

3. Materiais e Métodos

Este capítulo detalha a composição química do aço utilizado, seu processamento, operação de curvamento a quente, caracterização metalográfica e ensaios mecânicos realizados durante o Mestrado [17] e as atividades de caracterização dos mecanismos de endurecimento realizadas durante o Doutorado. A temperabilidade do aço em estudo foi avaliada através dos ensaios de resfriamento da extremidade, Jominy. Os efeitos das taxas de resfriamento sobre a microestrutura e a microdureza Vickers foram caracterizados. A distribuição de microdurezas dos grãos ferríticos foi obtida para as diferentes condições de processamento. A formação das microfases foi avaliada via tratamentos térmicos com aplicação de patamar de espera durante o resfriamento objetivando obter diferentes níveis de enriquecimento em carbono da austenita remanescente.

Os mecanismos de endurecimento, atuantes no aço API X80 na condição de como recebido em comparação com os trechos curvados a quente e efeitos do revenimento, foram caracterizados para a determinação de suas contribuições para o limite de escoamento. A solução sólida foi caracterizada via análise de ICP-MS e ICP-OES do sobrenadante da dissolução ácida. O tamanho de grão foi caracterizado via microscopia óptica e o tamanho de grão efetivo dos materiais como recebido e como curvado foi obtido através de microscopia eletrônica de varredura. A distribuição de tamanhos da precipitação foi avaliada via microscopia eletrônica de transmissão e difração de Raios X. A fração volumétrica dos nano precipitados, responsáveis pelo endurecimento por precipitação, foi estimada através da quantidade de molibdênio, nióbio e vanádio da composição química nominal nos respectivos precipitados. A densidade de discordâncias foi estimada através dos procedimentos de Williamson-Hall modificados (W-Hm) que se embasam na análise do alargamento dos picos de difração de Raios X em condição anisotrópica. A contribuição para o endurecimento devido à presença de outras fases (constituente AM e ferrita bainítica) na matriz ferrítica foi estimada a partir de suas frações volumétricas correlacionadas com os valores experimentais de limite de escoamento. Correlações entre propriedades mecânicas, parâmetros de processamento e mecanismos de endurecimento foram obtidas.

3.1. Composição química

A tabela 08 exibe a composição química do aço API 5LX80 em percentual em massa (p%) dos elementos de liga. O cálculo do carbono equivalente (CE) foi realizado em acordo com a API 5L [01], que prevê a utilização do Pcm para aços com percentual de carbono (%C) igual ou inferior a 0,12%, porém o valor de carbono equivalente IIW também foi exibido para permitir comparações bibliográficas. Observa-se que o material em estudo foi fornecido na forma de tubo.

Tabela 08 – Composição química nominal do aço API X80 em estudo

Elementos de Liga (p%)							
C	Mn	Si	P	S	Al	Nb	V
0,05	1,74	0,21	0,018	0,002	0,042	0,069	0,022
Elementos de Liga (p%)						CE (%)	
Ti	Ni	Cr	Cu	Mo	N	Pcm	IIW
0,014	0,011	0,147	0,008	0,177	0,005	0,17	0,41

3.2. Temperaturas de transformação de fase

As temperaturas de transformação de fase, foram calculadas empiricamente [133, 134] em função da composição química do aço, encontram-se na tabela 09. Em um dilatômetro modelo Dil 402C foram obtidas experimentalmente as temperaturas $Ar_3 = 785^\circ\text{C}$ e $Ar_1 = 705^\circ\text{C}$ a partir de corpos de prova retangulares (10 x 10 x 20 mm) aquecidos a 1000°C e resfriados dentro do forno com taxa de $0,03^\circ\text{C/s}$. A influência da taxa de resfriamento sobre os valores de Ar_3 explica as diferenças observadas entre os valores calculado empiricamente e medido através do dilatômetro.

Tabela 09 – Temperaturas de transformação de fase estimadas empiricamente

Temperaturas de Transformação ($^\circ\text{C}$)*				
Ae ₃	Ar ₃	Ae ₁	Bs	Ms
796	742	713	623	462

* Estas temperaturas foram calculadas em acordo com as equações empíricas de Andrew [133] e Ouchi [134]

3.3. Processamento

A chapa de aço API X80 deste trabalho foi produzida por processamento termomecânico controlado (Usiminas) e o tubo foi fabricado através do processo UOE (Confab). Em resumo:

O processamento termomecânico controlado (chapa) foi obtido em acordo com as seguintes etapas:

1. Aquecimento a 1250°C (300 minutos),
2. Laminação de desbaste entre 1150 e 1000°C,
3. Laminação de acabamento na região bifásico a 730°C,
4. Após atingir 680°C o resfriamento final da chapa foi conduzido ao ar calmo.

O processamento da chapa para tubo (processo UOE) segue os seguintes procedimentos

1. Primeiro dobramento a frio em U,
2. Depois dobramento a frio em O,
3. Solda longitudinal arco submerso,
4. Expansão a frio para atingir tolerâncias geométricas.

As operações de curvamento a quente foram realizadas, durante o Mestrado [17], na Protubo Primus Processamento de Tubos S. A., onde a máquina de curvamento para tubos de até 38" de diâmetro nominal foi utilizada no curvamento a quente com frequência de 500 Hz. O curvamento com frequência de 2500 Hz foi realizado em máquina de curvamento própria para tubos de 20" de diâmetro nominal. As operações de curvamento a quente do tubo API X80 deste estudo foram realizadas segundo os parâmetros expostos na tabela 10. O tubo em estudo apresenta 20" de diâmetro nominal e 19 mm de espessura de parede. Um único tubo foi avaliado, sendo que a realização de todas as operações de curvamento a quente e tratamentos de térmicos citados foi possível devido aos 12 metros de comprimento que o tubo possui.

Nestas operações de curvamento o impulsor moveu o tubo em direção a bobina de indução com uma velocidade constante de 0,6 mm/s. A parte do tubo que recebe a curvatura foi posicionada parcialmente sob a bobina de indução e a extremidade oposta ao impulsor ficou sob a ação da braçadeira que durante o curvamento auxiliou na obtenção do raio de curvatura especificado. O raio de curvamento igual a cinco vezes o diâmetro nominal do tubo representa o valor

mais crítico aplicado em dutos [02]. O material sob a bobina de indução sofre austenitização completa da espessura (figura 28a), o que facilita a deformação. Após passagem pela bobina de indução a superfície externa do tubo é submetida a resfriamento com jato de água (figura 28b). A superfície interna resfria ao ar calmo.

Tabela 10 – Identificação e parâmetros aplicados nas operações de curvamento a quente [17]

Siglas	C2500	C500
Frequência de curvamento	2500 Hz*	500 Hz
Comprimento curvado (L)	≈ 3000 mm	≈ 1000 mm
Raio de curvamento (r) $r = 5D$ (diâmetro)	2540 mm	2540 mm
Relação diâmetro/espessura (D/t)	27	27
Ângulo de curvamento (α)	70°	25°
Velocidade	0,6 mm/s	0,6 mm/s
Temperatura	1050 °C	1030 ± 25 °C
Meio de resfriamento	Água	Água
Pressão do meio de resfriamento	0,3 kgf/cm ²	0,2 kgf/cm ²
Potência de indução	105 kW	200 - 210 kW

* Frequência aplicada tradicionalmente para tubos de $t = 19$ mm de espessura



(a)



(b)

Figura 28 – Operação de curvamento a quente. Teste para a frequência de 500 Hz. (a) Austenitização completa da espessura e resfriamento ao ar calmo da espessura interna (b) resfriamento da espessura externa de parede do tubo com jatos de água [17]

No procedimento de curvamento a quente foi aplicado, posteriormente, um tratamento térmico de revenimento ao material curvado, incluindo a parte reta [17]. Além do alívio de tensões, o revenido teve a finalidade de elevar o limite de escoamento.

Para a composição química deste aço, pesquisas preliminares [14 - 20] mostraram que o aperfeiçoamento da temperatura de revenimento visando obter endurecimento por precipitação ocorre no trecho curvado a 600°C. A tabela 11 mostra os parâmetros utilizados nos tratamentos térmicos de revenimento aplicados, em escala industrial e laboratorial, a trechos do tubo curvado com frequências de 2500 Hz e 500 Hz.

Tabela 11 – Parâmetros dos tratamentos térmicos aplicados após curvamento a quente por indução [17]

Curvamento por Indução	Parâmetros
2500 Hz, 105 kW	● Modalidade: Industrial ● Aquecimento até 300 °C: livre; ● de 300 °C até 500 °C: taxa de aquecimento de 100 °C/h; ● Temperatura e tempo de patamar: 500 °C por 1 hora; ● de 500 °C até temperatura ambiente: ar calmo.
2500 Hz, 105 kW	● Modalidade: Industrial (C2500) e Laboratorial (C500); ● Aquecimento até 400 °C: livre; ● de 400 °C até 600 °C: taxa de aquecimento de 100 °C/h; ● Temperatura e tempo de patamar: 600 °C por 1 hora; ● de 600 °C até temperatura ambiente: ar calmo.
500 Hz, 210 kW	
2500 Hz, 105 kW	● Modalidade: Industrial; ● Aquecimento até 450 °C: livre; ● de 450 °C até 650 °C: taxa de aquecimento de 100 °C/h; ● Temperatura e tempo de patamar: 650 °C por 1 hora; ● de 650 °C até temperatura ambiente: ar calmo.

3.4. Formação das microfases e dos constituintes

Uma correlação dos constituintes observados na condição como recebido e após curvamento a quente com constituintes obtidos após tratamentos térmicos foi obtida através das caracterizações de suas morfologias em microscopias óptica e eletrônica de varredura, microdureza e sua correlação com as concentrações de carbono locais. O tubo como recebido foi submetido a ciclos térmicos, como esquematizado na figura 29, consistindo na austenitização a 1000°C por 30 min, seguida por recozimento (aplicado durante o resfriamento) a 700°C, 623°C, 542°C e 462°C por 15, 60 e 300 minutos e resfriamento final em água e ao ar calmo. Estes tratamentos térmicos foram inicialmente avaliados durante o Mestrado [17], sendo que uma avaliação mais aprofundada dos seus resultados foi realizada durante o Doutorado. O objetivo destes tratamentos térmicos foi a obtenção de diferentes concentrações de carbono na austenita remanescente, buscando simular, sob diferentes taxas de resfriamento, a ocorrência de microfases e de constituintes morfológicamente similares aos observados nos materiais como laminado no campo bifásico (chapa) e após o ciclo térmico do curvamento a quente (curva).

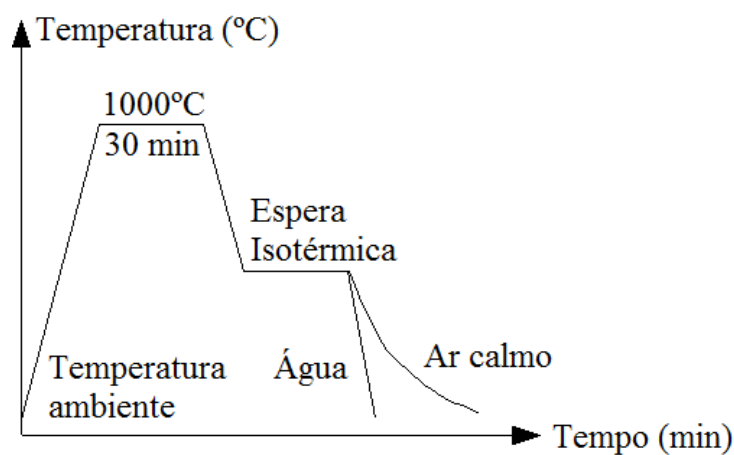


Figura 29 – Esquema para simulação dos constituintes do aço API X80 sob diferentes condições de processamento [17]

Os percentuais de carbono dos constituintes β e AM foram estimados através da equação 50 [135]. Na equação 50, $[\%C]_{AM}$ e HV^{AM} são o percentual de carbono e a microdureza do constituinte AM. O constituinte β é formado por uma mistura de martensita e bainita. O constituinte AM é composto por martensita e austenita retida.

$$[\%C]_{AM} = \frac{(HV^{AM} - 15)}{575} \text{ (Equação 50)}$$

3.5. Ensaio de temperabilidade (Jominy)

A temperabilidade é uma medida da profundidade que o aço pode endurecer depois de temperado a partir do campo austenítico. Esta profundidade de endurecimento depende do tamanho de grão austenítico e da quantidade de elementos de liga em solução sólida na austenita antes do resfriamento. O ensaio Jominy ou de resfriamento da extremidade consiste em temperar com jatos de água a extremidade de um corpo de prova cilíndrico, com dimensões padronizadas, e realizar medição do endurecimento em função da distância para a extremidade temperada. O jato d'água apresenta condições controladas de quantidade, pressão e temperatura.

Observa-se que durante o ensaio Jominy enquanto uma das extremidades é resfriada com jatos d'água a outra resfria ao ar calmo, similarmente a forma de resfriamento aplicada durante o curvamento a quente.

Para a avaliação das condições de temperabilidade foram usinados corpos de prova reduzidos especiais a partir do material na condição de como recebido e realizados ensaios de temperabilidade, conforme normalizado pela ASTM A255-99, mais especificamente o Apêndice X1 da norma citada [136]. Os esquemas de ensaios adotados estão na tabela 12. A figura 30 exibe a geometria, as dimensões e os aparatos necessários para a realização dos ensaios. Os corpos de prova especiais permitem um diâmetro reduzido de 19 mm, enquanto o comprimento de 101,6 mm é mantido. Na condição padrão, o fluxo de água (mantido a temperatura ambiente) deve atingir uma altura livre de coluna igual a 63,5 mm quando passar pelo orifício na ausência do corpo de prova. Porém, outras condições fora da normalizada também foram avaliadas.

Quanto ao período de austenitização a norma orienta encharque de 30 minutos ou período superior. Contudo, para avaliar condições mais próximas do curvamento a quente foi adotado período de encharque de 2 minutos após homogeneização da temperatura do forno na faixa de interesse (temperatura de austenitização $\pm 5^{\circ}\text{C}$). Após a retirada do corpo de prova do forno o tempo para o início do resfriamento da extremidade com jatos de água foi controlado para não exceder 5 s. O período de resfriamento dos corpos de prova foi de 15 min, sendo finalizado com resfriamento em água, até a temperatura ambiente.

Depois do resfriamento os corpos de prova foram cortados ao meio [86] e foi procedida, a partir da extremidade temperada, as medições dos perfis de microdureza em acordo com o normalizado [136]. As microdurezas HV [08], obtidas com carga de 0,5 kg (4,903 N) e tempo de penetração de 15 s, foram realizadas em microdurômetro SHIMADZU modelo HMV-2/HMV-2T. Foram efetuadas medidas de microdureza até o limite de 50,8 mm ao longo do comprimento dos corpos de prova. As microdurezas foram obtidas no centro dos corpos de prova (a $\frac{1}{2}$ diâmetro). O comprimento da camada endurecida está associado à dureza de 223 VICKERS (20 HRC).

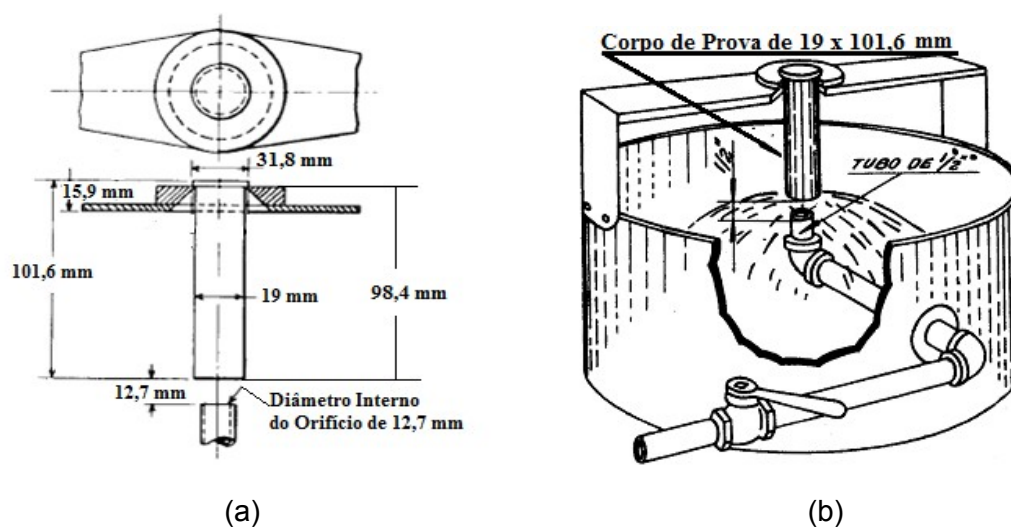


Figura 30 – Ensaio de extremidade Jominy (a) Geometria dos corpos de prova e esquema de ensaios [136] (b) Dispositivo Jominy para determinação da temperabilidade dos aços [25]

Tabela 12 – Condições de ensaio avaliadas

Austenitização		Meio resfriador		
Temperatura (°C)	Tempo (min)	Altura livre da coluna de água (mm)	Vazão (mL/s)	Temperatura da água (°C)
1030	30	15	62	25
1030	2	15	62	25
1030	2	32	101	25
1030	2	90	139	25
1030	2	63,5	126	25
1030	30	63,5	126	25
950	2	63,5	126	25
950	30	63,5	126	25
900	2	63,5	126	25
900	30	63,5	126	25
1030	2	32	101	10
1030	2	90	139	10
1030	2	63,5	126	10
950	2	63,5	126	10
900	2	63,5	126	10

Para avaliação dos resultados procedeu-se a montagem de curvas de temperabilidade Jominy, HV (0,5kg) x distância para a extremidade temperada (mm), em acordo com uma alternativa para plotar os resultados encontrada em ASM METALS HANDBOOK VOLUME 4 (Heat Treating) [08].

3.6. Efeitos da taxa de resfriamento

A variação da taxa de resfriamento foi obtida através da alteração da temperatura do meio resfriador, água (25°C, 10°C e 5°C), variação das massas dos corpos de prova (240g, 505g e 960g) e aplicação de diferentes níveis de submersão. Uma condição de resfriamento ao ar calmo foi aplicada. As medidas foram realizadas em uma superfície exposta ao ar oposta à superfície resfriada. O tempo de queda da temperatura entre 800 a 500°C foi aferido com o auxílio de um termômetro infravermelho digital e de uma câmera filmadora. Trata-se de um termômetro modelo profissional, para medição de altas temperaturas, com mira laser para medição sem contato de temperatura na faixa de -50 a 1600°C, do modelo ICEL TD-985. Em todos os tratamentos térmicos o forno mufla utilizado foi da série FC – 1 da EDG equipamentos associado a um controlador universal modelo CNT 110 com precisão de 0,25% da faixa máxima para termopar tipo K. Para cada condição avaliada o procedimento foi reproduzido por três vezes para a obtenção de um resultado médio. A temperatura de austenitização aplicada foi de 1050°C, sendo o período de tempo de austenitização fixo em 2 minutos. Os efeitos das taxas de resfriamento, sobre a microdureza HV(0,5kg) e os microconstituintes foram caracterizados, a 1 mm de distância da superfície de medida das taxas de resfriamento, visando comparar com os resultados obtidos nas curvas por indução.

3.7. Metodologia de avaliação dos efeitos do curvamento a quente por indução e do revenimento posterior

Durante o Mestrado [17] para avaliar os efeitos dos curvamentos por indução sobre as microestruturas e propriedades mecânicas do tubo, foram obtidos corpos de prova para metalografia e microdureza HV e corpos de prova para ensaios de tração e ensaios de impacto Charpy-V a partir de cupons removidos das regiões de interesse do tubo curvado em acordo com o esquema apresentado na figura 31 [11].

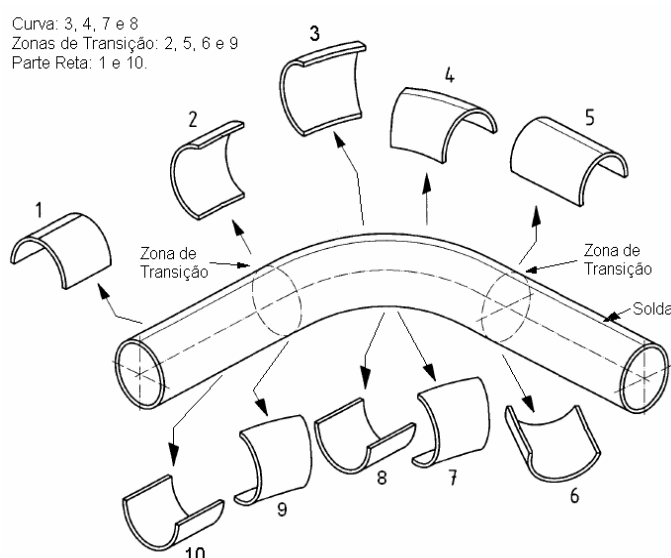


Figura 31 – Regiões do tubo curvado

As principais regiões de um tubo curvado por indução, relatadas na norma ABNT NBR 15273:2005 [11], são:

- Trechos Retos
- Extradorso (3) – é a seção externa do arco da curva;
- Intradorso (7) – é a seção interna do arco na curva;
- Linha neutra oposta a solda (8) e na junta soldada (4);
- Respectivas zonas de transição para o trecho reto.

Todas as regiões estudadas foram amostradas do tubo a partir de cupons medindo aproximadamente 150 mm de largura e 150 mm de comprimento. Destes cupons foram retirados os corpos de prova de Charpy, tração e para metalografia. As zonas de transição para o trecho reto e as regiões de junta soldada foram avaliadas em outros trabalhos [12, 17]. As amostras avaliadas no estudo dos mecanismos de endurecimento encontram-se na tabela 13, tendo sido obtidas dos corpos de prova em tração e charpy ensaiados durante o Mestrado [17].

A amostragem prioritária a ser avaliada foi composta pelo trecho reto como recebido e amostras do trecho curvado na região do extradorso (tabela 13). A preferência pela avaliação de amostragem pertencente a região do extradorso das curvas decorre do fato de que nesta região ocorre redução da espessura de parede durante a operação de curvamento a quente por indução.

Tabela 13 – Amostras utilizadas para caracterização microestrutural, propriedades mecânicas e determinação das contribuições dos mecanismos de endurecimento

Sigla	Descrição
A1	Trecho reto, material como recebido (transversal a laminação)
A2	Trecho reto revenido industrialmente a 600°C (1h)
A3	Extradorso da curva C2500
A4	Intradorso da curva C2500
C2500	$(A3 + A4)/2$
A5	Extradorso da curva C500
A6	Intradorso da curva C500
A7	Linha neutra oposta a solda da curva C500
C500	$(A5 + A6 + A7)/3$
A8	Extradorso da curva C2500 revenido industrialmente a 500°C (1h)
A9	Extradorso da curva C2500 revenido industrialmente a 600°C (1h)
A10	Extradorso da curva C2500 revenido industrialmente a 650°C (1h)

3.7.1. Propriedades mecânicas

Este estudo utilizou corpos de prova cilíndricos reduzidos de tração e corpos de prova Charpy com entalhe tipo V (10x10x55 mm) e os resultados de propriedades mecânicas que foram obtidos durante o Mestrado [17]. As dimensões e os ensaios foram realizados em acordo com as normas API 5L [01] e ASTM A 370 [137]. A principal temperatura dos ensaios de impacto Charpy foi de 0°C. Todos os corpos de prova foram obtidos centralizados na espessura de parede do tubo. Esta posição exclui parcialmente os efeitos microestruturais das camadas mais externas e mais internas da espessura de parede do tubo nos resultados obtidos [17], que correspondem as médias de três corpos de prova por região.

Algumas medidas de expoente de encruamento (n) e coeficiente de resistência (k) foram feitas a partir de curvas de tensão x deformação disponibilizadas, em acordo com a norma ASTM E646-07 [138]. O expoente de encruamento (n) é sensível ao processamento do material e mede a capacidade deste poder distribuir a deformação de maneira uniforme [139, 140].

3.7.2. Microdureza

Perfis de microdureza HV foram obtidos ao longo da espessura de parede tubo nas regiões da curva e do trecho reto durante o Mestrado [17]. A carga aplicada aos perfis foi padronizada em 0,5 kg (4,903 N) e o tempo de penetração fixo em 15 s. Os perfis de microdureza foram obtidos com intervalos de 1 mm no sentido da espessura, sendo o zero posicionado na superfície externa resfriada a jatos de água. As medidas foram realizadas em microdurômetro SHIMADZU modelo HVM-2/HMV-2T.

Para avançar na pesquisa iniciada durante o Mestrado [17] e auxiliar no estudo do endurecimento dos grãos de ferrita foram realizadas medições de microdureza HV (0,01 kg – 98,07 mN, 15 s) em 100 grãos individuais para as diferentes condições de processamento. Com a aquisição destes dados procedeu-se a elaboração de histogramas para possibilitar a avaliação da distribuição dos valores de microdureza. Deste modo buscou-se evidências iniciais sobre a presença de grãos ferríticos endurecidos por precipitação e/ou por discordâncias.

As microdurezas também foram aplicadas para caracterizar individualmente as fases observadas nos materiais como recebido e como curvado. Através de correlação empírica obtida na literatura [135] foi possível estimar o percentual de carbono dos constituintes AM (austenita + martensita) e β (martensita + bainita).

3.7.3. Caracterização microestrutural

A caracterização metalográfica visou determinar a evolução microestrutural que ocorre ao longo da espessura de parede nos trechos curvados em comparação com o trecho reto. As características microestruturais observadas foram:

- Fração volumétrica (ferrita primária, ferrita com segunda fase alinhada, agregados de ferrita e cementita e constituinte AM) [17],
- Caminho livre médio ferrítico,
- Tamanho de grão da austenita prévia [17], tamanho de grão (microscopia óptica) e tamanho de grão efetivo (microscopia eletrônica de varredura),
- Distribuição de tamanhos de precipitados através de microscopia eletrônica de transmissão.

A fração volumétrica dos microconstituintes foi determinada aplicando uma grade com cem pontos internos, em acordo com norma ASTM E562-95 [141]. Ao longo da espessura de parede do tubo na curva as regiões avaliadas localizavam-se, aproximadamente centralizadas, a 10 mm da superfície externa. Os resultados são estimativas a partir da média de 10 campos (no mínimo).

No caminho livre médio ferrítico considera-se que os contornos de fase (α/AM , α/β) são preponderantes para o movimento das discordâncias, assim despreza-se o papel dos contornos de grão (α/α). A importância deste parâmetro reside na sua influência sobre as propriedades plásticas do material, sendo que a diminuição desta distância tende a aumentar os níveis de resistência mecânica [142]. O caminho livre médio pode ser calculado através da equação 51, onde D_α é o tamanho de grão médio da ferrita e C_α é a contiguidade da fase ferrita. Seus resultados foram aplicados no cálculo para o endurecimento por transformação de fase, visando determinar a contribuição do constituinte AM para a resistência mecânica do aço em estudo.

$$\bar{L}_{\alpha\alpha} = \frac{D_\alpha}{(1 - C_\alpha)} \text{Equação 51 [142]}$$

A caracterização do tamanho de grão da austenita prévia foi realizada em amostras submetidas a têmpera, a partir de diferentes temperaturas de austenitização, aplicando o ataque descrito na tabela 14. Nas curvas foi possível associar uma distribuição de tamanho austenítico prévio, em função da espessura de parede, através de correlações com as temperaturas de austenitização.

Para caracterizar o material foram utilizados diferentes tipos de ataques químicos e eletroquímicos [143 a 145]. A tabela 14 mostra os tipos de ataques utilizados. O suprimento de energia para a realização dos ataques eletrolíticos foi realizado com uma fonte de alimentação TEKTRONIX da série PS281 DC.

O microscópio óptico utilizado na pesquisa foi um Zeiss Axioskop com uma câmera AxioCam Icc 1. As imagens foram capturadas com o auxílio do programa AxioVision V4.7 da Carl Zeiss Imaging Solutions GmbH.

Tabela 14 – Ataques, formulação e indicações de uso

Ataque Químico	Descrição	Indicações
Nital 2%	2mL HNO ₃ (ácido nítrico) 98 mL etanol (95% ou absoluto)	Revela contorno de grão da ferrita [143].
LePera	Solução 1: 1 g metabissulfito de sódio e 100 mL água destilada Solução 2: 4 g ácido pícrico e 100 mL álcool etílico Obs.: Mistura 1:1 e pré-ataque: Nital 2%	Diferencia as microestruturas em função da diferença de coloração [144].
Ataque eletrolítico duplo IKAWA	Ataque 1: (6V; 10s) Solução 1: 5 g EDTA, 0,5 g fluoreto de sódio e 100 mL água destilada Ataque 2: (6V; 100s) Solução 2: 5 g Ácido pícrico, 25 g hidróxido de sódio e 100 mL água destilada	A solução 1 revela contornos de grão de ferrita e a solução 2 ataca preferencialmente carbonetos deixando o constituinte AM em alto relevo. Observação em MEV [146].
LePera Modificado	LePera + Ataque com solução 2 de IKAWA	Observar AM em Microscopia Óptica [147].
Austenita Prévia	6 g ácido pícrico, 2 mL ácido clorídrico, 100 mL éter etílico, 100 mL água destilada e 20 mL detergente	Revelar contorno de grão da austenita prévia de amostras deformadas e, principalmente, temperadas [148].

3.7.4. Dissolução ácida da matriz metálica

A dissolução ácida em HCl objetiva extrair carbonitreto insolúveis de titânio, nióbio, vanádio e molibdênio do aço [17, 41, 64, 65]. Outras fases estáveis no ácido também serão extraídas e coletadas, tais como sílica, silicatos insolúveis e alumina. Entretanto, fases instáveis ao ácido clorídrico (HCl), como sulfeto de manganês e a cementita, serão dissolvidos junto com a matriz. Para limpeza superficial das amostras procedeu-se seu lixamento, limpeza ultra sônica em acetona durante 15 min e pré dissolução de 30 minutos. A lavadora ultra sônica utilizada era do modelo USC-1450A. As amostras foram pesadas para determinação da massa inicial em balança digital GEHAKA modelo BG1000. Para a dissolução ácida da matriz do aço API X80 foi adotado uma solução de HCl e água destilada em mistura 1:1. A dissolução foi realizada por submersão das amostras no meio ácido em temperatura ambiente. Um período de 75 dias para dissolução foi aplicado. A solução com o resíduo foi transferida para tubos de ensaio. As partes não dissolvidas das amostras foram removidas, limpas com a utilização do ultra som e pesadas. Uma centrífuga digital microprocessada refrigerada CT-6000R foi utilizada para separar o sobrenadante dos resíduos da dissolução ácida. A centrifugação ocorreu a 4°C com rotação de 5950 rpm, sendo a força de centrifugação relativa igual a 4677g. Foram aplicados 4 ciclos de 35 minutos.

Esta solução ácida sem resíduo sólido da extração e contendo FeCl_2 , HCl, água e os átomos da solução sólida do aço, o sobrenadante, foi analisada via ICP-MS e ICP-OES. Foi procedida a lavagem dos resíduos sólidos extraídos com etanol P.A., centrifugação, remoção do excesso de etanol e secagem do resíduo em estufa a 50°C. As análises químicas dos elementos de liga nos resíduos sólidos extraídos foram realizadas por energia dispersiva de Raios X (EDS) em microscópio eletrônico de varredura modelo JSM – 6510LV da JEOL no laboratório de microscopia da PUC-Rio.

Para a identificação das fases por DRX foi utilizada uma massa de aproximadamente 200 mg de resíduo extraído da matriz do aço por dissolução ácida. O pó seco foi utilizado na obtenção dos difratogramas. Estas varreduras foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X (LDRX) da PUC Rio. Uma grande formação de sílica amorfa tem sido observada em dissolução ácida de aços [17, 64, 65], o que promove a formação de ruído de fundo nos espectros de

DRX. Isto se deve não somente a sílica e silicatos presentes como inclusões nos aços, mas também devido à formação de sílica durante a dissolução ácida em função da reação química do silício que estava em solução sólida com o oxigênio dissolvido na solução utilizada.

As fases pertencentes aos resíduos da dissolução ácida foram caracterizadas por DRX, e a presença dos nano precipitados contendo Mo e Nb e suas respectivas abundâncias, através dos cálculos dos seus padrões de difração aplicando o refinamento Rietveld. As condições experimentais para a análise da DRX encontram-se na tabela 15. O LYNXEYE foi usado para minimizar a fluorescência do ferro.

Tabela 15 – Parâmetros aplicados para DRX dos resíduos da dissolução ácida

Difratômetro	D8 Discover
Geometria	Bragg -Brentano
Radiação	Cu
Filtro	Ni
Detector	LYNXEYE
Faixa angular 2θ	10 a 125°
Passo de varredura	0,02° (2θ)/passo

3.8. Caracterização dos mecanismos de endurecimento

3.8.1. Solução sólida

Foram utilizadas as técnicas de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) para estimar os percentuais dos elementos de liga em solução sólida e obter as contribuições para o limite de escoamento devido à este mecanismo de endurecimento. As ICP-OES e ICP-MS são ferramentas analíticas poderosas e extensivamente aplicadas para a determinação de elementos em concentrações muito baixas (traços e ultra traços de metais), sendo bastante utilizadas na determinação de vanádio [149, 150, 151]. A ICP-MS utiliza soluções que são introduzidas no plasma por um nebulizador. A ICP-OES utiliza emissão de radiação eletromagnética, visível e ultravioleta, por átomos neutros e ionizados excitados.

O sobrenadante contendo os traços dos átomos da solução sólida do aço dissolvido foi analisado via ICP-MS e ICP-OES. Os aparelhos utilizados foram um Perkin Elmer Elan DRCII e Optima 7300DV, respectivamente, ambos pertencentes ao LABSPECTRO da PUC-Rio. Foram determinados os percentuais em massa de Cr, Mo, Nb, Ti, V e Mn dos sobrenadantes para estimar os percentuais destes elementos em solução sólida na ferrita. As condições aplicadas durante as análises de ICP encontram-se nas tabelas 16 e 17, tendo sido realizadas calibrações para cada elemento. As diluições das soluções de sobrenadantes foram procedidas para manter as concentrações dos elementos químicos dentro de uma faixa linear de trabalho. Contudo, a identificação do vanádio via ICP-MS pode se tornar problemática devido à presença em larga quantidade de Cl^- na solução da dissolução ácida, onde ClO^+ causaria interferências na detecção do sinal do ^{51}V [149] e provocaria a necessidade de medidas corretivas para a análise. A análise do vanádio via ICP-OES é indicada para amostras em solução aquosa. As linhas de emissão do vanádio são: V II 309,311 nm, V II 310,230 nm, V II 292,402 nm, V II 290,882 nm [151]. Associada com um equipamento com boa resolução, a escolha da linha de 292,402 nm embasa-se em questões associadas com a sensibilidade de detecção e redução dos efeitos da interferência. Esta linha encontra-se próxima do comprimento de onda (292,462 nm) no qual a intensidade da emissão de vanádio não é tão alta, o que oferece a melhor detectabilidade e torna a análise livre da maior parte das interferências espectrais [151].

Tabela 16 – Relatório de Calibração da ICP-MS

Elemento	Massa atômica (g)	Curva	Tipo	Inclinação	Intercepto	Coefficiente de correlação
V	50,944	Simple	Linear	12624,2	29739,6	0,999
Cr	52,941	Simple	Linear	1619,4	6490,4	0,999
Mn	54,938	Linear	Thru Zero	14992,5	0,0000	0,999
Ni	59,933	Linear	Thru Zero	2296,9	0,0000	0,999
Cu	64,928	Linear	Thru Zero	2122,1	0,0000	0,999
Mo	97,906	Linear	Thru Zero	19289,6	0,0000	0,999
Si	27,977	Simple	Linear	6880,5	44999,2	0,999
Si	28,977	Simple	Linear	381,4	2145,4	0,999
Si	29,974	Simple	Linear	372,4	8862,1	0,998
Ti	46,952	Linear	Thru Zero	1641,8	0,0000	0,999
Nb	92,906	Linear	Thru Zero	32385,6	0,0000	0,999

Tabela 17 – Relatório de Calibração da ICP-OES

Elemento	Linha de análise (λ)	Coeficiente	Plasma (L/min)	Auxiliar (L/min)	Nebulização (L/min)	Potência (Watts)	Visão
Cr	267,716	0,999987	15	0,2	0,60	1400	Axial
Fe	259,939	0,999959	15	0,2	0,60	1400	Axial
Mn	257,610	0,999917	15	0,2	0,60	1400	Axial
Si	251,611	0,999951	15	0,2	0,60	1400	Radial
V	292,402	0,999978	15	0,2	0,60	1400	Axial

Devido à formação de sílica durante a dissolução ácida os percentuais de silício obtidos não são confiáveis, portanto foram adotados como referência os resultados de Kostyrychev, A. G. [62] para um aço microligado ao Nb e V onde foi obtido 50% do silício em solução sólida na ferrita. Os percentuais de carbono ficaram fixos em função da sua solubilidade na ferrita (0,005%). O percentual de nitrogênio livre na ferrita foi negligenciado devido à quantidade de microligantes e elementos de liga formadores de nitreto e carbonitreto observados na composição química nominal (tabela 08).

3.8.2. Tamanho de grão

O tamanho de grão foi caracterizado pelo método do intercepto linear em acordo com a norma ASTM E 112-96 [152]. Um tamanho de grão inicial foi caracterizado via microscopia óptica, com ampliação de 500x, para a austenita prévia e microestruturas ferríticas resultantes dos processamentos adotados. Os resultados do tamanho de grão via microscopia óptica, em posições de remoção dos corpos de prova ensaiados em tração, foram correlacionados com os limites de escoamento. Foram avaliados 30 campos aleatórios por amostra de interesse.

A caracterização do tamanho de grão efetivo foi obtida através de imagens com sinal de elétrons secundários e com magnificação de 3000x em microscopia eletrônica de varredura. Foi utilizado um microscópio de varredura modelo JSM-6510LV da JEOL e os parâmetros de operação foram: voltagem de trabalho de 20 kV e a distância de trabalho oscilou entre 10 a 12 mm. O tempo de captura adotado foi de 80 s, o que permitiu obter imagens com resolução de 1280 x 960 pixel². O software utilizado para capturar as imagens foi o SEM Control User Interface Version 1.01. Nas amostras foi priorizada a região a 10 mm da superfície externa da espessura de parede.

3.8.3. Caracterização da Precipitação

Uma alternativa à microscopia eletrônica de transmissão para caracterizar a precipitação é a realização da extração dos precipitados através da aplicação de técnicas de dissolução ácida da matriz metálica. Por energia dispersiva de Raios X (EDS) foram identificados os elementos de liga da composição química dos resíduos de extração. A difração de Raios X foi aplicada para obter a identificação das fases precipitadas. As microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão caracterizaram morfológicamente os precipitados. Microscopia óptica também foi usada na observação de precipitações mais grosseiras de Nb e Ti através de sua coloração alaranjada [17].

3.8.3.1. Determinando a fração volumétrica de nano precipitados

O método para o cálculo das frações volumétricas dos precipitados será exemplificado para um precipitado hipotético de molibdênio (Mo_yC). A quantidade de molibdênio da composição química nominal que precipita está diretamente associada a quantidade de nano precipitados ($\leq 10 \text{ nm}$) [64]. Na equação 52, $w_{\text{Mo}}^{\text{Total}}$ é o percentual, em massa, de Mo que precipita, w_{ppt} é o percentual, em massa, da quantidade de nano precipitados a ser determinada, A_{Mo} é a massa atômica do Mo, A_{ppt} é a massa molecular dos nano precipitados (Mo_yC), equação 53, e y é a fração atômica de Mo nos nano precipitados. Na equação 53 A_{C} é a massa atômica do C. O percentual de Mo que precipita pode ser determinado da diferença entre o percentual total de Mo no aço e o percentual de Mo em solução sólida obtido via ICP (balanço de massa). O volume dos nano precipitados pode ser obtido através da equação 54, onde ρ_{Fe} e ρ_{ppt} são as densidades do ferro (aproximadamente $7,87 \text{ g/cm}^3$) e do nano precipitado, respectivamente. A densidade do nano precipitado pode ser deduzida da equação 55, onde n é o número de átomos metálicos, da fórmula, na célula unitária (para MoC , $n = 4$), V é o volume da célula unitária e N_{A} é o número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$ átomos/mol). O volume da célula unitária é definido como sendo o parâmetro de rede (a) do nano precipitado elevado ao cubo, pois os nano precipitados do tipo MoC -icsd43523 apresentam estrutura cúbica de face centrada. O número de pre-

citados por μm^3 de aço pode ser obtido da equação 56, sendo uma função do raio médio dos nano precipitados pertencentes a classe de maior contagem no histograma de distribuição de tamanhos (r). A distribuição de tamanhos dos precipitados foi obtida por processamento digital das imagens de microscopia eletrônica de transmissão no programa AxioVision V4.7.

$$w_{ppt} = \frac{w_{Mo}^{Total} \times A_{ppt}}{A_{Mo} \times y} \text{ equação 52}$$

$$A_{ppt} = A_{Mo} \cdot y + A_c \text{ equação 52}$$

$$Vol_{ppt} = \frac{1\mu m^3 \times \rho_{Fe} \times w_{ppt}}{\rho_{ppt}} \text{ equação 54}$$

$$\rho_{ppt} = \frac{n \times A_{ppt}}{V \times N_A} \text{ equação 55}$$

$$N_{nanoprecipitados}^o [\mu m^{-3}] = \frac{3Vol_{ppt}}{4\pi r^3} \text{ equação 56}$$

3.8.3.2. Determinando a distribuição de tamanhos dos precipitados

A microscopia eletrônica de transmissão realizada em amostras de folhas finas foi utilizada para caracterizar a precipitação e determinar a distribuição de tamanhos dos precipitados das amostras no estado como curvado em comparação com o estado como recebido. Vários aspectos dos precipitados podem ser caracterizados de maneira detalhada através da microscopia incluindo a composição química, a estrutura cristalina, a morfologia, a relação de orientação com a matriz, a distribuição de tamanho e o grau de coerência.

Neste trabalho buscou-se caracterizar a distribuição de tamanhos dos nano precipitados com auxílio do programa AxioVision a partir das imagens de campo claro e campo escuro. A amostra A1 (material como recebido) foi caracterizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) utilizando um microscópio eletrônico de transmissão JEOL 2010 operado a 200 kV [67]. A caracterização da precipitação das amostras A3 e A5 (Curvas a quente) foi realizada no Laboratório Multiusuário de Nanociência e Nanotecnologia (LABNANO) do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) em um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução JEOL 2100F 200kV.

Foram aplicadas de 7 a 9 imagens de campo claro e campo escuro por amostra. A condição revenida do material como recebido, amostra A2, também foi observada no CBPF.

Foram identificadas as classes de maior intensidade do histograma estratificado a partir do histograma principal e o tamanho médio de precipitado relacionado com esta classe de maior intensidade foi adotado para determinar as contribuições para o limite de escoamento devido à precipitação. Para as amostras das curvas a quente, as distribuições não se referem a um tipo de precipitação específica, pois as imagens de campo claro foram adotadas para aumentar a estatística. Assim, estes tamanhos de precipitados extraídos dos histogramas foram aplicados de maneira arbitrária, independentemente da identificação da composição química dos precipitados.

Outro método aplicado foi determinação do tamanho dos cristalitos (LVOL-IB) através da varredura em DRX do pó residual da dissolução ácida da matriz e análise dos difratogramas através do método de refinamento Rietveld.

3.8.4. Caracterização da densidade de discordâncias

3.8.4.1. Difração de Raios X

A amostragem, placas de 10x10x3 mm foram obtidas por meio de corte utilizando o equipamento Minitom com disco de diamante, e submetidas a preparação metalográfica tradicional e polimento eletrolítico de ambos os lados. As amostragens foram obtidas em posições similares as de usinagem dos corpos de prova ensaiados em tração, na direção perpendicular ao eixo original de laminação.

O polimento eletrolítico utilizado neste trabalho foi realizado com solução de ácido acético com 10% de ácido perclórico, temperatura controlada entre 12 a 17°C, placa de aço inoxidável e ddp de 15V. Uma camada de 50 microns foi superficialmente removida de ambos os lados (aproximadamente 30 min por lado).

Através dos picos de DRX é possível caracterizar com sucesso o tamanho do cristalito e a microdeformação de um material. Ungár et al. [107] citam que a melhor técnica para caracterizar a densidade de discordâncias em materiais é através da análise dos picos de DRX. As varreduras foram realizadas no Laboratório de Difração e Espectroscopia (Lades) do INMETRO Rio. As condições experimentais adotadas para a análise do material por DRX estão na descrição abaixo:

- Geometria: Bragg-Brentano,
- Radiação de Cobalto ($K_{\alpha 1}$, $\lambda = 1,788996 \text{ \AA}$; $K_{\alpha 2}$, $\lambda = 1,792835 \text{ \AA}$),
- Filtro de Fe (nos difratogramas têm um pequeno pico de K_{β} , $\lambda = 1,620826 \text{ \AA}$),
- Passo 2θ : 0,02 graus
- Tempo/passo: 5 s
- Faixa angular de varredura 2θ : 30° a 135°
- Fenda de divergência: 1 mm (0,54°),
- Fenda anti-espalhamento: 1mm,
- Fenda do detector: 0,1 mm,
- Material de referência para a correção do alargamento instrumental: Corundum (Al_2O_3) [NIST].

A tabela 18 mostra os valores para os fatores de contraste das discordâncias calculados através do Programa ANIZC. Para isto foram aplicadas as constantes elásticas do aço em estudo estimadas para manter a anisotropia elástica (A_i) do ferro alfa citada nas referências [125]. As constantes elásticas utilizadas foram $C_{11} = 276,9 \text{ GPa}$, $C_{44} = 83,4 \text{ GPa}$ e C_{12} foi obtida para manter o valor $A_i = 2,46$, resultando no valor de $C_{12} = 209,2 \text{ GPa}$. A razão C_{12}/C_{44} retornou valor igual 2,51.

Tabela 18 – Fator de contraste das discordâncias (ANIZC)

Reflexões	H^2	Fator de contraste, $\bar{C} = \bar{C}_{h00}(1 - qH^2)$		
		Cunha <111>{110}	Cunha <111>{211}	Hélice <111>
(110)	0,25	0,1917	0,1929	0,1041
(200)	0	0,3189	0,2465	0,3001
(211)	0,25	0,1917	0,1929	0,1041
(220)	0,25	0,1917	0,1929	0,1041
C_{h00}		0,3189	0,2465	0,3001
q		1,595	0,869	2,612

Os valores C_{h00} e q estão coerentes com os valores calculados na tabela 7. Estes resultados apenas auxiliam a determinar a faixa de abrangência de q e C_{h00} aplicável para identificação do caráter das discordâncias, avaliado em função do valor de q experimental obtido para as amostras.

3.8.4.2. Microscopia eletrônica de transmissão

Apenas a amostra como recebido (A1) teve sua densidade de discordâncias caracterizada via microscopia eletrônica de transmissão. A metodologia para determinação da densidade de discordância neste material encontra-se em trabalho prévio [67]. Para as amostras do material como recebido e como curvado a densidade de discordância será caracterizada em amostras obtidas com inclinação de 90° com relação ao eixo de laminação, sendo que somente para amostra A1 a densidade de discordâncias será obtida também através de amostras de folha fina. Quanto à preparação das amostras para microscopia eletrônica observa-se que a estrutura de discordâncias caracterizada em folhas finas pode ser representativa do material se forem tomadas precauções para evitar a introdução de discordâncias durante a preparação devido à deformação acidental. As discordâncias introduzidas durante a preparação das folhas finas tendem a ser longas e quase retas, pois encontram-se em paralelo com a superfície das folhas, sendo facilmente reconhecidas [88].

Para observação por microscopia eletrônica de transmissão as placas de aço das amostras prioritárias foram cortadas no Minitom (Struers) e tiveram suas espessuras reduzidas mecanicamente até a faixa entre 120 a 90 μm . Na sequência foram obtidos os corpos de prova com 3 mm de diâmetro em posições correspondentes as de usinagem dos corpos de prova ensaiados em tração. Os corpos de prova foram afinados até o rompimento por polimento eletrolítico utilizando uma solução de 95% de ácido acético e 5% de ácido perclórico. O equipamento utilizado para a realização do polimento eletrolítico foi um TENUPOL-5 da marca Struers. Testes iniciais determinaram uma curva de densidade de corrente ideal, sendo indicada uma voltagem de trabalho na ordem de 20 V. Os outros parâmetros utilizados durante o polimento eletrolítico foram temperatura de eletrólito na faixa de 9 a 15°C e a taxa de fluxo da bomba foi mantida constante e igual a 20 durante todo o processo de polimento (Modo de fluxo adotado: single flow).

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

O limite de escoamento pode ser estimado através do método de superposição de Pitágoras, utilizando equações similares as equações 43 e 44 [64, 97] citadas na seção 2.14.4.

$$\sigma \text{ [MPa]} = \sigma_i + \sigma_{ss} + \sqrt{\sigma_{TG}^2 + \sigma_{disc}^2 + \sigma_{ppt}^2} \quad \text{equação 43}$$

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