlação entre densidade de discordâncias e a quantidade de deformação (equação 18). Na equação 18, k é o valor da taxa de geração de discordâncias, k =  $1,7x10^{16}$  [62],  $\rho$  é a densidade de discordância na austenita que exibe uma relação linear com a deformação ( $\epsilon$ ).

$$\rho = k.\mathcal{E}$$
 (Equação 18)

A densidade e a estrutura das discordâncias devido à deformação a quente é influenciada pela adição de liga e microligantes, aumentando com o percentual de carbono da liga. Os precipitados e átomos de soluto bloqueiam as discordâncias, aumentando o número de fontes de discordâncias e estimulando a geração de novas discordâncias. Observa-se (figura 21) que a formação de uma estrutura irregular de discordância aparece apenas após 30% de deformação a quente e os Clusters após 55% [62]. Estas deformações são muito maiores do que as aplicadas à temperatura ambiente para a formação das mesmas estruturas de discordâncias. É de conhecimento que durante o curvamento a quente (900 a 1050°C) as deformações no sentido da espessura não podem ultrapassar 12,5% [38, 46, 69]. Assim, tomando como referencial as deformações citadas na figura 21, o mais provável é que apenas discordâncias aleatórias se formem durante a operação de curvamento a quente.



Figura 21 – Desenvolvimento da estrutura de densidade de discordâncias em aço ferrítico durante diferentes quantidades de deformação a quente na faixa de 1100°C a 900°C, (a) 10%, discordâncias aleatórias, (b) 30%, estrutura irregular de discordâncias, (c) 55%, clusters e (d) 96%, estrutura de células de discordâncias [70]

Também é fato que a temperatura de curvamento sofre redução ao longo da espessura de parede em função do afastamento da bobina de indução. A evolução do tamanho de grão austenítico afetará a taxa de encruamento, aumentando-a à medida que a temperatura diminui ao longo da espessura, influenciando a densidade de discordâncias durante o processamento a quente e com reflexos sobre a reação ferrítica e, portanto sobre as propriedades mecânicas finais. Porém a densidade de discordância presente na microestrutura final da curva dependerá da taxa de resfriamento e das temperaturas de transformação de fases ao longo da espessura de parede.

Durante a laminação, sabe-se que para a ocorrência do processo de recristalização dinâmica (durante a deformação) é necessário que o material alcance um nível de deformação crítica, que geralmente é 80% da deformação associada à tensão de pico [71]. A figura 22 [34,72] mostra a deformação crítica para a completa recristalização da austenita, comparando um aço ao carbono com um aço microligado ao nióbio. Observa-se que a máxima deformação permitida para a operação de curvamento a quente não proporciona a recristalização da austenita em aço ARBL (figura 22).



Figura 22 – Deformação crítica para a completa recristalização de austenita, comparando um aço ao carbono com um aço microligado ao nióbio, quando deformados na faixa de temperatura de deformação entre 950 a 1100°C [72]

Devido às interações entre as discordâncias e os precipitados que ocorrem durante o deslizamento, Kostryzhev [62] observou em aços C-Nb-V na condição laminada a existência de numerosos loops de discordâncias ao redor de precipitados (figura 23).



Figura 23 – Estrutura de discordâncias para o aço C-Nb-V na condição como laminado (a) região com alta e (b) baixa densidade de discordância, (c,d) na condição como recozido a 550°C por 30 min (e) looping de discordâncias ao redor de um precipitado de microligante, na condição laminado e (f) Interação entre discordância e precipitado exibindo o corte de uma partícula rica em Nb, Ti e V por uma discordância [62]

Na microestrutura ferrítica, Kostryzhev [62] caracterizou a ocorrência de regiões, cujas densidades de discordâncias apresentavam diferenças significativas, observando variações ao longo da espessura de parede de uma chapa de aço microligado ao Nb e V. Obteve que a densidade de discordâncias no meio da espessura era aproximadamente três vezes maior do que em regiões mais superficiais da espessura. As diferenças também ocorrem em função da condição de processamento do aço, sendo que para a condição laminada Kostryzhev [62] caracterizou uma densidade média de discordâncias de p = 4,0x10<sup>14</sup> m<sup>-2</sup>. Esta densidade de discordâncias é creditada às deformações intensas aplicadas abaixo da temperatura a partir da qual não ocorre a recristalização e também devido ao grande número de fontes de discordâncias, o que eleva a taxa de geração de discordâncias. O blogueio devido à interação com os precipitados gera novas fontes de discordância. Submetendo este aço a um recozimento a 500°C durante 30 minutos é promovida a redução da densidade de discordâncias para  $\rho = 1,5 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ , embora a densidade numérica de partículas de precipitados aumente de 186 para 894 um<sup>-3</sup> da condição laminada para recozida e o tamanho médio destas partículas se mantenha aproximadamente constante em 19 nm. Kostryzhev [62] mostra que passando da condição laminada para recozida acarreta alterações na densidade numérica dos precipitados, no espaçamento médio entre as partículas e no comprimento médio das discordâncias. Isto afeta o número máximo de interações dos precipitados por discordância, supondo-os homogeneamente distribuídos.

Uma maneira de estimar a densidade de discordâncias é através da correlação existente com as temperaturas de transformação de fase [28] (figura 24) e assim estimar sua contribuição no endurecimento através da equação teórica do encruamento. Pode ser assumido, para aços baixa liga, que a densidade de discordâncias depende principalmente da temperatura de transformação de fase da austenita para diferentes tipos de ferrita (poligonal, quase-poligonal, acicular, Widmanstätten, bainítica e martensítica), devido à influência desta temperatura sobre a microestrutura, refinamento e resistência mecânica do aço. Por exemplo, para um aço ferrítico – bainítico da classe API X80 na condição de laminado a densidade de discordâncias medida na ferrita ficou na faixa entre 0,5x10<sup>13</sup>m<sup>-2</sup> a 10x10<sup>13</sup>m<sup>-2</sup>, enquanto na bainita a faixa observada foi de 5x10<sup>13</sup> a 30x10<sup>13</sup>m<sup>-2</sup> [62]. A relação empírica, proposta por Takahashi e Bhadeshia, é valida na faixa de temperaturas entre 570 a 920K (297

a 647°C) e correlaciona a densidade de discordâncias (p  $[m^{-2}]$ ) com a temperatura de transformação de fases (T [K]) em acordo com a equação 19. Para a reação martensítica T assume o valor de M<sub>s</sub>. A contribuição para o endurecimento seria obtida pela extrapolação da densidade de discordâncias na equação 19 e substituição deste valor na equação 17, gerando a equação 20.



Figura 24 – Densidade de discordâncias da martensita, bainita, ferrita acicular e da ferrita de Widmanstätten em função da temperatura de transformação [28]

Uma alternativa à microscopia eletrônica de transmissão para determinar a densidade de discordâncias é correlacioná-la ao alargamento dos picos de difração de Raios X [28, 73 a 76]. Através do difratograma é possível analisar as microdeformações não uniformes em função dos alargamentos dos picos de difração. Estas microdeformações não uniformes deslocam sistematicamente os átomos de suas posições ideais. Contudo, o tamanho dos cristalitos também promove o alargamento dos picos de difração, cujo efeito pode ser separado. A metodologia que aplica difração de Raios X para determinar as microdeformações e as respectivas densidades de discordâncias será abordada na seção 2.14.3. Outras possibilidades para estimar a densidade de discordâncias são através da dilatometria de alta resolução [77] e pela técnica de electron channeling no microscópio eletrônico de varredura para obter imagens por contraste de difração [78].

#### 2.13.5. Endurecimento por transformação de fases

As estruturas de muitos aços de ARBL compreendem principalmente ferrita e perlita. Outros aços ARBL também podem ter misturas de ferrita e bainita, microestruturas bainíticas ou de martensita revenida [57]. A dependência da microestrutura vai além da microestrutura resolvível por microscopias óptica e eletrônica de varredura, envolvendo também características como concentração de soluto e estrutura de defeitos (como as discordâncias). A temperatura de transformação de fases da austenita para ferrita afeta todos os mecanismos de endurecimento, geralmente aumentando a sua intensidade. No geral, quanto menor a temperatura de transformação de fases maiores serão: a quantidade de solutos em solução sólida, o refino de grão, a densidade de discordâncias e o refino das fases precipitadas dispersas.

# 2.13.5.1. Relação entre a microestrutura ferrítica – perlítica e propriedades mecânicas

Para aços planos C-Mn de baixo carbono compreendendo estruturas ferrítica-perlíticas pode ser observado que [57]:

(a) Perlita (ou seja, o carbono) tem pequeno ou nenhum efeito no limite de escoamento de aços baixo carbono;

(b) O nitrogênio livre tem um efeito acentuado, mas sua solubilidade é limitada, porém tem efeito prejudicial sobre a tenacidade;

(c) Existe um efeito acentuado de endurecimento do refinamento de grão.

 (d) Tanto o percentual de perlita quanto o refinamento de grão contribuem para o limite de resistência.

Os limites de escoamento e de resistência podem ser estimados pelas equações 21 e 22 [57], onde os elementos de liga estão em percentual de massa e N<sub>f</sub> é o teor de nitrogênio livre (solubilizado).

$$LE(MPa) = 15,4.[3,5+2,1.\%Mn+5,4.\%Si+23.\%N_{f}+1,13.d^{-1/2}]$$
(Equação 21)  
$$LR(MPa) = 15,4.[19,1+1,8.\%Mn+5,4.\%Si+0,25.\%Perlita+0,5.d^{-1/2}]$$
(Equação 22)

Aumentando a fração volumétrica de perlita ocorre a elevação da taxa de encruamento e a redução da tenacidade em função do aumento da temperatura de transição dúctil-frágil e diminuição da energia Charpy absorvida. A temperatura de transição dúctil-frágil (T<sub>D-F</sub>) pode ser estimada através da equação 23 [57], onde se observa que o aumento dos percentuais de perlita, de nitrogênio livre e de solutos substitucionais é prejudicial para a tenacidade. Embora não exista um efeito aparente do Mn porque este efeito é incorporado aos efeitos do tamanho de grão, cujo refinamento é muito benéfico.

 $T_{D-F}(^{\circ}C) = -19 + 44\% Si + 700(\sqrt{N_f}) + 2,2\% Perlita - 11,5d^{-1/2}$  (Equação 23)

# 2.13.5.2. Relação entre as microestruturas bainíticas e propriedades mecânicas

Aços bainíticos visam associar a máxima tenacidade ao impacto com altos níveis de resistência mecânica. No resfriamento a taxa máxima de transformação da reação bainítica ocorre a aproximadamente 650°C, sendo formada a bainita superior de baixo carbono [57]. Com o decréscimo da temperatura de transformação a microestrutura torna-se mais fina e acicularizada e abaixo de cerca de 550°C a estrutura predominante muda de bainita superior para bainita inferior [57].

A resistência mecânica destes aços pode ser obtida em resfriamento ao ar diretamente após a laminação ou tratamento térmico de normalização [57], o que é importante para uma eventual operação de curvamento a quente por indução.

O limite de resistência, para um aço bainítico de baixo carbono na condição não revenida, foi associado à composição química através da equação empírica 24.

LR(MPa) = 15,4[16 + 125(C) + 15(Mn + Cr) + 12(Mo) + 6(W) + 8(Ni) + 4(Cu) + 25(V + Ti)](Equação 24)

A razão para este tipo de relação é que a resistência mecânica está linearmente relacionada com a temperatura de transformação de fase, a qual por sua vez é linearmente relacionada com a temperatura de formação da bainita (Bs ou B<sub>50%</sub>), que é função linear da composição química. Consequentemente,

existe uma relação linear entre limite de resistência e teor de elementos de liga, a partir da qual o limite de escoamento também pode ser correlacionado através da equação 25. O limite de escoamento para estes aços com microestruturas de ferrita acicular ou bainita de baixo carbono também pode ser estimado através da equação 26 [42], onde se observa a dependência com o tamanho da ripa (d<sub>L</sub> [mm]) de ferrita bainítica (formada por contornos de grãos de baixo ângulo).

$$LE_{0,2\%}(MPa) = 0,67 + 0,55[LR(MPa)]$$
 (equação 25)

$$LE_{0,2\%}(MPa) = 88 + 37Mn + 83Si + 2900N_{Sol} + \frac{15.1}{\sqrt{d_L}} + \sigma_{disc} + \sigma_{ppt}$$
 (Equação 26)

Os mecanismos de endurecimento envolvidos na resistência mecânica das estruturas bainíticas têm suas intensidades aumentadas com a redução da temperatura de transformação, por exemplo, a densidade de discordância na ferrita bainítica. As alterações nas temperaturas de transformação de fases e seus efeitos sobre a microestrutura bainítica e suas propriedades mecânicas encontram-se na figura 25.

Na bainita superior o endurecimento por discordâncias é incorporado no efeito do tamanho de grão, pois as discordâncias em grande parte formam os contornos de grão das ripas de ferrita bainítica, mas na bainita inferior o endurecimento por discordâncias tende a ser incorporado ao efeito da dispersão de carbonetos [57]. O endurecimento por solução sólida ocorre devido ao carbono dissolvido na ferrita bainítica, que aumenta com a redução da temperatura de transformação [57]. A interação da solução sólida presente na ferrita bainítica com as discordâncias promove endurecimento adicional [57].

Uma estimativa para a temperatura de transformação dúctil – frágil ( $T_{D-F}$ ) pode ser obtida através da equação 27, onde d é o espaçamento médio entre os contornos de alto ângulo da austenita prévia. O aumento destas contribuições por discordâncias e por precipitação promove a elevação da  $T_{D-F}$  sendo, portanto, prejudicial à tenacidade.

$$T_{D-F} = -19 + 44Si + 700\sqrt{N_{Sol}} + 0,26(\sigma_{disc} + \sigma_{ppt}) - \frac{11,5}{\sqrt{d}}$$
 (Equação 27)

Revenir a baixas temperaturas a bainita superior não é uma opção para aumentar a tenacidade, pois não haverá amaciamento [57]. Contudo, o revenido da bainita inferior reduzirá a resistência e produzirá uma diminuição da temperatura de transição [57].



(C)

Figura 25 – Efeitos da temperatura de transformação (a) na tendência qualitativa da microestrutura bainítica, (b) na espessura das subunidades de ferrita bainítica para vários aços e (c) no limite de resistência [28]

### 2.13.5.3. Relação de microestrutura e propriedades mecânicas para a martensita revenida

Carbono em solução sólida, alta densidade de discordâncias, precipitação, restrição do caminho livre das discordâncias pelos contornos de maclas, interação entre átomos de carbono e discordâncias e o tamanho refinado das placas e das ripas martensíticas são os mecanismos de endurecimento atuantes da martensita revenida. Nesta microestrutura a correlação entre microestrutura e limite de escoamento (0,2%) pode ser ajustado pela equação 28 [57], onde  $\rho$  é a densidade de discordâncias, linhas/cm<sup>2</sup>,  $\lambda$  é o espaçamento entre partículas de precipitados (°A) e w é o percentual em massa de carbono em solução sólida. Pode ser visto que o tamanho de grão não entra na relação porque esta é controlada pelo espaçamento entre as partículas, ou seja, os precipitados fixam os contornos de grãos da ferrita martensítica revenida e de fato  $\lambda$  é o parâmetro controlador como é invariavelmente inferior ao intercepto linear médio do tamanho de grão.

$$LE_{0.2\%}[MPa] = 16.3x10^{3} \left( \rho^{1/2} + \lambda^{-1} + 1.1w^{1/3} \right)$$
 (Equação 28)

# 2.13.5.4. Relação de microestrutura e propriedades mecânicas para aços contendo constituintes AM e fases duras na matriz ferrítica

Para matrizes bifásicas a metodologia e modelos citados na literatura [79 a 82] estimam os limites de escoamento e de resistência embasando-os no caminho livre médio ferrítico ( $L_{cox}$ ) disponível para a movimentação de discordâncias. Este é delimitado pelos contornos da ferrita com os constituintes duros dispersos na matriz, como os constituintes  $\beta$  (martensítico / bainítico) e AM (austenita / martensita), servindo de barreiras mais eficazes no bloqueio das discordâncias do que os contornos de grãos ferríticos. Nestes modelos o tamanho dos constituintes  $\beta$  e AM e suas durezas praticamente não afetam os valores do limite de escoamento, pois se deformarão muito pouco na faixa de alongamento uniforme em questão. As equações 29 e 30 [79 a 82] estimam os limites de escoamento e resistência, respectivamente, onde f<sub> $\beta$ </sub> é a fração volumétrica e d<sub> $\beta$ </sub> é o tamanho médio da segunda fase em µm.

$$LE(MPa) = 203 + 855. \frac{1}{\sqrt{L_{\alpha\alpha}}} \text{ (Equação 29)}$$
$$LR(MPa) = 266 + 548. \sqrt{\frac{f_{\beta}}{d_{\beta}}} + 1741. \frac{1}{\sqrt{L_{\alpha\alpha}}} \text{ (Equação 30)}$$

# 2.13.6. Efeitos do revenimento sobre o endurecimento por precipitação

Um dos principais efeitos do revenimento é o endurecimento secundário devido à precipitação de elementos de liga formadores de carbonetos e nitretos. O endurecimento secundário ocorre a temperatura de revenido de 500°C para carbonetos de cromo (Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>), a 575°C para carbonetos de molibdênio (Mo<sub>2</sub>C) e na faixa de 600 – 625°C para carbonetos de vanádio ( $V_4C_3$ ) [57]. Abaixo de 6%Cr, o carboneto de cromo precipitado é Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, que gera um falso endurecimento secundário por ser susceptível a um rápido e superenvelhecimento quando a temperatura de revenido aumenta para 700°C [57]. O molibdênio quando adicionado na faixa de 1 a 3%Mo promove endurecimento secundário devido à precipitação de Mo<sub>2</sub>C que em aço contendo 5%Cr é formado preferencialmente ao Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> [57]. O vanádio quando usado na ordem de 0,5%V pode também produzir endurecimento secundário, com V<sub>4</sub>C<sub>3</sub> sendo formado [57]. Adições de 0,5%V em um aço contendo 2%Mo não são suficientes para formar V<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, pois o vanádio se dissolve no Mo<sub>2</sub>C estabilizando-o [57]. O vanádio aumenta o parâmetro de rede do Mo<sub>2</sub>C o que aumenta sua estabilidade e resulta em uma intensidade maior do endurecimento secundário. Assim, o vanádio favorece a formação Mo<sub>2</sub>C a altas temperaturas e torna seu superenvelhecimento mais lento. Este comportamento do vanádio entrando em solução sólida nos carbonetos de molibdênio pode explicar a não detecção de carbonetos de vanádio em resíduos de dissolução ácida de aços microligados ao Nb, Ti e V [17, 65]. Para adições maiores do que 0,5%V inicia a formação do V<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, mas apenas se o carboneto rico em vanádio se dissolver completamente em altas temperaturas de austenitização.

### 2.14. Metodologias aplicadas na caracterização dos mecanismos de endurecimento por precipitação e por densidade de discordâncias

Esta seção aborda de maneira mais aprofundada as formas de caracterização da precipitação e da densidade de discordâncias. Ambas podem ser obtidas com a realização de diferentes técnicas, entre elas a difração de Raios X e a microscopia eletrônica de transmissão (folhas finas).

# 2.14.1. Caracterização da precipitação por microscopia eletrônica de transmissão

Através da figura 26 [83] observa-se o sistema de iluminação do microscópio de transmissão quanto às condições técnicas para a formação de imagens de campo claro, campo escuro centrado, feixe fraco e imagem de rede.



Figura 26 – Sistema de iluminação para diferentes técnicas [83]

Os precipitados podem ser visíveis por dois mecanismos básicos de contraste, a distorção que eles causam na matriz adjacente (contraste de deformação) e a difração da estrutura cristalina dos precipitados (contraste de orientação e fator de estrutura). Precipitados esféricos aparecem idênticos em qualquer orientação e são caracterizados pelo seu tamanho e o sinal e a magnitude de seus campos de deformação (intersticial ou vacância). Com o primeiro mecanismo os precipitados são considerados como um defeito. Os precipitados podem agir como centros de deformação, loops de discordâncias, dipolos de discordâncias ou falhas de empilhamento que podem ser pesquisados em um experimento g.b (critério da invisibilidade). Com o segundo

mecanismo, é possível formar imagens de campo escuro dos precipitados e conduzir análises de g.b de qualquer defeito presente dentro dos precipitados [84]. A base de qualquer análise de precipitação é escolher a orientação certa e a condição de difração. Pequenos precipitados são mais visíveis através de seus campos de deformação, ou seja, devido à distorção que eles causam na matriz adjacente. O campo de deformação pode ser mapeado através da aplicação do critério da invisibilidade (g.b), trazendo um conjunto de planos cristalinos de cada vez para a condição de forte difração. Partículas esféricas em uma matriz elasticamente isotrópica causam campos de deformação esféricos simétricos e comportam-se de maneira idêntica para todos os vetores de difração [84]. O comportamento do contraste em condições diferentes de difração dependerá da característica do campo de deslizamento que, por sua vez, está relacionado com a forma das partículas.

### 2.14.2. Caracterização da densidade de discordâncias por microscopia eletrônica de transmissão

As discordâncias são defeitos lineares gerados para reduzir a energia de tensão elástica total da rede cristalina. A estrutura CCC apresenta escorregamento em planos que contêm a direção de máxima densidade atômica <111>, tais como {110}, {112} e {123}, sendo o vetor de Burgers das discordâncias móveis do tipo a/2<111>. Este representa o mais curto vetor de translação da rede expresso em termos de constante de rede (a). Os metais CCC apresentam no total 48 sistemas de deslizamento, onde a ocorrência de escorregamento cruzado pode ser facilitado, pois as famílias de planos {110} e {112} apresentam ambas três planos e a família {123} apresenta seis planos que se interceptam ao longo de uma mesma direção compacta <111> [34, 85 a 87].

Para caracterizar a densidade de discordâncias através da MET é necessário obter imagens por contraste de difração em condição de dois feixes. Procede-se traçando uma linha de teste de comprimento conhecido, por exemplo, na imagem de campo claro obtida e na qual será realizada a contagem do número de intersecções entre a linha de teste e as discordâncias (N). O cálculo da densidade de discordâncias aleatoriamente orientadas pode ser feito através da equação 31 [m/m<sup>3</sup>], onde M é a ampliação da micrografia, L é o comprimento da linha de teste e t é a espessura da folha fina (espessura

penetrada pelo feixe transmitido). No lugar das linhas retas aleatórias as intersecções podem ser contadas utilizando dois círculos concêntricos [88] objetivando a minimização de qualquer efeito relacionado com a orientação das discordâncias. Um esboço do processo de quantificação da densidade de discordâncias pode ser observado na figura 27 [85].

$$\rho = \frac{2NM}{Lt}$$
(Equação 31)



Figura 27 – Equivalência entre uma linha de teste na imagem projetada e um plano de teste na lâmina fina [85]

Para caracterizar a densidade de discordâncias por microscopia eletrônica de transmissão é necessário determinar a espessura (t) através da qual o feixe penetra o cristal. Este valor depende da inclinação da amostra, e da espessura verdadeira do cristal (t<sub>0</sub>) a uma inclinação zero. A espessura da folha fina pode ser estimada através da contagem dos contornos de extinção. Na condição de dois feixes a espessura é dada pela equação 32, onde  $\eta_g$  é o número de franjas de extinção associado ao feixe difratado (representado pelo vetor g da rede recíproca). O termo  $\xi_g$  é a distância de extinção para este vetor g e voltagem de aceleração. A folha fina pode ser inclinada de tal maneira que o grão a ser examinado esteja na condição de Bragg, a condição na qual a distância de extinção é definida (e é máxima). A utilização de franjas espessura desta maneira pode conduzir a alguns erros dependendo das condições de difração no grão adjacente, mesmo utilizando a condição de dois feixes [88].

 $t = \eta_g \zeta_g$  (Equação 32)

Uma questão importante para a determinação da densidade de discordâncias de um material, e que influencia diretamente nas estimativas para a contribuição do endurecimento envolve o critério de invisibilidade. A possibilidade das discordâncias se revelarem ocorre em função da relação entre o vetor de Burgers e o vetor g da rede recíproca. Quando g.b = 0 observa-se que as discordâncias não são visíveis e não haverá contraste, isto é chamado de critério de invisibilidade. O critério da invisibilidade é aplicado apenas para discordâncias em hélice. Para discordâncias em cunha ('), ambos g.b' e g.b' ^ u devem ser zero para a completa invisibilidade, contudo, na prática interpreta-se g.b' = 0 e g.b' ^ u  $\neq$  0 como um indicativo da invisibilidade das discordâncias. Porém, ainda será possível visualizar a discordância se g.bxu  $\geq$ 0,64 [89].

A utilização do contraste de difração aplicando a técnica de dois feixes deve gerar algumas discordâncias invisíveis, cujo percentual pode ser estimado. Após a densidade de discordâncias ter sido medida diretamente das micrografias, esta pode ser corrigida adicionando a parte que estaria invisível devido ao método de obtenção de imagens com dois feixes, assumindo que a maioria das discordâncias tem o vetor de Burgers a/2<111>. Yang [88] estima que a densidade de discordâncias poderia ser: superestimada em 26% para g = <110>, subestimada em 20% para g = <200> e superestimada em 7% para g = <211>. Quanto às experiências práticas e técnicas aplicadas na caracterização de discordâncias, estas podem ser observadas nas bibliografias [85, 88 a 95].

Como referência geral observa-se na literatura que a densidade de discordâncias de um aço recozido encontra-se na ordem de  $10^{10}$  a  $10^{12}$  m<sup>-2</sup>, para um aço submetido a deformação a frio na ordem de  $10^{13}$  a  $10^{14}$  m<sup>-2</sup> e de aços submetidos a encruamentos mais severos, na ordem  $10^{15}$  a  $10^{16}$  m<sup>-2</sup> [36]. Em aços modernos após processo termomecânico controlado a densidade de discordâncias se encontra na faixa de  $10^{13}$  a  $10^{14}$  m<sup>-2</sup> [64,88]. Para materiais laminados a quente no campo bifásico (entre Ar<sub>3</sub> e Ar<sub>1</sub>) a densidade de discordâncias torna-se significativa para o endurecimento do material. Uma densidade de discordâncias na ordem de  $10^{14}$  m<sup>-2</sup> contribui com cerca de 145 MPa para a resistência de um aço [88]. Assim, o endurecimento por discordâncias de aços deformados abaixo de aproximadamente 700°C deve ser considerado, tal como ocorre no material deste estudo na condição de como recebido.

Kratochvil [90] cita que as discordâncias produzidas guando um metal é deformado tendem a formar aglomerados em vários tipos de formações densas separadas por regiões relativamente livres de discordâncias. Ol'shanets'kyi [96] estudou a distribuição de probabilidade da densidade de discordâncias nos aços, observando que esta distribuição depende do tipo de função que correlaciona o limite de escoamento com a densidade de discordâncias. Para um modelo linear de endurecimento, ocorre uma distribuição normal cujos parâmetros dependem da orientação dos cristalitos em torno do eixo de deformação. Neste caso a melhor condição de deslizamento corresponde à inclinação de 45° com relação ao eixo de laminação. Esta dependência da distribuição da densidade de discordância com ângulo de inclinação para eixo de laminação (0°, 45° e 90°) está relacionado com a anisotropia do material. No caso, uma inclinação de 90° para o eixo de laminação corresponde à distribuição associada a baixos valores de densidade de discordâncias, enquanto a direção de laminação (0°) corresponde a uma distribuição com relativamente alta densidade de discordâncias e com espalhamento significativo. Para uma correlação parabólica entre limite de escoamento e densidade de discordâncias a distribuição de discordâncias é do tipo Weibull e pode ser plotada para diferentes índices de endurecimento. As considerações expostas por Kratochvil [90] e por Ol'shanets'kyi [96] são necessárias para a melhor compreensão dos resultados.

#### 2.14.3. Caracterização da densidade de discordâncias por DRX

Para amostras destinadas a DRX os cuidados iniciais recaem sobre possíveis deformações superficiais de corte e geradas durante a preparação superficial (corte, lixamento e polimento). Para determinar a densidade de discordância a partir das microdeformações caracterizadas através da DRX é indicado após a preparação metalográfica padrão, a realização de um polimento eletrolítico. Xiujun [97], Dutta [98] e ASM Handbook Volume 9 [99] citam opções de eletrólitos para polimento eletrolítico de aços.

A densidade de discordâncias pode ser obtida através do alargamento dos picos de difração de Raios X. A literatura reporta [73, 97, 98, 100 a 120] métodos para a quantificação da densidade de discordâncias a partir dos dados de DRX, como os procedimentos de Willamson-Hall (W-H) modificado e os de Warren-Averbach (W-A) que se embasam na análise do alargamento dos picos de DRX. Os dois métodos clássicos para a separação dos efeitos do tamanho do cristalito e das microdeformações no alargamento dos picos de difração são os procedimentos (1°) Williamson-Hall (W-H) e (2°) Warren-Averbach (W-A). O primeiro é embasado na largura a meia altura (FWHM) ou na largura integral dos picos de DRX, enquanto o segundo é embasado no coeficiente de Fourier dos perfis de difração. Os tamanhos dos cristalitos e as microdeformações têm uma dependência diferente com o valor do ângulo de Bragg ( $\theta$ ). O efeito da microdeformação não uniforme pode ser avaliado através da declividade do gráfico  $\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl} \times 4sen \theta_{hkl}$ , sendo que a microdeformação não uniforme receberá a medida desta declividade [73 a 75]. O parâmetro β é a medida do alargamento do pico de difração. A densidade de discordâncias poderá ser calculada em acordo com a equação 33 [74], onde  $\varepsilon$  é a medida da microdeformação não uniforme (equação 34 [76]) e b é o vetor de Burgers das discordâncias na ferrita (equação 35, onde a é o parâmetro de rede da ferrita). Porém, segundo Miranda [76], para determinar o tamanho de cristalito e a microdeformação simultaneamente, os

gráficos  $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} \times sen \theta$  devem formar uma reta, caso contrário torna-se impossível a utilização do método descrito por Williamson e Hall, pois tanto o tamanho de cristalito como a microdeformação são propriedades dependentes da direção cristalográfica. Assim, para materiais que apresentam textura, é necessário analisar cada direção cristalográfica independentemente para determinar as microdeformações.

$$\rho = \frac{6\pi \varepsilon^2}{b^2} \text{ (Equação 33)}$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta a}{a} = \frac{\beta \cot g\theta}{2} \text{ (Equação 34)}$$

$$b = \frac{a_{CCC}^{Ferrita} \cdot \sqrt{3}}{2} \text{ (Equação 35)}$$

Na presença da anisotropia induzida por deformação os pontos do gráfico de W-H clássico não seguem uma curva suave o que impossibilita uma regressão confiável dos dados [98], sendo a origem do comportamento aparentemente irregular dos gráficos  $\Delta k \times k$  [108]. A anisotropia induzida pela deformação pode ser quantificada por um modelo de deformação média quadrada < $\epsilon^2$ >. Contudo, o alargamento dos picos de difração em função das microdeformações é devido à [109, 110]: discordâncias, falhas de empilhamento, precipitados, gradientes de concentração na solução sólida, contornos de grãos severamente distorcidos em materiais nano cristalinos e tipos diferentes de tensões internas ou deformações heterogêneas.

Quando o alargamento dos picos de DRX está intimamente associado aos efeitos dos campos de deformação de longo alcance, é assumido [111] que a causa principal do alargamento por microdeformação é devido à ação dos defeitos lineares da rede cristalina, ou seja, das discordâncias. Esta teoria é considerada a base do modelo das discordâncias para avaliar o alargamento dos picos de DRX devido à deformação, e do modelo de discordâncias para materiais que apresentam anisotropia induzida pela deformação, cuja avaliação é feita através dos gráficos de W-H modificados. A inclinação dos gráficos de W-H modificados ( $\Delta k \times kC^{1/2}$ ) fornece uma medida qualitativa para a microdeformação ou para a deformação média quadrática,  $\langle \epsilon_{k,L}^2 \rangle$ , dominante no material [108].

Os efeitos da anisotropia induzida por deformação podem ser resumidos na dependência que o fator de contraste das discordâncias exibe em função dos índices hkl dos planos cristalinos difratados pelos Raios X. Ungár [109] cita que este modelo é uma poderosa ferramenta de análise do deslizamento, da população de vetores de Burgers, auxiliando no estudo da plasticidade embasado na análise dos perfis de DRX. A substituição de k, no método clássico, por  $kC^{1/2}$ , no método de W-H modificado, é sugerida por Ungár [113]. A largura a meia altura e a largura integral seguem curvas suaves quando plotadas em função de  $kC^{1/2}$ . O parâmetro C é denominado fator de contraste das discordâncias. O gráfico de W-H modificado utilizando a largura a meia altura fornece o parâmetro estável de tamanho, D. A avaliação do padrão de difração é feita assumindo que o alargamento é causado pelas discordâncias e a largura a meia altura dos picos de DRX pode ser dada pelo gráfico de W-H modificado

através da equação 36 e sua forma quadrática na equação 37 [114], onde  $\rho$  e b são a densidade de discordâncias e o módulo do vetor de Burgers. O parâmetro de tamanho aparente, D, é obtido quando K = 0 na equação 36. Quando  $\Delta k$  = FWHM observa-se que  $\gamma$  = 0,9. O parâmetro M é dependente do raio de corte externo efetivo das discordâncias, podendo ser obtido da cauda dos picos de difração através do coeficiente de Fourier [121]. Segundo Renzetti [101], Cernatescu [110] e Cubicza [115] a magnitude de M dá a resistência do caráter do dipolo de discordância. O contraste anisotrópico pode ser resumido através do fator de contraste das discordâncias, C, possibilitando a racionalização da anisotropia induzida por deformação em termos do gráfico de W-H modificado. Na equação 37 o parâmetro O representa um termo de ordem superior em  $k^4C^2$ , que segundo Dutta [98] por se tratar de um termo de quarta ordem  $O(k^4C^2)$  pode ser considerado desprezível. A densidade de discordâncias é dada por  $\rho$ . A largura a meia altura obtida do pico DRX é uma função de  $\Delta$  ( $2\theta$ ) (equação 38).

$$\Delta k = \frac{\gamma}{D} + \left(\frac{\pi M^2 b^2}{2}\right)^{1/2} \times \rho^{1/2} \times k \times C^{1/2} + O(k^2 C) \text{ (Equação 36)}$$
$$(\Delta k)^2 = \left(\frac{\gamma}{D}\right)^2 + \left(\frac{\pi M^2 b^2}{2}\right) \times \rho \times k^2 \times C + O(k^4 C^2) \text{ (Equação 37)}$$
$$\Delta k = \frac{2\cos\theta \left[\Delta (2\theta)\right]}{\lambda} \text{ (Equação 38)}$$

Os parâmetros  $\overline{C}_{h00}$  e q (equações 39 e 40) para as discordâncias no ferro alfa (CCC) indicam o caráter das discordâncias e são determinados [114] em função do fator de anisotropia elástica para cristais cúbicos, A<sub>i</sub> (equação 41),

e pela relação  $\frac{c_{12}}{c_{44}}$ , a saber: c<sub>11</sub>, c<sub>12</sub> e c<sub>44</sub> são constantes elásticas de segunda ordem.

$$\overline{C} = \overline{C}_{h00}(1 - qH^2) \text{ (Equação 39)}$$

$$H^2 = \frac{(h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2)}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} \text{ (Equação 40)}$$

$$Ai = \frac{2c_{44}}{c_{11} - c_{12}} \text{ (Equação 41)}$$

As constantes elásticas são aquelas que governam o comportamento elástico de um material, com deformações proporcionais a tensões aplicadas, em acordo com a Lei de Hook. A simetria da rede cristalina cúbica reduz as 21 constantes elásticas para apenas 3 constantes elásticas independentes (c<sub>11</sub>, c<sub>12</sub> e c<sub>44</sub>) [122]. São afetadas pela temperatura, composição das fases constituintes, porosidade e direção cristalográfica [123 – 126]. O grau de anisotropia elástica é definido através da constante de Zener (A<sub>i</sub>) na equação 41. Um sólido isotrópico perfeito apresenta fator de anisotropia elástica (A<sub>i</sub>) igual a 1. Os critérios para estabilidade elástica e modelos para o cálculo das constantes elásticas podem ser encontrados em Benyelloul [127], Ortega [128], Boeri [129], sendo possível determinar as constantes elásticas, entre outras técnicas, através da técnica de ultra-som.

Na tabela 6 é possível observar valores de  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  e  $c_{44}$  para o ferro alfa [125], um aço estrutural [128], um aço SAE 1050 nas condições de como laminado e como temperado por indução e para um aço inoxidável austenítico [127]. Observa-se que aplicando os valores de  $c_{11}$  = 230,1 GPa,  $c_{12}$  = 134,6 GPa,  $c_{44}$  = 116,6 GPa [98, 116, 125], a anisotropia elástica (Ai) do ferro alfa é igual a 2,46.

Constantes	Ferro alfa*	Aço estrutural	SAE 1050	SAE 1050	Aço Inóx
Elásticas (GPa)		-	Laminado	Temperado	Austenítico
<b>C</b> <sub>11</sub>	230 ± 3	269,7	273,4 ± 0,3	268,1 ± 0,4	204
<b>C</b> <sub>12</sub>	135 ± 2	-	110,5 ± 0,2	111,2 ± 0,3	133
<b>C</b> 44	117 ± 0,7	81,2	82,15 ± 0,02	79,06 ± 0,02	126
Ai	2,46	-	1,01	1,01	3,55

Tabela 6 – Constantes elásticas de segunda ordem ( $c_{11}$ ,  $c_{12}$  e  $c_{44}$ ) para aços

\* Média dos valores obtidos por vários autores sumarizados em Sudook [125]

Os valores calculados de  $\overline{C}_{h00}$  e q e os resultados obtidos por Dutta [98] para discordâncias puras dos tipos cunha e hélice estão na tabela 7, sendo adotados como valores de referência para o material em estudo. A faixa de valores intermediários de q entre os caracterizados para discordâncias puras em cunha e em hélice caracterizam discordâncias com caráter misto. Altos valores de q apresentam domínio de discordâncias em hélice e estão associados com amostras na condição não deformada, servindo de um indicativo que caracteriza o estado recozido. O domínio das discordâncias tipo cunha cresce à medida que q diminui devido à elevação da deformação. Os valores do fator de contraste das discordâncias podem ser obtidos através do programa ANIZC desenvolvido por Borbély [117] e disponibilizado on line em http://metal.elte.hu/anizc/.

Révész et al. [118], Borbély et al. [116] e Ungár et al. [114] tabelaram para estrutura CCC os valores do contraste de discordâncias em função do caráter das discordâncias e do vetor de difração. Ungár et al. [114] mostram como é possível calcular  $\overline{C}_{h00}$  e q. Experimentalmente os valores de q podem ser determinados através da regressão linear do lado esquerdo da equação 42 versus H<sup>2</sup>.

$$\left[\left(\Delta K\right)^2 - \left(\frac{0.9}{D}\right)^2\right] / K^2 \cong \frac{\pi M^2 b^2 \rho}{2} \overline{C}_{h00} (1 - qH^2)$$
 (Equação 42)

Tabela 7 – Valores de referência para  $\overline{C}_{h00}$  e q caracterizados por Dutta [98] e calculados

Conétan das Discondânsias	Dutt	а	Calculado*		
Carater das Discordancias	$\overline{C}_{h00}$	q	$\overline{C}_{h00}$	q	
Cunha Pura	0,26	1,31	0,30	1,38	
Hélice Pura	0,31	2,64	0,31	2,59	

\* As contantes elásticas utilizadas foram  $C_{11}$  = 276,9 GPa,  $C_{44}$  = 83,4 GPa e  $C_{12}$  foi obtida para manter o valor A<sub>i</sub> = 2,46, resultando no valor de  $C_{12}$  = 209,2 GPa. A razão  $C_{12}/C_{44}$  retornou valor igual 2,51.

Uma opção de ajuste é citada por Gubicza [115, 120], onde os picos de DRX são avaliados por um procedimento denominado MWP-Fit (multiple whole profile), sendo que o coeficiente de Fourier dos perfis experimentais é ajustado pela função teórica calculada embasada em modelos microestruturais onde o tamanho dos cristalitos esféricos tem uma distribuição log-normal e as deformações da rede cristalina são provocadas pelas discordâncias. Antes de usar o ajuste MWP são necessárias correções relacionadas ao fundo, as sobreposições de picos,  $k_{\alpha 2}$  e efeito instrumental [110]. O programa desenvolvido por Ungár e Gubicza encontra-se disponível para uso on-line na página http://metal.elte.hu/cmwp e adota premissas a respeito do alargamento das linhas de DRX, tais como: pequenos domínios coerentes, distorção da rede cristalina, cristalitos morfologicamente esféricos ou elípticos, distribuição lognormal do tamanho dos cristalitos e a distorção da rede é assumida como sendo causada pelas discordâncias.

Neste caso o efeito das discordâncias é embasado no modelo de Wilkens (1970) que aplica a transformada de Fourier dos picos de DRX. O ajuste geral dos picos é obtido através do método de mínimos quadrados tomando-se em conta os dois efeitos (tamanho do cristalito e das microdeformações), sendo possível extrair a densidade de discordâncias e o parâmetro M do termo de ajuste associado ao alargamento provocado pelas microdeformações.

Considerações a respeito da dinâmica e determinação da densidade de discordâncias em função do seu avanço e da sua reversibilidade [130] e mudanças na densidade de discordâncias, com a evolução da deformação, provocadas pelo acúmulo e aniquilação das discordâncias [131] não serão abordadas neste trabalho.

Algumas considerações experimentais a respeito das condições das amostras, varredura e correções necessárias dos perfis de DRX encontram-se descritas na sequência:

- É necessário realizar os experimentos de DRX com feixe rigorosamente monocromático [100, 101, 105, 108] ou aplicar correções para k<sub>α2</sub>.
- Os valores dos tamanhos dos cristalitos (Ds) e das microdeformações (ε) devem ser obtidos dos padrões de difração após correções do alargamento instrumental [97, 100, 101, 108, 110, 115, 119]. Quando o alargamento experimental encontra-se na ordem de Δ2θ = 0,006° este é desprezível em comparação com o alargamento medido devido ao tamanho dos cristalitos e aos efeitos da microdeformação (ordem de Δ2θ = 0,1 a 0,3°), não havendo a necessidade de uma correção instrumental nestes casos.
- A largura a meia altura (FWHM) pode ser determinada através da fórmula de Caglioti, em função da correlação com o ângulo de difração θ e os índices de Miller.
- O método de Warren para a análise do alargamento dos picos de DRX necessita de orientação completamente aleatória. Dois modelos podem ser usados para corrigir a orientação preferencial em análise de DRX, a saber: o modelo de March e os harmônicos esféricos. Sahu [100] sugere corrigir a orientação preferencial usando a fórmula proposta por Will et al. melhorada pela incorporação da função de March-Dollase. Uma opção a ser avaliada com questão a presença da textura segue a metodologia aplicada por Zhao [103] que somente aplicou as reflexões que não

apresentavam textura para obter o tamanho do cristalito e a microdeformação.

### 2.14.4. Cálculos das contribuições dos mecanismos de endurecimento para o limite de escoamento

Na caracterização da resistência de um material as interações entre os mecanismos de endurecimento geram super estimativas, quando se procede a soma de cada contribuição individualmente. O limite de escoamento pode ser estimado através do método de superposição de Pitágoras, utilizando as equações 43 [64, 97] e 44 [132]. As equações que definem as contribuições devido à tensão de fricção de rede do ferro ou barreira de Peierls-Nabarro ( $\sigma_i = 54MPa$ ) e endurecimentos devido ao tamanho de grão ( $\sigma_{TG}$ ), a solução sólida ( $\sigma_{ss}$ ), a precipitação ( $\sigma_{ppt}$ ) e por discordâncias ( $\sigma_{disc}$ ) encontram-se nas seções 2.13.1 a 2.13.5 desta revisão bibliográfica.

Uma opção para estimar a densidade de discordância do material como recebido (na forma de chapa laminada) ocorre em função dos parâmetros de processamento, como por exemplo, a temperatura de deformação [132]. Para temperaturas de deformação superiores a Ar<sub>3</sub>, estima-se a densidade de discordâncias através da equação 45, e para temperaturas de deformação abaixo de Ar<sub>3</sub> aplica-se a equação 46. Nas equações 45 e 46, p<sub>0</sub> é a densidade de discordâncias do aço recozido (4x10<sup>8</sup> cm<sup>-2</sup>), ε é a quantidade de deformação abaixo de Ar<sub>3</sub> e B, A e u são constantes que para aços microligados ao Nb recebem B = 1,8, A = 1030 e u = 8,8 [132]. Nas equações 46 e 47 a temperatura de deformação no acabamento é dada por T<sub>FD</sub>. Quando a última deformação ocorre abaixo de Ar<sub>3</sub>, o endurecimento devido à formação de subgrãos aumentará o limite de escoamento em acordo com a equação 47, onde ε é a quantidade de deformação abaixo de Ar<sub>3</sub>, P é uma constante que depende principalmente do tamanho de grão. Para um aço ao nióbio com tamanho de grão entre 5 a 13  $\mu$ m, a constante P = 300 MPa e w = 0,3. Uma possível contribuição da textura no endurecimento pode ser incluída no valor de  $\sigma_{sg}$  [132]. Quanto a contribuição por precipitação, uma alternativa para estimá-la ocorre através da equação 48, onde k é uma constante igual a 2500 MPa.wt%-1, [Nb]\* é o percentual de nióbio em sólida na temperatura de transformação de fase (Ar<sub>3</sub>) da austenita para ferrita e [Ti] é o percentual em massa de titânio.

$$\sigma [MPa] = \sigma_{i} + \sigma_{ss} + \sqrt{\sigma_{TG}^{2} + \sigma_{disc}^{2} + \sigma_{ppt}^{2}} \quad (\text{Equação 43})$$

$$\sigma [MPa] = \sqrt{(\sigma_{i} + \sigma_{ss} + \sigma_{TG} + \sigma_{disc})^{2} + \sigma_{ppt}^{2}} \quad (\text{Equação 44})$$

$$\rho = \rho_{0} \left(\frac{A}{T_{FD}}\right)^{u} \quad (\text{Equação 45})$$

$$\rho = \rho_{0}B \exp(\varepsilon - 1) \left(\frac{A}{T_{FD}}\right)^{u} \quad (\text{Equação 46})$$

$$\sigma_{sg} = \varepsilon P \left(\frac{Ar_{3}}{T_{FD}} - 1\right)^{w} \quad (\text{Equação 47})$$

$$\sigma_{ppt} = k \left([Nb]^{*} - 0.5[Ti]\right) \quad (\text{Equação 48})$$

Sendo o limite de escoamento da segunda fase conhecido, observa-se que o endurecimento é obtido pela equação 49, onde X é a fração volumétrica do microconstituinte secundário (bainita, perlita, etc.) e  $\sigma_{y}$ ,  $\sigma_{y1}$  e  $\sigma_{y2}$  são os valores de limite de escoamento do aço, da matriz ferrítica e da segunda fase, respectivamente [132]. Para aços multifásicos a equação 49 pode ser modificada.

$$\sigma_y[MPa]$$
 =  $(1 - X)\sigma_{y1} + X\sigma_{y2}$  (Equação 49)