

**EFEITO DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS SOBRE A
MICROESTRUTURA E AS PROPRIEDADES DE UM AÇO ARBL
MICROLIGADO COM ESTRUTURA BRUTA DE SOLIDIFICAÇÃO.**

BÁRBARA FERREIRA DE OLIVEIRA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

JULHO 2014

**EFEITO DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS SOBRE A
MICROESTRUTURA E AS PROPRIEDADES DE UM AÇO ARBL
MICROLIGADO COM ESTRUTURA BRUTA DE SOLIDIFICAÇÃO.**

BÁRBARA FERREIRA DE OLIVEIRA

“Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências necessárias para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.”

Orientador: Prof. Luis Augusto Hernandez Terrones

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO – UENF
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ**

JULHO 2014

EFEITO DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS SOBRE A MICROESTRUTURA E AS PROPRIEDADES DE UM AÇO ARBL MICROLIGADO COM ESTRUTURA BRUTA DE SOLIDIFICAÇÃO.

Bárbara Ferreira de Oliveira

“Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências necessárias para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.”

Aprovada em 15 de Julho de 2014.

Comissão Examinadora:

Prof. Sergio Neves Monteiro (PhD, Engenharia e Ciência dos Materiais) – IME.

Prof. Ronaldo P. Paranhos da Rocha (D.Sc., Tecnologia da Soldagem) – UENF.

Prof. Márcia Giardinieri de Azevedo (D.Sc., Engenharia e Ciência dos Materiais) – UENF.

Prof. Luis Augusto Hernandez Terrones (D.Sc., Engenharia e Ciência dos Materiais)
– UENF
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu professor, Luis Augusto Hernandez Terrones, por mais esta orientação. Obrigada por sua confiança e amizade.

Obrigada também aos queridos amigos, que me apoiaram, me suportaram nos momentos que algo estava dando errado e também pela convivência durante mais estes anos dentro e fora da universidade. Márcia e Lucivan, obrigada. Igualmente agradeço a Bruna, Flávia e Gabriela pela companhia e ajuda no laboratório.

A Ana, Dilza e Evanilda pelo carinho e alegres saudações de bom dia de manhã cedinho.

Aos técnicos Silvio, Renan e Michel Picanço pela ajuda na preparação dos corpos de prova, ensaios, etc.

A Zulmira que me aguentou no MEV por horas tentando achar os “meus” precipitados.

À professora Ana Lúcia Diegues Skury que confiou a mim a operação do microscópio confocal durante todo o mestrado.

Ao professor Herval Ramos Paes Júnior que permitiu a utilização dos fornos para realizar os tratamentos térmicos.

Ao professor Rubén J. Sánchez Rodríguez e a técnica Teresa Eligio pela realização da análise térmica.

Meus agradecimentos à siderúrgica ThyssenKrupp CSA e aos seus funcionários Jorge Luiz Ribeiro de Oliveira e Leonardo Martins Demuner.

Ao meu irmão que me escuta com atenção e entusiasmo quando falo desta pesquisa. Apesar de sermos de áreas totalmente diferentes, conseguimos transmitir um pouco de conhecimento para o outro.

Agradeço à minha mãe, que sempre me acompanha, apoia, puxa minhas orelhas e ama de forma incondicional.

Enfim, agradeço a Deus, que esteve sempre presente em minha vida.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	V
ÍNDICE DE TABELAS	XII
RESUMO.....	1
ABSTRACT	2
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	3
1.1 Objetivos	4
1.2 Justificativas	4
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Aços ARBL (Alta Resistência e Baixa Liga).....	5
2.1.1 Classificação dos aços ARBL	8
2.1.1.1 Aços cor-ten	8
2.1.1.2 Aços de laminação controlada.....	9
2.1.1.3 Aços ferrítico-perlíticos	9
2.1.1.4 Aços microligados	10
2.1.1.5 Aços de ferrita acicular	10
2.1.1.6 Aços “ <i>dual phase</i> ”	10
2.1.2 Mecanismos de Endurecimento	10
2.1.2.1 Solução Sólida.....	11
2.1.2.2 Trabalho a Frio	14
2.1.2.3 Refino do Tamanho de Grão	15
2.1.2.4 Precipitação (Envelhecimento).....	18
2.1.2.4.1 Precipitação Descontínua em aços ARBL	25
2.1.3 Efeito dos Elementos de Liga.....	27
2.1.4 Recozimento	39
2.1.5 Constituintes dos aços de baixo e médio carbono	46
2.1.5.1 Bainita	47
2.1.5.2 Ferrita	48
A) Ferrita Alotromórfica	49

B) Ferrita Idiomórfica	50
C) Ferrita Poligonal	50
D) Ferrita Quase Poligonal (Ferrita Massiva).....	52
E) Ferrita de Widmanstätten	53
F) Ferrita Acicular	53
G) Ferrita Bainítica Granular	57
H) Ferrita Bainítica	58
2.1.5.3 Perlita	58
2.1.6 O Processo de Laminação Controlada.....	61
2.1.6.1 Mecanismos de Endurecimento envolvidos no Processo.....	62
2.1.6.2 Previsão da microestrutura obtida	64
2.1.6.3 Tipos de Processos de Laminação Controlada	65
2.1.6.4 Microestruturas da laminação controlada	68
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS	72
3.1 Material Utilizado	72
3.2 Preparação Metalográfica	72
3.3 Análise Microestrutural e Identificação de Fases.....	74
3.4 Determinação das temperaturas Ac_1 e Ac_3	75
3.5 Tratamentos térmicos	75
3.6 Dureza Vickers	77
3.7 Ensaio de compressão	77
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES	78
4.1 Microestrutura	78
4.1.1 Material na condição como recebido	78
4.1.2 Amostra Recozida a 1100°C durante 1 hora	84
4.1.3 Determinação das temperaturas críticas Ac_1 e Ac_3 mediante análise térmica	88
4.1.3 Envelhecimento a 600°C	90
4.1.4 Amostras tratadas isotermicamente a 800°C.....	93
4.1.5 Amostra tratada isotermicamente a 350°C durante 4 horas	97
4.2 Identificação das Partículas de Segunda Fase.....	97

4.2.1 Material na condição como recebido.....	98
4.2.2 Amostra recozida a 1100°C durante 1 hora	111
4.2.3 Amostra Envelhecida a 600°C durante 1 hora	118
4.2.4 Amostra Envelhecida a 600°C durante 9 horas.....	125
4.2.5 Amostra tratada isotermicamente a 800°C durante 9 horas.....	130
4.2.6 Amostra tratada a 350°C durante 4 horas.....	133
4.3 Difração de Raios X	139
4.4 Propriedades Mecânicas	141
4.4.1 Durezas.....	141
4.4.2 Ensaio de Compressão	145
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES	148
CAPÍTULO 6: SUGESTÕES	150
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	151

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Efeito de vários elementos de ligas no limite de escoamento (ASM Handbook, 1996).....	8
Figura 2 – Interstícios na estrutura cristalina CFC: a) tetraédrico; b) octaédrico. (Hammond, 2009)	12
Figura 3 - Efeito Portevin-Le Chatelier num aço doce, deformado a 10^{-4} sec^{-1} em várias temperaturas (Dominique, 1998).....	13
Figura 4 – A) Efeito do endurecimento por solução num aço HSLA ferrítico-perlítico; B) Efeito do endurecimento por solução sólida na austenita (Durand-Charre, 2004).	14
Figura 5 - Curva tensão-deformação em função do trabalho a frio realizado (Raghavan, 2011).....	15
Figura 6 – Gráfico da equação de Hall-Petch para aço baixo carbono em três diferentes temperaturas. A tensão de escoamento aumenta com a diminuição do tamanho de grão (Raghavan, 2011).....	17
Figura 7 - Diagrama de fases hipotético A-B. (Callister, 2008)	19
Figura 8 - Variação da dureza durante o tratamento de envelhecimento. Liga Fe-O,015% C. Temperatura de envelhecimento 90°C (Reed-Hill, 1982).	20
Figura 9 - Influência da temperatura na energia livre necessária para formação de um núcleo e no seu raio crítico (Reed-Hill , 1982).....	21
Figura 10 - Diagrama esquemático mostrando a resistência e a dureza como função do logaritmo do tempo de envelhecimento a uma temperatura constante durante o tratamento térmico de precipitação (Callister, 2008).	22
Figura 11 - Estágios durante a formação da fase precipitada de equilíbrio: a) solução sólida α supersaturada; b) fase precipitada de transição θ'' ; c) fase de equilíbrio θ dentro da fase matriz (Callister, 2008).	22
Figura 12 - Representação esquemática das curvas tensão-deformação para monocristais Al-Cu em várias condições (Dieter, 1981).	24
Figura 13 - Mecanismo de Orowan para o movimento das discordâncias através de um cristal contendo partículas precipitadas (Reed-Hill et. al., 2010).....	25
Figura 14 – Diagrama Fe-C parcial.	27
Figura 15 – Tensão de escoamento versus temperatura de transição para vários aços HSLA (Tisza, 2002).	28

Figura 16 - Efeito do vanádio na tensão de escoamento, resistência a tração e temperatura de transição frágil-dúctil para um aço microligado médio carbono. FATT = Aparência da Fratura devido a Temperatura de Transição. (ASM Handbook, 1996).	38
Figura 17 – Micrografias com 50x de aumento mostrando diferentes estágios da recristalização para uma amostra de Fe-Si trabalhada termicamente. As áreas escuras representam áreas tratadas termicamente, enquanto as áreas claras foram recristalizadas (Shewmon, 1969).	40
Figura 18 – Micrografia com 690x de aumento mostrando início da recristalização ao redor das inclusões de óxidos numa amostra de Fe (Shewmon, 1969).	41
Figura 19 – Estágios da recristalização de um metal: a) Representa o metal no estado encruado; b) início da recristalização com a formação de novos núcleos que crescem as custas dos velhos crstais até que f) a recristalização é finalizada (Higgins, 1993).	42
Figura 20 - Tamanho dos grãos recristalizados em função do tamanho de grão inicial e a quantidade da deformação primária no latão 70/30 (Raghavan, 2011).	43
Figura 21 – a) O mecanismo de crescimento de grão pelo movimento do contorno de grão, b) Ilustração da microestrutura duplex formada (Tisza, 2010).	44
Figura 22 - a) Relação entre o tamanho de grão e o tempo de recozimento; b) Relação entre o tamanho de grão e a porcentagem de deformação prévia. (Higgins, 1993)..	45
Figura 23 - Mudanças da propriedade e da microestrutura durante o encruamento, recuperação, recristalização e crescimento de grão (Raghavan, 2011).	46
Figura 24 –Diagrama Temperatura-Composição-Produto (TCP) para ligas de Fe-C (Durand-Charre, 2004).	47
Figura 25 - Ilustração esquemática de várias morfologias da ferrita. a) nodular, b) colunar, c) superior, d) inferior, e) contorno de grão alotromórfico, f) bainita inversa (Krauss e Thompson, 1995).	48
Figura 26 –Orientação Kurdjumov-Sachs.	49
Figura 27 – Micrografia obtida no microscópio eletrônico de varregura da microestrutura primária de um aço soldado. Os termos α , α_w and α_a referem-se às ferrita alotromórfica, ferrita de Widmanstätten e ferrita acicular, respectivamente (Honeycombe et. al., 2006).	50
Figura 28 - Ferrita poligonal formada num aço ARBL-80 transformada isotermicamente a 675°C durante 500 segundos. (Krauss e Thompson, 1995).	51

Figura 29 – Ferrita quase polifonal formada no aço 1144 (Suikkane, 2009).	52
Figura 30 - Morfologia da ferrita de Widmanstätten primária e secundária (Bhadeshia, 2001).	53
Figura 31 – Esquema ilustrativo mostrando o efeito do tamanho de grão austenítico na formação da bainita e da ferrita acicular (Bhadeshia, 2001).	55
Figura 32 - Ilustração esquemática de diferentes mecanismos de nucleação da ferrita acicular em inclusões Babu (2004).	56
Figura 33 – Frações volumétricas dos constituintes ferrita acicular, bainita e ferrita de Widmanstätten formadas num aço com (a) e sem (b) a presença de óxido de titânio (Bhadeshia, 2001).	57
Figura 34 – Micrografia de um aço microligado com microestrutura constituída de ferrita bainítica granular.....	58
Figura 35 – 1) ferrita idiomórfica, 2) agregado de ferrita e carbeto, 3) perlita indecifrável (Thewlis, 2004).	59
Figura 36 - Diagrama TRC para o aço API X-70.	60
Figura 37 - Efeito do teor de carbono na temperatura de transição frágil-dúctil para aços ferríticos-perlíticos (Honeycombe et. al., 2006).	61
Figura 38- Ilustração esquemática do desenvolvimento da estrutura dos grãos durante a deformação a quente dos aços seguida pelo resfriamento até a temperatura ambiente (Adaptado de Sharma, 2007).	65
Figura 39 - Relação entre a resistência e a deformação da ferrita para um aço microligado com adição de Nióbio deformado na região bifásica (Mazancova, 1997).	66
Figura 40 - Efeito de vários métodos de tratamento térmico, incluindo resfriamento rápido após a laminação controlada, na microestrutura dos aços (Mazancova, 1997).	67
Figura 41 – Micrografias ópticas e MEV dos aços A (a e b) e B (c e d) (Shin et. al, 2006).	69
Figura 42 – Micrografias ópticas dos aços C1, C2, C3 e C4 (Hwang et. al., 2005)...	71
Figura 43 – Ilustração dos oxicotés realizados na placa de lingotamento. A amostra central destacada representa a região estudada neste trabalho.....	73
Figura 44 – Ilustração dos cortes realizados para retirada das amostras utilizadas nos tratamentos térmicos e na preparação metalográfica.	73

Figura 45 - Esquema ilustrativo dos tratamentos térmicos de recozimento e envelhecimento realizados.....	76
Figura 46 - Esquema ilustrativo dos tratamentos isotérmicos realizados.....	77
Figura 47 - Montagem tridimensional da microestrutura nos planos LTS do aço ARBL solidificado pelo processo de lingotamento contínuo.	79
Figura 48 - Microestrutura do aço ARBL solidificado por lingotamento contínuo no plano perpendicular à direção de lingotamento.....	80
Figura 49 – Micrografias mostrando o aspecto da ferrita acicular.....	80
Figura 50 - Esquema ilustrativo das morfologias dos tipos de ferrita encontradas na microestrutura da amostra da placa na condição como solidificada através do lingotamento contínuo.	81
Figura 51 – Micrografias da mesma região da amostra após tratamento térmico de recozimento obtidas por: A) microscópio ótico confocal; B) microscópio eletrônico de varredura.....	85
Figura 52 – Histograma da distribuição dos tamanhos de grãos do material recozido a 1100°C durante 1 hora.	87
Figura 53 – Micrografias da amostra submetida ao tratamento térmico de recozimento a 1100°C durante 1 hora mostrando a variação no tamanho de grão da ferrita poligonal.....	88
Figura 54 – Termograma da análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC) durante aquecimento até 1100°C sob atmosfera inerte a uma taxa de 15°C/min.	89
Figura 55 – Micrografias da amostra do aço ARBL após envelhecimento a 600°C a) e b) durante 1 hora; c) e d) durante 3 horas e e) e f) durante 9 horas.	92
Figura 56 – Montagem das micrografias da amostra submetida ao tratamento térmico de 800°C durante 3 horas após tratamento de homogeneização a 1100°C durante 1 hora.....	95
Figura 57 – Montagem das micrografias da amostra submetida ao tratamento térmico de 800°C durante 9 horas após tratamento de homogeneização a 1100°C durante 1 hora.....	96
Figura 58 – Micrografia da amostra submetida ao tratamento isotérmico a 350°C durante 4 horas.	97
Figura 59 – Micrografia do aço ARBL como recebido evidenciando a presença de precipitados e inclusões metálicas distribuídos na microestrutura.	98

Figura 60 - Esquema ilustrativo dos tipos de precipitados encontrados na microestrutura da amostra da placa na condição como solidificada através do lingotamento contínuo.	99
Figura 61 - Micrografias mostrando a morfologia e distribuição dos precipitados na ferrita: A) precipitados alinhados ao longo da ferrita alotromórfica; B) precipitados alongados cruzando grãos de ferrita poligonal/quase poligonal; C) precipitados aciculares dentro dos grãos de ferrita.	100
Figura 62 – Micrografias da microestrutura do aço na condição como recebida obtidas pelo: A) microscópio ótico confocal; B) microscópio eletrônico de varredura.	101
Figura 63 – A) e B) Micrografias do material como recebido os respectivos espectros dos pontos 1, 2 e 3 mostrados em C, D e E.	102
Figura 64 - Micrografias obtidas por A) microscopia ótica e B) microscopia eletrônica de varredura do material como recebido indicando os pontos da microanálise EDS	103
Figura 65 – Micrografias obtidas por A) microscopia ótica e B) microscopia eletrônica de varredura da mesma área do aço ARBL na condição como recebida indicando os pontos da microanálise EDS e seus respectivos espectros (C-F).	106
Figura 66 – Micrografias da amostra na condição fundida obtidas por: A) microscópio ótico confocal, B) microscopia eletrônica de varredura e os espectros da microanálise EDS realizada sobre os pontos identificados na Figura 66 B.	108
Figura 67 – a) Micrografia da amostra na condição fundida; b) espectro da microanálise EDS realizada no ponto 1.	109
Figura 68 (continuação) – Espectros da microanálise EDS pontual dos pontos 2-5 da Figura 68 A.	110
Figura 69 – Micrografias da amostra na condição fundida obtidas por microscopia eletrônica de varredura e os espectros da microanálise EDS pontual.	111
Figura 70 (continuação) - Espectro da microanálise EDS dos pontos 1-5.	113
Figura 71 - Micrografia da amostra recozida e espectros da microanálise EDS pontual dos pontos 1 e 2.	114
Figura 72 - Micrografia da amostra recozida e espectros da microanálise EDS pontual realizada sobre a partícula do ponto 1.	115
Figura 73 - Micrografia da amostra recozida e espectros da microanálise EDS pontual sobre a partícula do ponto 2.	115

Figura 74 – A) Micrografia da amostra recozida, B-E) Respectivos espectros da microanálise EDS pontual realizada nos pontos 1-4 da micrografia da Figura 74 A.	116
Figura 75 - A) Micrografia da amostra recozida, B-C) Respectivos espectros da microanálise EDS pontual dos pontos 1 e 2.....	117
Figura 76 - Micrografia da amostra recozida e espectros da microanálise EDS pontual dos pontos 1, 2 e 3.....	118
Figura 77 – A) Micrografia da amostra recozida mostrando partículas com morfologias diferentes, B-D) Respectivos espectros da microanálise EDS pontual dos pontos 1, 2 e 3 da micrografia da Figura 77 A.	119
Figura 78 (continuação) - Espectros da microanálise EDS pontual realizada nos pontos da micrografia da Figura 78 A.	121
Figura 79 - Micrografia da amostra recozida e espectro da microanálise EDS pontual.	122
Figura 80 (continuação) – B-C) Respectivos espectros da microanálise EDS pontual dos pontos 1 e 2 da partícula.	123
Figura 81 - Micrografia da amostra recozida e espectro da microanálise EDS pontual dos pontos 1 e 2 no centro e na periferia da partícula, respectivamente.	124
Figura 82 (continuação) – B-E) Respectivos espectros da microanálise EDS pontual dos pontos 1-4.....	125
Figura 83 – A-B) Micrografias da amostra envelhecida a 600°C durante 9 horas e C-D) os respectivos espectros da microanálise EDS pontual dos pontos 1 e 2.....	126
Figura 84 - Micrografia da amostra envelhecida a 600°C durante 9 horas e os espectros da microanálise EDS pontual das partículas 4 e 5.	127
Figura 85 (continuação) – E-F) Respectivos espectros da microanálise EDS realizada sobre os pontos 3 e 4 identificados na Figura 85 B.....	129
Figura 86 (continuação) – C-E) Respectivos espectros da microanálise EDS pontual das partículas 1, 2 e 3.	130
Figura 87 – Micrografia da região mais externa da amostra tratada a 800°C durante 9 horas e os respectivos espectros das microanálises EDS realizada sobre os pontos 1-5 identificados na Figura 87 A.	131
Figura 88 – Micrografia da região central da amostra tratada a 800°C durante 9 horas e os espectros da microanálise EDS realizada sobre os pontos identificados na Figura 88 A.....	132

Figura 89 - Micrografia da região interna da amostra tratada a 800°C durante 9 horas e os espectros da microanálise EDS realizada sobre os pontos identificados na Figura 89 A.....	133
Figura 90 – A) Micrografia da amostra tratada isotermicamente a 350°C durante 4 horas e B-C) os respectivos espectros da microanálise EDS realizada sobre os pontos identificados na Figura 90 A.....	134
Figura 91 – A) Micrografia da amostra tratada isotermicamente a 350°C durante 4 horas e B-D) os espectros da microanálise EDS realizada sobre os pontos identificados na Figura 91 A.....	135
Figura 92 – Difratoograma de raios X do aço em três condições: como recebida; recozida e tratado a 800°C durante 9 horas.....	140
Figura 93 – Gráfico mostrando as durezas médias das amostras em diversas condições, a barra de erro de desvio padrão para cada valor.	144
Figura 94 – Curvas tensão (MPa) versus deformação (%).	146
Figura 95 – Determinação dos valores de n e K através do gráfico $\ln \epsilon_v$ e $\ln \sigma_v$	147

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação ASTM para alguns aços ARBL (Bundiski, 2010).	7
Tabela 2 - Composição química dos aços API X70/API5L e X80/API5L (%p). (Shin et. al, 2006)	68
Tabela 3 – Condições de laminação dos aços API X70/API5L e X80/API5L. (Shin et. al, 2006)	69
Tabela 4 - Composição química do aço X70 (Hwang et. al., 2005).....	70
Tabela 5 - Condições de resfriamento na laminação do aço API X70 (Hwang et. al., 2005).	70
Tabela 6 – Composição química do aço estudado e da correspondente especificação API 5L (American Petroleum Institute, 2004).	72
Tabela 7 – Morfologia, tamanho e composição das inclusões não metálicas encontradas em todas as condições.	137
Tabela 8 – Tamanhos e composições dos precipitados intermetálicos encontrados em diversas condições.	138
Tabela 9 – Ângulos de incidência e índice interplanar dos picos.	140
Tabela 10 – Tensão de escoamento, coeficiente de encruamento e coeficiente de encruamento.	147

ÍNDICE DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ARBL - aço de alta resistência e baixa liga.

α_{aci} - ferrita acicular.

α_{alo} - ferrita alotromórfica.

α_{idi} - ferrita idiomórfica.

α_{wid1} - ferrita de Widmanstätten primária

α_{wid2} - ferrita de Widmanstätten secundária.

DSC - calorimetria diferencial de varredura.

EDS - espectroscopia de raios X por energia dispersiva.

ε_v - deformação verdadeira.

σ_e - tensão de escoamento.

σ_v - tensão verdadeira.

K - constante plástica de resistência.

n - coeficiente de encruamento.

TRC – Transformação por resfriamento contínuo.

RESUMO

Os aços de alta resistência e baixa liga microligados são amplamente utilizados nas indústrias petrolíferas, naval e automobilística, e vem substituindo o aço carbono em algumas aplicações, uma vez que proporcionam redução do peso, maior resistência e tenacidade e melhor soldabilidade e resistência à corrosão atmosférica. Essas propriedades são conseguidas graças ao baixo teor de carbono e adição de elementos de liga, principalmente dos chamados microligantes. Neste trabalho, investigou-se a microestrutura inicial de uma amostra de uma placa solidificada através do processo de lingotamento contínuo e após tratamentos térmicos de recozimento a 1100°C, envelhecimento a 600°C e isotérmico a 800°C e 350°C. Mediante microscopia ótica, verificou-se que a microestrutura da amostra na condição como recebida é composta principalmente de ferrita acicular e também de ferrita de morfologias alotromórfica, idiomórfica, poligonal, quase-poligonal, de Widmanstätten e de agregados de ferrita e carbeto. O tratamento de recozimento foi eficiente, uma vez que eliminou toda a estrutura bruta de solidificação, convertendo a microestrutura inicialmente encontrada em ferrita poligonal e agregados de carbeto e ferrita. O tratamento de envelhecimento não promoveu muitas alterações nessa última microestrutura, à exceção da mudança da morfologia da perlita. Os tratamentos isotérmicos não convencionais a 800°C e 350°C formaram microestruturas constituídas principalmente de ferrita bainítica granular e bainita, respectivamente. Através da análise térmica DSC foram determinadas as temperaturas críticas Ac_1 e Ac_3 deste aço. Foram identificados através da microanálise EDS principalmente partículas de carbeto e carbonitretos de cromo e nióbio com a presença de outros elementos como o titânio e inclusões não metálicas que não foram alteradas durante os tratamentos. Os ensaios de dureza e compressão permitiram verificar que a amostra na condição como recebida apresenta maior dureza e também maior coeficiente de encruamento. Dentre as amostras tratadas termicamente, a amostra tratada a 350°C apresentou maior dureza e coeficiente de encruamento.

Palavras chave: aço, ARBL, tratamento térmico, lingotamento contínuo, microestrutura, dureza.

ABSTRACT

High-strength low alloy steels are widely used in petroleum, naval and automotive industries, and it's replacing carbon steel in some applications, since they provide weight reduction, better strength, toughness, weldability and atmospheric corrosion resistance. These properties are achieved due to lower carbon content and the addition of alloying elements, mainly the microalloying ones. This work investigates the initial microstructure of a sample of a slab solidified by continuous casting process and after different heat treatments: annealing at 1100°C, aging at 600°C and isothermal treatment at 800°C and 350°C. By optical microscopy, it was found that the microstructure of the sample as received was mainly composed of acicular ferrite and another ferrite morphologies - quasi-polygonal, allotriomorphic, idiomorphic, Widmanstätten - and aggregates of ferrite and carbides. The annealing treatment was efficient, once eliminated all as-cast structure, converting the initial microstructure in polygonal ferrite and carbides and ferrite aggregates. The aging treatment did not cause many changes in the latter microstructure, except for the change of pearlite morphology. The isothermal treatments at 800°C and 350°C have formed microstructures predominantly consisted of granular bainitic ferrite and bainite, respectively. By DSC thermal analysis were determined critical temperatures A_{c1} and A_{c3} of this steel. By EDS microanalyses were identified particles principally of carbides and carbonitrides of niobium and chromium in the presence of other elements such as titanium and non-metallic inclusions that were not changed during the treatments. The hardness and compression tests helped to confirm that the samples as received condition have higher hardness and greater strain hardening coefficient. Among the heat-treated samples, the sample treated at 350°C has higher hardness and coefficient of hardening.

Keywords: steel, HSLA, heat treatment, continuous casting, microstructure, hardness.

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

Os primeiros aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) foram desenvolvidos por volta de 1929 com objetivo de reduzir o peso dos vagões que transportavam principalmente carvão. Atualmente, o uso destes aços é muito amplo, uma vez que eles possuem menor custo, maior resistência e menor peso que os aços carbono. Eles são utilizados em muitas indústrias, tais como petrolífera, construção civil e automobilística (HSLA-V Vanadium Steel Technology).

Os aços ARBL podem ser divididos em 6 classes de acordo com o tratamento térmico e/ou mecânico, composição química e microestrutura: aços cor-ten; aços de laminação controlada; aços ferrítico-perlíticos; aços microligados, aços de ferrita acicular e aços *dual-phase* (ASM Handbook, 1996).

Adições sistemáticas de pequenas quantidades de elementos de liga (microligantes) resultam em melhores propriedades mecânicas, soldabilidade e corrosão, permitindo sejam amplamente utilizados com sucesso em aplicações que requerem material de custo relativamente baixo, boa resistência mecânica e boa tenacidade. Atualmente, esses aços são largamente empregados na construção de componentes industriais (como dutos e tubulações, vasos de pressão, reatores e tanques; em estruturas navais e offshore; em componentes estruturais para veículos; na construção civil, entre outros) (McGuire, 2008).

A necessidade de exploração de petróleo em meios mais hostis nos últimos anos levou ao desenvolvimento de novos aços microligados classe API, uma vez que a exploração de petróleo em águas profundas (mais profundo do que 1000 metros), como é o caso do campo petrolífero de Tupi que está a 5000 e 7000 metros de profundidade, exige a utilização de tubos de aço de alta resistência para permitir que o fluxo de produção de petróleo (Ferreira et. al., 2001).

Nesse contexto, a aplicação de tubos API 5L grau X65 e como X70, que consistem em ARBL, é apresentada como uma solução potencial para aumentar a confiabilidade na operação destes tubos em ambientes hostis e, conseqüentemente, o atendimento de especificações exigidas está relacionado com as microestruturas apresentadas (Kim, 2007).

A melhor relação entre as propriedades e a microestrutura nestes aços é conseguida pelo processo de laminação controlada que envolve uma deformação da austenita primária antes da recristalização. Neste trabalho, busca-se realizar uma

avaliação da variação microestrutura de um aço ARBL após tratamentos térmicos sem envolver a deformação a partir da microestrutura inicial de solidificação do processo de lingotamento contínuo.

1.1 Objetivos

O principal objetivo do presente trabalho é estudar e caracterizar a microestrutura e as propriedades mecânicas de um aço ARBL inicialmente com estrutura de solidificação primária resultante do processo de lingotamento contínuo e após os tratamentos térmicos de recozimento e envelhecimento convencional e tratamento isotérmico. Nesta avaliação, busca-se investigar a composição, a microestrutura dos grãos e precipitados, as temperaturas críticas Ac_1 e Ac_3 e propriedades mecânicas de dureza e compressão do aço ARBL a fim de posteriormente poder compará-las. As técnicas de caracterização utilizadas serão: microscopia ótica confocal, microscopia eletrônica de varredura com microanálise química EDS, difração de raios X e análise térmica DSC.

1.2 Justificativas

Este trabalho se justifica tanto do ponto de vista científico e tecnológico, quanto do ponto de vista econômico.

O estudo destes aços revela-se importante pois ajudará a entender o efeito dos tratamentos térmicos na dureza e na microestrutura e também desenvolver e/ou aperfeiçoar estes materiais que vem sendo muito utilizados na indústria de petróleo. A princípio, a identificação das partículas encontradas em cada condição é importante para ajustar as condições de solidificação das placas e os parâmetros de processamento termomecânico a fim de adquirir uma microestrutura apropriada para sua aplicação.

Além disso, o uso extenso destes aços nas indústrias petrolíferas, como em dutos e tubos, e também na construção naval é essencial para o desenvolvimento regional.

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aços ARBL (Alta Resistência e Baixa Liga)

Aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) são projetados para oferecer melhores propriedades mecânicas e/ou maior resistência à corrosão atmosférica do que aços carbono convencionais. Não são considerados aços liga, porque foram concebidos para obter propriedades mecânicas específicas em vez de uma composição química. Para ser considerado ARBL o aço deve ter limite de escoamento maior que 275 MPa (40 ksi) (ASM Handbook, 1996).

A composição química de um aço ARBL específico pode variar de acordo com a espessura do produto a fim de satisfazer os requisitos de propriedades mecânicas. Os aços ARBL possuem teores de carbono baixos (0,05 a 0,25%p de carbono) de modo a apresentar uma boa plasticidade e soldabilidade e um teor de manganês que pode chegar a 2,0%p. Pequenas quantidades de cromo, níquel, molibdênio, cobre, nitrogênio, vanádio, nióbio, titânio, zircônio são utilizadas em várias combinações (Davis, 2001; Kim, 2007).

Seu fornecimento é feito na condição laminada, normalizada, ou endurecido por precipitação a fim de atender as solicitações de propriedades específicas. No caso particular dos aços microligados para uso em tubulação e dutos, a normatização é feita de acordo com especificações de composição e resistência do Instituto Americano de Petróleo (API) (Júnior, 2004).

Vários graus de aços para uso em dutos e tubulações são especificados pela norma API-5L ("Specification for Line Pipe Steel"), a qual fornece uma gama de materiais com resistência mecânica variada, associada a valores significativos de tenacidade e resistência a fragilização por hidrogênio. Estes aços API, que são classificados como aços de Alta Resistência e Baixa Liga (ARBL), apresentam basicamente uma microestrutura típica de ferrita-perlita. Aços ARBL, em que o teor de carbono é de cerca de 0,06% em peso, têm tido um desempenho excepcional em relação aos aços C-Mn, devido à sua melhor combinação de resistência mecânica e tenacidade. Esta combinação é conseguida através da adição de elementos de microligantes como Mo, Ti, V, Nb e Ni, e, também, devido a tratamentos termo-mecânicos (Kim, 2007).

A alta resistência mecânica devido à combinação da tensão de escoamento e da tenacidade destes materiais é resultado principalmente de dois fatores metalúrgicos do material: pequeno tamanho de grão e pequenos precipitados finamente dispersos na matriz. Desta forma, os graus API-X52 até API-X70 são basicamente aços ARBL nos quais os níveis de resistência mecânica são conseguidos a partir de uma microestrutura refinada de ferrita-perlita (ou ferrita-martensita), alta densidade de discordâncias (gerada pelo trabalho a frio), endurecimento por precipitação (causado por carbeto de Ti, B, V e/ou Nb finamente dispersos na matriz ferrítica) e um endurecimento residual causado pela textura/anisotropia do material (Júnior, 2004).

A Tabela 1 apresenta alguns aços ARBL e suas respectivas tensões de escoamento mínima e os principais elementos de liga presentes (Bundiski, 2010).

Tabela 1 – Classificação ASTM para alguns aços ARBL (Bundiski, 2010).

Classificação ASTM	Tensão de escoamento (Mpa)	Principais Elementos de Liga	Formas Típicas
A242 (2 Graus)	(290-345)	Mn, Cu, Cr, Ni	Barras estruturais, chapas e perfis
A 440	(290-345)	Mn, Cu, Si	Barras estruturais, chapas e perfis
A 441	(275-345)	Mn, Cu, V, Si	Barras estruturais, chapas e perfis
A 572 (6 Graus)	(290-345)	Mn, Nb, V, N	Barras estruturais, chapas e perfis
A 588 (6 Graus)	(290-450)	Mn, Nb, Cu, Cr, Si, Ti	Chapas finas e arames
A 607 (6 Graus)	(290-485)	Mn, Nb, V, Ni, Cu	Chapas finas e arames
A 618 (3 Graus)	(345)	Mn, Nb, V, Si	Tubos estruturais
A 633 (5 Graus)	(320-410)	Mn, V, Cr, N, Cu	Perfis estruturais para baixas temperaturas de serviço
A 656 (2 Graus)	(550)	Mn, V, Al, N, Ti	Chapas para veículos
A 715 (4 Graus)	(345-550)	Mn, V, Cr, Nb, N	Chapas finas e arames

2.1.1 Classificação dos aços ARBL

Na literatura são encontradas diversas classificações para os aços de alta resistência e baixa liga. No presente trabalho foi adotada classificação descrita a seguir (ASM Handbook, 1996).

2.1.1.1 Aços cor-ten

Também chamados de patináveis, foram os primeiros aços ARBL desenvolvidos. Foram produzidos nos Estados Unidos da América durante as décadas 1930 e 1940 sob a marca Cor-Ten. Estes aços contêm entre 0,25%p e 0,55%p de elementos de ligas, principalmente cromo, cobre e fósforo, os quais aumentam a resistência à corrosão, o refino do grão ferrítico e a resistência devido à formação de solução sólida. O efeito de vários elementos presentes como solução sólida na tensão de escoamento é mostrado na Figura 1 (ASM Handbook, 1996; Blanc et. al., 1993; Heckroodt, 2002).

A melhor resistência à corrosão atmosférica destes aços é atribuída à formação de uma camada densa, coerente e tenaz de ferrugem (óxido marrom) na sua superfície, a qual funciona como uma barreira que restringe a entrada de oxigênio e umidade (Bijen, 2003).

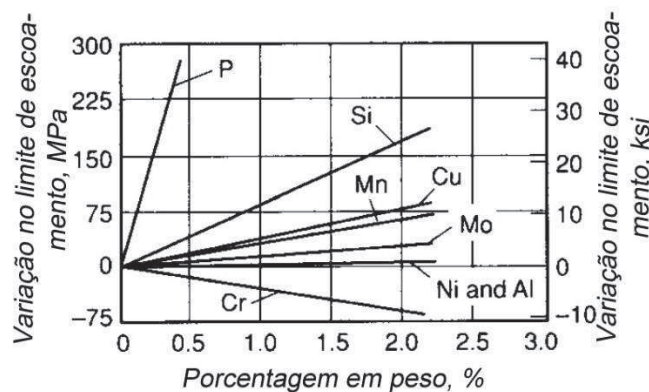


Figura 1 - Efeito de vários elementos de ligas no limite de escoamento (ASM Handbook, 1996).

Uma condição estável sem qualquer indício de corrosão perceptível pode ser alcançada ao longo de poucos anos. Porém, isto não se aplica em meios onde os sais possam ser depositados, como em meios marinhos. Também não são aplicados em

meios fortemente poluídos quimicamente, nem onde as peças de construção estão continuamente molhadas ou úmidas (Bijen, 2003).

Os aços cor-ten podem ser divididos em dois graus: aços cor-ten com baixo teor de fósforo e com adição de múltiplos elementos de liga para aumentar a resistência à corrosão e a resistência mecânica através da formação de solução sólida e aços cor-ten com alto teor de fósforo (0,05 a 0,15%p) para aumento da resistência e da resistência a corrosão, junto a outros elementos de ligas (ASM Handbook, 1996).

Microligantes como vanádio e/ou nióbio podem melhorar o limite de escoamento dos aços cor-ten; a adição de nióbio também aumenta a tenacidade. O tratamento de normalização ou laminação com resfriamento controlado também pode refinar o tamanho de grão, melhorando a tenacidade e o limite de escoamento. Portanto, se submetido ao tratamento de normalização ou ao resfriamento rápido para refino de grão, o efeito do teor de carbono e de elementos de ligas adicionados deve ser considerado na temperabilidade, assim como o potencial para reações indesejáveis que levariam à formação de bainita superior e ferrita de Widmanstätten (ASM Handbook, 1996).

2.1.1.2 Aços de laminação controlada

Aços de laminação controlada são aqueles que são submetidos à laminação a quente obtendo-se inicialmente uma estrutura austenítica altamente deformada. Como consequência, durante o resfriamento a austenita deformada é convertida numa estrutura ferrítica de grãos muito pequenos (ultrafinos) (Sharma, 1996).

2.1.1.3 Aços ferrítico-perlíticos

Os aços ferrítico-perlíticos têm microestrutura constituída por grãos de ferrita muito finos e precipitados de carbonitretos de nióbio e vanádio, mas com baixo teor de carbono e, por isso, pouca ou nenhuma perlita. O teor de carbono pode ser reduzido para melhorar a soldabilidade e a tenacidade, uma vez que a presença do nióbio e do vanádio causam endurecimento por precipitação compensando a redução do carbono. Por meio da laminação a quente é realizado o refino da estrutura ferrítica

obtendo-se melhores tenacidade e limite de escoamento (345-620 MPa) (ASM Handbook, 1996).

2.1.1.4 Aços microligados

Os aços microligados possuem pequenas adições de elementos tais como nióbio, vanádio e/ou titânio, cujos objetivos principais são o refino do tamanho de grão e/ou endurecimento por precipitação. Em geral, estes aços possuem teor de carbono baixo, variando entre 0,05 a 0,15%p, tensão de escoamento entre 500 e 750 MPa, que pode ser obtida sem tratamento térmico, além de boa soldabilidade (DeGarmo, 2011).

2.1.1.5 Aços de ferrita acicular

Aços de ferrita acicular possuem teores de carbono muito baixos, com temperabilidade suficiente para formar através do resfriamento uma microestrutura de alta resistência de ferrita acicular muito fina em vez da habitual ferrita poligonal. Os aços de ferrita acicular usados em tubos exibem boa capacidade de encruamento, deformação contínua e rápida, levando ao aumento da resistência em relação à resistência da tira usada para sua fabricação (ASM Handbook, 1996).

2.1.1.6 Aços “*dual phase*”

Os aços “*dual phase*” são constituídos de uma estrutura ferrítica-martensítica, a qual pode ser obtida pelo resfriamento a partir da região intercrítica (constituída de ferrita-austenita) e posterior resfriamento. Esta estrutura bifásica confere elevada resistência mecânica e boa tenacidade a estes aços. No início da década de 70, os aços “*dual phase*” tiveram investimento consideráveis em pesquisas e desenvolvimentos devido às necessidades relacionadas ao desempenho mecânico e baixa densidade das ligas da indústria automobilística (Braz et. al., 2006).

2.1.2 Mecanismos de Endurecimento

As propriedades mecânicas dos aços ARBL podem ser obtidas a partir de diferentes mecanismos de endurecimento. Os principais mecanismos são: encruamento, solução sólida, refino de grão, precipitação de segunda fase. Todos estes métodos são baseados no aumento da tensão necessária para movimentação das discordâncias (Raghavan, 2011).

2.1.2.1 Solução Sólida

Uma solução sólida pode ser definida como a presença de átomos nos interstícios ou nas vacâncias da estrutura cristalina de outro componente. Pode ser classificada como intersticial ou substitucional. No primeiro caso, o átomo do soluto ocupa uma posição intersticial entre os átomos do solvente, enquanto no último, ele substitui um átomo do solvente. O endurecimento através da formação de solução sólida é causado pela deformação de rede e pelo aumento da resistência ao movimento das discordâncias (Askeland et. al., 2010).

O grau de endurecimento por solução sólida depende dos tamanhos dos átomos de solvente e soluto. Uma maior diferença dos tamanhos entre eles causa maior deformação na estrutura cristalina dificultando o deslizamento. Porém, a quantidade do elemento de liga adicionado também influencia, pois quanto maior a quantidade de átomos dissolvidos na rede, maior será o efeito endurecedor. Caso o limite de solubilidade seja ultrapassado, os outros mecanismos de endurecimento, tal como a dispersão e/ou a precipitação, podem passar a atuar. Neste caso, a interface entre a fase matriz e a fase dispersa ou precipitada resiste ao movimento e contribui para o endurecimento (Askeland et. al., 2010).

Uma solução sólida intersticial pode ser formada quando os átomos do elementos adicionados são suficientemente pequenos comparado aos átomos do solvente. A distorção da rede depende do tamanho, da forma dos interstícios e do tipo de átomo. Por exemplo, como mostrado na Figura 2, um átomo de carbono num interstício octaédrico no ferro CFC produz um campo de tensões simétrico, enquanto o mesmo átomo no interstício tetraédrico do ferro CCC gera um campo de tensões assimétrico. A distorção não simétrica devido aos átomos intersticiais na rede tetragonal de corpo centrado da martensita produz um efeito endurecedor muito maior se comparada ao efeito endurecedor de uma solução sólida normal no sistema cúbico (Durand-Charre, 2004).

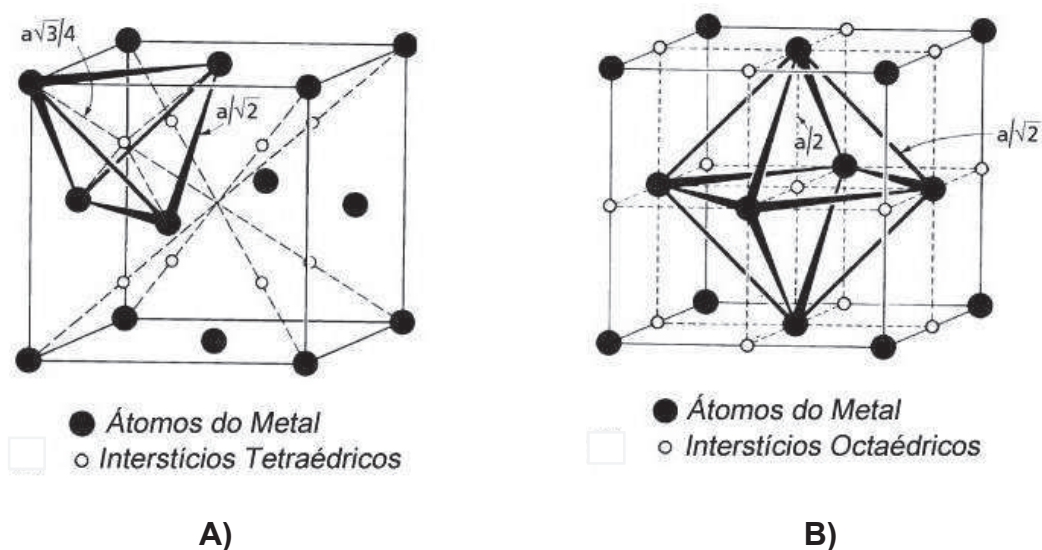


Figura 2 – Interstícios na estrutura cristalina CFC: a) tetraédrico; b) octaédrico. (Hammond, 2009)

Para alguns elementos de liga, tais como carbono e nitrogênio, pode ser energeticamente mais favorável se posicionarem nas discordâncias se o tamanho do átomo for muito grande para o tamanho do interstício já ocupado. Este efeito é particularmente encontrado em aços de baixo carbono, onde átomos de carbono tendem a segregar nas arestas das discordâncias. Esta segregação é acompanhada pelo decréscimo da energia de deformação elástica devido ao fato de as deformações de rede associadas com os átomos de solutos serem parcialmente compensadas pelas deformações de redes associadas com as discordâncias. Tal atmosfera de soluto ao redor das discordâncias é conhecida como atmosfera de Cottrell, a qual tende a bloquear as discordâncias, impedindo seu movimento. Após ser superado este efeito, a energia do sistema aumenta o que causa o fenômeno de envelhecimento por deformação, responsável pelo aumento da resistência e queda da ductilidade sob determinadas condições (Durand-Charre, 2004; Novikov, 1981; Raghavan, 2011).

Se o envelhecimento for realizado com baixas taxas de deformação a temperaturas relativamente altas, este fenômeno será chamado de envelhecimento dinâmico por deformação. Este fenômeno é causado pela inibição esporádica da deformação plástica a temperaturas elevadas e baixas taxas de deformação devido ao equilíbrio dinâmico entre o bloqueio das discordâncias pela atmosfera de Cottrell e sua liberação pelo fenômeno termicamente ativado. É também chamado de efeito de Portevin-Le Chatelier e é amplamente observado em aços tipo *bake hardening* (envelhecidos por deformação). Quando o aço é levado a temperaturas médias, entre

200 e 400°C, os átomos intersticiais são suficientemente móveis para alcançar as discordâncias, impedindo o seu movimento e ancoram-as, sendo necessária uma maior tensão para que o deslizamento continue. Sob estas condições, uma série repetida de quedas da tensão de escoamento pode ser observada durante o ensaio de tração como mostra a curva tensão-deformação de um aço doce da Figura 3 (Dominique, 1998; Durand-Charre, 2004; Novikov, 1981).

O envelhecimento dinâmico por deformação e o envelhecimento por deformação são resultantes da interação das discordâncias com os solutos intersticiais, mas a interação no primeiro ocorre no curso da deformação, enquanto no último, ocorre após a deformação (Dominique, 1998).

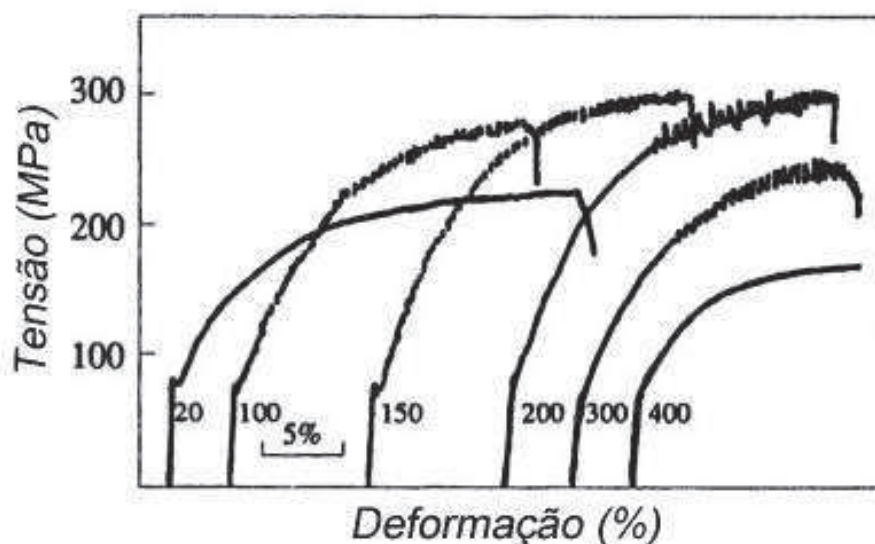


Figura 3 - Efeito Portevin-Le Chatelier num aço doce, deformado a 10^{-4} sec^{-1} em várias temperaturas (Dominique, 1998).

Na Figura 4 é apresentado o efeito endurecedor de alguns elementos de liga comuns na ferrita e austenita. No caso da ferrita, Figura 4 A, os elementos que causam maior endurecimento são C, N e P, porém possuem baixa solubilidade e pouco interesse prático, exceto quando estão contidos numa solução sólida supersaturada, como é o caso da martensita. A Figura 4 B mostra que estes elementos que formam solução sólida intersticial também mostram maior efeito endurecedor na austenita, os elementos substitucionais mais efetivos são W, Mo e V. No entanto, estes elementos são estabilizadores da ferrita e por isso tem seus teores limitados (Durand-Charre, 2004).

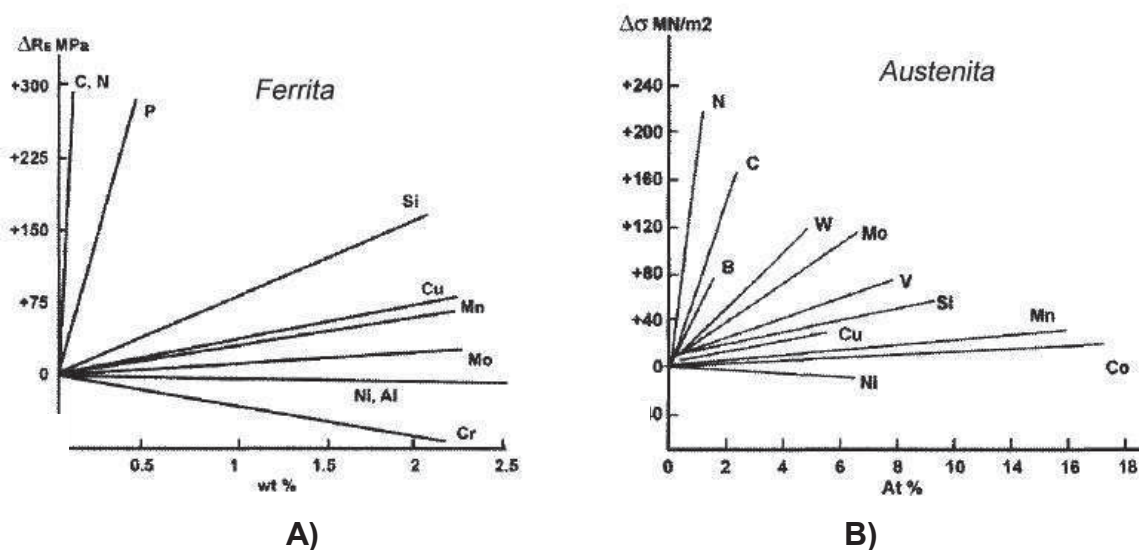


Figura 4 – A) Efeito do endurecimento por solução num aço HSLA ferrítico-perlítico; B) Efeito do endurecimento por solução sólida na austenita (Durand-Charre, 2004).

2.1.2.2 Trabalho a Frio

O trabalho a frio é definido como a deformação plástica de um metal a temperaturas relativamente baixas em relação ao ponto de fusão. A temperatura que define o limite superior do intervalo de trabalho a frio não é exata, uma vez que varia com a composição, a velocidade e a quantidade de deformação. Para simplificar, assume-se que a deformação plástica corresponde ao trabalho a frio se for realizada abaixo da metade da temperatura do ponto de fusão em escala absoluta (Reed-Hill et. al., 2010).

A deformação plástica ocorre através de um processo conhecido como “deslizamento”, ou seja, o deslizamento dos planos atômicos, o movimento das discordâncias que, por sua vez, ocorre preferencialmente em direções e planos de maior densidade atômica entre as existentes no sistema cristalino (Higgins, 1993).

Quando metais são trabalhados a frio, suas resistência e dureza aumentam. Cristais recozidos possuem uma densidade de discordância típica de 10^8 m^{-2} , que pode ser aumentada para 10^{10} - 10^{12} m^{-2} pelo trabalho a frio moderado e 10^{14} - 10^{16} m^{-2} por forte trabalho a frio. Portanto, é lógico pensar que o aumento da densidade de discordância deixará o cristal mais propenso ao deslizamento, uma vez que muitas discordâncias estão disponíveis. Porém isso não acontece, pois o deslizamento torna-se mais difícil devido ao efeito de interferência exercido pelos campos de tensões das

discordâncias adjacentes (Raghavan, 2011). Este fenômeno é a base do trabalho a frio e pode ser descrito pela Equação 1.

$$\tau = \tau_0 + A\sqrt{\rho} \quad (1)$$

onde τ é a tensão necessária para mover a discordância na matriz cuja densidade de discordâncias é ρ e τ_0 é a tensão necessária para mover a discordância na mesma matriz com densidade de discordâncias igual a zero e A é uma constante. $A \cong \frac{\mu b}{2}$, onde μ é o módulo de cisalhamento do cristal e b é o vetor Burgers da discordância em movimento (Raghavan, 2011).

A principal desvantagem do trabalho a frio é a diminuição da ductilidade, conforme mostra a Figura 5. Além disso, o trabalho a frio é prejudicial, pois aumenta a temperatura de transição dúctil-frágil dos aços (Raghavan, 2011).

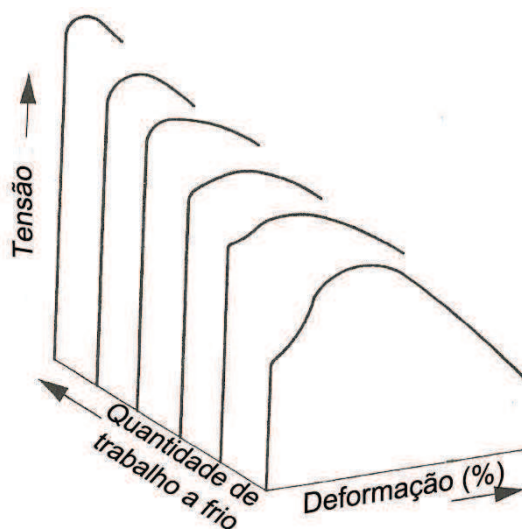


Figura 5 - Curva tensão-deformação em função do trabalho a frio realizado (Raghavan, 2011).

2.1.2.3 Refino do Tamanho de Grão

Metais policristalinos quase sempre mostram uma forte dependência do tamanho de grão sobre resistência mecânica, com possível exceção a temperaturas muito elevadas. Um material com granulação fina é mais resistente do que um material que possui granulação grosseira, uma vez que o primeiro possui uma maior área total de contorno de grãos a qual dificulta o movimento das discordâncias (Callister, 2008; Reed-Hill et. al., 2010).

Diferente do mecanismo de trabalho a frio, o refino de grão não diminui a ductilidade. Além disso, a temperatura de transição dúctil-frágil diminui, permitindo que o aço permaneça resistente numa faixa maior de temperatura, e a resistência à fadiga aumenta pelo refino de grão. Consequentemente, este mecanismo é talvez o mais desejado dos quatro métodos de endurecimento dos materiais metálicos (Raghavan, 2011).

De acordo com a teoria das discordâncias os contornos de grão atuam como obstáculos ao deslizamento das discordâncias, originando empilhamentos de discordâncias em seus planos de deslizamento atrás dos contornos. Desta forma, quanto maior o grão, maior o número de discordância nesses empilhamentos, visto que a distância média entre as discordâncias e o contorno é maior. A grandeza da concentração de tensões é proporcional a raiz quadrada do número de discordâncias empilhadas. Portanto, grãos maiores terão concentrações de tensões maiores. Além disso, esses empilhamentos devem produzir uma concentração de tensões no grão adjacente que varia com o número de discordâncias do empilhamento e a intensidade da tensão aplicada. A propagação da deformação de um grão para outro (na forma de bandas de Lüders) ocorre sob tensões menores quando o tamanho de grão é maior (Raghavan, 2011; Reed-Hill, 1982).

Através desta teoria, Hall e Petch propuseram uma relação linear entre a tensão de escoamento e a raiz quadrada da densidade de discordâncias, a qual é conhecida como equação de Hall-Petch (ASM Handbook, 1996):

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2} \quad (2)$$

onde

σ_y é a tensão de escoamento do metal policristalino;

σ_0 é a tensão de escoamento para um grão de tamanho infinito;

k é a constante de Hall-Petch; e

d é o diâmetro médio do grão.

Quando o diâmetro médio do grão (d) é muito grande, $\sigma_y \cong \sigma_0$. A contribuição do termo $k_y d^{-1/2}$ é maior quanto menor for o tamanho de grão. A Figura 6 mostra a relação do diâmetro médio de grão e a tensão de escoamento de um aço baixo carbono para diferentes temperaturas. Pode-se observar que o termo σ_0 (coeficiente linear) é dependente da temperatura, enquanto k (coeficiente angular) é independente da temperatura.

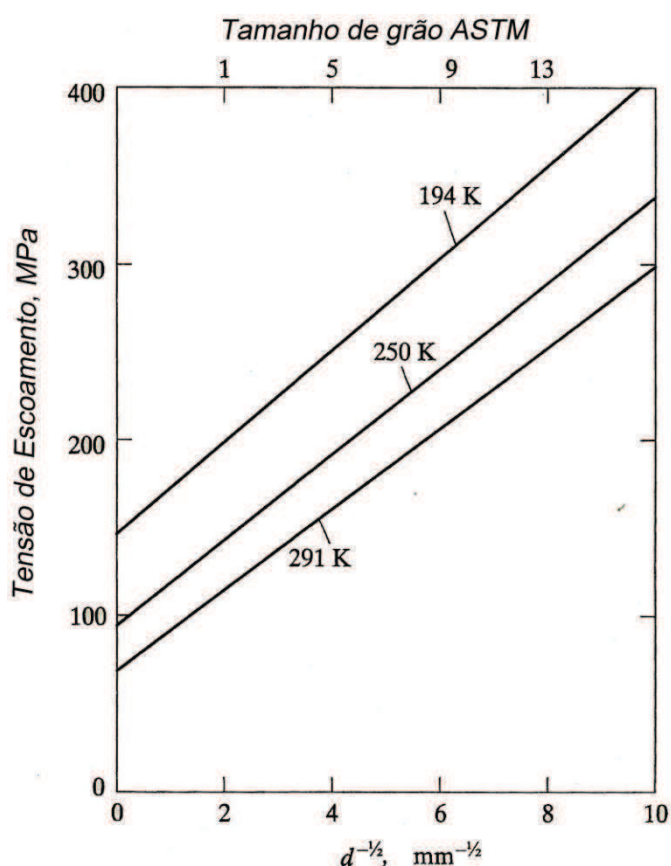


Figura 6 – Gráfico da equação de Hall-Petch para aço baixo carbono em três diferentes temperaturas. A tensão de escoamento aumenta com a diminuição do tamanho de grão (Raghavan, 2011).

O efeito endurecedor para um dado tamanho de grão depende da magnitude da constante k . Em geral, k tende a ser maior para metais CCC, se comparado com metais CFC ou HC. Por exemplo, $k = 0,71 \text{ MN m}^{-3/2}$ para o ferro CCC, enquanto é $0,11$ e $0,07 \text{ MN m}^{-3/2}$ para o cobre e o alumínio, respectivamente. Um efeito endurecedor semelhante origina-se a partir dos contornos dos subgrãos em metais deformados, uma vez que o movimento das discordâncias também pode ser impedido por estes (Raghavan, 2011).

No caso dos aços ARBL, os carbeto formados a partir dos microligantes como Nb, V e Ti se dissolvem na solução austenítica durante o aquecimento no forno de poço antes da laminação. Quando o aço é laminado, a solubilidade dos elementos microligantes diminui com a diminuição da temperatura. A deformação induzida pelos precipitados de carbeto ocorre numa escala muito fina. Estes precipitados impedem efetivamente a migração dos contornos de grãos durante a recristalização secundária

da austenita deformada entre os passes nos estágios de laminação. O decréscimo da taxa de crescimento devido ao bloqueio do contorno de grão produz grãos austeníticos finos, que, por sua vez, proporcionam mais sítios de nucleação da ferrita, resultando num grão ferrítico muito fino. Os grãos ferríticos mais finos são obtidos na laminação controlada, a qual será discutida na seção 2.1.6 (Raghavan, 2011).

2.1.2.4 Precipitação (Envelhecimento)

O tratamento térmico de envelhecimento é baseado nas relações de solubilidade. Com o aumento da temperatura, a segunda fase deve ser solúvel e, à medida que ocorre o decréscimo da temperatura, o limite de solubilidade deve diminuir, de modo que a partir de composições acima do limite de solubilidade seja possível formar uma solução sólida supersaturada, a qual pode ser decomposta formando pequenas partículas de segunda fase, responsáveis pelo aumento das propriedades de resistência da liga. Este tipo de tratamento é mais frequentemente utilizado em ligas não-ferrosas, principalmente ligas de alumínio e magnésio (Dieter, 1981; Reed-Hill et. al., 2010).

Este tratamento térmico é realizado em três estágios:

- Solubilização
- Têmpera
- Precipitação

Para detalhar como é realizado o tratamento de envelhecimento, será feito o uso de uma liga hipotética A-B, cujo diagrama de fases é mostrado na Figura 7.

Considerando que a liga A-B possui a composição C_0 , dá-se início ao tratamento através do aquecimento da liga até a temperatura T_0 no campo monofásico da solução sólida α , e então mantém-se esta liga a esta temperatura até que todos precipitados de β sejam dissolvidos, obtendo-se completa homogeneização da solução sólida α (Callister, 2008).

Após o primeiro estágio, chamado de solubilização, realiza-se a têmpera até a temperatura T_1 , em muitas ligas a temperatura ambiente, de forma a obter-se uma solução sólida supersaturada em átomos de soluto B. Esta é uma condição metaestável, visto que a liga apresenta a composição C_0 , bem maior que a composição

de equilíbrio e portanto, encontra-se supersaturada de soluto e lacunas (Callister, 2008).

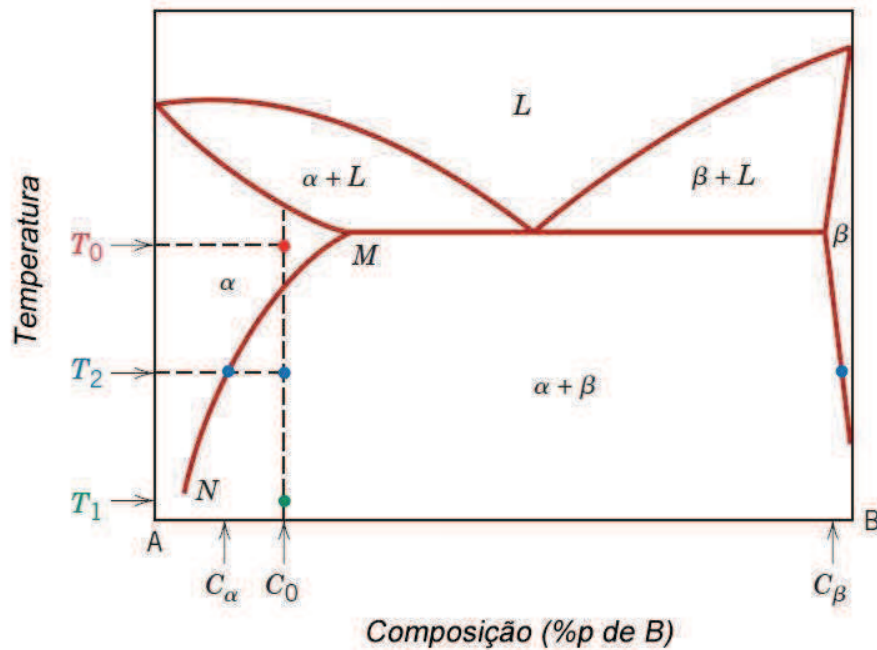


Figura 7 - Diagrama de fases hipotético A-B. (Callister, 2008)

O último estágio é de precipitação, no qual a liga supersaturada é aquecida a uma temperatura intermediária (por exemplo, T_2), e mantida nesta temperatura pelo tempo necessário para que, por meio de processos de difusão, ocorra a precipitação de partículas de segunda fase β com melhor tamanho, morfologia, distribuição que resultem em melhores propriedades que a microestrutura inicial (Callister, 2008).

O principal efeito da precipitação de segunda fase é o endurecimento da matriz. Desta forma, pode-se plotar uma curva típica de envelhecimento, conforme mostra a Figura 8. A obtenção destas curvas é feita a partir da solubilização de várias amostras, as quais são temperadas e envelhecidas a uma mesma temperatura, porém a diferentes tempos para que posteriormente possa ser traçado o gráfico com as durezas encontradas para cada tempo de envelhecimento (Reed-Hill, 1982).

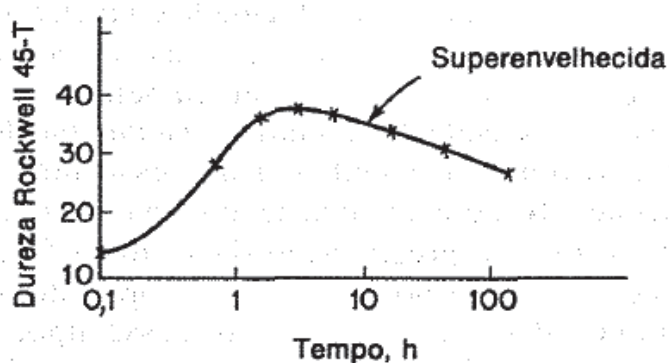


Figura 8 - Variação da dureza durante o tratamento de envelhecimento. Liga Fe-O,015% C. Temperatura de envelhecimento 90°C (Reed-Hill, 1982).

A forma da curva de envelhecimento é função de duas principais variáveis: a temperatura de envelhecimento e a composição do metal. A temperatura, como foi mostrado anteriormente, afeta as taxas de difusão e nucleação dos precipitados, por isso é importante fazer-se uso de uma temperatura intermediária para que se obtenha uma boa combinação destes dois efeitos e consequentemente, máximo endurecimento. A concentração de soluto também afeta a precipitação, uma supersaturação pequena dificulta a nucleação e o endurecimento ocorre lentamente a uma temperatura constante, de forma que a dureza máxima obtida é pequena pois a quantidade de soluto que estava supersaturado e que serviria para a precipitação era pequena. No entanto, o aumento da concentração total de soluto possibilita a obtenção de uma dureza máxima e tempos ainda menores.

O processo de nucleação e crescimento dos precipitados pode ocorrer simultaneamente. A solução sólida pode perder seus átomos de B através de dois modos, tanto pelo crescimento das partículas já formadas, como pela formação de novos núcleos adicionais (Reed-Hill, 1982).

A nucleação das partículas, por sua vez, pode ocorrer de duas maneiras: heterogênea ou homogênea. O primeiro tipo de nucleação ocorre em defeitos cristalinos, tais como discordâncias, partículas de impurezas, falhas de empilhamento, contornos de grãos, entre outros, enquanto no último, a formação do núcleo acontece espontaneamente, através de flutuações de composições e temperatura ao longo da solução (Reed-Hill, 1982; Durand-Charre, 2004).

A temperatura afeta comportamento de nucleação, de forma que o tamanho do núcleo estável varia com a temperatura. Conforme mostra o gráfico da Figura 9, para temperaturas mais baixas de precipitação o raio crítico r_0 é menor e a energia que deve ser alcançada para forma o núcleo estável são menores. Isto pode ser explicado pelo alto grau de supersaturação obtido em baixas temperaturas. Porém, com visto anteriormente, a velocidade de difusão dos átomos é prejudicada, sendo, portanto, o tempo necessário para precipitação muito longo. Em temperaturas muito altas, próximas à linha *solvus*, o raio crítico se aproxima do infinito e não ocorre nucleação, pois a supersaturação é baixa. Apesar da velocidade de difusão ser alta, a taxa de nucleação é tão baixa que não se consegue forma um núcleo sequer.

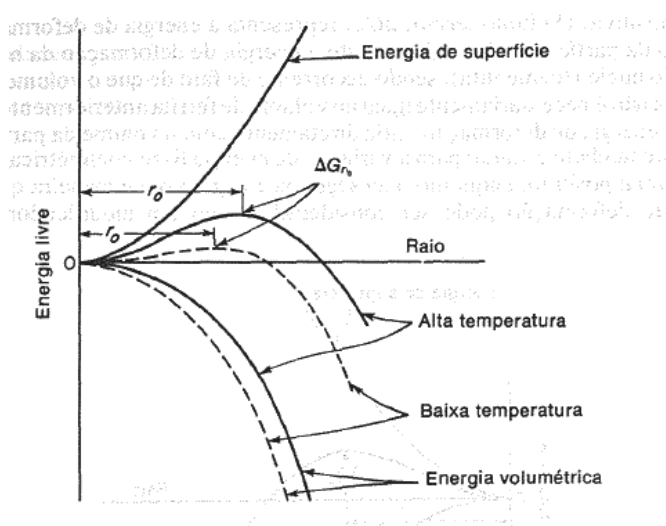


Figura 9 - Influência da temperatura na energia livre necessária para formação de um núcleo e no seu raio crítico (Reed-Hill , 1982).

A fase precipitada não se origina com sua estrutura final, mas pode apresentar várias estruturas cristalinas intermediárias, antes que se desenvolva o precipitado final estável. No caso da liga Al-Cu, o primeiro estágio da sequência de precipitação consiste na formação de um arranjo de partículas muito pequenas, chamado de zonas de Guinier-Preston (zonas G.P.), pois foi primeiramente detectado por Guinier e Preston por meio de técnicas de raios X na década dos anos 30. Esta zonas têm composição e estrutura definidas, que não são as mesmas do precipitado estável final (Reed-Hill, 1982; Verhoeven, 1987).

Com aquecimento aparecem as fases mais estáveis (em geral intermediárias) e as partículas que formam as zonas G.P são dissolvidas. Esta segunda fase formada

nucleia-se uniformemente na matriz com interface coerente entre o precipitado e a matriz, sendo chamado de precipitado θ'' - coerente. A interface coerente produz uma deformação da rede muito alta para garantir esta coerência. Com aumento do tempo de envelhecimento ocorre o fenômeno de superenvelhecimento, onde ocorre a diminuição da coerência do precipitado, formando primeiramente partículas semicoerentes (θ') e posteriormente incoerentes (θ). Com a perda da coerência, a resistência mecânica do material diminui. Nas Figuras 10 e 11, é feita a ilustração esquemática de vários estágios durante a formação da fase precipitada de equilíbrio (θ) (Reed-Hill, 1982; Verhoeven, 1987).

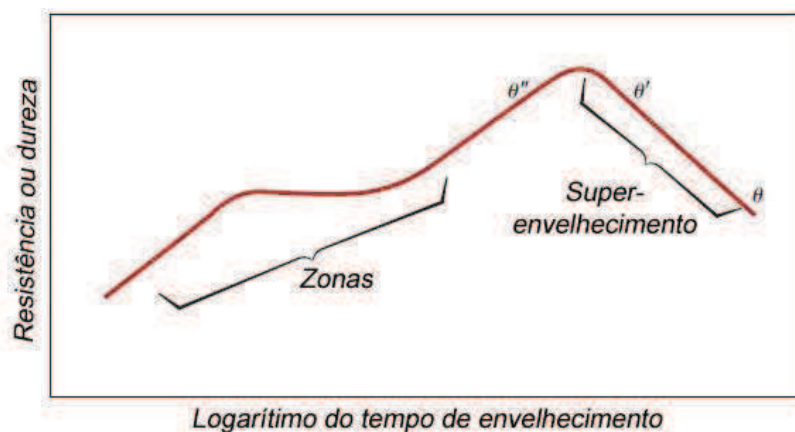


Figura 10 - Diagrama esquemático mostrando a resistência e a dureza como função do logaritmo do tempo de envelhecimento a uma temperatura constante durante o tratamento térmico de precipitação (Callister, 2008).

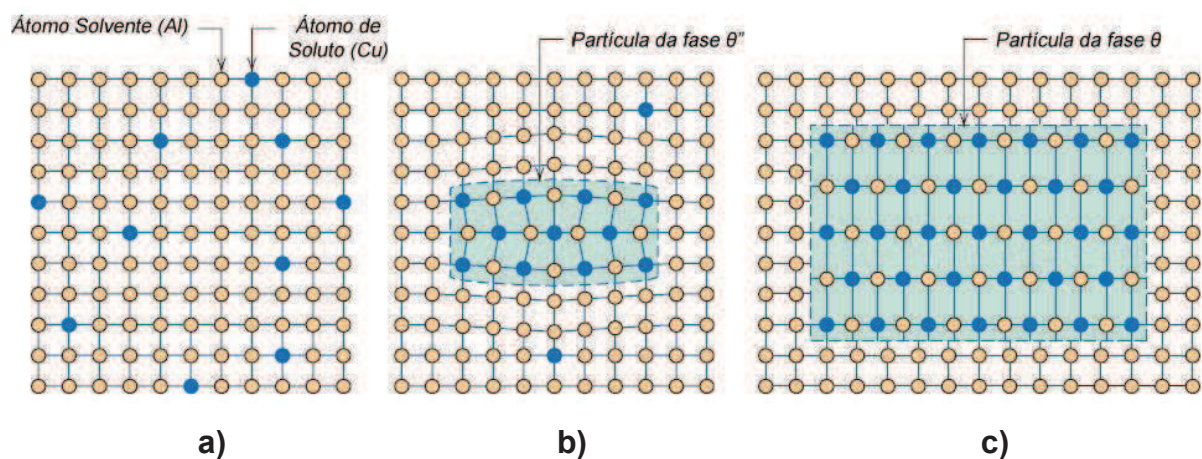


Figura 11 - Estágios durante a formação da fase precipitada de equilíbrio: a) solução sólida α supersaturada; b) fase precipitada de transição θ'' ; c) fase de equilíbrio θ dentro da fase matriz (Callister, 2008).

A deformação de ligas com endurecimento devido à presença de partículas finas dispersas na matriz é bem ilustrada pelas curvas tensão-deformação na Figura 12. A partir deste gráfico pode ser feita a correlação entre o comportamento da deformação para diversas condições. Quando os cristais são tratados por solubilização e têmpera de maneira que liga tenha todo cobre supersaturado em solução sólida, a tensão de escoamento é aumentada significativamente sobre o alumínio puro. A taxa de encruamento (inclinação da curva tensão-deformação) é baixa e característica de deslizamento fácil. As bandas de deslizamento são largas e espaçadas (Dieter, 1981).

Porém, quando o cristal é envelhecido até que sejam formadas as zonas GP coerentes, a taxa de escoamento é maior, enquanto a taxa de encruamento cai, o que sugere que as discordâncias “cortam” as zonas GP, uma vez que a tensão atinge um valor suficientemente alto. As linhas de deslizamento são mais finas e menos espaçadas do que na primeira situação. Os cristais envelhecidos até o máximo de dureza mostram uma ligeira diminuição da tensão de escoamento, já a taxa de encruamento mostra um aumento significativo. Nessas condições, as linhas de deslizamento são muito pequenas ou indistinguíveis na superfície do cristal, o que sugere que as discordâncias não cortam mais as partículas para formar bandas de deslizamento bem definidas, mas movem-se ao redor das partículas de maneira a ultrapassá-las (Dieter, 1981).

Na condição de superenvelhecimento, onde as partículas não são coerentes e já relativamente grandes, a tensão de escoamento é baixa mas a tensão de encruamento é muito alta. As discordâncias se acumulam em emaranhados em torno das partículas durante o processo de passagem entre elas. Isto provoca deslizamento em sistemas de deslizamento primários e promove também o encruamento da matriz. As altas tensões, associadas aos anéis de discordâncias ao redor das partículas, tendem a amoldá-las, por deformação elástica, à deformação plástica da matriz. As partículas sofrem deformações elásticas muito grandes, e desta forma, suportam uma grande parte da carga total, da mesma maneira que os materiais reforçados com fibras. O limite de resistência em ligas superenvelhidas ou ligas endurecidas por dispersão é o escoamento ou a fratura das partículas, ou ainda a separação da matriz da partícula. Entretanto, uma vez que as partículas são geralmente compostos intermetálicos muito finos, elas possuem alta resistência (Dieter, 1981).

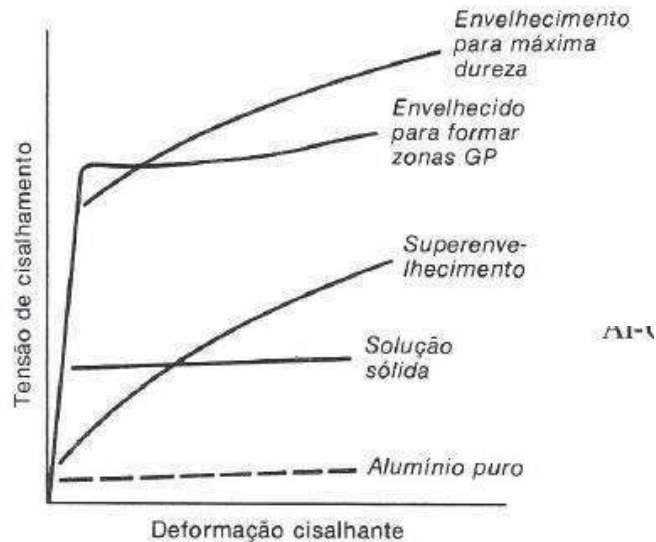


Figura 12 - Representação esquemática das curvas tensão-deformação para monocristais Al-Cu em várias condições (Dieter, 1981).

De um modo geral, pode-se dizer que a maior dificuldade de movimentação das discordâncias leva ao aumento da resistência. Uma discordância, ao interagir com um precipitado, isto é, passar por um precipitado ou movimentar-se entre eles, aumenta a resistência do metal, pois a tensão necessária para que haja o deslizamento no reticulado que contém partículas precipitadas é maior se a partícula é coerente, pois é cisalhada pela discordância. O mecanismo de Orowan explica como ocorre a interação entre as discordâncias e os precipitados não coerentes. Conforme mostra a Figura 13, a discordância tem que se curvar, formando anéis em torno dos precipitados. Ao haver o encontro entre os anéis adjacentes, ocorre seu cancelamento, permitindo que as discordâncias continuem a movimentar-se. Porém, como resta um anel atrás do precipitado, o campo de tensões aumentará a resistência à movimentação da próxima discordância (Reed-Hill et. al., 2010).

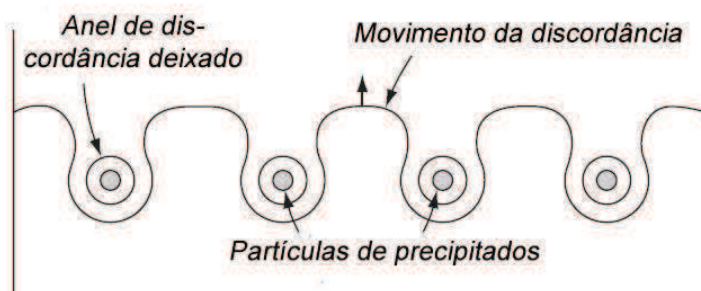


Figura 13 - Mecanismo de Orowan para o movimento das discordâncias através de um cristal contendo partículas precipitadas (Reed-Hill et. al., 2010).

2.1.2.4.1 Precipitação Descontínua em aços ARBL

Nos aços ARBL, a preferência de formação de carbeto é dos microligantes, tais como vanádio, titânio, nióbio, cromo, molibdênio e tungstênio. Desta forma, num típico aço ARBL que contém vanádio formam-se carbeto de vanádio, VC, ao invés de carbeto de ferro, Fe₃C. A precipitação nestes aços pode ocorrer de forma descontínua e contínua (Reed-Hill et. al., 2010).

A precipitação é dita contínua quando a nova fase formada nucleia-se aleatoriamente dentro da fase primária, sem frente de transformação localizada, sendo o crescimento de cada partícula independente do transporte difusional do soluto. A precipitação descontínua ocorre em lugares restritos, divide o material em duas distintas regiões, uma na qual a fase supersaturada primária α' existe e outra que consiste de colônias provenientes da transformação de equilíbrio das fases α e β . (Durand-Charre, 2004).

A precipitação descontínua é geralmente observada quando a nucleação na precipitação contínua é dificultada, tal como em pequenas supersaturações, por exemplo, em baixas taxas de resfriamento até a temperatura de equilíbrio da precipitação, ou quando a energia interfacial entre A e B é alta. Este fenômeno pode ser prevenido através do encruamento, o qual facilita a precipitação contínua. A morfologia dos precipitados encontrados em aços de alta liga é muito parecida com a perlita, embora a reação de transformação seja diferente (Reed-Hill et. al., 2010; Durand-Charre, 2004).

O endurecimento por precipitação é conseguido a partir da formação de finos precipitados, os quais podem nuclear-se: na interface austenita-ferrita e após a transformação da ferrita. A precipitação dos carbeto e carbonitretos, a qual ocorre

em associação com a transformação da interface entre a austenita e a ferrita, e também entre a austenita e a perlita é um tipo de precipitação descontínua, a qual é chamada de precipitação interfásica. Este tipo de precipitação tem sido encontrado em aços proeutetóides e ferríticos-perlíticos (Edmonds, 1993).

A precipitação interfásica foi considerada responsável por grande endurecimento após transformações isotérmicas, atingindo 400 MPa num aço com alto teor de nióbio e até 600 MPa em aços com alto teor de titânio (Kestenbach et. al., 2006).

A maioria dos carbeto e nitreto microligantes apresentam níveis de solubilidade na austenita parecidos, com a exceção do nitreto de titânio e do carbeto de vanádio, já que o primeiro é estável e o último é solúvel na austenita em comparação com carbeto e nitreto de outros microligantes. Partículas estáveis proporcionam sítios para nucleação de outros carbeto e nitreto com consequência da formação de precipitados duplex e tríplex devido à mútua solubilidade (Shanmugam, 2005).

Considerando um aço com 0,015% de carbono que foi aquecido até o ponto a no campo austenítico num tempo necessário para completa homogeneização da solução sólida austenítica, conforme ilustra a Figura 14. No resfriamento lento esta liga entra no campo bifásico $\alpha + \gamma$, situado entre os pontos b e c. Abaixo do ponto c inicia-se o campo da ferrita α . No resfriamento lento a transformação de γ para α ocorre, como era esperado, entre os pontos b e c. Esta transformação requer tempo ou resfriamento lento. Desta forma, o resfriamento rápido ou a têmpera a partir do ponto a até o ponto d e sua conservação a temperatura do ponto d tende a impedir a transformação de γ para α durante o resfriamento e permite que a transformação ocorra isotermicamente a temperatura d (Reed-Hill et. al., 2010).

Nos aços ARBL onde ocorre a precipitação interfásica, o diagrama de ferro-carbono binário não é estritamente aplicável, porque o carbeto formado não é a cementita, mas carbeto tais como carbeto de vanádio (VC), carbeto de nióbio (NbC), ou de carbeto de titânio (TiC). No entanto, nestes aços, um resfriamento rápido a partir da região de austenítica até o campo ferrítico seguido por um período de envelhecimento isotérmico implica que a transformação de γ para α ocorra isotermicamente. Durante esta transformação, haverá uma precipitação dos carbeto, a qual não ocorre na liga binária simples ferro-carbono (Reed-Hill et. al., 2010).

Considerando um aço contendo 0,015%p e 0,075%p de carbono e vanádio, respectivamente. Se este aço for aquecido até a região austenítica a temperatura de aproximadamente 1150°C e mantido a esta temperatura até completa homogeneização e posteriormente temperado ou resfriado rapidamente até a temperatura entre 700°C e 850°C, a liga poderia ser envelhecida sob esta última temperatura. Durante o envelhecimento, uma transformação isotérmica da fase γ para α ocorre. Os precipitados nucleariam na interface entre a austenita e a ferrita. (Reed-Hill et. al., 2010).

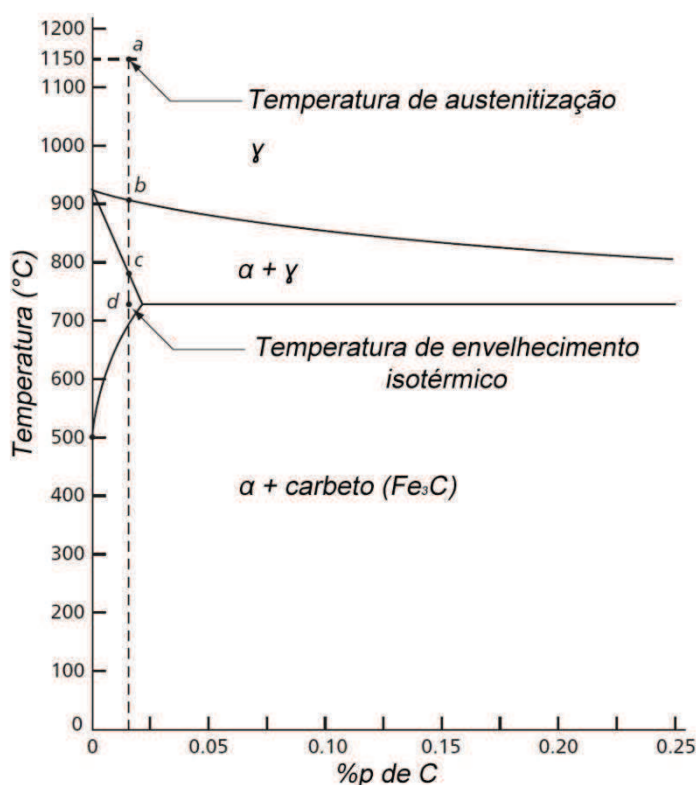


Figura 14 – Diagrama Fe-C parcial.

2.1.3 Efeito dos Elementos de Liga

Em geral, os aços ARBL contêm um número de elementos de liga os quais se destinam principalmente a aumentar a resistência mecânica através dos mecanismos de refino do grão ferrítico, de endurecimento por precipitação dos seus carbonitretos e por formação de solução sólida; e também ao aumento da resistência à corrosão. Os aços ARBL possuem baixo teor de carbono e contêm somente manganês como elemento de liga significante (1-1,7%p), enquanto os outros elementos, como V, Nb,

Al, Ti e N, chamados de microligantes, cuja soma não deve exceder 0,12%p (ASM Handbook, 1996; Tisza, 2002).

O baixo teor de carbono dos aços ARBL é muito importante para boa conformação, soldabilidade e baixa temperatura de transição, a fim de ter melhor resistência à fratura. O manganês também diminui a temperatura de transição. Enquanto os microligantes exercem vários efeitos benéficos. Por exemplo, eles podem causar endurecimento através dos mecanismos de solução sólida e também pela precipitação. O manganês e o alumínio, por exemplo, são adicionados para aumentar a resistência da ferrita. Outros elementos, tais como vanádio, nióbio e titânio, formam pequenas quantidades de carbeto e nitretos. Os elementos vanádio, titânio, nióbio e alumínio contribuem com o refino de grão (Tisza, 2002).

A Figura 15 mostra o efeito de alguns elementos de liga de vários aços ARBL na temperatura de transição e na resistência mecânica (Tisza, 2002). Conforme mostra o gráfico, os aços C-Mn-Al-V-N tem menor temperatura de transição quando comparados aos aços C-Mn e, em geral, a tensão de escoamento destes aços está situada em um intervalo de valores maiores do que o aço C-Mn.

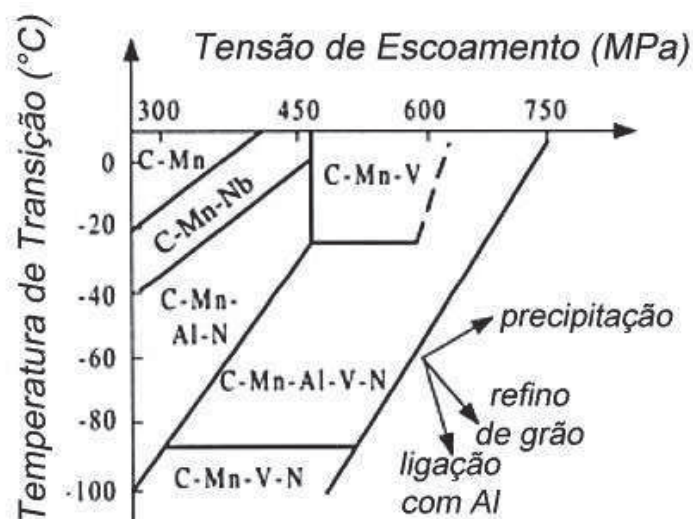


Figura 15 – Tensão de escoamento versus temperatura de transição para vários aços HSLA (Tisza, 2002).

Os elementos de liga também são selecionados para influenciar as temperaturas de transformação de fase, de forma que a transformação da austenita para ferrita ocorra a temperaturas mais baixas durante o resfriamento ao ar. Esta diminuição da temperatura de transformação possibilita a formação de grãos finos. Por exemplo, num típico aço ARBL baixo carbono estão presentes elementos como

silício, cobre, níquel e fósforo que são efetivos na produção de perlita fina (ASM Handbook, 1996).

A seguir é descrita a influência destes elementos de liga sobre as propriedades e o desempenho dos aços ARBL.

Alumínio

Desde meados do século XIX é reconhecido que a adição de alumínio pode prevenir alguns tipos de porosidades em aços para fundição, as quais ocorrem devido à formação de gases de óxidos de carbono durante a solidificação. No entanto, a adição de alumínio também resulta na perda significativa da ductilidade do aço. De acordo com Dekkers, 2002, Sims et. al. (1938) mostraram em sua pesquisa sobre o efeito do alumínio sobre as propriedades do aço médio carbono (cerca de 0,25%p) que o alumínio afeta a natureza dos sulfetos de manganês. Como o alumínio desoxida o aço, nas amostras com teores relativamente elevados de oxigênio foram encontrados sulfetos de manganês na forma globular e em aços parcialmente desoxidados com alumínio estes sulfetos apareceram na forma laminar nos contornos de grãos austeníticos, os quais diminuem a ductilidade do aço fundido significativamente. A adição significativa de desoxidantes como alumínio, zircônio ou titânio, de modo que o aço líquido seja totalmente desoxidado, resulta em grandes inclusões octaédricas facetadas. As diferentes formas de sulfeto só ocorrem em aços com teor de enxofre de no mínimo 0,025%p (Dekkers, 2002).

O alumínio foi o primeiro elemento utilizado para controlar o crescimento do tamanho de grão da austenita durante o reaquecimento. Possui efeito positivo também melhorando a tenacidade de aços tratados termicamente (normalizados ou revenidos e temperados). Porém, durante a laminação controlada mostra-se menos efetivo que o nióbio, titânio, vanádio e zircônio, pois quando estes quatro elementos são adicionados a aços tratados termicamente (revenido e temperado) formam carbeto estáveis (Dekkers, 2002).

Boro

A introdução de boro no aço baixo carbono promove o crescimento dos grãos ferríticos, refino e distribuição uniforme dos carbeto e da perlita. Um estudo mostrou que a adição de boro acelera a recristalização promovendo o aumento do número de sítios para formação de núcleos em aços contendo fósforo e boro (Girina et. al, 1994).

O boro não possui efeito sobre a resistência de aços laminados a quente, mas pode aumentar a endurecibilidade quando a transformação de produtos como ferrita acicular é desejada em aços de baixo carbono laminados a quente. Seu efeito pleno na endurecibilidade é obtido somente em aços totalmente desoxidados. (ASM Handbook, 1996)

Cálcio

Adições apropriadas de cálcio ao aço líquido reagem com as partículas de óxido de alumínio e resultam na transformação das inclusões de óxido alumínio sólido sólidas em aluminato de cálcio líquido. A quantidade de cálcio que reage com óxido de alumínio deve ser controlada dentro de uma faixa estreita, pois, de outro modo, poderão ser formados aluminatos de cálcio sólidos. Isto se deve ao fato do cálcio ter solubilidade muito baixa no aço líquido. Além disso, o cálcio deve reagir de forma homogênea com todos os óxidos de alumínio no aço fundido, caso contrário aluminatos ricos e pobres em cálcio serão formados. Por outro lado, a fluidez diminui com a presença de alta quantidade de inclusões de aluminato de cálcio fundido, podendo mostrar-se mais prejudicial que os óxidos de alumínio (Dekkers, 2002).

A adição deste elemento possibilita a obtenção de um aço com teor de enxofre de até 0,005%p ou menos, ajudando a distribuir de forma mais favorável os sulfetos eutéticos e evitando a formação de sulfeto de manganês, o qual pode provocar segregação na linha central e propriedades heterogêneas do aço após a laminação. A formação de sulfeto de cálcio ocorre após a transformação do óxido de alumínio em aluminato de cálcio. Portanto, o tratamento de cálcio é mais eficiente quanto menor for a quantidade de inclusões de óxido de alumínio. O tratamento com cálcio não resulta em menores teores de oxigênio total ou menores inclusões, porém o cálcio modifica a composição e a morfologia das inclusões não metálicas, esferoidizando-as; e além disso, aumenta a concentração inicial de hidrogênio necessária para que ocorra fragilização pelo hidrogênio (Beidokhti, 2009; Dekkers, 2002; Dyudkin et. al., 2002).

Carbono

Historicamente, o carbono é conhecido como o elemento endurecedor mais importante do aço. No entanto, o carbono prejudica algumas propriedades, tais como soldabilidade e plasticidade. Por consequência, a adição do carbono em aços

endurecidos é limitada. Além do mais, para conseguir a combinação de resistência e tenacidade requerida necessária, tratamentos térmicos caros, como têmpera e revenido, devem ser utilizados (Bakkaloglu, 2001; Pérez et al., 2004).

Na presença de elementos de liga, o teor máximo de carbono em aços ARBL que pode ser utilizado para laminação controlada é de aproximadamente 0,20%p, podendo também encontrar-se aços ARBL de 0,30%p. O teor de carbono deve ser baixo a fim de evitar a formação de martensita ou bainita, obter boa plasticidade, soldabilidade, e abaixar temperatura de transição (com objetivo de obter boa resistência à fratura frágil). Muitos dos aços ARBL tem teores de 0,60%p ou até mesmo mais baixo e ainda assim possuem tensão de escoamento entre 345 e 620 MPa. Neste caso, a resistência requerida é conseguida pela combinação de dois efeitos: refino do grão durante laminação controlada e pelos microligantes (especialmente o nióbio); e endurecimento por precipitação causada pela presença de vanádio, nióbio e titânio na composição (ASM Handbook, 1996).

Cobre

O cobre é adicionado em porcentagens de cerca de 0,20%p a fim de proporcionar resistência à corrosão atmosférica. O seu efeito sobre a resistência à corrosão é maior quando o fósforo está presente em quantidades superiores a cerca de 0,05%p. Quando adicionado em teores acima de 0,50%p, também aumenta a resistência de aços de baixo e médio teor de carbono, em virtude do endurecimento da ferrita, que é acompanhado com pequena diminuição da ductilidade (ASM Handbook, 1996).

Em valores acima de cerca de 0,60%p, o cobre pode precipitar-se como cobre- ϵ , responsável pelo endurecimento da ferrita. O cobre pode ser retido em solução sólida mesmo sob baixas taxas de resfriamento obtidas quando grandes seções são normalizadas, mas é precipitado quando o aço é reaquecido até cerca de 510-605°C. Aproximadamente 1,0%p de cobre aumenta a tensão de escoamento em cerca de 70-140 MPa, independentemente dos efeitos de outros elementos de liga (ASM Handbook, 1996).

Acima de 0,2%, o cobre diminui a absorção de hidrogênio, reduzindo a susceptibilidade a fragilização pelo hidrogênio. Apesar de reduzir concentração de

hidrogênio na superfície, ele não altera a concentração inicial de hidrogênio para que haja fragilização (Beidokhti et. al., 2009).

Cobalto

O cobalto é o único elemento que aumenta o valor da velocidade crítica de têmpera, ou seja, diminui a penetração da têmpera. Quando acompanhado pelo cobre, reduz a absorção de hidrogênio e, conseqüentemente, a susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio (Beidokhti et. al., 2009; Nicodemi, 2010).

Cromo

O cromo é muitas vezes adicionado junto ao cobre com a finalidade de aumentar a resistência à corrosão atmosférica. Após exposição à atmosfera, um aço com cerca de 0,12%p de P, 0,85%p de Cr e 0,40%p Cu tem formada em sua superfície uma película de óxido particularmente aderente e densa, que é característica dos aços patináveis (ASM Handbook, 1996).

Enxofre

O enxofre causa fragilidade a quente, fenômeno que consiste na formação de um eutético de sulfeto de ferro que se funde a 988°C e se deposita nos contornos de grãos comprometendo a deformação a quente. Alguns elementos presentes no aço, tais como níquel, cobalto e molibdênio podem piorar a conformabilidade a quente, pois formam sulfetos os quais possuem pontos de fusão ainda mais baixos. Outros elementos, tais como o cromo, zircônio e manganês, melhoram a trabalhabilidade a quente mesmo na presença de elevados teores de enxofre, porque formam sulfetos de ponto de fusão elevado (Nicodemi, 2010).

No entanto, o enxofre na ordem de 0,08-0,33%p é intencionalmente adicionado para melhorar a usinabilidade. Além disso, aumenta a vida de fadiga de aços para mancais, pois o coeficiente térmico da inclusão MnS é maior que o da matriz, de forma que o MnS serve como revestimento dos óxidos e, portanto, reduz a tensão exercida sobre a matriz (Totten, 2006).

Estanho

O estanho em quantidades relativamente pequenas é prejudicial. Possui forte tendência a se segregar nos contornos de grãos e induz a fragilização por revenido. Pequenas porcentagens de Cu e Sn diminuem a ductilidade a quente dos aços na região bifásica (austenita + ferrita) (Totten, 2006).

Fósforo

O fósforo provoca endurecimento da ferrita por solução sólida, mas diminui a ductilidade. Níveis baixos (<0,05%p) de fósforo podem causar fragilização do aço devido sua segregação nos contornos de grãos austeníticos primários (ASM Handbook, 1996).

A resistência à corrosão atmosférica do aço aumenta significativamente pela adição de fósforo e, quando pequenas quantidades de cobre estão presentes no aço, o efeito do fósforo se mostra maior. Quando ambos, isto é, fósforo e cobre, estão presentes, o efeito benéfico sobre a resistência à corrosão é maior do que a soma dos efeitos de cada um dos elementos (ASM Handbook, 1996).

A adição de fósforo a aços com ultra baixo teor de carbono microligados com titânio e nióbio leva ao crescimento dos grãos ferríticos e à uniformização dos seus tamanhos. A diferença dos tamanhos de grãos ferríticos de aços microligados com Ti, Nb e P em diferentes combinações é relacionada aos diferentes tamanhos das partículas de carbonitretos de titânio e nióbio formadas durante a laminação (Girina et. al., 1994).

Manganês

Está presente em todos os aços, uma vez que é amplamente utilizado como desoxidante e dessulfurante. Quando presente em teores acima de 1% aumenta a possibilidade de fragilização pelo hidrogênio. Este efeito pode ser solucionado por meio de tratamentos térmicos de têmpera e revenido. Mostra-se muito importante na redução da temperatura de transição e, portanto, a tendência à fratura frágil (Beidokhti et. al., 2009; Nicodemi, 2010; Tisza).

Do ponto de vista geral, o manganês concede ao aço as seguintes propriedades (Nicodemi, 2010):

- aumento da estabilidade da austenita;
- diminuição da temperatura de recozimento e de têmpera;

- diminuição da velocidade crítica de têmpera, possibilitando que a têmpera seja feita em óleo;
- aumento da temperabilidade;
- diminuição da ductilidade a frio de aços perlíticos, de modo que aços para estampagem profunda devem ter no máximo 0,6%p de manganês;

Molibdênio

O molibdênio em aços ARBL laminados a quente é utilizado principalmente para melhorar a temperabilidade quando fases resultantes da transformação diferentes da ferrita-perlita são desejadas. Desta forma, mostra-se essencial para a produção de aços de ferrita acicular laminados. Além disso, melhora efetivamente as propriedades a temperaturas elevadas (ASM Handbook, 1996).

O molibdênio, junto ao cobre, diminui o efeito do cobre sobre a absorção de hidrogênio. Além disso, em aços microligados aumenta a solubilidade do nióbio na austenita, melhorando a precipitação de carbonitretos de nióbio na ferrita. Isto aumenta o efeito do endurecimento pela precipitação dos carbonitretos de nióbio, podendo ser encontrado junto aos carbonitretos de nióbio, permitindo um aumento ainda maior da tensão de escoamento (ASM Handbook, 1996; Beidokhti et. al., 2009).

Nióbio

O nióbio torna a laminação controlada vantajosa, uma vez que se precipita em temperaturas baixas como partículas finas de carbonitretos na austenita, estabilizando o crescimento dos grãos de austenita, prevenindo ou ao menos retardando a recristalização dos grãos de austenita.

Dependendo das condições de laminação a quente, isto é, da quantidade de deformação e da taxa de deformação, temperatura e tempo de interpasse, a precipitação de carbeto de nióbio, NbC, não é completa e não atinge equilíbrio termodinâmico. Como resultado, o nióbio fica parcialmente em solução sólida após o final e pode causar aumento da resistência mediante endurecimento por precipitação (Vervynckt, 2011).

A precipitação dos carbetos de nióbio é muito importante para o refino do grão austenítico. No entanto, pode afetar a tensão de escoamento devido à redução deste microligante na solução, uma vez que as partículas nucleadas na ferrita estariam parcialmente coerentes com a matriz, enquanto as partículas nucleadas na austenita

perderiam a coerência durante transformação para ferrita. De fato, isto não é completamente certo, uma vez que existe a dúvida de que a coerência não aumenta a resistência pelas precipita partículas de carbonitretos nos aços microligados devido à baixa volumétrica envolvida (Vervynckt, 2011).

Um estudo feito por L. Ma. et. al. (2008) sobre a influência do nióbio como microligante em aços cementados a 1203K e posteriormente temperados indicou a alteração da morfologia da martensita para diferentes teores de Nb, uma vez que no aço microligado com 0,04%p de Nb a martensita apareceu na forma de agulhas mais finas, se comparada a martensita encontrada no aço livre de nióbio e no aço com maior teor de nióbio (0,08%p). Contudo, não foi encontrada variação significativa entre a quantidade de austenita retida nestes aços, o que indica que o nióbio não causou alterações evidentes no caso do endurecimento do aço por cementação.

L. Ma. et. al (2008) também avaliou o efeito do teor do nióbio no tamanho de grão austenítico e a influência deste na origem da fratura em inclusões internas. Embora todos aços avaliados tenham apresentado pequenos tamanhos de grãos, o aço contendo 0,04% de nióbio teve seus grãos mais refinados e apresentou mais e menores precipitados de Nb(C,N). Isto ocorreu porque o microligante Nb pode impedir efetivamente o crescimento do tamanho de grão austenítico devido ao bloqueio dos contornos de grãos pelas partículas precipitadas de Nb(C,N). Porém, o bloqueio do contorno de grão depende da temperatura de austenitização, do tamanho e da quantidade das partículas, que, por sua vez, dependem dos teores de Nb, N e C no aço. O aço com maior teor de nióbio apresentou menos e maiores precipitados, o crescimento do grão austenítico foi maior. Portanto, o número de precipitados e seus tamanhos justificam o tamanho de grão austenítico para cada um dos aços. Também foi concluído nesta pesquisa que a chance da fratura do material se iniciar nas inclusões é menor se o tamanho de grão for menor.

O mecanismo de bloqueio do grão realizado pelo nióbio pode estar relacionada à sua baixa solubilidade na austenita em altas temperaturas, especialmente quando o aço contém alto teor de carbono (Kuziak et. al., 1995). Desta forma, o nióbio é um refinador de grão mais efetivo que o vanádio, uma vez que o carbeto de nióbio é mais estável na austenita que o carbeto de vanádio em temperaturas típicas de laminação (ASM Handbook, 1996).

Uma análise microestrutural de aços com ultrabaixo teor de carbono laminados a quente mostrou que o nióbio é mais eficiente no refino dos grãos ferríticos, uma vez

os aços microligados com titânio tiveram grãos ferríticos maiores que os aços microligados com nióbio (Girina et. al, 1994).

Níquel

O níquel pode ser adicionado em teores de até 1%p em aços ARBL. Aumenta a resistência à corrosão atmosférica dos aços ARBL e, quando presente em combinação com o cobre e/ou fósforo, aumenta resistência à corrosão em água do mar. É frequentemente adicionado aos aços com cobre para minimizar fragilidade a quente (ASM Handbook,1996).

Uma vez que o níquel não forma nenhum tipo de carbeto estável, considera-se que todo níquel no aço está dissolvido na forma de solução sólida de α e γ , em divergência com os outros elementos como manganês e outros elementos que tem forte tendência a formar carbetos e, portanto, são divididos entre ferrita (ou austenita) e os carbetos, influenciando de forma complexa as propriedades dos aços (Nicodemi, 2010).

Além das influências já citadas, o níquel confere ao aço um conjunto de propriedades importantes que facilitam o tratamento térmico e melhoram as características mecânicas (Nicodemi, 2010):

- diminuição da temperatura de recozimento e têmpera, resultando na diminuição do ponto crítico;
- diminuição da velocidade crítica, possibilitando a têmpera com óleo, reduzindo o risco de trincamento;
- aumento da temperabilidade como resultado da redução da velocidade crítica da têmpera;
- aumento da tenacidade e a resistência à tração;

Nitrogênio

Teores de nitrogênio são aplicados para aumentar resistência e a capacidade de refino de grão dos elementos microligantes através da formação de nitretos. Kuziak et al. (1995) observou em seu trabalho que o aumento do teor de nitrogênio disponível na reação de precipitação de carbonitretos de vanádio resulta no aumento da resistência de produtos termomecânicamente tratados, pois altera a morfologia dos precipitados, isto é, aumenta o teor de nitrogênio resultando numa maior fração de volume de precipitados e num menor tamanho médio de partícula. Este aumento no

teor de nitrogênio permite a diminuição do teor de vanádio nos aços microligados V-Nb, cuja resistência pode ser comparada a dos aços microligados contendo V-N (Kuziak et al., 1995).

Titânio

A principal vantagem da presença de nitretos de titânio nos aços ARBL é a inibição do crescimento do grão austenítico recristalizado entre os passes de laminação e no resfriamento após a laminação para transformação $\gamma \rightarrow \alpha$ (Fernandez, 2006; Kuziak et al., 1995). Em geral, as concentrações de titânio variam entre 0,010-0,020%p. Pequenas quantidades de titânio (<0,025%p) são usadas para limitar o crescimento do grão austenítico. Em composições superiores a 0,050%p, os carbeto de titânio causam o endurecimento por precipitação. A versatilidade do titânio é limitada, pois variações dos teores de oxigênio, nitrogênio e enxofre afetam a sua contribuição no endurecimento por precipitação (ASM Handbook, 1996).

Para aços ARBL contendo 150-200 ppm de nitrogênio não é necessário adicionar mais que 0,01%p de Ti para obter eficiente controle do tamanho do grão (Kuziak et al., 1995).

Silício

Uma das principais aplicações do silício é como desoxidante no aço fundido. Geralmente, está presente em aços estruturais completamente desoxidados em quantidades de até 0,35%p, devido ao seu efeito endurecedor exercido pela formação de solução sólida. Em quantidades maiores, aumenta a resistência à formação de carepa em temperaturas elevadas. Até 0,30%p de Si pode ser utilizado em aços soldáveis; em maiores quantidades, causa diminuição da ductilidade e da soldabilidade (ASM Handbook, 1996).

Vanádio

O vanádio assim como o nióbio e o titânio são elementos de ligas comumente utilizados nos aços ARBL, uma vez que se precipitam na forma de carbonitretos os quais induzem o refino de grão. O mecanismo do bloqueio do contorno de grão mostra-se maior em aços com maior teor de nitrogênio (Fernández et, al., 2006; Kuziak, 1995).

De acordo com as previsões termodinâmicas, um processo excessivo de formação de complexos carbonitreto acontece abaixo da temperatura de solubilidade do carbonitreto de vanádio. Desta forma, altas temperaturas de reaquecimento (abaixo da temperatura de solubilidade do carbonitreto de vanádio) são recomendadas para aumentar o endurecimento por precipitação nos aços com vanádio. Devido às limitações cinéticas, as morfologias e as composições dos precipitados são amplamente diversificadas nos aços microligados (Kuziak, 1995).

Como mostra a Figura 16, existe uma relação linear entre o teor de vanádio e a tensão de escoamento e a resistência à tração até 0,15%p de V; estes valores podem ser ultrapassados se houver nitrogênio suficiente presente. A temperatura de transição dúctil-frágil também aumenta com a adição de vanádio (ASM Handbook, 1996).

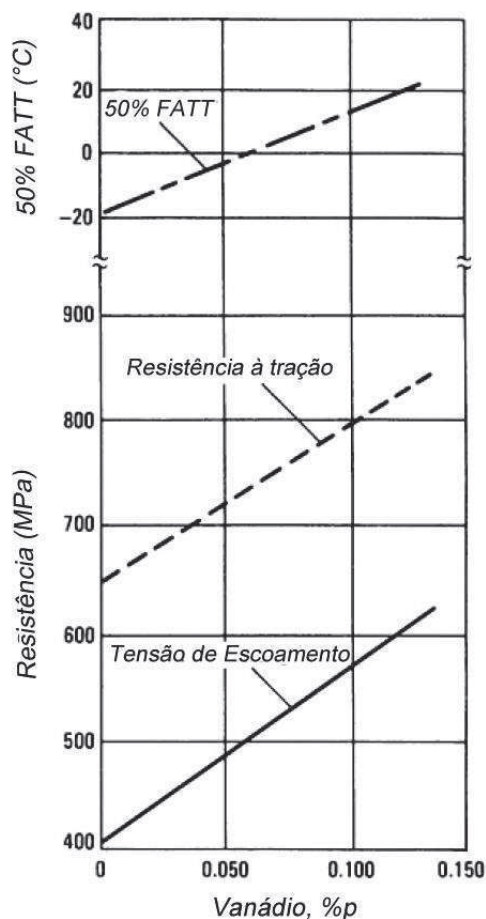


Figura 16 - Efeito do vanádio na tensão de escoamento, resistência a tração e temperatura de transição frágil-dúctil para um aço microligado médio carbono. FATT = Aparência da Fratura devido a Temperatura de Transição. (ASM Handbook, 1996).

Zircônio

O zircônio pode ser adicionado aos aços ARBL acalmados para melhorar as características das inclusões; principalmente no caso de inclusões de sulfeto, onde alterações na forma das inclusões melhoraram a ductilidade na flexão (ASM Handbook, 1996).

2.1.4 Reozimento

Quando um metal é deformado sob tensão, torção ou compressão, a tensão requerida para continuar a deformação aumenta continuamente com a deformação. Este mecanismo de endurecimento é chamado de endurecimento por trabalho a frio ou encruamento, sendo causado pelo aumento contínuo da densidade de discordâncias com a deformação plástica (Shewmon, 1969).

Existe um limite de quantidade de trabalho a frio o qual um metal específico pode suportar. Na laminação do aço em chapas finas, pode-se reduzir a área da seção transversal até o ponto próximo ao máximo encruamento. Como grãos alongados são anisotrópicos, após o trabalho a frio pode-se restaurar a forma do tamanho de grão original por meio do tratamento térmico de reozimento (Bundiski, 2009).

O tratamento de reozimento consiste no aquecimento de um metal encruado a uma temperatura suficientemente alta, de forma que a energia total disponível para as regiões deformadas possibilite o movimento dos átomos para suas posições de equilíbrio e, conseqüentemente, a diminuição da deformação elástica e da energia armazenada. A densidade de discordâncias diminui e novos grãos são formados; além disso, haverá queda da resistência e da dureza para valores próximos aos originais. O reozimento pode ser dividido em 3 estágios separados dependendo da extensão do tratamento necessário (Higgins, 1993).

Estágio I – Recuperação (Alívio de Tensões)

Ocorre em temperaturas relativamente baixas, as quais os átomos são capazes de mover-se para posições próximas ao equilíbrio na rede cristalina. Este pequeno movimento reduz a deformação local, no entanto, não produz qualquer alteração visível na forma distorcida dos cristais trabalhados a frio. A dureza e a resistência à

tração permanecem no valor produzido pelo frio trabalho, mas algumas propriedades físicas podem ser recuperadas (Higgins, 1993).

Estágio 2 – Recristalização

No caso de metais muito deformados, a recuperação da amostra deformada é interrompida pela recristalização. As Figuras 17 e 18 mostram a recuperação em duas amostras deformadas diferentes. No caso da amostra da Figura 18, os núcleos são formados ao redor de grandes inclusões, enquanto na outra (Figura 17), eles são formados principalmente no contorno de grão primário. De acordo com a Figura 17, a recristalização é uma transformação a qual cumpre as seguintes condições (Shewmon, 1969):

- 1) Uma nova fase (ou grãos) de α nucleia-se em determinadas regiões. A matriz é então transformada pelo avanço da interface α - β sobre a matriz β até que as regiões de α se encontrem e não reste mais β .
- 2) Qualquer região é transformada ou não-transformada. Isto difere da situação da recuperação, onde a mudança em qualquer região ocorre lentamente e continuamente, ao invés de repentinamente e descontinuamente com a passagem de uma interface.

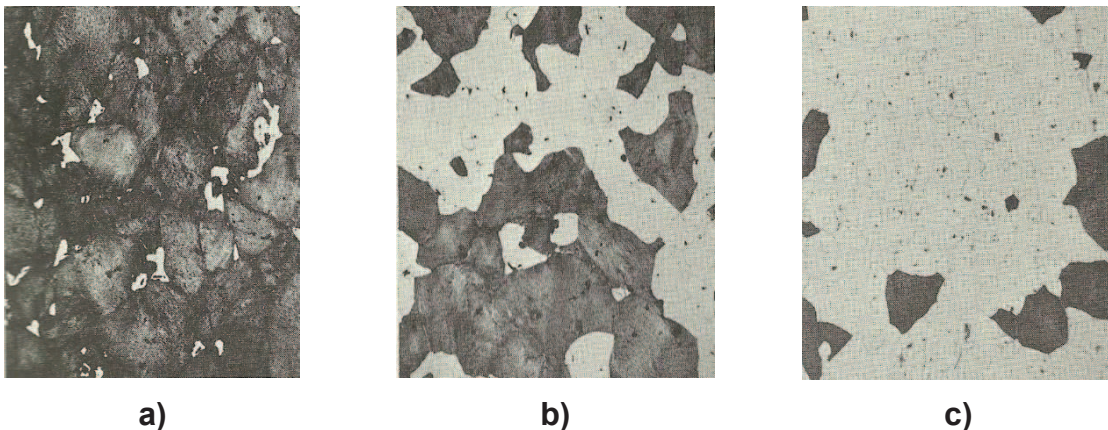


Figura 17 – Micrografias com 50x de aumento mostrando diferentes estágios da recristalização para uma amostra de Fe-Si trabalhada termicamente. As áreas escuras representam áreas tratadas termicamente, enquanto as áreas claras foram recristalizadas (Shewmon, 1969).

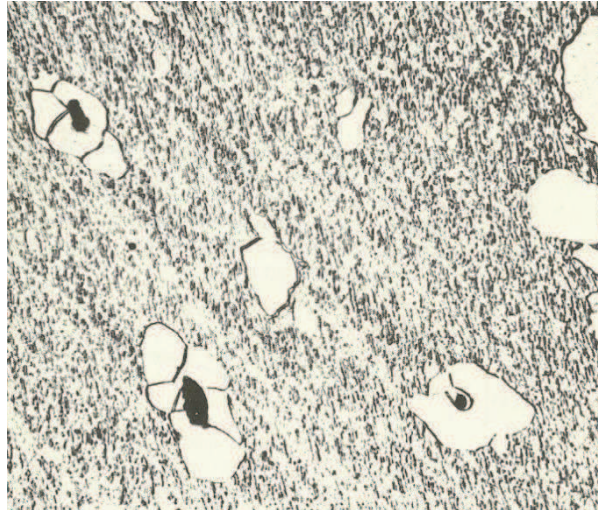


Figura 18 – Micrografia com 690x de aumento mostrando início da recristalização ao redor das inclusões de óxidos numa amostra de Fe (Shewmon, 1969).

Embora o recozimento a baixas temperaturas vise aliviar as tensões armazenadas, o recozimento geralmente envolve uma alteração definitiva e visível da microestrutura. A uma determinada temperatura de recozimento novos cristais começam a crescer a partir de núcleos produzidos na deformação do metal. Estes núcleos, por sua vez, são formados em pontos de alta energia, tais como contornos de grãos e outras regiões onde as discordâncias encontram-se emaranhadas. Os primeiros cristais formados são pequenos, mas crescem gradualmente até que toda estrutura distorcida pelo encruamento é absorvida, conforme mostra a Figura 19. Os novos cristais são equiaxiais, isto é, eles não mostram qualquer alongamento direcional. Em conjunto com o encruamento, a recristalização é o principal método empregado na produção de estrutura de grãos finos em metais e ligas (Higgings, 1993).

Grãos grosseiros também podem ser refinados pela recristalização. Nos metais encruados, a força motriz da formação dos novos grãos é a energia armazenada do trabalho a frio; nos metais não deformados, a mudança da estrutura cristalina CCC para CFC pode causar a formação de novos grãos refinados. Em ambos casos, o objetivo é obter uma microestrutura e propriedades que sejam mais favoráveis para o futuro processamento do metal (Budinski, 2009).

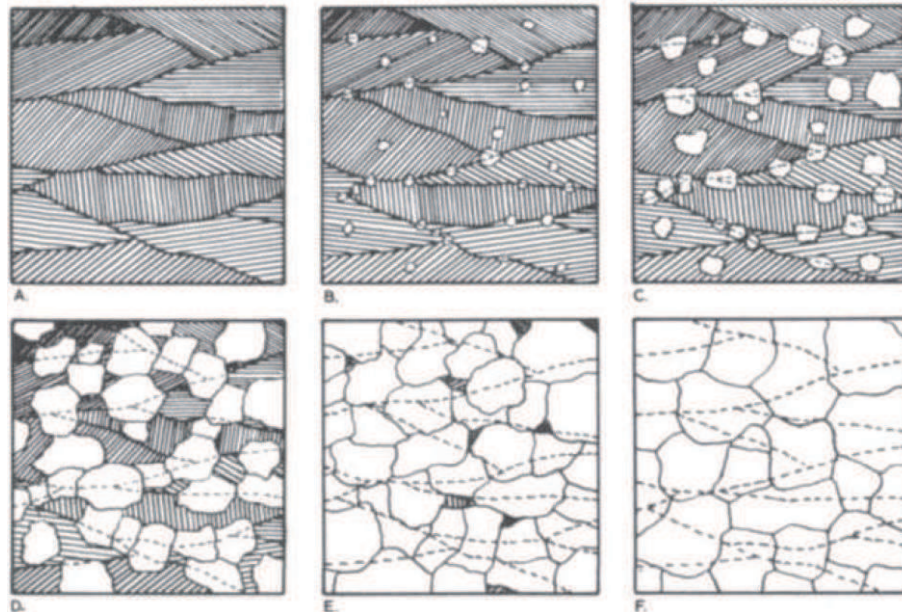


Figura 19 – Estágios da recrystalização de um metal: a) Representa o metal no estado encruado; b) início da recrystalização com a formação de novos núcleos que crescem as custas dos velhos crstais até que f) a recrystalização é finalizada (Higgins, 1993).

O objetivo do recozimento de recrystalização é usualmente amolecer o material. A recrystalização restaura a ductilidade e diminui a energia necessária para realizar uma subsequente conformação. O segundo objetivo é controlar o tamanho de grão, uma vez que grãos finos possuem maior capacidade de deformação plástica e maior ductilidade.

A temperatura de recozimento necessária para recrystalizar um metal deformado num dado tempo é chamada de temperatura de recrystalização. É dependente do tempo de recozimento, da quantidade de trabalho a frio e de outras variáveis como segue (Raghavan, 2011; Shewmon, 1969):

- 1) A temperatura de recrystalização aumenta à medida que o tempo de recozimento diminui, isto é, o metal pode ser recrystalizado numa faixa de temperatura, e em temperaturas altas se um tempo curto é necessário.
- 2) Quanto maior a quantidade de trabalho a frio, menor é a temperatura de recrystalização.
- 3) O tamanho dos grãos recrystalizados depende primeiramente da porcentagem de deformação, sendo menor quanto maior for a quantidade de trabalho a frio realizada antes da recrystalização.
- 4) Para uma dada porcentagem de deformação, a temperatura de recrystalização aumentará com:

- a) Um maior tamanho de grão no metal sendo deformado, uma vez que os contornos de grãos primários atuam como sítios onde os grãos recristalizados começam a crescer. Desta forma, o aumento da quantidade de trabalho a frio e a diminuição do tamanho de grão inicial produz grãos recristalizados os finos conforme mostra a Figura 20;
- b) Uma maior temperatura de trabalho a frio, pois quanto maior é a temperatura de encruamento, menor é quantidade de energia de deformação armazenada no metal.
- c) Uma menor taxa de aquecimento.

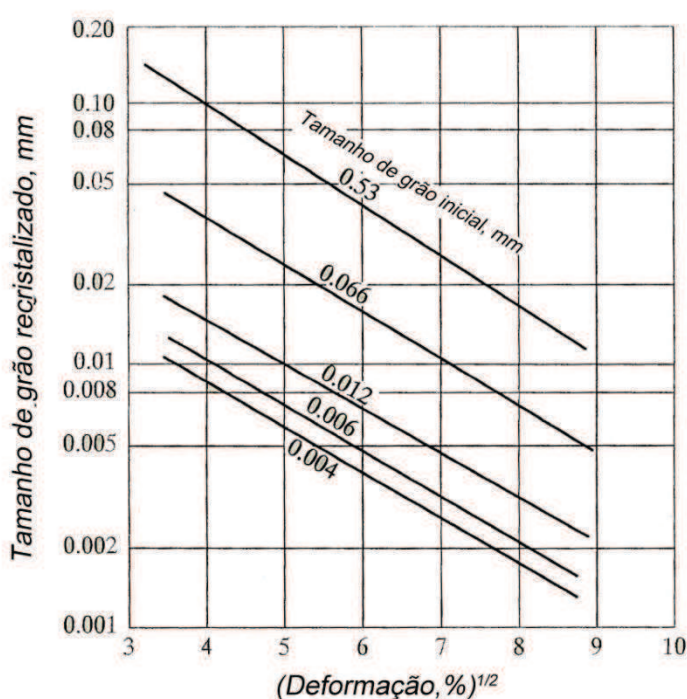


Figura 20 - Tamanho dos grãos recristalizados em função do tamanho de grão inicial e a quantidade da deformação primária no latão 70/30 (Raghavan, 2011).

A temperatura de recristalização é fortemente dependente das impurezas dissolvidas (solutos) no metal. Por exemplo, enquanto o alumínio de alta pureza se recristaliza a 75°C, o alumínio comercialmente puro se recristaliza a 275°C, pois os átomos das impurezas tendem a se segregar nos contornos de grãos e retardar a migração dos contornos durante a recristalização, produzindo o efeito de arraste do soluto (Raghavan, 2011).

A recristalização também é desacelerada na presença de finas partículas de segunda fase, como carbeto de ligas nos aços. Um precipitado inibe o crescimento de grão e, se for fino suficiente, pode aumentar a temperatura de recristalização de

uma liga trabalhada deixando-a próxima ao ponto de fusão (Raghavan, 2011; Shewmon, 1969).

Em altas temperaturas o precipitado poderá crescer e/ou entrar na solução sólida. Portanto, a uma dada temperatura o precipitado irá inibir o crescimento do grão e manter o tamanho de grão pequeno. No entanto, o crescimento de grão iniciará novamente em temperaturas nas quais ocorrem a dissolução destes precipitados. Desta forma, quando a dissolução ocorre, alguns contornos de grão desaparecem antes de outros ocasionando o aparecimento de alguns grãos apreciavelmente maiores que o tamanho médio de grão (Shewmon, 1969).

Estágio 3 - Crescimento de Grão

Se a temperatura de recozimento estiver acima da temperatura de recristalização do metal, os novos cristais formados continuarão a crescer pela absorção de outros grãos até que uma microestrutura seja formada de grãos grosseiros. A distribuição do tamanho de grão não se altera durante o crescimento de grão normal. Porém, durante o crescimento de grão anormal ocorre o fenômeno de **recristalização secundária**, a distribuição do tamanho de grão pode mudar radicalmente, ou seja, grãos muito grandes podem estar presentes juntamente com grãos muito pequenos. (Tisza, 2010)

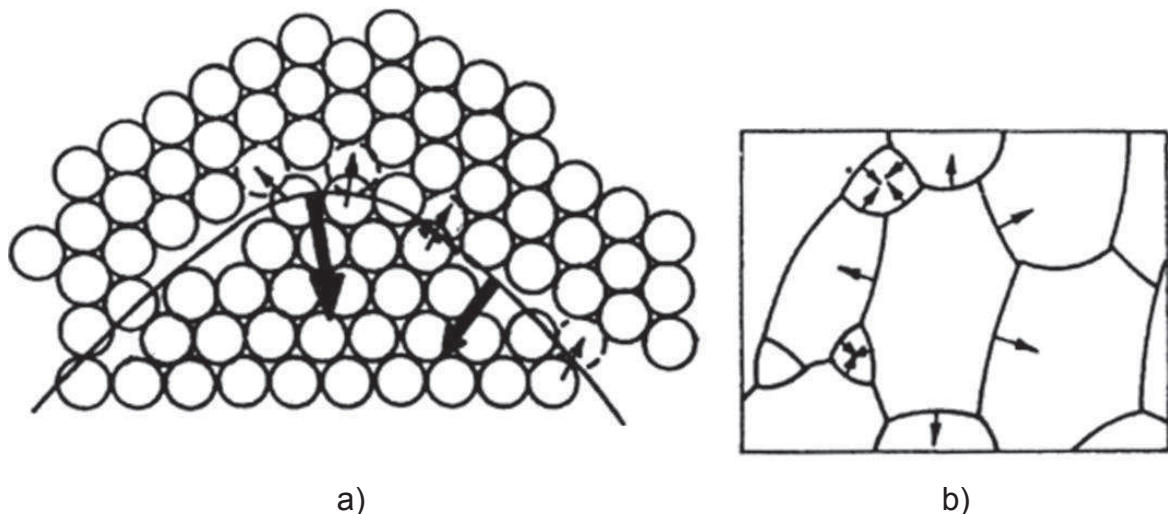


Figura 21 – a) O mecanismo de crescimento de grão pelo movimento do contorno de grão, b) Ilustração da microestrutura duplex formada (Tisza, 2010).

A força motriz para o crescimento de grãos é devido à energia superficial dos contornos dos grãos que estão desaparecendo. Quando a média do tamanho de grão

crece, a área ocupada pelo contorno de grão por unidade de volume do metal diminui, assim como a energia de contorno de grão, proporcionando a força motriz para o crescimento do grão, que é cerca de uma ordem de grandeza menor do que aquela para recristalização (Raghavan, 2011; Reed-Hill et. al., 2010).

Como os contornos de grãos tem energia mais alta que o interior deles, o metal tem sua energia reduzida com o desaparecimento de alguns grãos. Conseqüentemente, acima da temperatura de recristalização cristais grandes crescem a partir da absorção dos menores. Como indica a Figura 21, o contorno de grão tende a se mover em direção ao centro da curvatura a fim de diminuir seu comprimento. Para facilitar este processo, os átomos se movem através dos contornos para posições de maior estabilidade, nas quais eles encontram-se cercados por mais vizinhos na face côncava do cristal em crescimento (Higgins, 1993).

A extensão do crescimento depende de vários fatores, tais como: a temperatura de recozimento utilizada (Figura 22 A), uma vez que a temperaturas maiores teremos grãos de tamanhos maiores; a duração do processo de recozimento (Figura 22 A), já que os grãos crescem rapidamente no início e depois mais lentamente; o grau do encruamento prévio, pois quanto mais deformado a frio, maior o número de sítios para nucleação e, conseqüentemente, menor o tamanho de grão resultante (Figura 22 B) (Higgins, 1993).

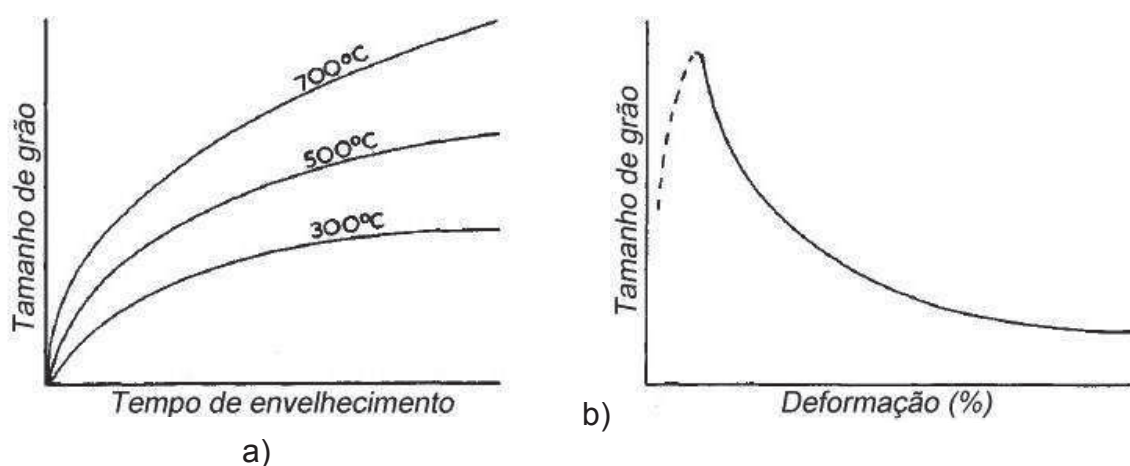


Figura 22 - a) Relação entre o tamanho de grão e o tempo de recozimento; b) Relação entre o tamanho de grão e a porcentagem de deformação prévia. (Higgins, 1993)

O efeito do arraste do soluto e o efeito de partículas secundárias também retardam o movimento do contorno durante o crescimento do grão. Desta forma, aços

acalmados com alumínio tendem a permanecer com grãos finos durante a austenitização na presença de óxidos de alumínio e partículas de nitretos (Raghavan, 2011).

O efeito do encruamento na recuperação, na recristalização e no crescimento de grão nas propriedades mecânicas estão resumidos na Figura 23.

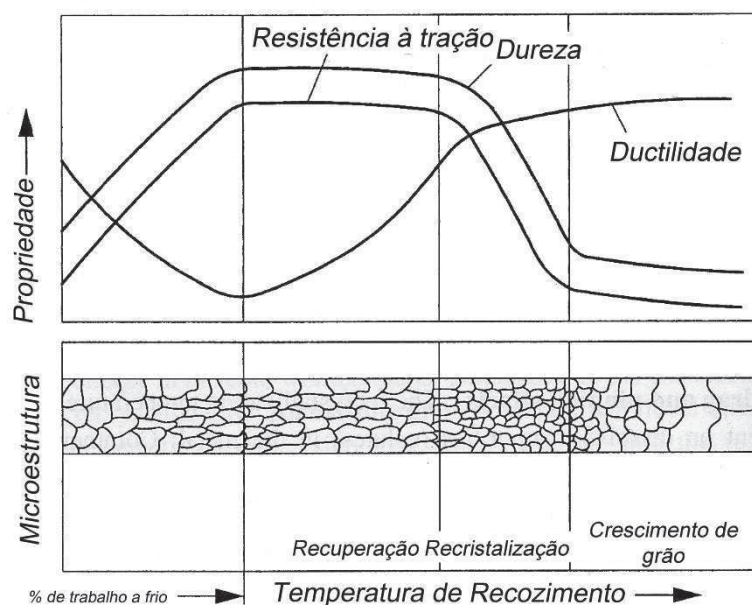


Figura 23 - Mudanças da propriedade e da microestrutura durante o encruamento, recuperação, recristalização e crescimento de grão (Raghavan, 2011).

2.1.5 Constituintes dos aços de baixo e médio carbono

O estudo dos microconstituintes formados durante a decomposição da austenita é de grande importância, dado que estes possuem forte influência nas propriedades mecânicas dos aços. Sua formação e as diferentes morfologias encontradas são altamente sensíveis à composição do aço, à temperatura de transformação isotérmica ou à taxa de resfriamento.

Na década de 50, as características morfológicas dos constituintes foram rigorosamente descritas por Dubé. O diagrama temperatura-composição-produto do sistema Fe-C é apresentado na Figura 24 o qual mostra a extensão do campo de formação de diferentes constituintes sujeitos a serem formados primeiro durante o tratamento isotérmico a partir de uma estrutura totalmente austenítica (Durand-Charre, 2004).

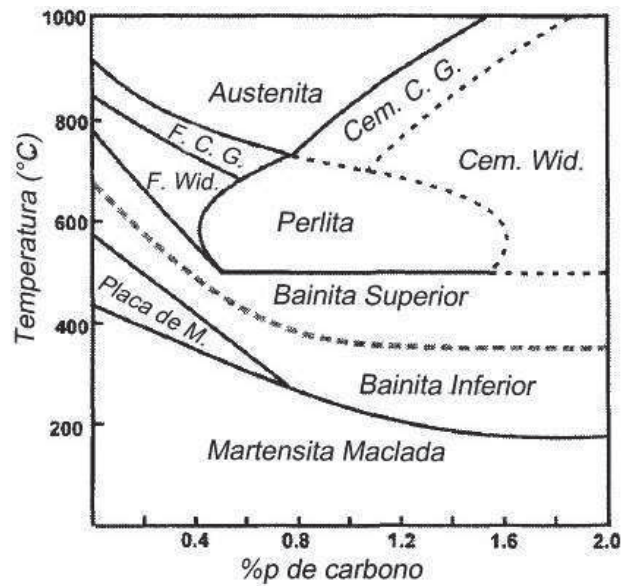


Figura 24 –Diagrama Temperatura-Composição-Produto (TCP) para ligas de Fe-C (Durand-Charre, 2004).

A seguir serão abordadas a formação dos constituintes formados durante o resfriamento lento: bainita, ferrita e perlita.

2.1.5.1 Bainita

A bainita é um constituinte resultante do super-resfriamento da austenita até o campo de formação da bainita (Figura 24). É constituída de ferrita e cementita, assim como a perlita.

Nesta transformação os átomos dos elementos de liga substitucionais não são capazes de migrar através da difusão, enquanto os átomos de carbono conseguem. Desta forma, sua transformação envolve a difusão do carbono dentro da austenita, que conseqüentemente causa heterogeneidade química, pois em algumas regiões o teor de carbono é reduzido, enquanto em outras regiões é aumentado (Novikov, 1989).

A bainita é comumente classificada como superior e inferior. Quando a temperatura de transformação é alta, o carbono se difunde a distâncias maiores e os carbetos se precipitam nos contornos da ferrita formando a bainita superior. A bainita inferior, é formada em temperaturas mais baixas, onde os caminhos de difusão são mais curtos, precipitando-se, então, no interior dos grãos de ferrita (Novikov, 1989).

A formação da bainita inclui uma repartição do carbono dentro da austenita através da difusão controlada, uma transição de fase não difusional da austenita em

martensita, e uma precipitação controlada por difusão de carbeto de martensita e austenita. Elementos de liga afetam a transformação bainítica, reduzindo a difusividade do carbono, o que retarda a transformação e diminui a temperatura de início de transformação bainítica (Novikov, 1989).

Portanto, a reação bainítica possui características em comum transformações perlítica e martensítica. A transformação da perlita envolve a redistribuição do carbono seguida pela mudança da estrutura, a transformação martensítica só envolve a mudança da estrutura e, em contraste, a transformação bainítica envolve mudança estrutural seguida pela redistribuição do carbono, o qual se precipita como carbeto.

Além das 2 morfologias da bainita citadas. Existem outras quatro, as quais são ilustradas na Figura 25.

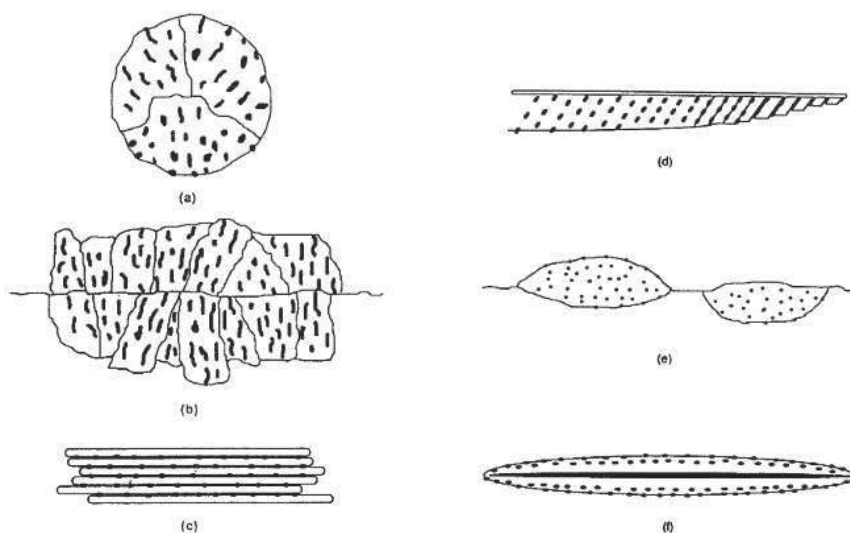


Figura 25 - Ilustração esquemática de várias morfologias da ferrita. a) nodular, b) colunar, c) superior, d) inferior, e) contorno de grão alotromórfico, f) bainita inversa (Krauss e Thompson, 1995).

2.1.5.2 Ferrita

Em condições de equilíbrio, a ferrita pro-eutetóide será sempre formada em ligas contendo até 0,78%p de carbono (composição eutetóide). A reação de formação da ferrita ocorre a 910°C para o ferro puro e entre 910°C e 723°C para aços hipoeutetóides. No entanto, se for submetido a têmpera a partir da região austenítica, a ferrita pode ser formada em temperaturas mais baixas, tão baixas quanto 600°C e dependendo da taxa de resfriamento e do tratamento, a ferrita se formará com

diferentes morfologias. Esta alteração morfológica ocorre com a diminuição da temperatura de transformação da ferrita (Honeycomb, 2006)

A seguir serão discutidos em ordem decrescente da temperatura de transformação aspectos relacionados às morfologias da ferrita.

A) Ferrita Alotromórfica

Primeira fase comumente formada nos contornos de grãos da austenita primária durante o resfriamento abaixo da temperatura Ar_3 . A ferrita alotromórfica nucleia-se no contorno da austenita primária, cresce lateralmente ao longo do contorno e prossegue seu crescimento perpendicular ao grão austenítico. Tanto a nucleação como o crescimento envolvem uma mudança cristalográfica reconstrutiva. Durante a nucleação, os grãos de ferrita alotromórfica apresentam uma relação de orientação cristalográfica preferencial com um dos grãos da austenita, frequentemente do tipo Kurdjumov-Sachs (KS), conforme mostra a Figura 26 (Totten, 2006, Thewlis, 2004).

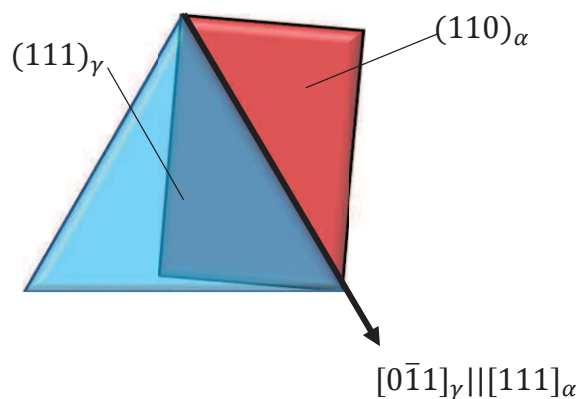


Figura 26 –Orientação Kurdjumov-Sachs.

A ferrita quase-poligonal lembra a morfologia da ferrita alotromórfica. O termo "alotromorfo" significa sua estrutura interna é cristalina, mas a externa não. Este fato implica em contornos de grãos irregulares que não refletem a simetria da estrutura interna (Suikkane, 2009).

A ferrita alotromórfica nucleia-se nos contornos primários da austenita e tende a crescer ao longo da austenita a uma taxa mais rápida na direção normal ao plano do contorno (Figura 27). Portanto, a forma do grão é fortemente influenciada pela

presença do contorno, não sendo necessário refletir sua estrutura interna (Suikkane, 2009).

A natureza da transformação alotromórfica é difusional, isto é, não existe relação entre a fase primária (austenita e os cristais produzidos de ferrita).

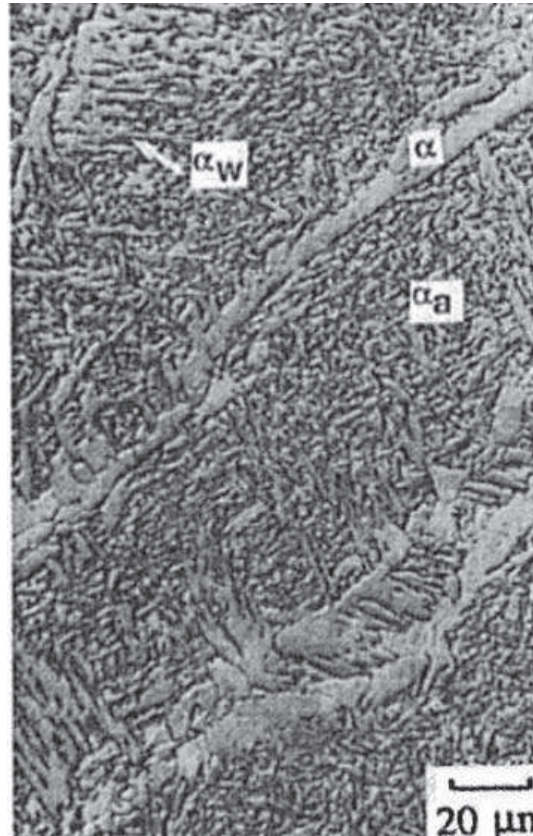


Figura 27 – Micrografia obtida no microscópio eletrônico de varregura da microestrutura primária de um aço soldado. Os termos α , α_w and α_a referem-se às ferrita alotromórfica, ferrita de Widmanstätten e ferrita acicular, respectivamente (Honeycombe et. al., 2006).

B) Ferrita Idiomórfica

Ferrita que nucleia-se dentro dos grãos austeníticos, usualmente em inclusões não metálicas presentes nos aços. Forma-se sem contato com a superfície do grão austenítico (Thewlis, 2004; Honeycomb, 2006).

O ponto 1 na micrografia da Figura 35 indica a presença da ferrita idiomórfica.

C) Ferrita Poligonal

A ferrita poligonal é formada em temperaturas mais altas. Espera-se que a ferrita poligonal nucleie-se como contorno de grão alotriomorfo e se expanda

formando grãos ferríticos equiaxiais. A Figura 28 apresenta uma micrografia do aço 1151 durante resfriamento contínuo (Suikkane, 2009).

Os grãos austeníticos tornam-se indistinguíveis, uma vez que a interface da ferrita atravessa o contorno de grão da austenita primária. Este fato ocorre porque o crescimento da ferrita poligonal é controlado por uma rápida transferência dos átomos através dos contornos parcialmente coerentes e a difusão de longo alcance átomos de carbono. É possível que a repartição dos elementos de liga nas interfaces da ferrita poligonal possa causar uma redução significativa da taxa de crescimento do contorno de grão alotomorfo da ferrita (Suikkane, 2009).

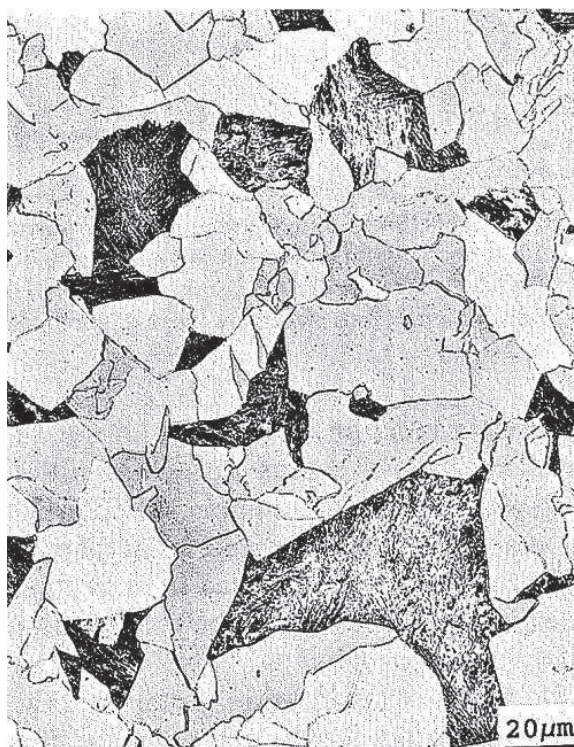


Figura 28 - Ferrita poligonal formada num aço ARBL-80 transformada isotermicamente a 675°C durante 500 segundos. (Krauss e Thompson, 1995)

A ferrita poligonal formada em temperaturas mais altas difere da formada em temperaturas mais baixas em alguns aspectos. A ferrita poligonal formada em temperaturas mais altas necessita de menor grau de super-resfriamento e conseqüentemente menor força motriz para sua formação. A diminuição do grau de super-resfriamento pode ser auxiliada pela nucleação nos ângulos dos grãos austenítico com uma ou mais interfaces semicoerentes, fato que reduziria a barreira da energia de ativação para a nucleação. A variação de volume pode ser facilmente absorvida pelos contornos de grãos e resultaria numa menor densidade de discordâncias no interior dos grãos ferríticos formados em altas temperaturas. No

entanto, a ferrita poligonal formada a temperaturas comparativamente baixas exige maior grau de super-resfriamento, isto é maior força motriz para sua formação. Os grãos nucleiam-se de forma hemisférica nas faces dos grãos da austenita, tendo somente uma interface semicoerente. Nestas condições não espera-se que a variação de volume seja absorvida pelos contornos de grãos. Conseqüentemente, o aumento da densidade de discordâncias no interior dos grãos poligonais é facilitado (Suikkane, 2009).

D) Ferrita Quase Poligonal (Ferrita Massiva)

A microestrutura da ferrita quase poligonal é definida como placas grosseiras de ferrita cujos contornos são irregulares e ondulados. A transformação da ferrita quase-poligonal ocorre a aproximadamente entre 610-670°C. Uma característica típica da ferrita quase poligonal é a ausência de microconstituintes associados a ela, embora alguns deles possam ser aprisionados como pode ser visto na Figura 29. Outra é o fato de os contornos da austenita primária não serem preservados na microestrutura (Suikkane, 2009).

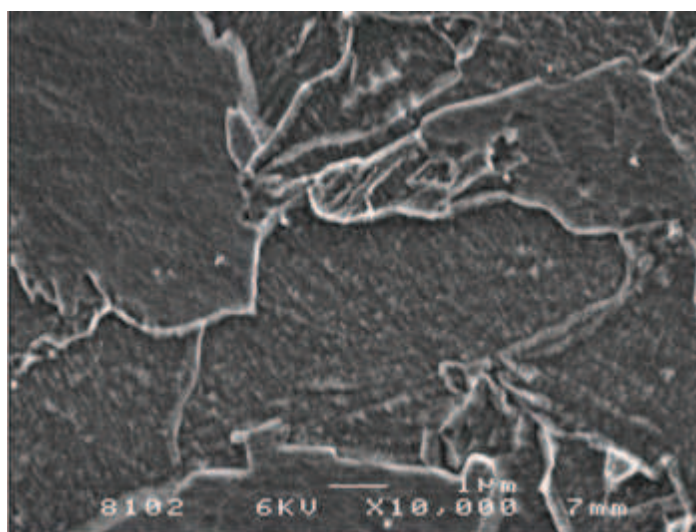


Figura 29 – Ferrita quase polifonal formada no aço 1144 (Suikkane, 2009).

A ferrita quase-poligonal é frequentemente chamada de ferrita massiva, pois existe a teoria que sua transformação se dê a partir de uma transformação massiva, isto é, controlada por processos de interface de cristais com diferentes estruturas, mas com composições próximas e sem qualquer relação de orientação cristalográfica durante rápido resfriamento. Desta forma, a difusão de curto alcance entre as interfaces da austenita e da ferrita resulta numa ferrita com a mesma composição da austenita primária. Como crescimento é realizado principalmente por uma

transferência atômica não cooperativa através de uma interface incoerente de alta energia, a ferrita que cresce a uma velocidade muito alta a mesma taxa em todas as direções, consome os grãos primários (Suikkane, 2009).

E) Ferrita de Widmanstätten

A ferrita de Widmanstätten possui morfologia de placas laterais ou ripas e crescem nos grãos austenítico com uma relação de orientação KS. A transformação da ferrita de Widmanstätten não é completamente displaciva (adifusional), pois envolve rápida difusão de átomos de carbono intersticiais através do avanço da interface na austenita remanescente durante a transformação (Thewlis, 2004).

As placas de ferrita podem ser classificadas como primária ou secundária. Conforme mostra a Figura 30, as placas de ferrita de Widmanstätten primária crescem diretamente do contorno de grão da austenita, enquanto a secundária cresce a partir dos contornos de grãos da ferrita alotromórfica. A ferrita de Widmanstätten primária também pode crescer a partir de inclusões e a ferrita de Widmanstätten secundária a partir da ferrita idiomórfica intragranular (Thewlis, 2004).

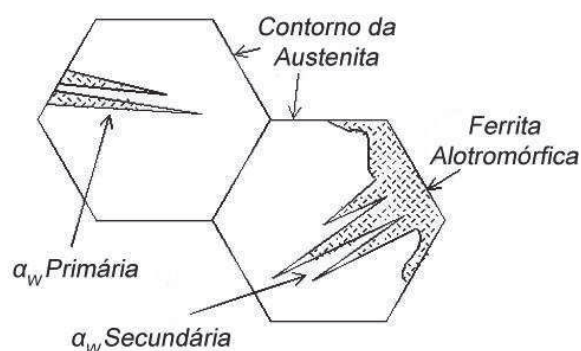


Figura 30 - Morfologia da ferrita de Widmanstätten primária e secundária (Bhadeshia, 2001).

F) Ferrita Acicular

A ferrita acicular é formada no mesmo campo da bainita mostrado na Figura 24 (aproximadamente 400 a 600°C) pelo mesmo tipo de mecanismo de transformação. No caso da bainita, a ferrita nucleia-se nos contornos da austenita e forma “pacotes” de placas paralelas com orientações cristalográficas similares, enquanto a ferrita acicular nucleia-se intragranularmente. Desta forma, pode-se afirmar que existe a possibilidade de obter duas morfologias diferentes simplesmente pela mudança do

local de nucleação da fase, pois uma microestrutura banítica pode ser substituída por outra contendo ferrita acicular pelo aumento de oxigênio e conseqüentemente (Díaz-Fuentes et. al., 2003).

Sua microestrutura é descrita como caótica. As placas de ferrita acicular são nucleadas heterogeneamente em pequenas inclusões não metálicas e crescem em muitas direções diferentes a partir dos sítios de nucleação. Isto dá origem a propriedades mecânicas superiores, particularmente de tenacidade, pois as trincas são desviadas a cada encontro de placas com diferentes orientações, enquanto em estruturas altamente organizadas as trincas podem se propagar mais facilmente. (Bhadeshia, 2001)

A ferrita acicular formada sob condições de resfriamento contínuo é constituída de ferrita idiomórfica, ferrita de Widmännstätten intragranular e bainita intragranular. Sendo a ferrita acicular formada de vários produtos de transformação da austenita, sua forma e constituição será controlada pela composição do aço, pela taxa de resfriamento e pelas características das inclusões. Se a reação ocorrer a uma temperatura de transformação puramente reconstrutiva, pode ser preferível utilizar o termo ferrita idiomórfica primária em vez de ferrita acicular para descrever a microestrutura, uma vez que a morfologia da ferrita intragranular primária é geralmente grosseira e não acicular (Thewlis, 2004).

Apesar de ser chamada de ferrita acicular, as placas de ferrita não apresentam forma de agulhas, como implicaria o uso do termo "acicular", pois seu crescimento é reprimido pelas outras placas. A ferrita acicular é geralmente observada como uma estrutura fina de placas lenticulares de ferrita intrelaçadas e interceptadas por microfases (Thewlis, 2004; Bhadeshia, 2001).

A formação da ferrita acicular é influenciada por inúmeros fatores, entre eles, tamanho do grão austenítico, taxa de resfriamento ou temperatura de formação da ferrita, temporalidade e presença de inclusões (principalmente óxidos) que atuam como sítios para nucleação intragranular da ferrita acicular (Barbaro, 1998).

Tal como acontece com bainita, o tamanho das placas da ferrita acicular aumenta com a temperatura de transformação. Conforme mostra a Figura 31, o tamanho de grão da austenítico afeta a formação da ferrita acicular, pois se os grãos forem muito pequenos, a formação da ferrita poligonal é favorecida. No entanto, grãos

muito grandes beneficiam o crescimento da ferrita acicular, uma vez que o número da densidade de inclusões torna-se maior em relação aos contornos (Bhadeshia, 2001).

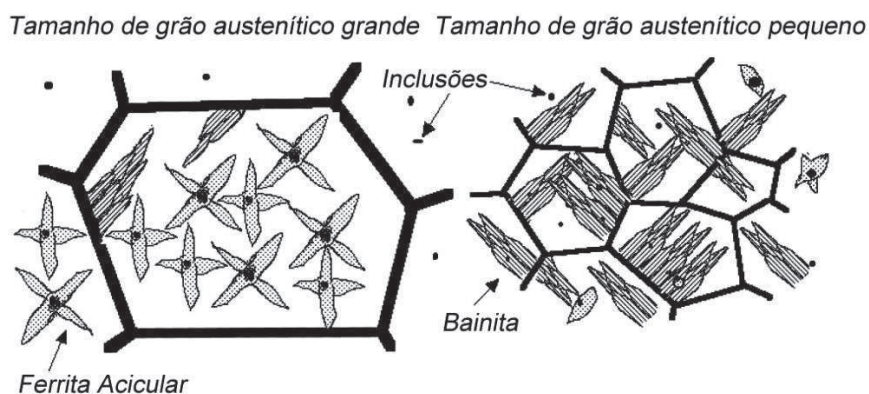


Figura 31 – Esquema ilustrativo mostrando o efeito do tamanho de grão austenítico na formação da bainita e da ferrita acicular (Bhadeshia, 2001).

De acordo com Barbaro (1989), a decomposição da ferrita em aços proeutetóides pode ser descrita pelos eventos mencionados a seguir. Inicialmente ocorre a formação da ferrita proeutetóide nos contornos de grãos da austenita na forma de bloco/equiaxial ou alotromórfica. A quantidade de ferrita proeutetóide que se forma é controlada pelo tamanho de grão da austenita e pela taxa de resfriamento. A segregação de átomos substitucionais para os contornos da fase tende a produzir partículas de compostos intermetálicos que inibe o crescimento da ferrita. Os contornos de grão da austenita torna-se supersaturados com o decréscimo da temperatura de aproximadamente 650-600°C. No super-resfriamento, as das partículas de óxidos atuam como sítios para nucleação intragranular e crescimento da ferrita acicular.

Acredita-se que a ferrita se forme por um mecanismo de transformação similar ao da bainita e que as microestruturas diferem somente por causa dos diferentes sítios de nucleação (Babu e Bhadeshia, 1992).

De acordo com Babu (2004), quatro mecanismos podem explicar porque a nucleação da ferrita acicular ocorre em inclusões não metálicas:

- a) As inclusões atuam como uma superfície inerte para a nucleação, causam a redução da energia de ativação para que sejam formados os núcleos de ferrita. Sendo que, quanto maior o diâmetro da inclusão, menor a energia de ativação necessária para a nucleação da ferrita.
- b) Desorientações cristalinas da ferrita e das inclusões próximas também reduzem a energia de ativação necessária para a nucleação.

- c) Inclusões podem reduzir o teor de elementos como carbono, manganês e silício dissolvidos na austenita. Esta redução pode ocasionar um aumento local da força motriz necessária para a nucleação da ferrita na superfície da inclusão.
- d) Devido a uma diferença entre os coeficientes de expansão térmica da austenita e das inclusões, tensões térmicas podem se desenvolver na interface entre a inclusão e a austenita, o que poderá então reduzir a energia de ativação necessária para a nucleação da ferrita.

A ilustração desses mecanismos é mostrada na Figura 32.

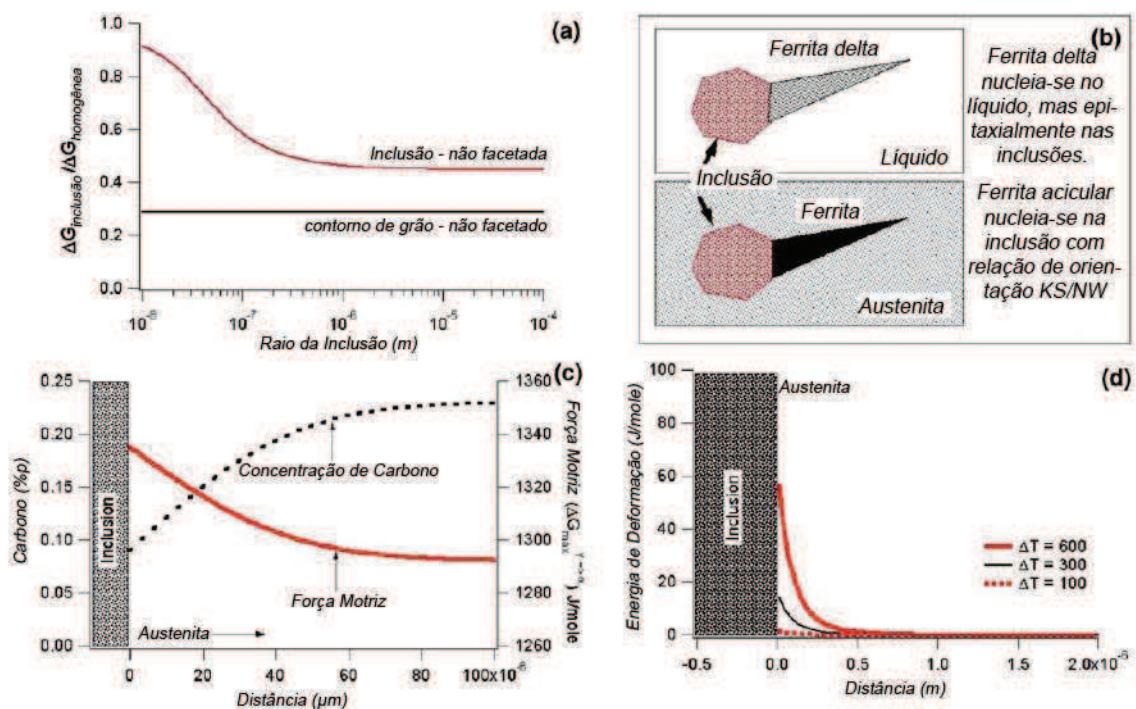


Figura 32 - Ilustração esquemática de diferentes mecanismos de nucleação da ferrita acicular em inclusões Babu (2004).

Contudo, de acordo com Bhadeshia (2001), Babu (2004) verificou que somente a presença das inclusões na matriz não é suficiente para a nucleação da ferrita acicular. Para que a formação da ferrita acicular seja favorecida, é necessário que as inclusões sejam “ativas”. Caso elas sejam “inativas”, a formação da bainita é beneficiada. Ao reduzir a presença de óxido de titânio a níveis muito baixos, as inclusões presentes, que são em maioria silicatos de magnésio não são efetivos sítios para nucleação da ferrita acicular. No entanto, ao aumentar o teor de titânio na liga, as características das inclusões presentes são “modificadas” e a microestrutura é constituída predominantemente por ferrita acicular. Este efeito é mostrado na Figura 33.

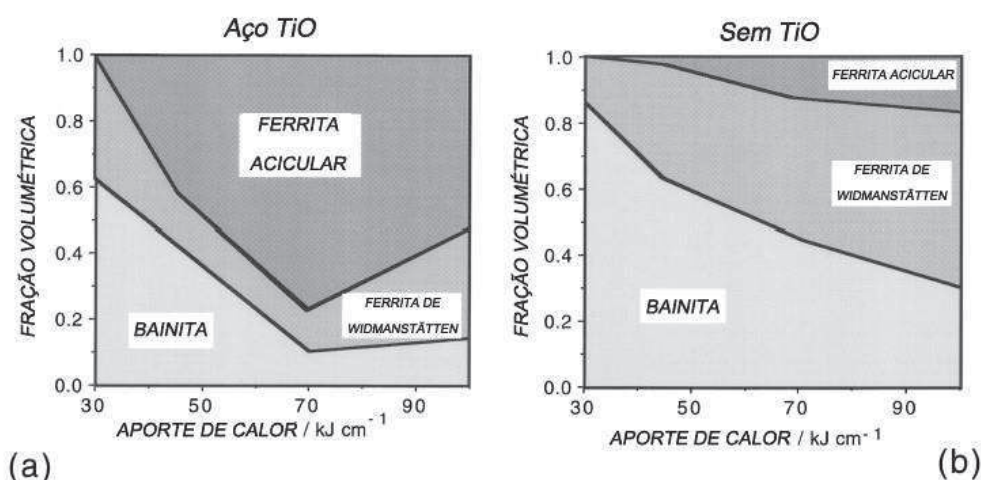


Figura 33 – Frações volumétricas dos constituintes ferrita acicular, bainita e ferrita de Widmanstätten formadas num aço com (a) e sem (b) a presença de óxido de titânio (Bhadeshia, 2001).

G) Ferrita Bainítica Granular

A microestrutura consiste uma matriz de grãos ferríticos irregulares com microconstituintes secundários granulares ou equiaxiais, podendo ser confundida facilmente com a ferrita quase poligonal. Conforme mostra a Figura 34, as diferenças mais notáveis apresentadas pela ferrita bainítica granular são: a forma mais regular dos grãos ferríticos, a preservação dos contornos de grãos da austenita primária e a formação de microconstituintes secundários (martensita-austenita) distribuídos uniformemente na matriz (Suikkane, 2009).

Quando a ferrita bainítica granular forma-se em conjunto com a ferrita quase-poligonal e/ou finos grãos de austenita, o ataque mostra claramente os contornos de grãos que conectam a martensita-austenita dando a impressão que o aço possui finos grãos de ferrita nos quais estão distribuídos microconstituintes (MA) mais uniformemente (Suikkane, 2009).

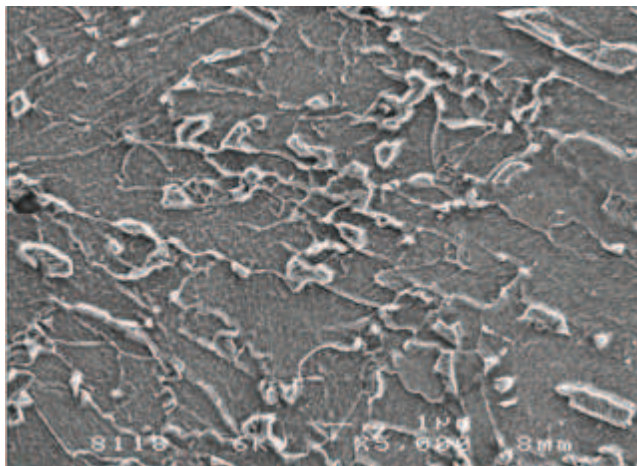


Figura 34 – Micrografia de um aço microligado com microestrutura constituída de ferrita bainítica granular.

H) Ferrita Bainítica

Com o aumento das taxas de resfriamento e do teor de elementos de liga, a austenita transforma-se abaixo de 560-540°C para uma ferrita de forma semelhante a finas ripas, chamada de ferrita bainítica. As ripas aparecem alternadas com microconstituintes MA de forma acicular. Assim como na ferrita bainítica granular, ocorre preservação dos contornos dos grãos austenítico primários (Suikkane, 2009).

2.1.5.3 Perlita

A transformação da perlita pode ocorrer nos contornos de grão da austenita ou em uma inomogeneidade, por exemplo, uma inclusão. O crescimento do nódulo da perlita no grão da austenita ocorre com a formação de alternadas lamelas ou placas de ferrita e cementita. Seu crescimento é controlado pela difusão do carbono. Sendo a temperatura um fator de extrema relevância em processos difusivos, torna-se importante a influência desta sobre a morfologia do produto formado. A temperatura de transformação é diretamente proporcional ao espaço interlamelar da perlita e quanto menor a temperatura de transformação, maior a força motriz necessária para que haja difusão do carbono e, conseqüentemente, menor o espaço interlamelar. (Thewlis, 2004)

Em altas temperaturas de transformação, a perlita é geralmente observada como nódulos de lamelas de ferrita e cementita alternadas que podem apresentar-se um pouco degenerada e grosseira. A temperaturas mais baixas as lamelas tornam-se mais finas até que a estrutura torna-se indecifrável (Figura 35).



Figura 35 – 1) ferrita idiomórfica, 2) agregado de ferrita e carbeto, 3) perlita indecifrável (Thewlis, 2004).

Para prever a microestrutura, isto é, os constituintes formados em aços ARBL submetidos a tratamentos térmicos, é proveitosa a utilização de diagramas temperatura transformação por resfriamento contínuo (TRC). Na Figura 36 é mostrado um diagrama TRC de um aço API-X70 elaborado por Santos (2013)

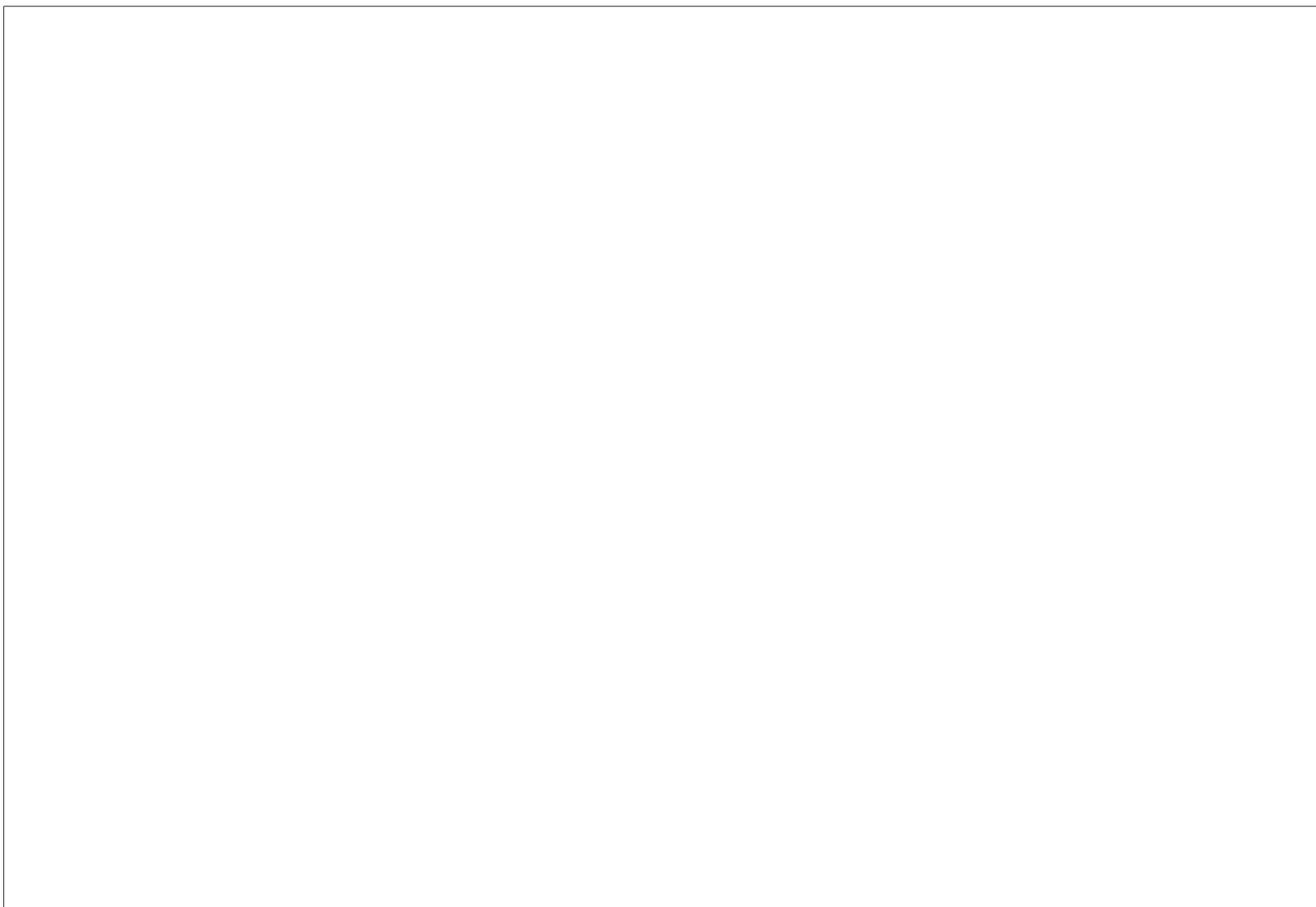


Figura 36 - Diagrama TRC para o aço API X-70.

2.1.6 O Processo de Laminação Controlada

Inicialmente, o endurecimento dos aços de baixa liga na laminação a quente era alcançado pela adição de carbono e manganês acima de 0,4%p e 1,5%p, respectivamente, resultando numa tensão de escoamento entre 350-400 MNm⁻². No entanto, estes aços são constituídos essencialmente de ferrita e perlita, não possuindo adequada tenacidade para algumas aplicações modernas. De fato, a tenacidade (energia de impacto), como medida da transição frágil-dúctil, diminui drasticamente com o aumento do teor de carbono, isto é, com o aumento do volume de perlita no aço. Este efeito é mostrado na Figura 37 (Honeycombe et. al., 2006).

Em geral, o processo de laminação a quente tem por objetivo principal a redução da espessura e da seção transversal do aço, enquanto a laminação controlada, além disso, visa atingir o nível de resistência mecânica exigido pelo refino da austenita, obtendo-se no resfriamento grãos ferríticos ultrafinos, os quais proporcionam uma boa combinação de resistência e tenacidade, assim como boa soldabilidade devido ao baixo teor de carbono e elementos de liga (ASM Handbook, 1996).

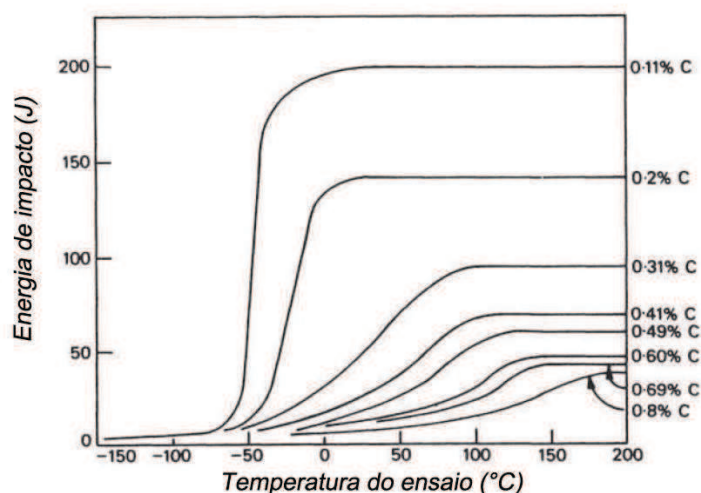


Figura 37 - Efeito do teor de carbono na temperatura de transição frágil-dúctil para aços ferríticos-perlíticos (Honeycombe et. al., 2006).

2.1.6.1 Mecanismos de Endurecimento envolvidos no Processo

Melhores propriedades podem ser conseguidas através de diferentes mecanismos de endurecimento, sendo o mais importante o refino de grão pelo qual se consegue o aumento da resistência e da tenacidade. Neste mecanismo é necessário maximizar a área dos contornos de grãos por unidade de volume e pode ser obtido através de um cuidadoso controle das condições de laminação durante todo processo, tais como tempo, temperatura e taxa de deformação. Como os contornos de grãos austeníticos são os principais sítios para nucleação da ferrita, menores grãos austeníticos levam a formação de uma estrutura com grãos ferríticos finos. Desta forma, durante a laminação a quente da austenita é importante obter grãos de austenita mais finos possível (Bakkaloglu, 2002).

A laminação da austenita leva a deformações que em temperaturas elevadas são rapidamente eliminadas pela recristalização, isto é, a cada passe os grãos austeníticos deformados se recristalizam e crescem. No entanto, em temperaturas de laminação baixas, o crescimento do grão é consideravelmente retardado. Se a temperatura for suficientemente baixa, a recristalização pode ser até mesmo suspensa, de forma que no resfriamento a nucleação dos grãos de ferrita ocorra nos contornos de grãos não recristalizados da austenita encruada, obtendo-se uma microestrutura de grãos ferríticos ultrafinos. Se o aço for laminado entre A_{r3} e A_{r1} , onde existe uma mistura de austenita e ferrita, haverá o encruamento do metal levando ao aumento da resistência do material. A austenita, por outro lado, sofre um encruamento adicional, aumentando ainda mais o número de sítios para nucleação da ferrita com grão ainda mais fino (Plaut et. al., 2009).

O principal fenômeno que dificulta a recristalização dos grãos austeníticos entre passes nos aços microligados é a precipitação de carbonitretos de elementos de liga, os quais através de mecanismos de bloqueio dos contornos de grãos paralisam a migração dos contornos, isto é, dificulta a recristalização (Sharma, 2007; Plaut, 2009)

Os carbonitretos dos microligantes são muito estáveis e tem solubilidade limitada na austenita. Consequentemente, precipitam-se na austenita em temperaturas relativamente altas. Os principais microligantes que tem a função de restringir a recristalização são nióbio, vanádio e titânio (Sharma, 2007).

Os carbeto de nióbio e carbonitretos precipitam-se durante a deformação a quente da austenita entre 800-1050°C. O nióbio é também o mais eficaz na modificação do comportamento da recristalização da austenita durante a laminação a

quente, sendo o elemento microligante mais importante para uma laminação controlada adequada dos aços ARBL. O nióbio dissolvido pode inibir a recristalização da austenita através do efeito de arraste do soluto ou do modelo do de Zener para o efeito do bloqueio do contorno. O efeito de arraste do soluto consiste na segregação de átomos de solutos nos contornos de grãos, os quais levam a diminuição da energia do contorno de grão, uma vez que os átomos de soluto nos contornos de grãos reduzem a desordem e, conseqüentemente, a energia interna do contorno de grão. Como resultado, a movimentação dos contornos torna-se mais difícil e, portanto, a recristalização da austenita. O modelo de Zener consiste na restrição do movimento do contorno de grão exercida pelas partículas de carbonitretos que encontram-se sobre o contorno. Ao tentar prosseguir, o contorno se curva para tentar manter-se perpendicular à superfície da partícula (por simplicidade, considerada esférica) (Liu et al., 2009; Silva et al., 2007)

TiN é o nitreto mais estável dos precipitados e geralmente forma-se durante solidificação ou em temperaturas altas, 1200-1300°C, isto é, durante o encharque prévio à laminação. Sendo estáveis a estas temperaturas, os precipitados de TiN restringem o crescimento do grão austenítico nas temperaturas de encharque e durante a recristalização dinâmica da austenita nas temperaturas de laminação (Sharma, 2007).

Carbetos e nitretos de vanádio geralmente precipitam-se em temperaturas baixas ou durante a transformação da austenita para ferrita ou na própria ferrita. Estes precipitados contribuem principalmente para o aumento da resistência do aço pelo mecanismo de endurecimento por precipitação. Para aumentar o potencial de precipitação do vanádio durante o processo termomecânico deve-se: aumentar a temperatura de reaquecimento abaixo da temperatura de solubilidade do carbonitreto de vanádio; diminuir a temperatura final de laminação no caso dos aços com baixo teor de nitrogênio (< 0,012% N) e, no caso de aços com alto teor de nitrogênio, a temperatura final de laminação deve ser mantida aproximadamente abaixo de 950°C (Kuziak et al., 1995; Sharma, 2007).

2.1.6.2 Previsão da microestrutura obtida

A Figura 38 mostra esquematicamente a estrutura dos grãos austeníticos submetidos a diferentes temperaturas de laminação a quente, assim como a estrutura dos grãos ferríticos resultante do resfriamento até a temperatura ambiente. Este esquema de estruturas obtidas em diferentes temperaturas de laminação é detalhado a seguir (Sharma, 2007):

IA - A austenita é laminada a temperaturas relativamente altas, recristaliza-se dinamicamente e o crescimento dos seus grãos ocorre entre os dois passes de deformação. Se a laminação for finalizada nesta temperatura, a austenita será completamente recristalizada e nucleação ocorrerá exclusivamente nos contornos de grãos. Os grãos formados serão equiaxiais e o tamanho de grão dependerá da temperatura final. No entanto, em temperaturas de laminação final relativamente altas, onde o tamanho de grão austenítico é relativamente grande, obtém-se após resfriamento até temperatura ambiente uma estrutura com grãos ferríticos grosseiros e estrutura de Widmanstätten. Caso a microestrutura resultante seja de grãos ferríticos não uniformes, ou seja, de diferentes tamanhos, haverá diminuição da tenacidade ao entalhe e da resistência a fratura frágil. Para evitar este problema, deve-se diminuir o tempo de espera a temperaturas elevada após a deformação.

IB - Com a queda da temperatura final de laminação, a recristalização do grão austenítico diminui e no subsequente resfriamento são obtidos grãos ferríticos equiaxiais com tamanho de grão ASTM maior que 6. Esta estrutura é normalmente obtida após a laminação a quente usual.

II – A uma temperatura final de laminação ainda menor, a austenita se recristaliza parcialmente e forma durante o resfriamento grãos ferríticos com estrutura duplex, isto é, com regiões com dois tamanhos de grão diferentes.

III- Na temperatura de laminação final mais baixa do esquema, a austenita não sofre recristalização e a ferrita formada a partir da austenita alongada e deformada tem um tamanho de grão muito pequeno. Grãos ferríticos, os quais nucleiam-se nos contornos de grãos austeníticos, rapidamente encontram-se/colidem na direção perpendicular ao plano de laminação, conseqüentemente, devido à natureza fina e alongada dos grãos da austenita deformados, consegue-se produzir grãos ferríticos ultra finos.

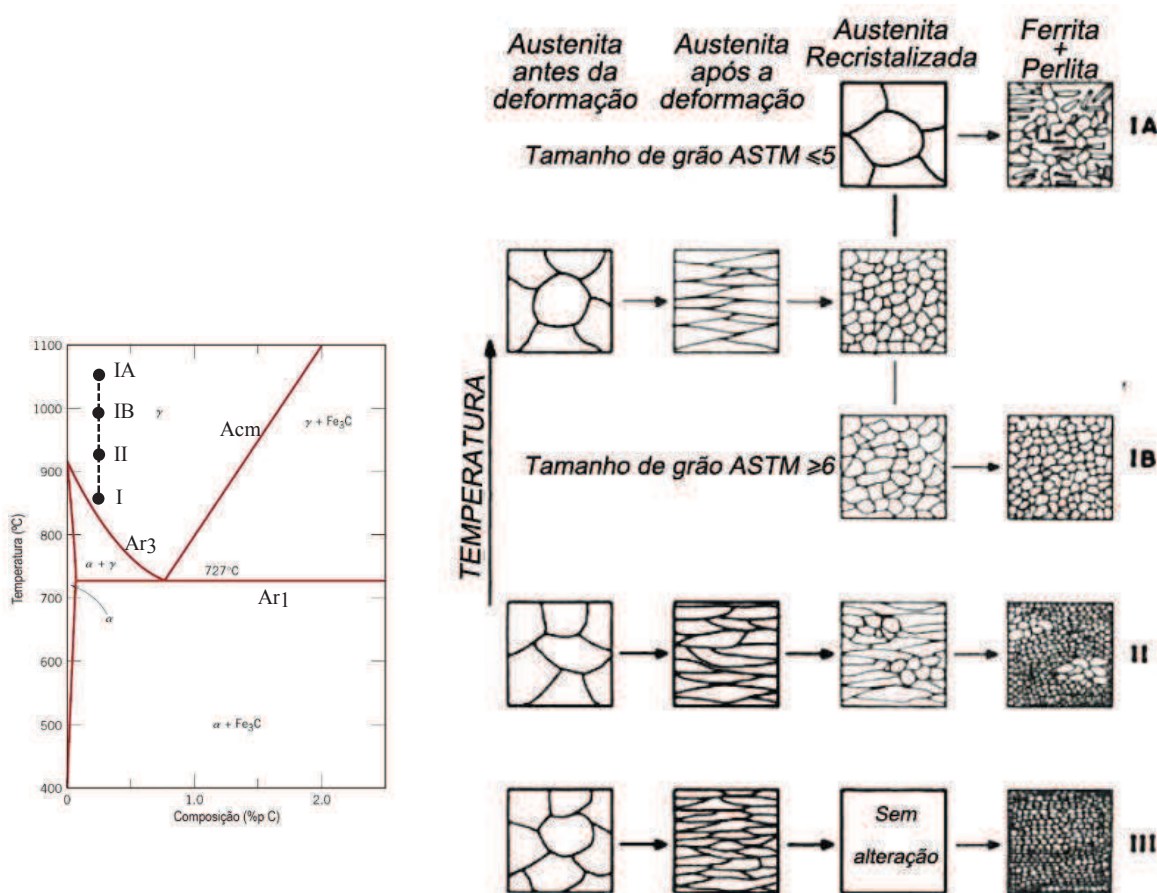


Figura 38- Ilustração esquemática do desenvolvimento da estrutura dos grãos durante a deformação a quente dos aços seguida pelo resfriamento até a temperatura ambiente (Adaptado de Sharma, 2007).

2.1.6.3 Tipos de Processos de Laminação Controlada

Os processos da laminação controlada junto ao subsequente resfriamento contínuo podem ser divididos nos seguintes estágios (Mazancova, 1997):

- Conformação na região na qual a matriz austenítica se recristaliza: a nucleação ocorre somente por mecanismo intercrystalino, isto é, exclusivamente nos contornos de grãos. A microestrutura resultante é formada de grãos ferríticos finos, podendo conter em alguns casos grãos ferríticos não uniformes, ou seja, de diferentes tamanhos. A presença destes grãos uniformes é prejudicial, diminui a tenacidade ao entalhe e a resistência a fratura frágil.
- Conformação na região onde a recristalização é suspensa: a nucleação ocorre por mecanismos intercrystalino e intracrystalino, ou seja, nos contornos de grãos e também nas bandas de deformação. Neste caso, a eficiência da nucleação dependerá do grau de encruamento realizado antes da transformação de fases da

austenita para ferrita. Os grãos ferríticos formados serão mais finos se comparados aos grãos formados no estágio a.

- c) Conformação na região bifásica austenítica-ferrítica após decomposição parcial da austenita para ferrita: microestrutura resultante consiste de grãos ferríticos equiaxiais não encruados e outros encruados com uma subestrutura específica. Em geral, o comportamento da estrutura depende do volume da fração de grãos endurecidos e da dureza dos grãos. A Figura 39 mostra a relação entre a resistência resultante e a deformação da ferrita para um aço microligado com nióbio após deformação na região bifásica. Como indicado pelo gráfico, a resistência aumenta linearmente com o aumento da deformação da matriz ferrítica e a tenacidade é afetada pela formação de textura e pela microestrutura.
- d) Subsequente resfriamento rápido após laminação controlada o qual beneficia o refino da estrutura ferrítica, assim como as propriedades metalúrgicas e mecânicas.

A Figura 40 mostra esquematicamente o efeito de diversos tratamentos térmicos e do resfriamento rápido a 10°C/s nas microestruturas resultantes.

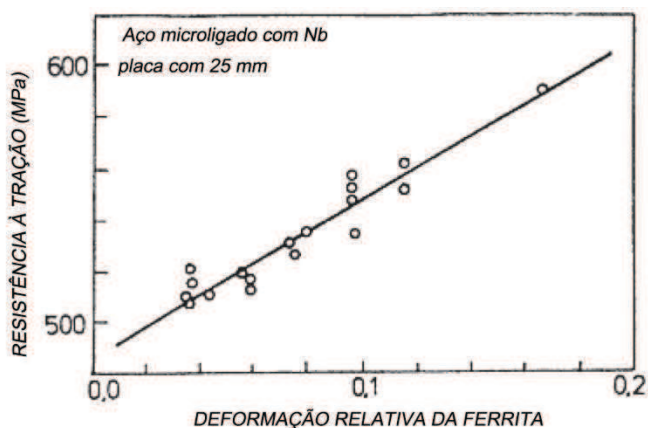


Figura 39 - Relação entre a resistência e a deformação da ferrita para um aço microligado com adição de Nióbio deformado na região bifásica (Mazancova, 1997).

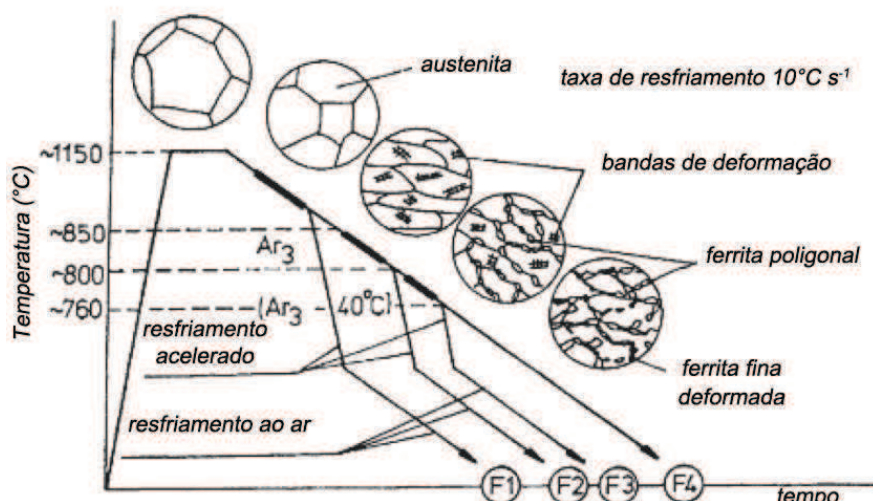


Figura 40 - Efeito de vários métodos de tratamento térmico, incluindo resfriamento rápido após a laminação controlada, na microestrutura dos aços (Mazancova, 1997).

Se a deformação plástica da austenita ocorre num intervalo de temperaturas logo acima de Ar_3 da recristalização, a transformação de fase subsequente é acompanhada também pela nucleação intracristalina dos grãos de ferrita levando ao seu desenvolvimento mais intenso e também a uma maior estabilidade da austenita não transformada. Este efeito leva a formação de ilhas de martensita ou bainita após o resfriamento. Portanto, a partir deste ponto de vista, pode-se concluir que a nucleação intracristalina da ferrita leva a dois efeitos opostos: a) a uma redução da capacidade de endurecimento da ferrita em relação a maior densidade de potenciais locais de nucleação para os grãos de ferrita; b) ao aumento do "endurecimento" da matriz, devido à maior estabilidade da austenita (Mazancova, 1997).

Após a laminação, de acordo com a composição do aço e a taxa de resfriamento, três tipos de transformações de fase e, conseqüentemente, três tipos de microestruturas podem ser formadas. Se o resfriamento for realizado a taxas de resfriamento convencionais ou se a transformação da fase ferrítica ocorre em um aço não endurecível, a microestrutura resultante será formada de finos grãos ferríticos. Porém, se um aço de média endurecibilidade é submetido a taxas ligeiramente altas ocorrem dois tipos de transformação de fase, uma pela difusão e outra pelo cisalhamento, sendo que a última leva a formação de ferrita acicular. Nos aços endurecíveis ocorre a transformação ferrítica e martensítica (ou bainítica) com a formação de uma estrutura bifásica (Mazancova, 1997).

2.1.6.4 Microestruturas da laminação controlada

O objetivo primordial da laminação controlada dos aços ARBL é o refino dos grãos ferríticos, desta forma, mostra-se essencial o estudo de microestruturas obtidas após este processo de acordo com as condições de laminação, uma vez que têm forte influência sobre as propriedades do material obtido.

Como foi visto anteriormente, a escolha da temperatura final de laminação adequada é muito importante para obtenção de um aço com nível de resistência solicitado. Shin et. al (2006) realizou estudo da microestrutura de dois aços microligados com Nb, Ti, Mo, Ni e Al, chamados de A e B, os quais tiveram diferentes temperaturas finais de laminação. Suas composições químicas e condições de laminação são mostradas nas Tabelas 2 e 3, respectivamente. Inicialmente, os aços foram aquecidos no campo austenítico e após homogeneização foram laminados a 980°C. A temperatura final de laminação do aço A foi acima de Ar_3 , enquanto que a do aço B foi abaixo de Ar_3 , isto é, no campo bifásico (austenita e ferrita). Após o término da laminação, os aços foram resfriados até 440-510°C a uma taxa de resfriamento entre 8 e 14°C.

As micrografias dos aços A e B são mostradas na Figura 41. Shin et al. (2006) descreveu a microestrutura aço A laminado na região monofásica como composta de ferrita acicular (AF) e bainita granular (GB), com pequena presença de constituinte austenita-martensita (MA), enquanto no aço B encontrou-se a presença de ferrita poligonal transformada durante o fim da laminação, assim como ferrita acicular e bainita superior (UB) e uma pequena quantidade de cementita e austenita-martensita (MA). Os resultados do ensaio de charpy mostraram que o aço B possui menores tensão de escoamento e resistência à tração que o aço A e que ambos possuem limite superior de escoamento.

Tabela 2 - Composição química dos aços API X70/API5L e X80/API5L (%p). (Shin et. al, 2006)

Aço	C	Si	Mn	Ni+Mo	Nb+Ti	Al	P+N (ppm)	Classificação API
A	0,062	0,311	1,56	0,20	0,06	0,023	<100	X70/API5L
B	0,045	0,297	1,56	0,37	0,06	0,031	<100	X70/API5L

Tabela 3 – Condições de laminação dos aços API X70/API5L e X80/API5L. (Shin et. al, 2006)

Aço	Temperatura de Aquecimento (°C)	Temperatura Inicial de Laminação (°C)	Temperatura Final de Laminação (°C)	Temperatura Inicial de Resfriamento (°C)	Fim do Resfriamento (°C)	Taxa de Resfriamento (°C/s)
A	1113	980	Acima Ar ₃	Acima Ar ₃	440-510	8-14
B	1124	980	Abaixo Ar ₃	Abaixo Ar ₃		

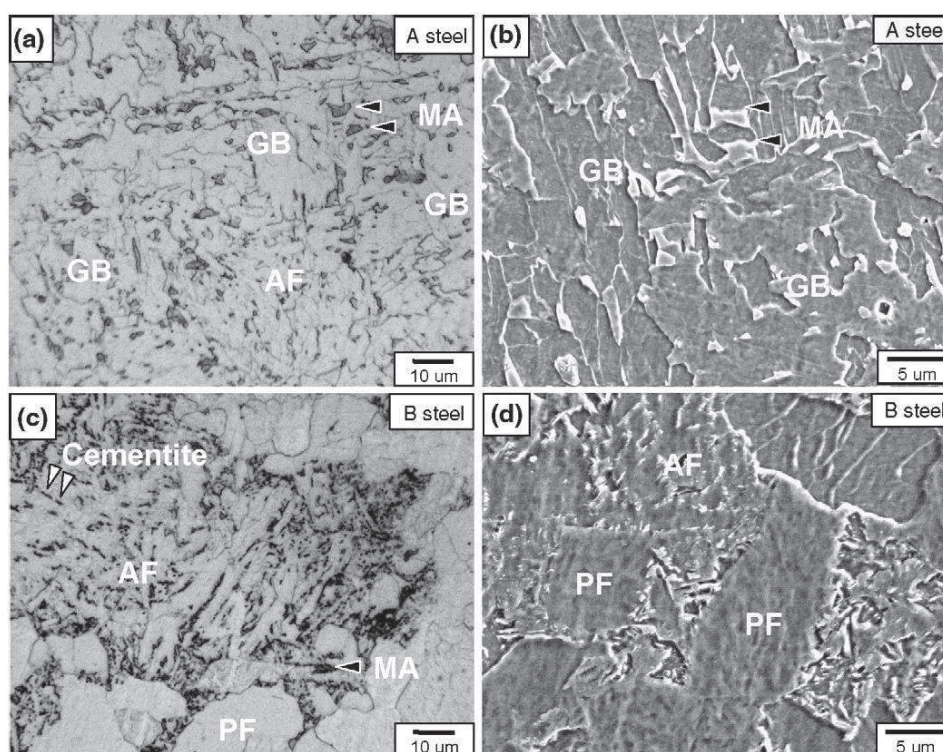


Figura 41 – Micrografias ópticas e MEV dos aços A (a e b) e B (c e d) (Shin et. al, 2006).

Hwang (2005) fez um estudo similar ao de Shin et. al. (2007). A composição do aço do qual foi feita a pesquisa é mostrada na Tabela 4. Neste caso, a austenitização foi realizada a 1200°C. A laminação foi feita em duas temperaturas, 980°C e 910°C, e foi finalizada acima e abaixo de Ar₃, respectivamente. As condições de resfriamento das amostras são mostradas na Tabela 5. A Figura 42 mostra as micrografias ópticas das amostras do aço A laminadas na região monofásica (C1 e A2) e bifásica (C3-C4). As amostras C1 e C2 possuem uma matriz constituída de ferrita acicular. Além de ferrita acicular, a amostra A1 é constituída de ferrita quase poligonal, ferrita bainítica e austenita retida (RA), enquanto a amostra C2 apresenta os mesmos constituintes,

com exceção da ferrita bainítica. As amostras C3 e C4 também são constituídas de ferrita acicular, porém em menor quantidade que as amostras laminadas na região monofásica. A microestrutura variou muito com a mudança da temperatura final de resfriamento. Na micrografia da amostra C3 encontrou-se, além da ferrita acicular, uma microestrutura constituída de martensita e ferrita poligonal, enquanto na amostra C4 houve a formação de estrutura Widmanstätten, austenita-martensita, cementita e ferrita poligonal.

Tabela 4 - Composição química do aço X70 (Hwang et. al., 2005).

Aço	C	Si	Mn	Cu+Ni+Mo	Nb+V+Ti	N	Classificação API
C	0,075	0,26	1,54	0,63	0,095 - 0,105	≤0,005	X70/API5L

Tabela 5 - Condições de resfriamento na laminação do aço API X70 (Hwang et. al., 2005).

Número da Amostra	Temperatura Inicial de Resfriamento (°C)	Temperatura final do Resfriamento (°C)		Taxa de Resfriamento (°C/s)	
		Aço C		Aço C	
1	Acima Ar ₃	100		16,0	
2	780 – 810	580		12,4	
3	Abaixo Ar ₃	100		12,5	
4	690 – 710	600		10,8	

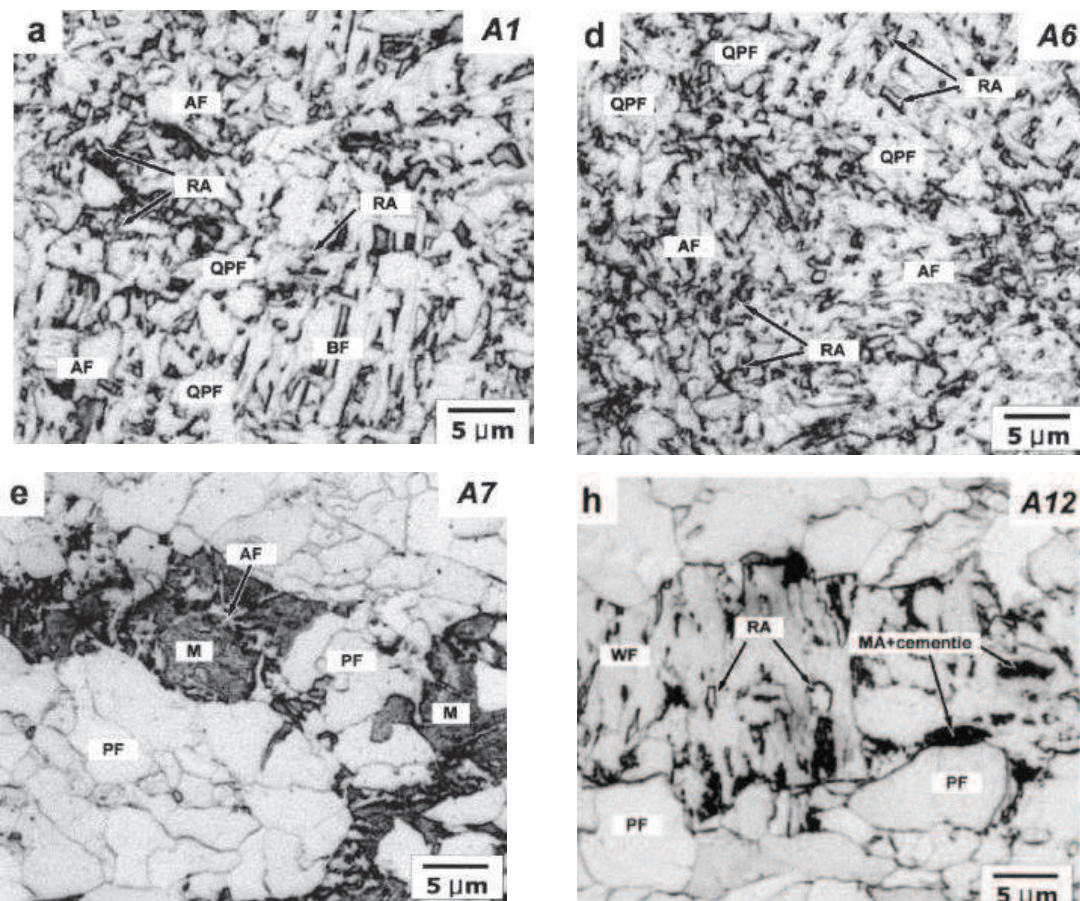


Figura 42 – Micrografias ópticas dos aços C1, C2, C3 e C4 (Hwang et. al., 2005).

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Material Utilizado

Nesta pesquisa foram utilizadas amostras de um aço ARBL (microligado) recebido na condição de como fundido por lingotamento contínuo na forma de chapa grossa com dimensões de 1,2 x 0,3 x 0,05 metros. Esta chapa foi fornecida pela ThyssenKrupp - Companhia Siderúrgica do Atlântico (CSA) localizada em Santa Cruz, Rio de Janeiro. A composição química deste aço está adequada à norma API 5L para grau X-70 nível de especificação PSL2 – com costura, como indicado na Tabela 6.

Tabela 6 – Composição química do aço estudado e da correspondente especificação API 5L (American Petroleum Institute, 2004).

Elementos	Teor (%p)	
	Aço Estudado	Especificação X-70
	Teor (%p)	Teor (%p)
C	0,0600	0,24 máx.
Si	0,2800	-
Mn	1,5280	1,65 máx.
P	0,0155	0,025 máx.
S	0,0022	0,015 máx.
Al	0,0360	-
Cr	0,2320	-
Ni	0,0140	-
Mo	0,1140	-
Cu	0,0090	-
V	0,0013	-
Nb	0,0660	-
Ti	0,0170	-
B	0,0005	-
N	0,0045	-
Sn	0,0020	-
Ca	0,0017	-
Nb + V + Ti	0,0843	< 0,15

3.2 Preparação Metalográfica

As etapas da preparação metalográfica são descritas nos tópicos subsequentes.

Cortes

O material foi recebido como placa de lingotamento contínuo. Os cortes foram realizados primeiramente por oxicorte e na serra elétrica e posteriormente na MESOTOM, onde foi feita a divisão do material da região central com dimensões aproximadas de 4 x 1 x 2 cm para os tratamentos térmicos e análise metalográfica. As Figuras 43 e 44 mostram esquematicamente de quais partes foram retiradas as amostras. A princípio, foram observados os três planos em relação a direção de lingotamento. Após verificar a isotropia da microestrutura, foi estudado o plano perpendicular à direção de lingotamento.

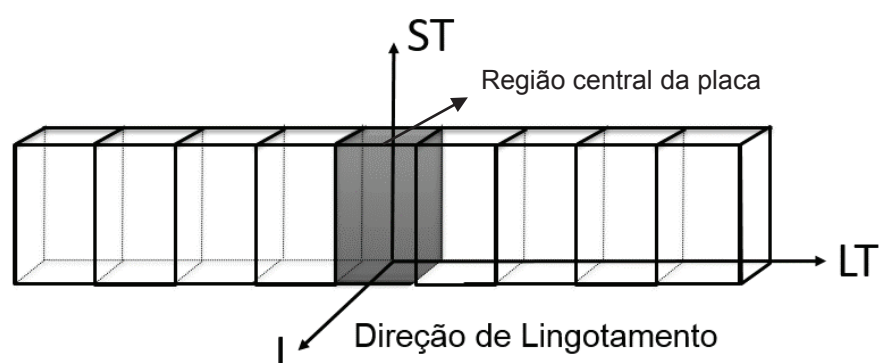


Figura 43 – Ilustração dos oxicortes realizados na placa de lingotamento. A amostra central destacada representa a região estudada neste trabalho.

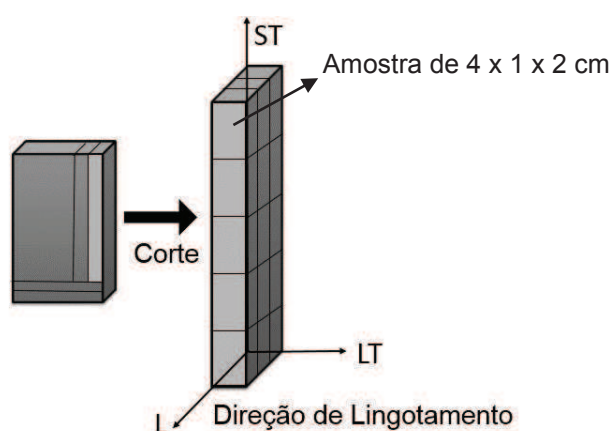


Figura 44 – Ilustração dos cortes realizados para retirada das amostras utilizadas nos tratamentos térmicos e na preparação metalográfica.

Lixamento

A fim de minimizar a superfície deformada mecanicamente pelo corte, foi realizado lixamento numa lixadeira manual. As lixas foram utilizadas na seguinte sequência: 100; 150; 220; 320; 400; 600; 1200# (mesh). A cada troca de lixa, foi feita a rotação em 90° para garantir a retirada dos riscos do lixamento anterior, sendo que antes da trocar foi verificada a uniformidade do lixamento por meio do microscópio Olympus BH nos aumentos de 50-500x. A cada observação no microscópio as amostras foram lavadas em água corrente e secas.

Polimento

Primeiramente, a amostra foi colocada com água e detergente num *Becker* dentro do aparelho de ultrassom durante cerca de 10 minutos para remover as impurezas presentes na superfície da amostra. Esse procedimento foi repetido mais duas vezes, antes do segundo polimento e após este.

Executou-se polimento mecânico utilizando inicialmente uma pasta abrasiva de alumina de granulometria igual a 1 μm sobre um pano abrasivo autoadesivo adequado à pasta utilizada. Durante esta etapa, girou-se amostra periodicamente, pois o polimento com movimento unidirecional pode causar caudas de cometa adjacentes às inclusões e aos poros.

No segundo polimento, também realizado manualmente, utilizou-se outro pano específico para a pasta de alumina de 0,3 μm . O controle do polimento foi feito por meio dos microscópios BH e Neophot-32 nos aumentos de 500x, sendo este último para observações em campo escuro.

Ataque químico

Para revelar a microestrutura do aço estudado, bem como a morfologia das fases presentes e as impurezas, realizou-se o ataque químico com uma solução de Nital 2% (2 ml de HNO_3 em 98 ml de álcool etílico (95%)).

3.3 Análise Microestrutural e Identificação de Fases

Para obtenção de micrografias da microestrutura das amostras previamente atacadas foram utilizados o microscópio ótico confocal OLYMPUS LEXT OLS4000 e o MEV de marca Shimadzu, modelo SSX-550. As análises da composição química

para identificação das fases e das partículas presentes foram feitas mediante o EDS acoplado ao MEV.

O estudo das fases também foi feito através da utilização do difratômetro de marca Shimadzu, modelo XRD 7000, para obter informação cristalográfica da microestrutura. A varredura realizada teve passo de $0,05^\circ$ entre 10° e 120° .

3.3.1 Análise quantitativa do tamanho de grão e das partículas

A determinação do tamanho de grão da amostra recozida a 1100°C durante 1 hora foi realizada através método granulométrico. Foram utilizadas na contagem do tamanho de grão 11 micrografias com aumento $\times 1075$, as quais foram obtidas no microscópio ótico confocal. Em cada micrografia foram feitas 5 linhas de teste para medição dos tamanhos de grão no programa ImageJ. A partir dos resultados obtidos foram calculados os valores de média, mediana, modas e também foi plotado com auxílio do programa Excel um gráfico frequência *versus* intervalo do tamanho do grão para avaliação da distribuição modal apresentada.

A determinação do tamanho das partículas foi realizada medindo-se as diagonais maiores de todos precipitados observados da técnica de microscopia eletrônica de varredura

3.4 Determinação das temperaturas A_{c1} e A_{c3}

Para determinar as temperaturas de início de fim da transformação A_{c3} e A_{c1} deste aço, as quais são importantes no processamento, foi realizada análise térmica DSC na amostra na condição como recebida desde a temperatura 20°C até 1100°C a uma taxa de $15^\circ\text{C}/\text{min}$. A análise térmica foi realizada no sistema DSC 2910 – TA Instruments, com alimentação controlada de nitrogênio líquido, existente na Unidade de Caracterização Térmica e Superficial (UCTS/SEPOL).

3.5 Tratamentos térmicos

Para os tratamentos térmicos realizado foram utilizados fornos tipo mufla EDG 3000 e EDG 3000L. Em ambos tratamentos as taxas de aquecimento e de resfriamento foram de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ e $15^\circ\text{C}/\text{min}$, respectivamente. Os 3 tipos de tratamentos térmicos são mostrados a seguir:

- **Recozimento:** foi realizado o tratamento de recozimento a 1100°C durante 1 hora e resfriamento ao forno.
- **Envelhecimento:** Amostras previamente recozidas foram submetidas aos tratamentos térmicos de envelhecimento a 600°C durante 1, 3 e 9 horas.
- **Tratamentos isotérmicos:** foram realizados tratamentos isotérmicos a 350°C durante 4 horas e a 800°C durante 3 e 9 horas imediatamente após homogeneização a 1100°C durante 1 hora.

Esquemas ilustrativos das Figuras 45 e 46 ilustram os tratamentos térmicos realizados neste trabalho.

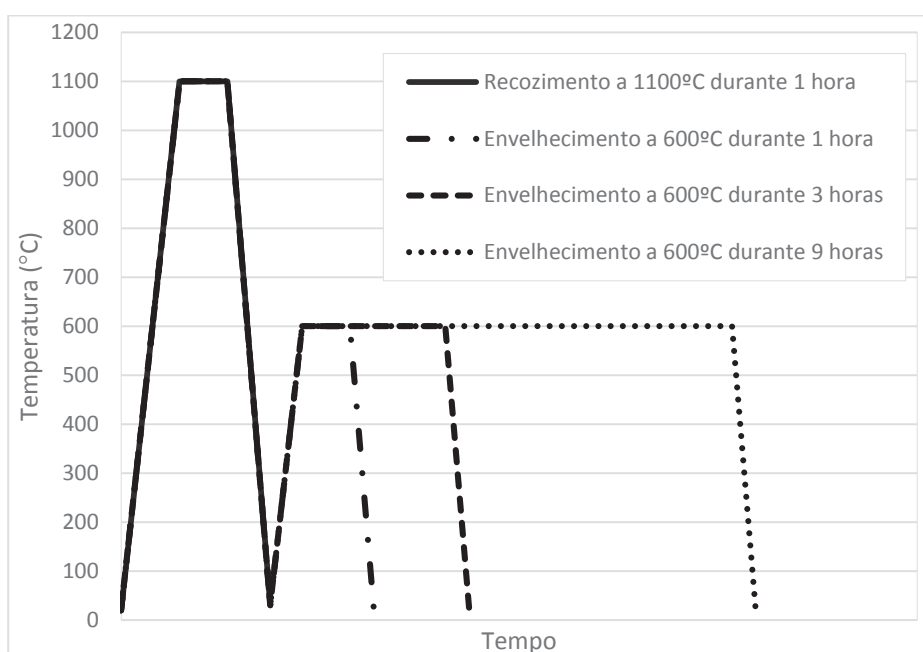


Figura 45 - Esquema ilustrativo dos tratamentos térmicos de recozimento e envelhecimento realizados.

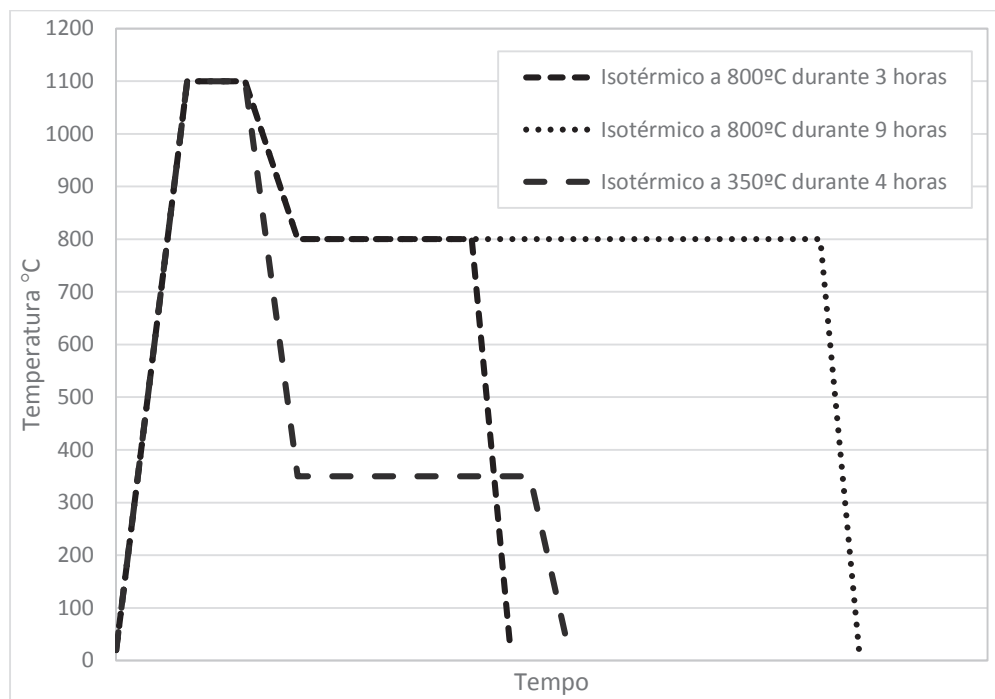


Figura 46 - Esquema ilustrativo dos tratamentos isotérmicos realizados.

3.6 Dureza Vickers

Para o ensaio de dureza, utilizou-se o microdurômetro da marca Shimadzu, modelo. A carga utilizada foi de 2 kg e o tempo de 10 segundos. Foram efetuadas 15 endentações em diferentes regiões da superfície das amostras, objetivando-se alcançar maior área possível da superfície das amostras.

3.7 Ensaio de compressão

O ensaio de compressão foi realizado segundo a norma ASTM E9-09 utilizando corpos de prova com relação entre o comprimento e o diâmetro entre 1 e 1,5 e a máquina de ensaios INSTRON-5582 para deformação de 40% do comprimento inicial dos corpos de prova e com velocidade da máquina de 0,2 mm/min. Cabe observar que descartou-se durante a usinagem do corpo de prova da amostra tratada a 800°C a parte mais externa em que houve variação da microestrutura em relação ao centro da amostra.

A partir da curva tensão versus deformação foram calculados os valores da tensão de escoamento, do coeficiente de encruamento e também do coeficiente de plasticidade.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados das microestruturas do aço ARBL estudado nas condições: como recebida (solidificada por lingotamento contínuo), após recozimento a 1100°C durante 1 hora, envelhecido a 600°C e tratado isotermicamente nas regiões bifásica e monofásica. É feita uma abordagem dos resultados das microanálises EDS e dos difratogramas de raios X a fim de identificar corretamente as fases e os precipitados presentes nas condições mais significativas e também são apresentados resultados da análise térmica DSC, utilizados principalmente para a determinação das temperaturas críticas Ac_1 e Ac_3 e finalmente as propriedades mecânicas de dureza e compressão e sua relação com cada microestrutura encontrada.

4.1 Microestrutura

4.1.1 Material na condição como recebido

As micrografias da Figura 47 apresentam uma montagem tridimensional da microestrutura nos planos LTS decorrente da solidificação durante o processo de lingotamento contínuo. As micrografias revelam uma microestrutura composta principalmente por ferrita acicular (α_{aci}) e veios de ferrita primária na forma de grãos poligonais (α_{poli}), quase poligonais e alotromórficos (α_{alo}) delimitando os contornos da austenita primária. Também foram observadas inclusões não metálicas e precipitados intermetálicos, ambos distribuídos por toda a microestrutura.

Como o material foi submetido a uma solidificação fora das condições de equilíbrio, a microestrutura observada diferencia-se daquela encontrada em aços hipoeutetóides submetidos ao resfriamento lento que, segundo Reed-Hill et. al. (2010), apresenta grãos de ferrita proeutetóide e perlita. Além disso, observa-se que, apesar do formato da placa, os grãos não apresentam uma direção de alongamento preferencial indicando isotropia na microestrutura.

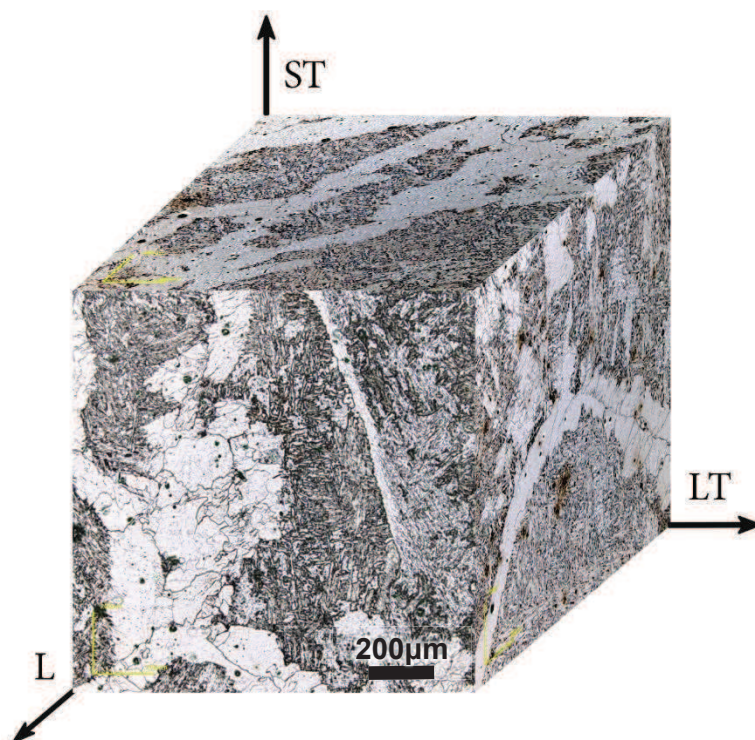


Figura 47 - Montagem tridimensional da microestrutura nos planos LTS do aço ARBL solidificado pelo processo de lingotamento contínuo.

Além dos constituintes microestruturais apresentados na Figura 47, foram encontrados, conforme mostra as micrografias da Figura 48, agregados de ferrita-carbeto (α -Fe₃C), ferrita idiomórfica (α_{idi}) e ferrita de segunda fase alinhada. A ferrita com segunda fase alinhada é observada na forma de placas laterais de Widmanstätten primárias (α_{wid1}) e secundárias (α_{wid2}) precipitadas nos contornos da austenita e na ferrita alotromórfica, respectivamente. De acordo com Babu e Bhadeshia (1990), a ferrita de Widmanstätten é prejudicial a tenacidade, pois tende a crescer num conjunto paralelo de placas com a mesma orientação, as quais oferecem pouca resistência a propagação de trincas.

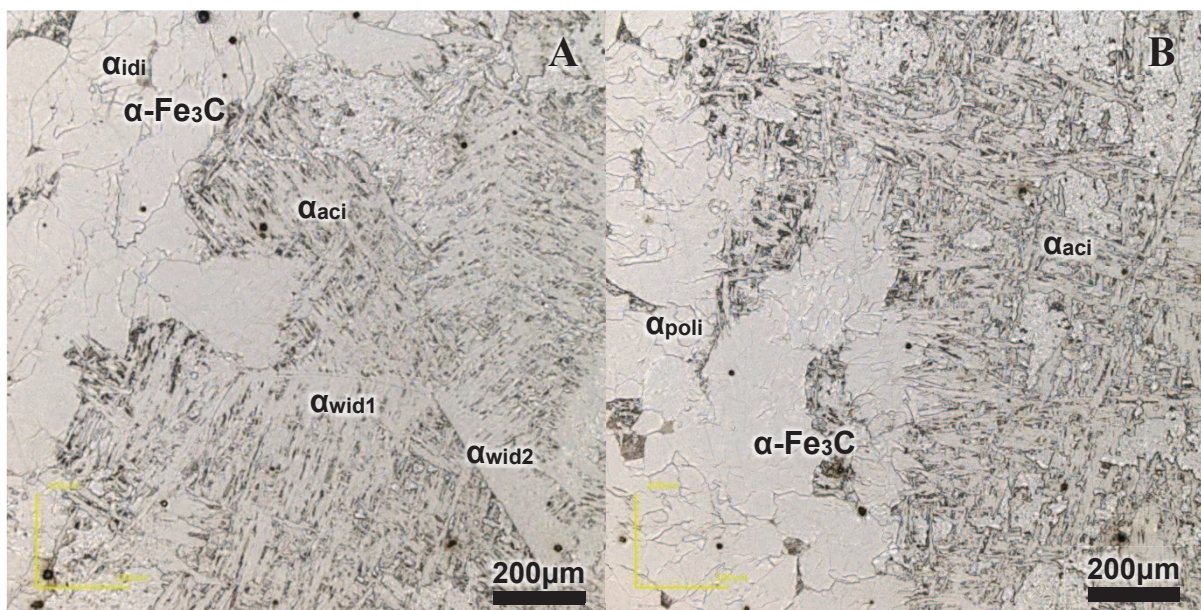


Figura 48 - Microestrutura do aço ARBL solidificado por lingotamento contínuo no plano perpendicular à direção de lingotamento.

Nas micrografias das Figuras 49 A e B pode-se melhor visualizar a distribuição caótica da ferrita acicular. Conforme ilustram, a ferrita acicular aparece composta de placas lenticulares intercruzadas de tamanhos e formas não uniformes e de inclusões não metálicas, as quais favoreceram a nucleação desta fase.

De acordo com Babu e Bhadeshia (1992) a ferrita acicular tende a não se formar em regiões da austenita adjacentes à ferrita alotrópica, pois durante o crescimento da ferrita alotrópica a austenita vizinha é enriquecida com carbono e torna-se relativamente estável.

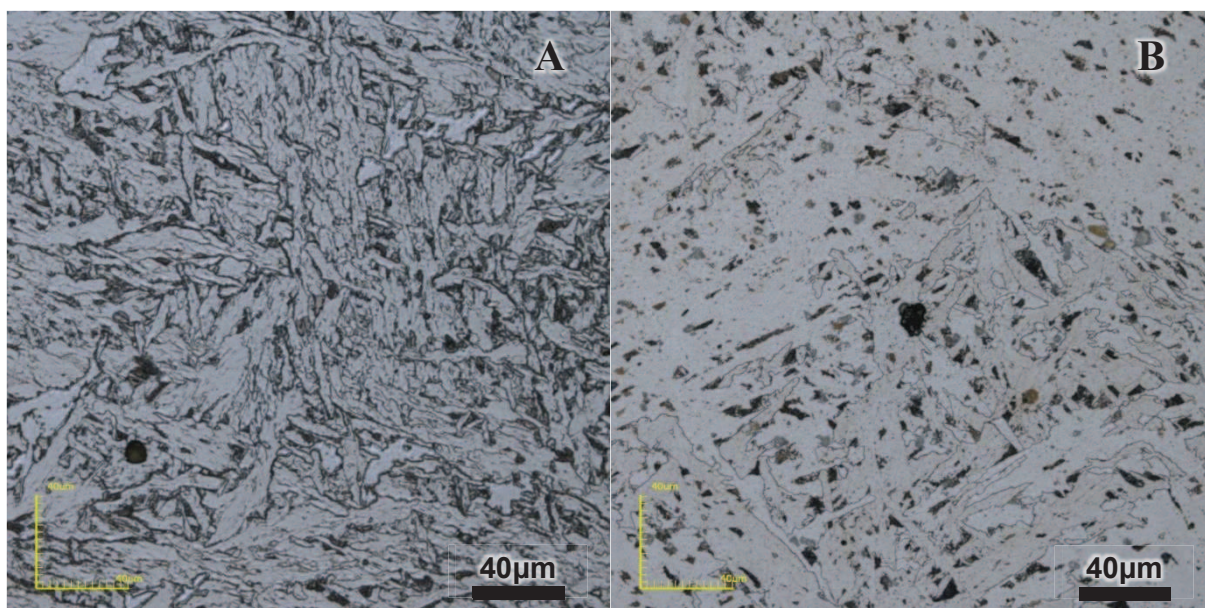


Figura 49 – Micrografias mostrando o aspecto da ferrita acicular.

Na Figura 50 é apresentado um esquema ilustrativo da microestrutura com as morfologias dos diversos tipos de ferrita encontrados nesta condição no presente trabalho.

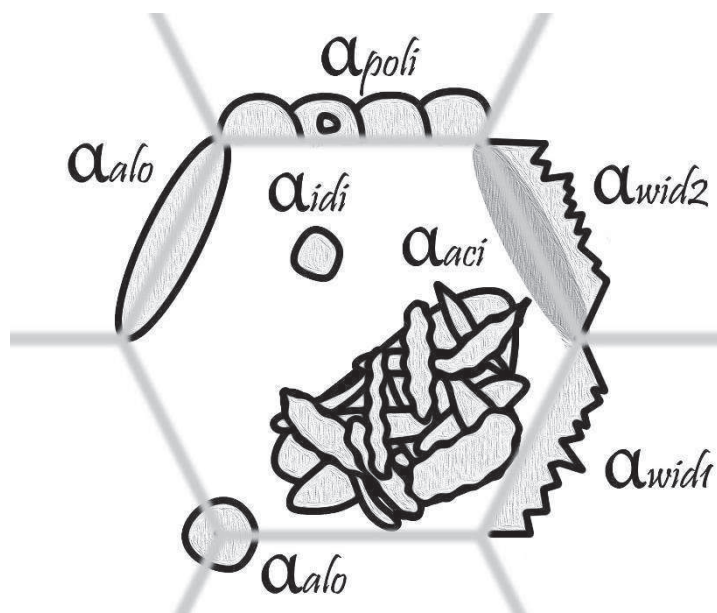


Figura 50 - Esquema ilustrativo das morfologias dos tipos de ferrita encontradas na microestrutura da amostra da placa na condição como solidificada através do lingotamento contínuo.

Microestruturas similares foram encontradas em outras amostras de aços microligados fundidos, soldados e laminados.

Xie et. al. (2011) realizou o estudo da microestrutura e das propriedades de aços microligados com nióbio fundidos encontrando uma microestrutura constituída principalmente de ferrita acicular, bainita e nenhuma ferrita poligonal. O mesmo aço, sem adição de nióbio, apresentou grãos de ferrita poligonal formados ao longo dos contornos da austenita primária. A diferença microestrutural é justificada pela presença de nióbio, o qual exerce papel repressivo sobre a formação da ferrita poligonal, a qual foi substituída pela bainita e pela ferrita acicular.

De acordo com Mazancova et. al. (2004) e Xie et. al. (2011), o nióbio causa redução da temperatura de início da transformação favorecendo a formação de produtos de transformação de baixa temperatura, tais como bainita e ferrita acicular, que são formadas aproximadamente na mesma temperatura. Lanjewar et. al. (2013) complementa que a presença de manganês aumenta a solubilidade do nióbio na

austenita que, por sua vez, diminui a temperatura de transformação e endurece o aço. O soluto nióbio diminui a temperatura Ar_3 pois se segrega ao longo do contorno interfásico e reduz a taxa de crescimento da ferrita provocando o efeito do arraste do soluto.

Na amostra estudada neste trabalho não foram encontrados indícios da existência da bainita, mas sua existência não pode ser desconsiderada, dado que de acordo com Xie et. al. (2011) a bainita e a ferrita acicular são formadas em temperaturas muito próximas. Sem embargo, pode-se deduzir que a ferrita acicular possuía condições mais favoráveis para sua formação devido à grande fração volumétrica ocupada.

Além disso, conforme mostram estudos de Babu e Bhadeshia (1992), a nucleação intragranular da ferrita acicular é beneficiada pela formação de ferrita alotromórfica nos contornos da austenita em altas temperaturas, pois causa eliminação de contornos de grão da austenita primária que seriam sítios aptos para a formação da bainita. Embora exerça um papel benéfico em relação a formação de ferrita acicular, a formação da ferrita alotromórfica deve ser ponderada devido à sua capacidade indesejável de estimular a formação da ferrita de Widmanstätten. Autores alertam que a bainita pode ser confundida com a ferrita de Widmanstätten (Thewlis, 2004).

Ventrella (2004) pesquisou microestruturas obtidas em processos de soldagem do aço API X-70, um aço microligado com composição similar ao do aço aqui estudado. Sua comparação é relevante, pois a solidificação nos processos de lingotamento contínuo e soldagem são bastante semelhantes, uma vez que a dinâmica dos processos e a distribuição de calor na zona de fusão são muito parecidas.

Uma vez que a ferrita acicular apresenta boa combinação de propriedades mecânicas, as variáveis do processo de laminação vêm sendo estudadas para obtenção de uma microestrutura em que esta morfologia da ferrita esteja presente de forma significativa. De acordo com Babu e Bhadeshia (1992), a aplicação de uma tensão externa apropriada pode fornecer força motriz mecânica e estimular a transformação sem a necessidade de super-resfriamento. E também segundo estes autores em outra publicação (1992) tensões induzidas abaixo da tensão de escoamento da austenita favorecem a formação da ferrita acicular.

Embora Babu e Bhadeshia (1992) afirmem que a deformação favoreça a formação da bainita, Shim et. al. (2001) e Mazancova (1997) atestam que a deformação da austenita primária inibe a formação intragranular da ferrita acicular, pois aumenta a quantidade de sítios de maior energia, tais como bandas de deformação e maior densidade de contornos de grãos, os quais são favoráveis para a nucleação intergranular.

A avaliação da microestrutura e das propriedades de um aço API X-70 laminado na região monofásica e na região bifásica após homogeneização entre 1050-1150°C foi realizada por Shin et. al. (2006). Foi observado que a amostra do aço laminado na região monofásica apresentou microestrutura composta de ferrita acicular e bainita granular, com a presença de pequenas quantidades do constituinte martensita-austenita (MA). No entanto, o aço laminado na região bifásica apresentou uma microestrutura composta principalmente de ferrita poligonal, com a presença de ferrita acicular, bainita superior e pequenas porções de martensita-austenita e cementita.

A quantidade de elementos de liga também influencia a quantidade de ferrita acicular encontrada em aços laminados e, conseqüentemente, as propriedades finais do aço. Uma pesquisa realizada por Kim et. al. (2007), bastante similar à de Shin et. al. (2006), executa a variação da temperatura de laminação nos campos monofásico e bifásico para amostras com e sem adição de vanádio e molibdênio. Os resultados encontrados mostraram que a adição desses elementos microligantes promoveu a formação da ferrita acicular, da ferrita bainítica e microconstituintes martensita-austenita e restringiu a formação de ferrita poligonal e perlita. A resistência à tração das amostras laminadas aumentou com a adição dos elementos microligantes, enquanto o limite de escoamento não sofreu variação significativa. As amostras laminadas na região monofásica apresentaram maior patamar superior de energia Charpy e menor temperatura de transição dúctil-frágil, devido à microestrutura composta de ferrita acicular e grãos de ferrita poligonal finos.

Durante o processo de lingotamento contínuo, estes elementos possuem papel primordial, uma vez que atuam através dos mecanismos de arraste de soluto e formam precipitados ou inclusões que atuam como sítios para nucleação da ferrita acicular. De acordo com Burgmann et. al. (2008), deve-se levar em conta que as condições de solidificação no processo de lingotamento contínuo tanto a segregação como a difusão são limitadas e que, desta forma pode-se afirmar que nucleação a partir de precipitados foi ínfima, pois a maioria dos elementos permanecem como solutos.

Alguns elementos como o Nb diminuem a temperatura de transformação da ferrita favorecendo a formação de produtos de transformação de temperaturas mais baixas, tal como a ferrita acicular.

No caso do material estudado, a formação de ferrita alotromórfica pode também ter favorecido esta transformação, assim como um tamanho de grão austenítico grande, pois possibilita que uma maior fração volumétrica de inclusões e também precipitados estejam dentro do grão austenítico.

Durante o processo de laminação controlada, outros mecanismos também atuam no sentido de favorecer a ferrita acicular. Durante a deformação os carbonitretos, nitretos e carbetos de Nb, Ti e V retardam recristalização da austenita e conseqüentemente aumentam a densidade de discordâncias as quais favorecem a precipitação de partículas que atuam como âncora do crescimento da ferrita com morfologia poligonal. Nesta condição, a deformação da austenita não recristalizada favorece a precipitação de partículas que atuam como sítios para nucleação intragranular e forma bandas de deformação que podem restringir o crescimento equiaxial da ferrita favorecendo o seu crescimento com morfologia acicular.

À vista do que foi apresentado e discutido, a microestrutura resultante após a solidificação por lingotamento contínuo do aço ARBL aqui estudado pode ser explicada pela velocidade de resfriamento adequada, e também pela presença dos elementos de liga, tais como V, Nb, Ti, Mo, Cu e Mn que apresentam-se em teores respectivos de 0,0013; 0,0660; 0,0170; 0,1140; 0,0090 e 1,5280%p que podem estar presentes em solução sólida ou formando precipitados e compostos intermetálicos.

4.1.2 Amostra Recozida a 1100°C durante 1 hora

A temperatura de recozimento foi escolhida tendo como referência vários trabalhos realizados, como os de Shin et. al. (2006) e Hao Yu (2008), Xu. Et. al (2012), cujos aços pesquisados possuem composição química similar ao do aço aqui estudado. Embora o recozimento de homogeneização tenha sido realizado as micrografias observadas por eles diferem bastante devido ao tratamento termomecânico realizado imediatamente após o tratamento térmico.

Micrografias da microestrutura da mesma região do aço recozido a 1100°C durante 1 hora foram obtidas por microscopia ótica e por microscopia eletrônica de varredura e são mostradas nas Figura 51 A e B, respectivamente.

Pode-se observar que a microestrutura da amostra apresenta uma microestrutura bifásica formada principalmente de grãos poligonais de ferrita (α_{poli}) e agregados de carbeto de ferro e ferrita ($\alpha\text{-Fe}_3\text{C}$), além de inclusões não metálicas e os precipitados intermetálicos alinhados, os quais foram observados na condição inicial e permaneceram estáveis devido à sua alta temperatura de dissolução.

Na micrografia da Figura 51 A, a qual foi obtida pelo microscópio óptico, a perlita apresentou-se na forma de agregados de carbeto e ferrita e também como um constituinte escuro de difícil identificação. Esses agregados carbeto e ferrita, também chamados de perlita degenerada, são frequentemente confundidos com o constituinte bainita. Isto porque, para aços com baixo teor de carbono, a diferenciação morfológica entre os constituintes bainita e perlita é bastante complexa quando vista no microscópio óptico e no microscópio eletrônico de varredura, uma vez que a formação de lamelas alternadas de ferrita e cementita da perlita não é possível devido ao baixo teor de carbono.

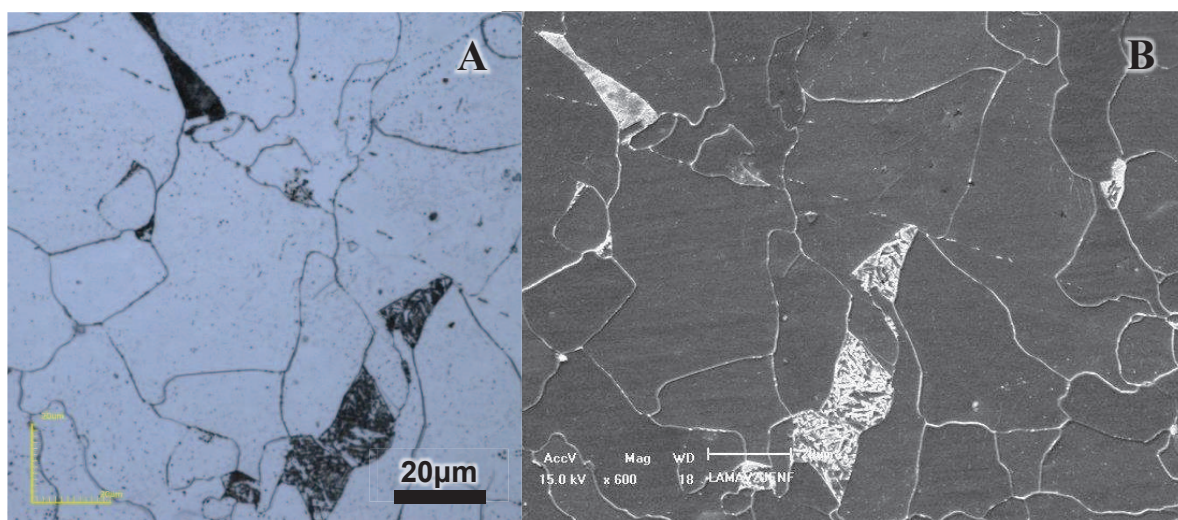


Figura 51 – Micrografias da mesma região da amostra após tratamento térmico de recozimento obtidas por: A) microscópico óptico confocal; B) microscópio eletrônico de varredura.

As duas morfologias da perlita sugerem que, ao ser submetido a um resfriamento contínuo, a amostra do aço ARBL permaneceu em diferentes temperaturas levando a formação da perlita com diferentes espaçamentos entre os constituintes ferrita e cementita. Em temperaturas mais altas, onde a taxa de difusão do carbono foi maior formaram-se agregados de ferrita-cementita maiores e de espaçamentos entre a ferrita e a cementita maiores. Entretanto, em temperaturas mais baixas, onde as taxas

de difusão do carbono são menores, esses espaçamentos são tão pequenos de forma que sua morfologia ficou difícil de ser compreendida.

A temperatura do recozimento de homogeneização de 1100°C e o tempo de permanência de 1 hora utilizados no presente trabalho foram suficientes para dissolução da estrutura bruta de solidificação decorrente da solidificação do lingotamento contínuo. Como resultado do tratamento térmico, a microestrutura do aço, a qual era constituída principalmente de ferrita acicular, ferrita poligonal e alotromórfica e carbeto de ferro, foi modificada. O resfriamento lento dentro do forno resultou numa microestrutura semelhante àquela encontrada em aços hipoeutetóides submetidos ao resfriamento nas condições de equilíbrio termodinâmico, o qual leva a formação de grãos poligonais ferrita e perlita, esta última resultante do teor de carbono acima do limite de solubilidade da ferrita de equilíbrio. Microestruturalmente, a ferrita acicular foi convertida em ferrita poligonal e uma grande quantidade de partículas e de carbeto de ferro encontrados no estado inicial foram dissolvidos. De acordo com Cizek (2001) a perlita é prejudicial à resistência do aço, causa escoamento descontínuo e também pode levar ao fenômeno Bauschinger durante a conformação.

Microestruturas compostas de ferrita e perlita também foram obtidas após tratamentos termomecânicos de aços microligados. Tither et. al. (1977) obtiveram para aços microligados de diferentes composições uma microestrutura após homogeneização a 1230°C e diversos passes de laminação uma microestrutura composta de ferrita e perlita degenerada, a qual ele também chamou de bainita. Polanco et. al. (2006) e Pérez et. al. (2004) também observaram uma microestrutura similar no aço API X70, tipicamente obtidos por laminação controlada. Os principais pontos que assemelham as microestruturas obtidas dos três trabalhos acima mencionados é que ambos apresentaram uma estrutura anisotrópica e o tamanho médio de grão ASTM da ferrita entre 9-10, a qual está associada ao processo de laminação.

Neste trabalho, o tamanho médio de grãos da ferrita utilizando o método do padrão linear encontrado foi de 18,03 micrômetros que corresponde a um tamanho de grão ASTM 9. Na Figura 52 é mostrado o histograma da frequência dos intervalos dos tamanhos de grãos da ferrita encontrados na amostra recozida. Pode-se observar que os tamanhos de grãos estão distribuídos de forma polimodal. De fato, isso também pode ser observado nas micrografias da Figura 53.

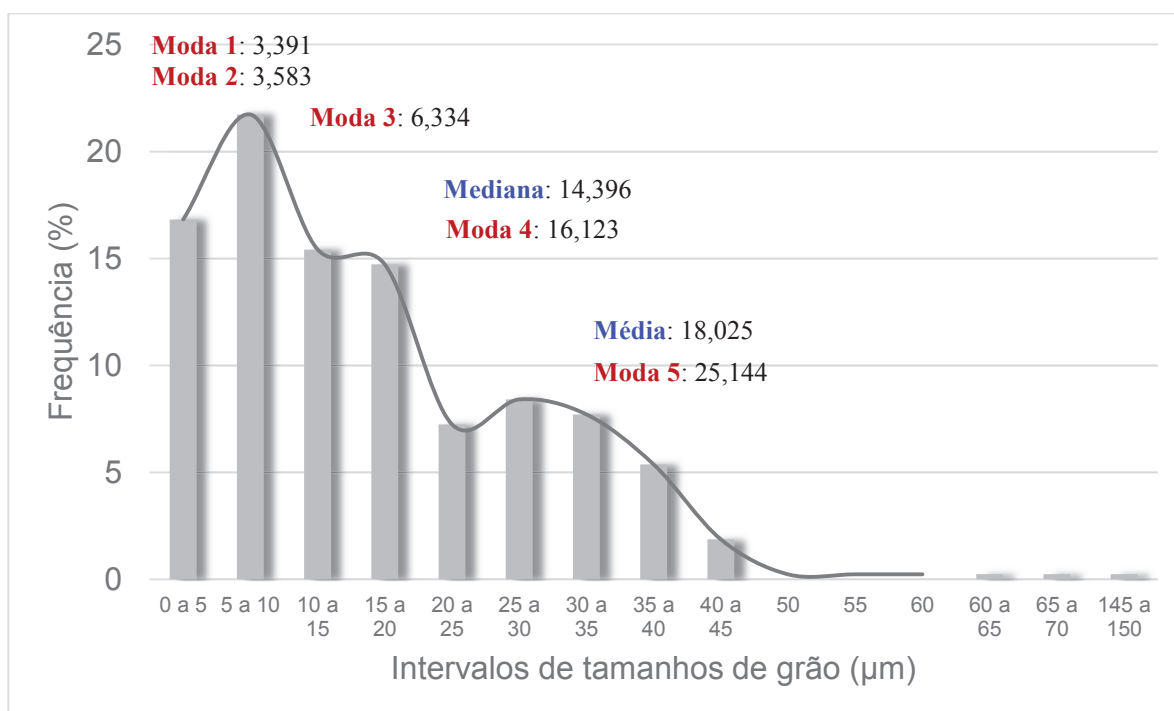


Figura 52 – Histograma da distribuição dos tamanhos de grãos do material recozido a 1100°C durante 1 hora.

Este tipo de distribuição do tamanho de grãos é típico de aços microligados e pode ser justificado pela precipitação heterogênea na microestrutura, a qual leva a variação do efeito do bloqueio de crescimento do grão, também do grau e da taxa da dissolução da partícula durante o reaquecimento e conseqüentemente um tamanho de grão bastante diverso na microestrutura, conforme ilustra a Figura 53. A baixa frequência de grãos com tamanho relativamente grandes (acima de 145 μm) mostra que para a temperatura e o tempo de tratamento ocorreu o início do crescimento do grão anormal.

Além de encontrar uma microestrutura similar àquela do aço API X70 obtido por laminação a quente, de acordo com Sharma (2007) o tamanho médio de grão encontrado enquadra-se àquele obtido por laminação a quente convencional (ASTM≥6).

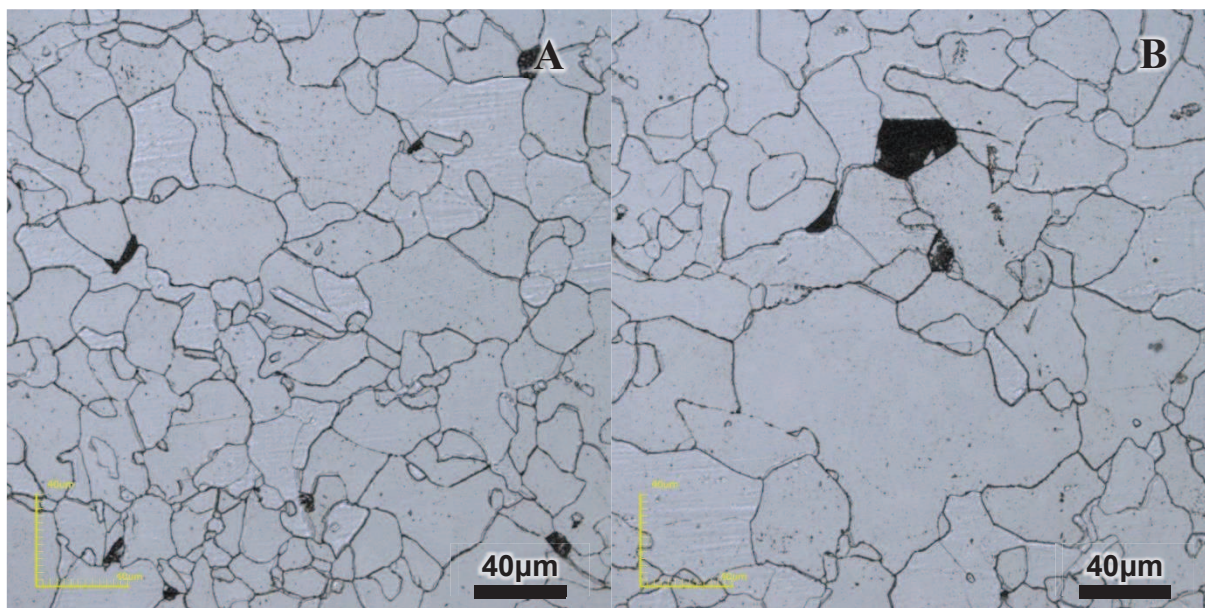


Figura 53 – Micrografias da amostra submetida ao tratamento térmico de recozimento a 1100°C durante 1 hora mostrando a variação no tamanho de grão da ferrita poligonal.

4.1.3 Determinação das temperaturas críticas Ac1 e Ac3 mediante análise térmica

O gráfico da Figura 54 apresenta o termograma obtido por calorimetria diferencial de varredura (DSC) durante o aquecimento até 1100°C de uma amostra na condição solidificada durante o lingotamento contínuo sob atmosfera inerte a uma taxa de 15°C/min.

Pode ser observado neste termograma no intervalo de temperatura entre aproximadamente 170-570°C eventos exotérmicos associados aos processos de recuperação, formação ou mudança na estrutura cristalina dos precipitados (Kundu et. al., 2007, 1997, Gosh et. al.,2007).

Além disso, podem ser observadas duas inflexões, as quais foram numeradas como 1, 2. As inflexões inversas 1 e 2 a 752,2°C e 886,5°C representam processos endotérmicos com absorção de calor.

A inflexão 1 representa a temperatura Ac₁ na qual foi iniciada a formação da austenita, isto é, onde ocorreu transformação da ferrita e da cementita em ferrita e austenita ($\alpha + \text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \alpha + \gamma$). A temperatura 886,5°C da inflexão 2 representa a temperatura AC₃, em que toda ferrita proeutóide é convertida em austenita.

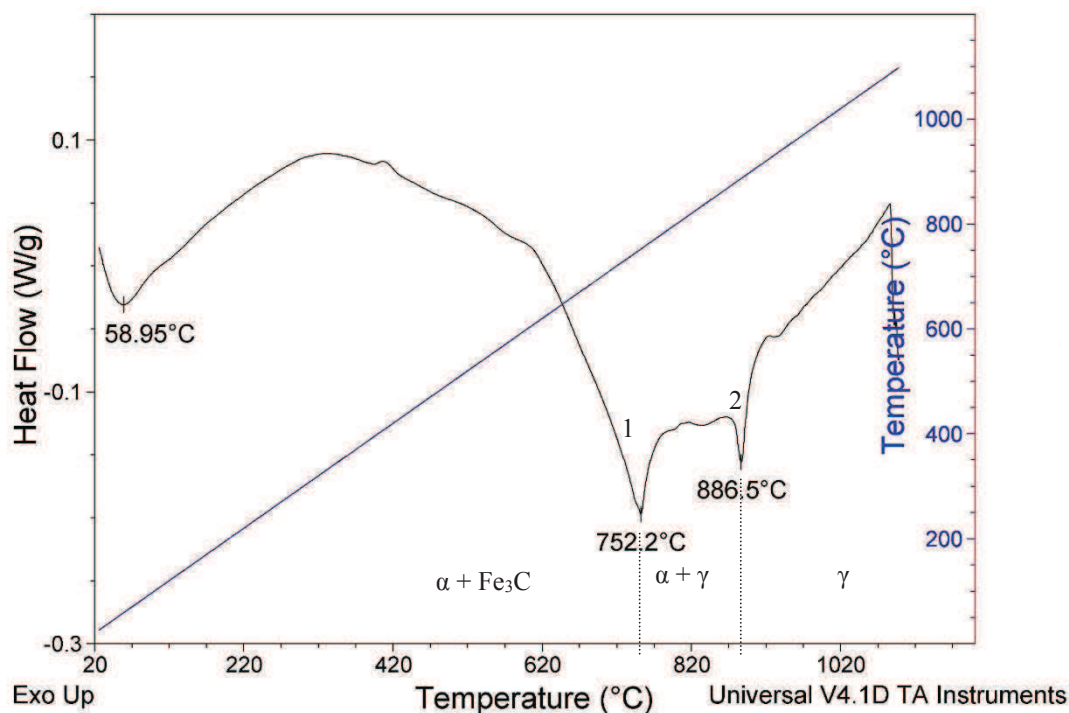


Figura 54 – Termograma da análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC) durante aquecimento até 1100°C sob atmosfera inerte a uma taxa de 15°C/min.

As temperaturas Ac_1 e Ac_3 encontradas diferem daquelas do diagrama de equilíbrio Fe-C devido, principalmente, aos elementos de liga e microligantes presentes no aço estudado, mas também a diferente taxa de aquecimento. Ao comparar as temperaturas Ac_1 e Ac_3 encontradas com as temperaturas do diagrama de fases de equilíbrio Fe-C, observa-se maior influência dos elementos de liga na temperatura Ac_1 . Para um aço com a porcentagem de 0,060%p de carbono, as temperaturas Ac_1 e Ac_3 são aproximadamente 727 e 875°C.

De acordo com Chen et. al. (2012), as transformações reversas são afetadas pela existência de partículas insolúveis existentes na fase alpha e também nas interfaces, assim como a microestrutura inicial e o histórico de tratamento térmico, mecânico ou termomecânico. Como exemplo do efeito dos elementos de ligas na temperatura temos as partículas de nióbio, o ZrO_2 e TiO_2 interferem na migração da interface ferrita/austenita (Chen et. al. 2012, Lanjewar et. al. 2013).

A partir dos resultados do termograma DSC, pode-se presumir que as temperaturas Ar_3 , na qual a ferrita alotrópica inicia sua formação nos contornos de grão da austenita, e Ar_2 , onde se forma a perlita a partir da austenita remanescente do campo bifásico ($\alpha + \gamma$), encontram-se próximas a 886,5°C e 752,2°C, respectivamente. De acordo com Cota et. al. (2005), esta temperatura pode sofrer

uma forte variação dependendo do tamanho do grão austenítico, da taxa de resfriamento, do estado de deformação da austenita e também dos elementos de liga presentes. Estes últimos são selecionados para influenciar as temperaturas de transformação de fase, de forma que a transformação da austenita para a ferrita ocorra a temperaturas mais baixas durante o resfriamento ao ar, o que possibilita a formação de grãos finos (ASM Handbook, 1996).

4.1.3 Envelhecimento a 600°C

Nas Figuras 55 A-F são apresentadas as micrografias da microestrutura das amostras submetidas ao tratamento de envelhecimento a 600°C durante 1, 3 e 9 horas após o tratamento de recozimento.

Conforme pode ser observado, todas micrografias apresentam uma matriz composta de grãos equiaxiais de ferrita poligonal, além de perlita e finos carbeto dispersos sobre a matriz.

As Figuras 55 A e B apresentam a microestrutura da amostra envelhecida durante 1 hora. Para este tempo de tratamento não foram observadas alterações microestruturais significativas quando comparado à amostra recozida.

Apesar de não verificar mudanças na microestrutura, não se pode afirmar que para esta temperatura e este tempo de tratamento térmico estas não ocorreram, uma vez que, a observação de finas e pequenas partículas coerentes, características por aumentar a dureza das ligas, não pode ser realizada através do microscópio ótico (Durand-Charre, 2004).

Conforme mostram as micrografias das Figuras 54 C e D amostra submetida ao envelhecimento de 600°C durante 3 horas, houve uma ligeira modificação da morfologia da perlita e aumento da quantidade de precipitados.

Quanto aos precipitados encontrados sobre a ferrita, pode-se afirmar que ocorreu aumento da sua fração volumétrica nos contornos de grão. Ademais, pode-se observar que os precipitados alinhados encontrados no material com estrutura bruta de solidificação permaneceram estáveis.

As micrografias das Figuras 55 E-F apresentam a microestrutura da amostra submetida ao tratamento de envelhecimento a 600°C durante 9 horas. Pode-se visualizar que os carbeto de ferro apresentam-se mais dispersos se comparado à perlita da estrutura das amostras no estado recozido. Contudo, seu aspecto mostra-

se muito similar ao encontrado na microestrutura da amostra envelhecida durante 3 horas.

Conforme mostra a Figura 55 E, os precipitados alinhados e aglomerados destes precipitados alinhados apresentam-se mais dispersos na microestrutura atravessando vários grãos de ferrita. Além de apresentar maior dispersão, alguns precipitados sofreram alteração morfológica. Os precipitados alinhados nas condições anteriores tanto de fundição, recozimento e envelhecimento, apresentam morfologia quase circular, enquanto na condição presente também foram observados precipitados alinhados com morfologia acicular.

Dast et. al. (2007) concluiu em seu trabalho que temperaturas mais altas que 500°C causam perda da coerência dos precipitados de cobre; as pequenas partículas esféricas de cobre cresceram e tornaram-se acicular e o envelhecimento entre 350°C-700°C por uma hora não altera a morfologia e a composição dos carbeto e nitreto formados durante a solidificação. O tratamento de envelhecimento do aço ARBL-100 foi realizado entre 350-700°C durante 1 hora. Também de acordo com Kundu et. al. (2007) em um aço ARBL tratado neste nível de temperatura foi observado o decréscimo de partículas de ϵ -Cu. Kuziak et. al. (1995) afirma que os elementos microligantes presentes no aço aqui estudado produzem refino de grão e endurecimento por precipitação. Após o tratamento de envelhecimento foram encontrados por Doñu Ruiz et. al. (2012) carbonitretos de Nb e Ti num aço microligado os quais foram responsáveis pela mudança das propriedades mecânicas, como o aumento da dureza e da tensão de escoamento.

No entanto, o endurecimento devido à precipitação de Cu- ϵ não é possível para o aço ARBL estudado, uma vez que somente o teor acima de 0,60%p pode causar endurecimento da ferrita (ASM Handbook, 1996).

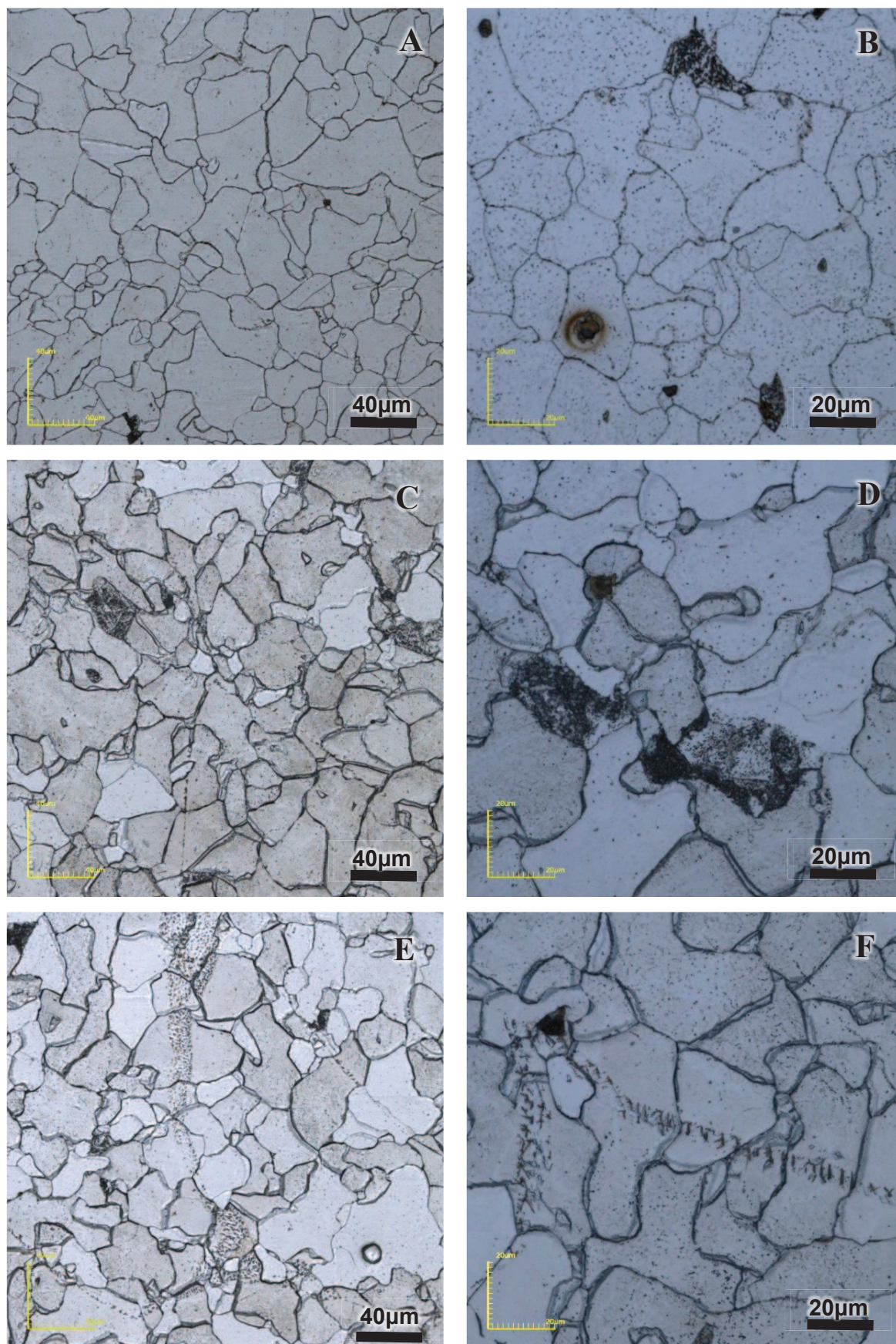


Figura 55 – Micrografias da amostra do aço ARBL após envelhecimento a 600°C a) e b) durante 1 hora; c) e d) durante 3 horas e e) e f) durante 9 horas.

4.1.4 Amostras tratadas isotermicamente a 800°C

3 horas

A Figura 56 apresenta uma montagem de micrografias, a qual mostra o aspecto geral da microestrutura do aço tratado isotermicamente a 800°C por 3 horas imediatamente após tratamento térmico de recozimento a 1100°C durante 1 hora desde a borda até o centro.

Como pode ser observado, a borda apresenta uma microestrutura grãos de ferrita poligonal, precipitados e inclusões não metálicas. Ao aproximar-se do centro, os contornos de grão da ferrita tornam-se mais irregulares e surgem microconstituintes de cor marrom claro. Estes grãos irregulares da ferrita são de ferrita quase-poligonal, frequentemente chamada de ferrita massiva. No centro da amostra alguns contornos da austenita primária foram preservados, a microestrutura é constituída de grãos ferríticos irregulares compostos e microconstituintes secundários de coloração marrom. De acordo com Biss et. al. (1971), esses pequenos constituintes marrons são de martensita-austenita (MA), os quais caracterizam a presença de ferrita bainítica granular (α_{gran}).

A diferença microestrutural entre a borda e o centro da amostra deve-se ao fato de que a borda alcançou temperaturas mais altas antes e também resfriou-se mais rapidamente sendo estas condições que favoreceram a formação da ferrita poligonal. Entre o centro e a borda, foram encontrados constituintes existentes na borda e no centro e também ferrita quase-poligonal, a qual se forma a uma temperatura próxima a temperatura de transformação da ferrita granular bainítica. O centro da amostra permaneceu em temperaturas mais baixas por mais tempo e resfriou-se mais lentamente. Como consequência, nesta região foi formada um produto de temperatura de transformação mais baixa que a ferrita poligonal, a ferrita bainítica granular.

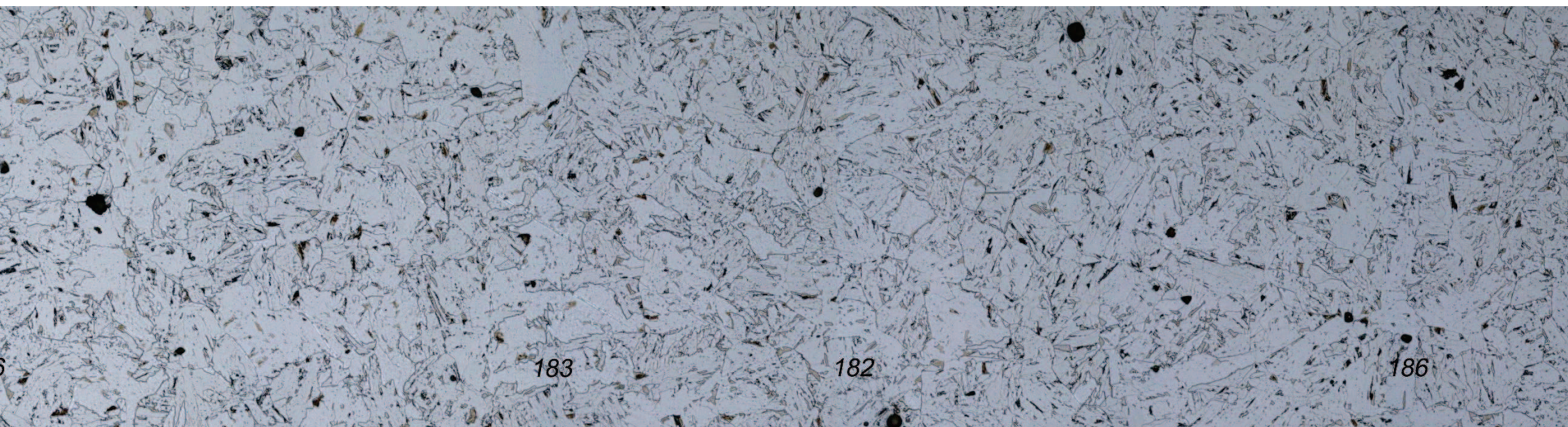
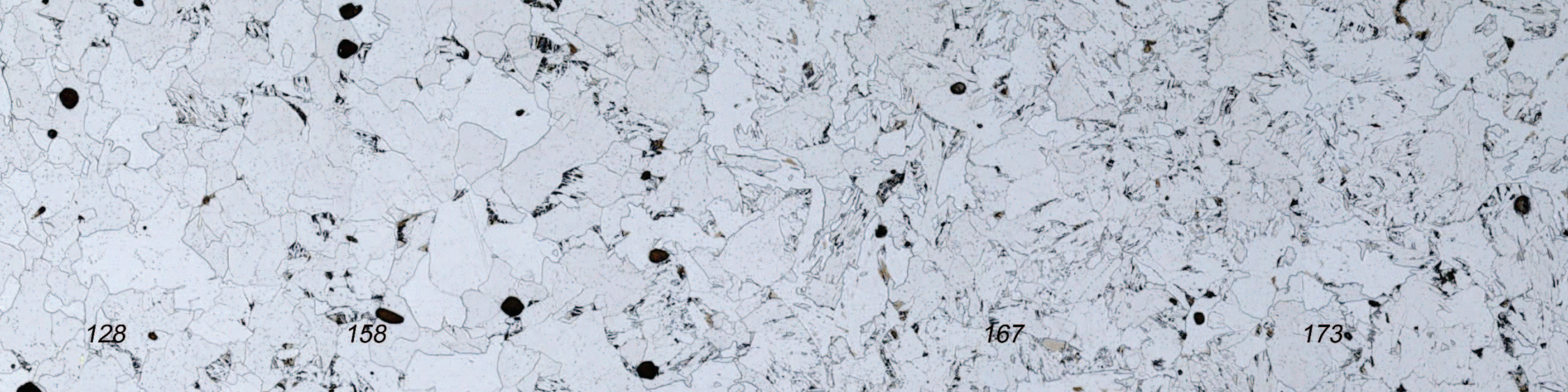
De acordo com Lanjewar et. al. (2013) os contornos irregulares da ferrita são causados pelo efeito de arraste do soluto, um atributo dos átomos intersticial e substitucional de Mn e Nb. Além disso, altas taxas de resfriamento resultam em menor tempo disponível para transformação difusional e o efeito de arraste de soluto torna-se mais pronunciado. De acordo com Altuna (2008) uma fração adequada desses elementos em solução sólida é responsável pela formação de contornos não poligonais.

A presença do microconstituente MA, uma mistura de martensita e austenita retida durante o resfriamento, tende a aumentar com menores taxas de resfriamento a deteriorar a tenacidade do aço. Este microconstituente foi encontrado somente junto a ferrita de não-equilíbrio, uma vez que ele é resultado do enriquecimento da austenita em carbono e, conseqüentemente, do aumento da temperabilidade dessa região que leva a transformação parcial da austenita em martensita (Albuquerque et. al., 2012; Cizek, 2001).

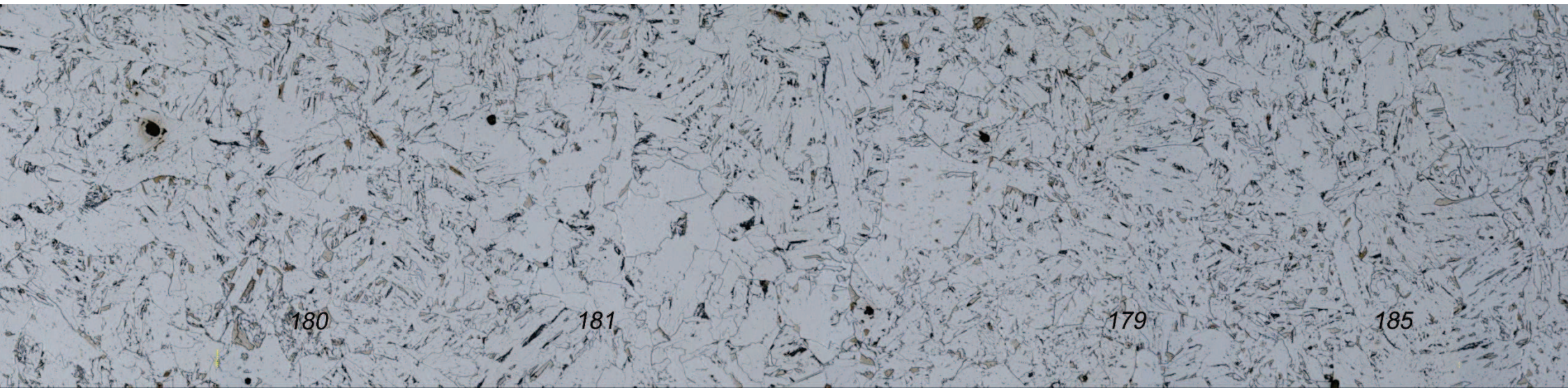
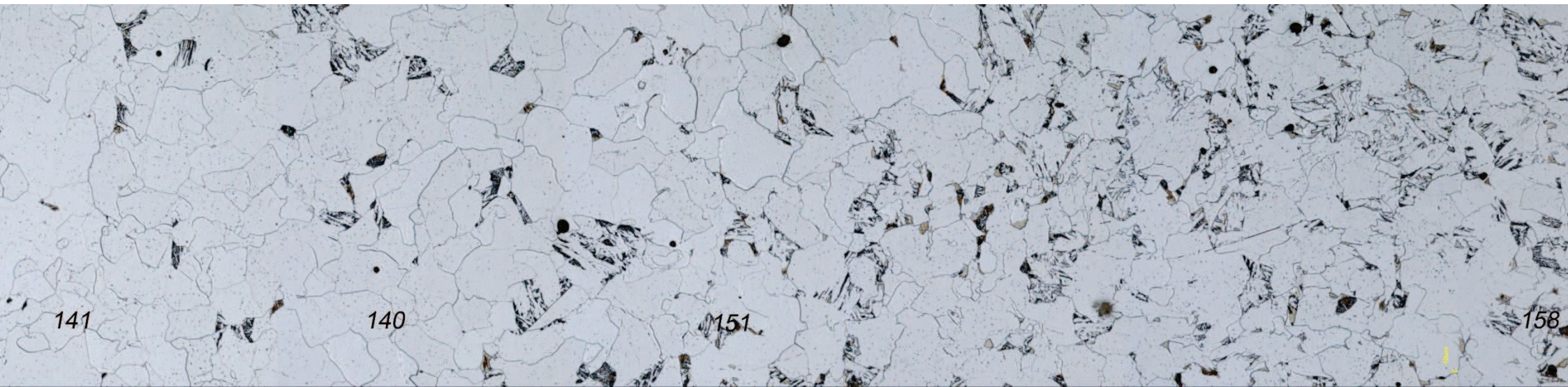
9 horas

A Figura 57 apresenta uma montagem das micrografias do aço da borda até o centro após o tratamento isotérmico a 800°C durante 9 horas. Conforme mostra a Figura 57, na borda a microestrutura é composta de grãos de ferrita poligonal e perlita com precipitados e inclusões dispersos sobre a ferrita. Na região central a microestrutura é construída de grãos ferríticos irregulares e microconstituintes secundários MA e, além disso, apresenta contornos da austenita primária preservados, características as quais evidenciam a presença do constituinte ferrita bainítica granular.

Pela mesma razão, a amostra apresentou uma diferença microestrutural entre a borda e o centro. Nesta condição, a borda, a qual permaneceu a altas temperaturas durante a transformação da austenita, apresentou ferrita poligonal, perlita grosseira e precipitados maiores devido à maior taxa de difusão do carbono e ao maior tempo para que tal processo pudesse ocorrer. Além disso, não foram observados os microconstituintes MA, os quais estavam presentes na borda da amostra tratada durante 3 horas. O centro da amostra, o qual se manteve em temperaturas mais baixas por mais tempo e resfriou-se mais lentamente, apresentou ferrita bainítica granular, um produto de temperatura de transformação mais baixa que a ferrita poligonal. Não foram observadas diferenças significativas entre a zona central da amostra tratada durante 3 e 9 horas.



gem das micrografias da amostra tratada termicamente a 800°C durante 3 horas imediatamente após tratamento de homogeneização a 1100°C mostra sequer
de a borda até o centro.



micrografias da amostra tratada termicamente a 800°C durante 9 horas imediatamente após tratamento de homogeneização a 1100°C mostra sequencialmente D.

4.1.5 Amostra tratada isotermicamente a 350°C durante 4 horas

A Figura 58 apresenta a micrografia da amostra submetida ao tratamento isotérmico a 350°C durante 4 horas após homogeneização a 1100°C durante 1 hora. A micrografia da amostra ilustra uma microestrutura composta de grãos ferríticos irregulares e cementita.

Pelo fato deste tratamento ter sido realizado a temperaturas mais baixas, a amostra apresentou uma estrutura bainítica. Isto pode ser explicado com o auxílio do diagrama TRC de um aço API-X70 de composição similar (Santos, 2013). Para o resfriamento de 15°C/min, isto é, para o tempo de 3000 de segundos, a curva de início de transformação bainítica é cruzada de forma que 100% da austenita seja transformada nesse constituinte.

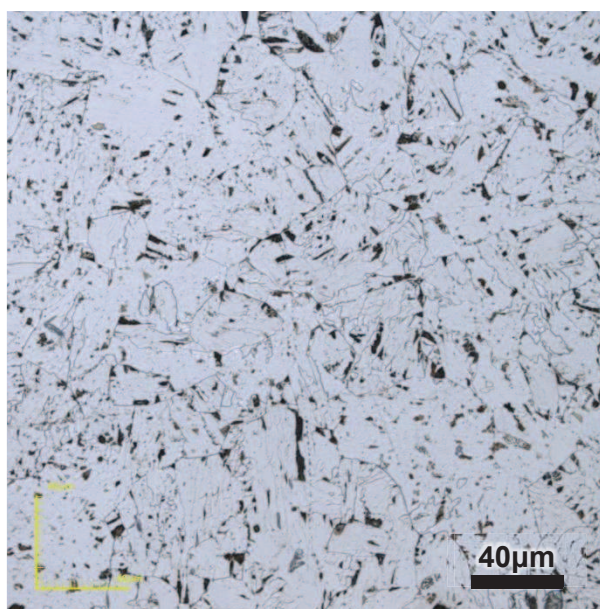


Figura 58 – Micrografia da amostra submetida ao tratamento isotérmico a 350°C durante 4 horas.

4.2 Identificação das Partículas de Segunda Fase

É importante a identificação das partículas de segunda fase tendo em vista que os precipitados e compostos intermetálicos desempenham um papel fundamental sobre a microestrutura e propriedades mecânicas dos aços microligados, uma vez que podem atuar como sítios de nucleação, inibidores da recristalização e do crescimento de grão e também endurecedores.

No caso do material em estudo, devido à grande quantidade de elementos de liga, sua influência tem ainda uma maior importância. A seguir serão identificados as fases precipitadas e encontradas em cada uma das condições.

4.2.1 Material na condição como recebido

A Figura 59 apresenta uma micrografia mostrando o aspecto geral da microestrutura, da morfologia e distribuição dos principais precipitados e inclusões encontrados no material solidificado após o processo de lingotamento contínuo. Considerando sua distribuição, pode-se classificá-los em 3 tipos: situados nos contornos de grão (tipo 1), alinhados ao longo da ferrita (tipo 2) e dispersos dentro dos grãos poligonais ou quase-poligonais de ferrita (tipo 3) e inclusões distribuídas de forma heterogênea na microestrutura.

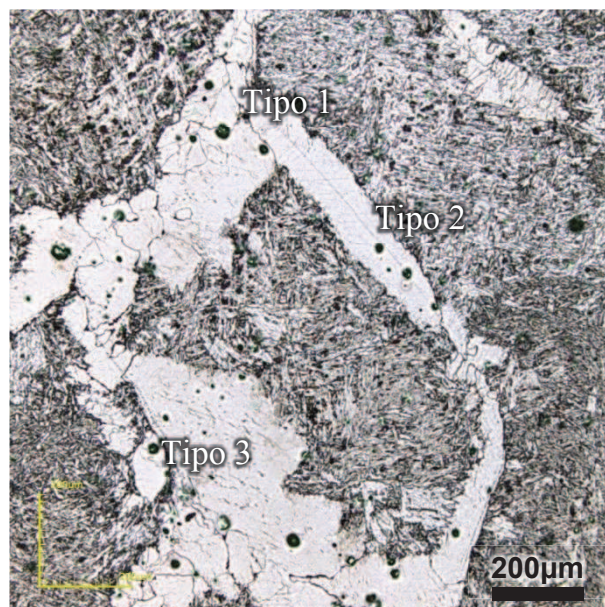


Figura 59 – Micrografia do aço ARBL como recebido evidenciando a presença de precipitados e inclusões metálicas distribuídos na microestrutura.

Na Figura 60 é apresentado um esquema ilustrativo da microestrutura nesta condição com os tipos 1, 2 e 3 de precipitados, os quais foram classificados de acordo com sua distribuição.

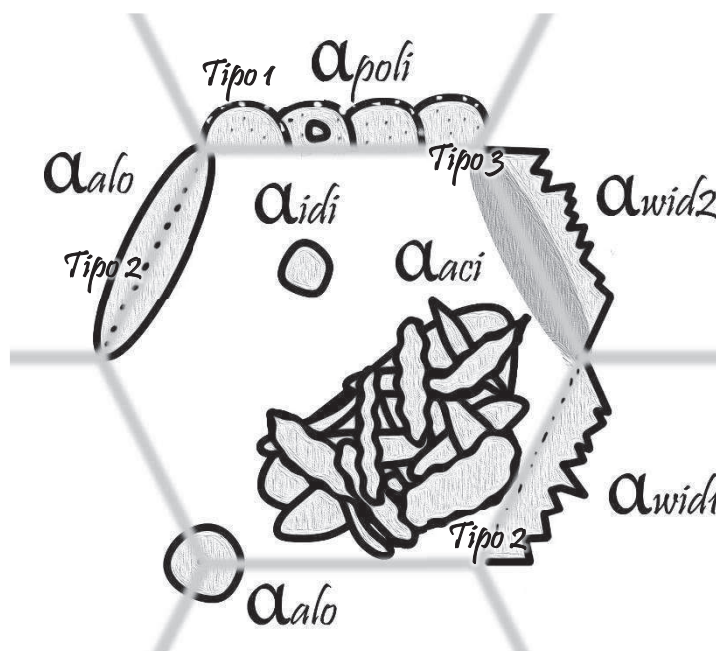


Figura 60 - Esquema ilustrativo dos tipos de precipitados encontrados na microestrutura da amostra da placa na condição como solidificada através do lingotamento contínuo.

O tamanho, a morfologia e a distribuição dos precipitados podem ser visualizados nas micrografias das Figuras 61. Nas Figuras 61 A e B pode-se observar a presença de precipitados globulares alinhados ao longo da ferrita alotromórfica e aciculares cruzando grãos de ferrita poligonal, respectivamente. Não foram observados precipitados nos contornos da ferrita alotromórfica, no entanto, estes apresentam-se presentes nos contornos dos grãos de ferrita poligonal e quase poligonal.

Conforme ilustram as Figuras 61 A-C, os precipitados distribuídos dentro dos grãos de ferrita apresentam diferentes tamanhos e morfologias tanto globulares, como acicular. De acordo com Vervynckt et. al. (2011) os diferentes tamanhos e/ou diferentes composições indicam que sua formação ocorreu durante vários estágios do processamento.

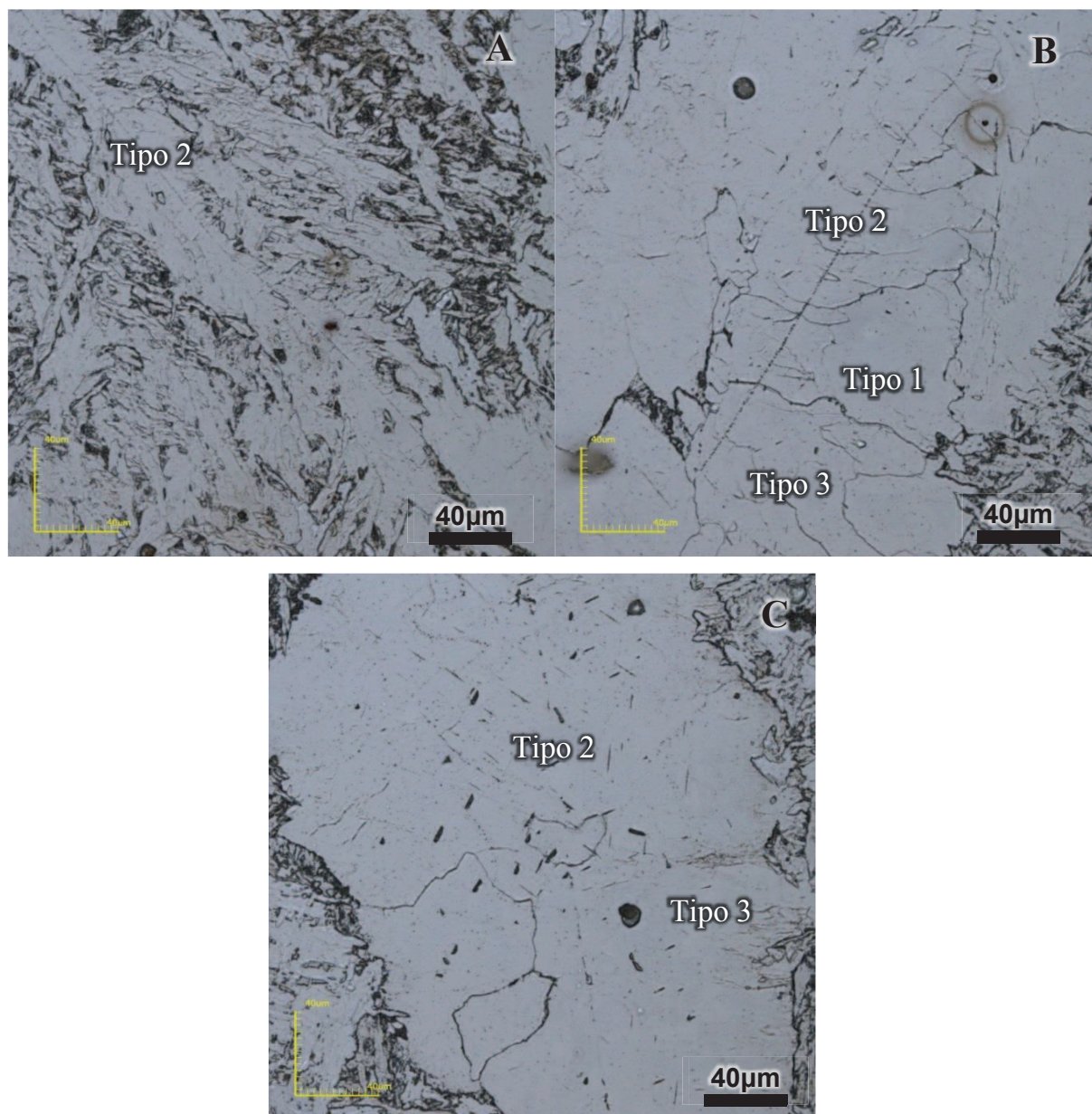


Figura 61 - Micrografias mostrando a morfologia e distribuição dos precipitados na ferrita: A) precipitados alinhados ao longo da ferrita alotromórfica; B) precipitados alongados cruzando grãos de ferrita poligonal/quase poligonal; C) precipitados aciculares dentro dos grãos de ferrita.

A Figura 62 apresenta uma perspectiva de como a microestrutura da mesma área da amostra apresenta-se no microscópio ótico e no MEV. A área assinalada na micrografia da Figura 62 A obtida por microscopia ótica representa a microestrutura obtida com aumento maior no MEV da Figura 62 B, na qual foi realizada a microanálise em diversos pontos, cujos espectros e identificação são apresentados nas Figuras 63 C-E.

A microanálise EDS dos pontos 1, 2 e 3 da micrografia da Figura 63 B apresentaram um alto espectro de Fe e outros de Nb, e Cr e C. Estes pontos representam precipitados de carbeto de nióbio e cromo.

Foi encontrado por Edmonds et. al. (2002) que segregação de precipitados ao longo dos contornos de grãos da austenita primária causa a diminuição da energia interfacial entre o precipitado e ferrita, uma vez que os átomos de solutos nos contornos reduzem a desordem. A precipitação ocorre nos contornos pois a nucleação desses precipitados requer sítios de nucleação heterogênea. Conseqüentemente, devido à perda de um sítio para nucleação da bainita, favoreceu-se a nucleação intragranular da ferrita acicular. Edmonds et. (2002) encontrou regiões dos contornos da austenita primária ricas em vanádio, o qual supostamente impediu a formação da bainita. Estes precipitados são responsáveis pelo controle do crescimento de grão da austenita, prevenindo ou ao menos retardando a recristalização dos grãos da austenita (Pérez et. al., 2004).

Precipitados alinhados ao longo dos contornos de grão da austenita primária de aços microligados também foram encontrados em outras pesquisas. Speer et. al, (1987) observou que os precipitados de carbonitreto de nióbio e vanádio nos contornos da austenita primária eram maiores que os precipitados da matriz, e além disso, eles eram mais ricos em vanádio, embora as tendências composicionais tendessem a serem semelhantes. Os mesmos tipos de precipitados e com a mesma composição foram encontrados por Crooks et. al. (1981) em aços ARBL tratados termomecânicamente.

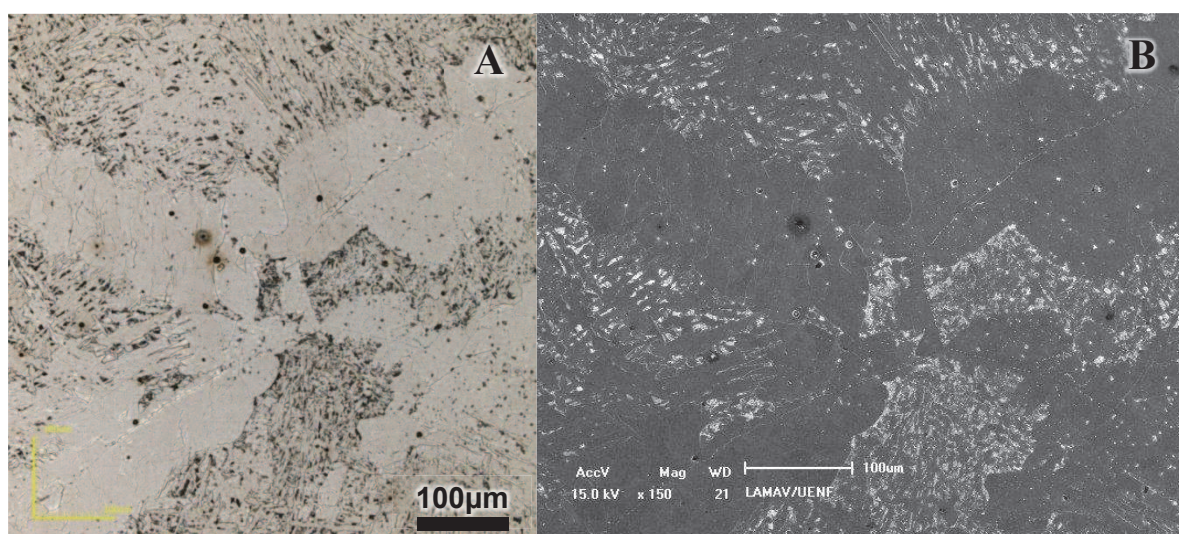
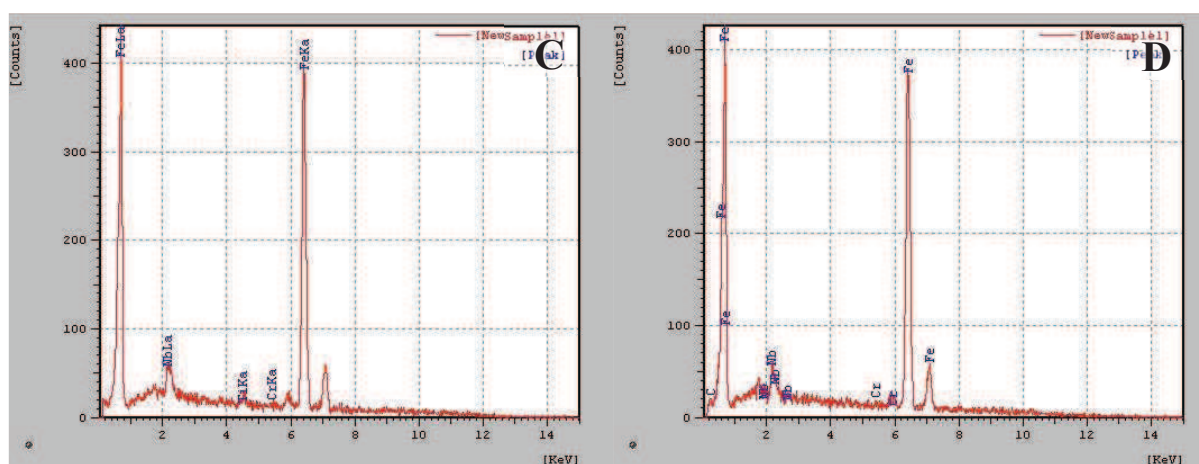
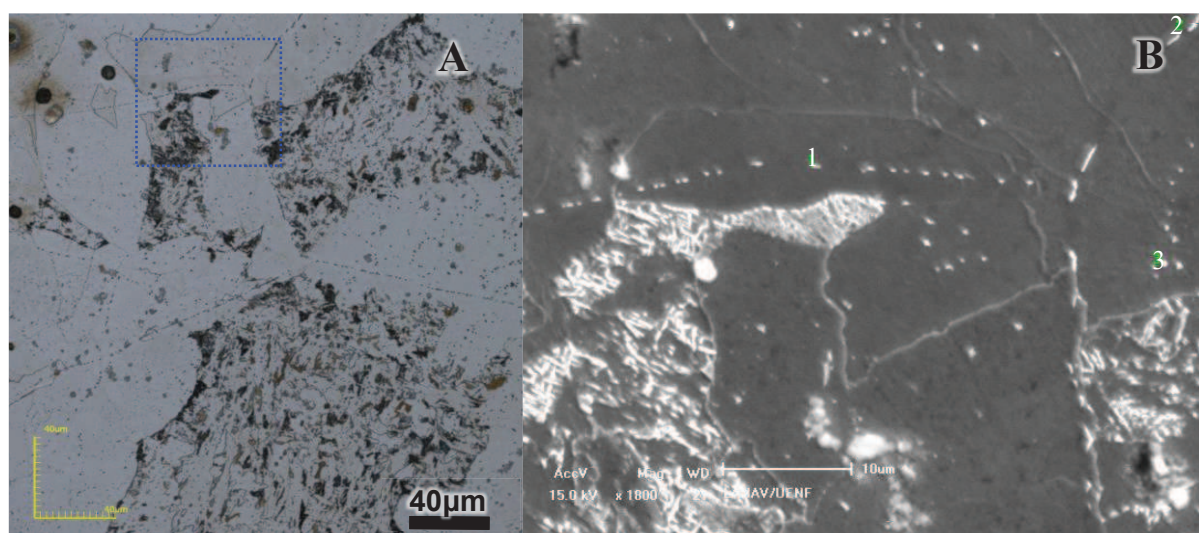
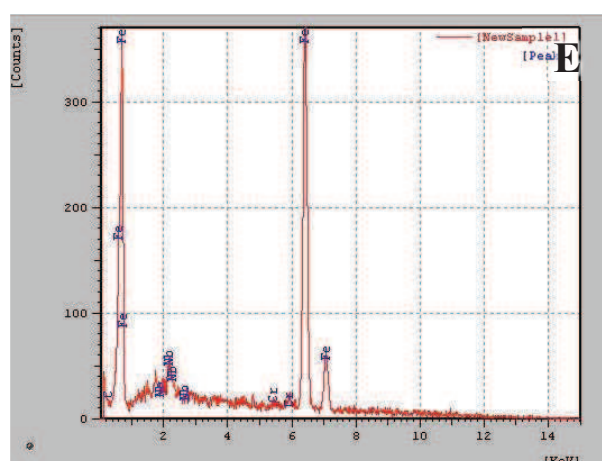


Figura 62 – Micrografias da microestrutura do aço na condição como recebida obtidas pelo: A) microscópio óptico confocal; B) microscópio eletrônico de varredura.



Ponto 1

Ponto 2



Ponto 3

Figura 63 – A) e B) Micrografias do material como recebido os respectivos espectros dos pontos 1, 2 e 3 mostrados em C, D e E.

Para confirmar os resultados encontrados, foram realizadas outras microanálises pontuais sobre diferentes precipitados, os quais são identificados na

micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da Figura 64 B. Conforme mostra a região assinalada na micrografia (microscópio ótico) da Figura 64 A, estes precipitados encontram-se sobre o encontro de três veios de ferrita primária.

De acordo com os espectros da Figura 64 C e D, pode-se afirmar que os precipitados dos pontos 1 e 2 são carbeto de nióbio e carbeto complexo de nióbio, titânio e cromo, respectivamente. Estes precipitados encontram-se alinhados, pois nuclearam-se sobre o contorno da austenita primária e são exclusivamente responsáveis pelo controle do crescimento desta. A quantidade de titânio do aço estudado é inferior a 0,025%p e não pode causar endurecimento por precipitação, pois além de formar carbetos, nitretos e carbonitretos, o titânio combina-se com o oxigênio e o enxofre, o que afeta sua contribuição para o endurecimento por precipitação (ASM Handbook, 1995). O espectro do ponto 3 mostrado na Figura 64 E corresponde a uma partícula de cromo e silício formada no interior da ferrita.

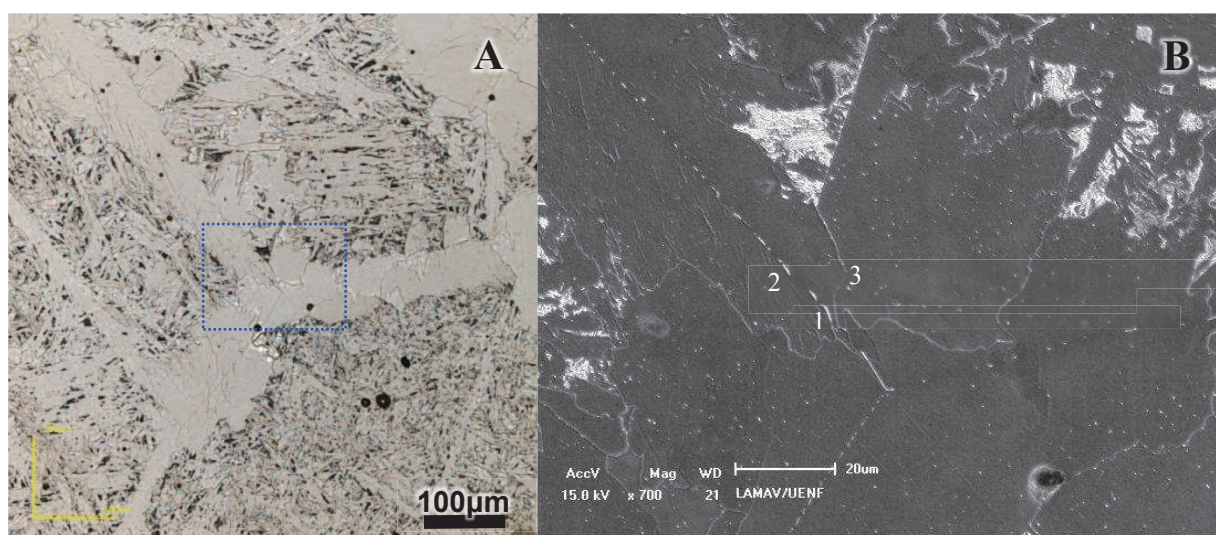


Figura 64 - Micrografias obtidas por A) microscopia ótica e B) microscopia eletrônica de varredura do material como recebido indicando os pontos da microanálise EDS

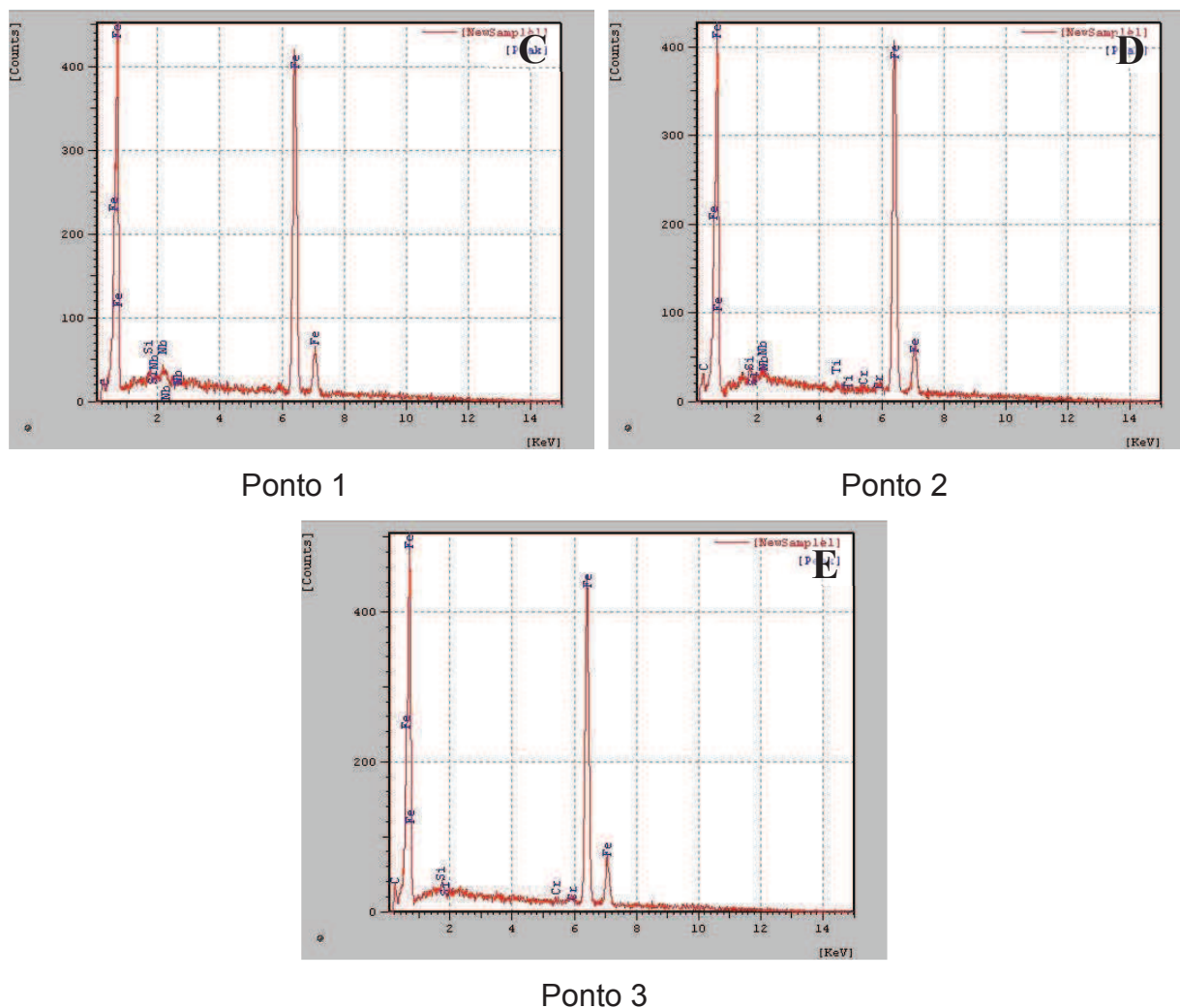


Figura 64 (continuação) – Respectivos espectros dos pontos 1-3 da microanálise EDS.

A microestrutura obtida na mesma área da amostra é apresentada nas micrografias da Figuras 65 A obtida por microscopia ótica e na Figura 65 B obtida por microscopia eletrônica de varredura. Pode-se observar que a área apresenta uma ampla variedade de inclusões e precipitados. Desta forma, foram realizadas microanálises pontuais em 8 pontos nessa região, os quais são identificados a seguir.

Na Figura 65 C apresenta-se o espectro EDS do ponto 1 realizado sobre uma partícula, indicando a presença principalmente de Fe, O, C, Si, Ca. De acordo com a tonalidade clara apresentada pela partícula e com a intensidade dos espectros e peso atômico dos elementos, pode-se afirmar que a partícula analisada é essencialmente uma inclusão não metálica de óxido de cálcio.

O espectro EDS do ponto 2 é apresentado na Figura 65 D. Pode-se verificar os mesmos elementos do espectro EDS do ponto 1 com intensidades diferentes. Apesar

disso, pela mesma razão proposta anteriormente, afirma-se que a partícula analisada é essencialmente um óxido de cálcio.

A análise pontual do ponto 3 foi realizada sobre uma partícula maior e de tonalidade cinza. O espectro que lhe corresponde, o qual pode ser observado na Figura 65 E, mostra que esta partícula é rica em Fe, O, Al e Cr. Provavelmente esta partícula é uma inclusão não metálica de óxido de alumínio proveniente do processo de produção do aço.

O resultado do espectro do ponto 4 mostrado na Figura 65 F. De acordo com a microanálise, esta partícula é rica em Ca, O, Fe, C e Si. Os maiores picos de Ca e oxigênio indicam que a partícula é uma inclusão não metálica do óxido de cálcio.

A partícula globular analisada no ponto 5 apresenta-se super atacada, conforme mostra a Figura 65 A. Este super ataque é típico de partículas não metálicas. O resultado da microanálise deste mostrado na Figura 65 G apresenta um espectro composto principalmente de Al e O, seguido de Fe, Si, C, Mg, Ti, Ca, correspondendo a uma inclusão complexa de Al, Si e Ca.

O ponto 6 encontra-se sobre o agregado de ferrita-carbeto. Seu espectro, mostrado na Figura 65 H, apresenta picos de Fe, Si, C e Cr, o que comprova que as partículas analisadas são da fase cementita, com presença de algum elemento de liga.

A microanálise do ponto 7 foi realizada sobre uma partícula que apresenta o mesmo aspecto das partículas do ponto 1 e 4 da mesma micrografia. O espectro apresentado na Figura 65 I mostra que esta partícula é rica em principalmente em O, Ca, Fe e C. Apesar do pico do carbono apresentar-se maior que no espectro dos ponto 1 e 4, pode-se afirmar que partícula encontrada também é uma inclusão não metálica de óxido de cálcio, pois de acordo com Luyckx et. al. o cálcio dificilmente combina-se com o carbono para formar carbetos.

Verificou-se também no espectro da Figura 65 J que a partícula, representada pelo ponto 8 da Figura 65 A, é uma inclusão não metálica complexa, provavelmente um silicato de alumínio e cálcio.

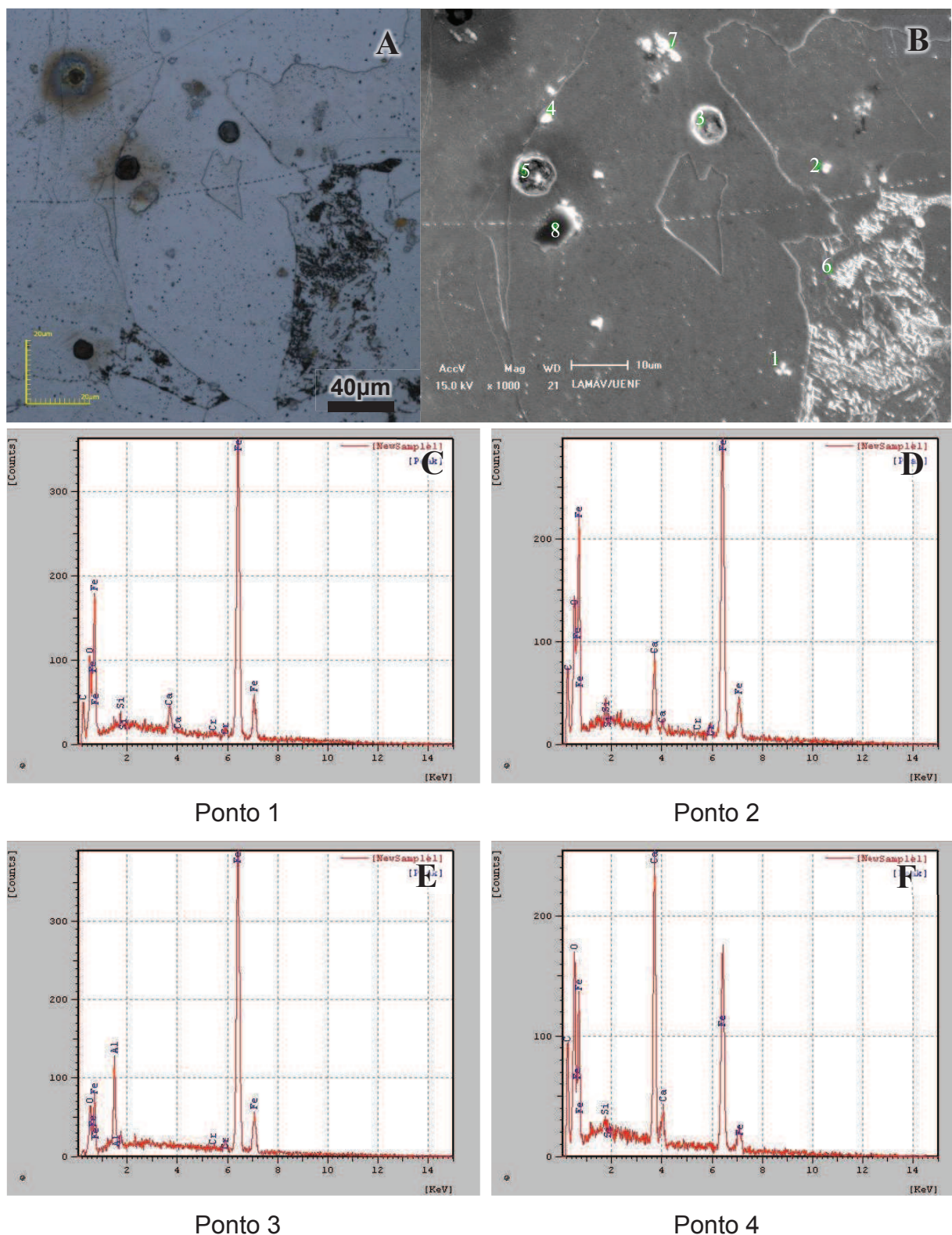


Figura 65 – Micrografias obtidas por A) microscopia ótica e B) microscopia eletrônica de varredura da mesma área do aço ARBL na condição como recebida indicando os pontos da microanálise EDS e seus respectivos espectros (C-F).

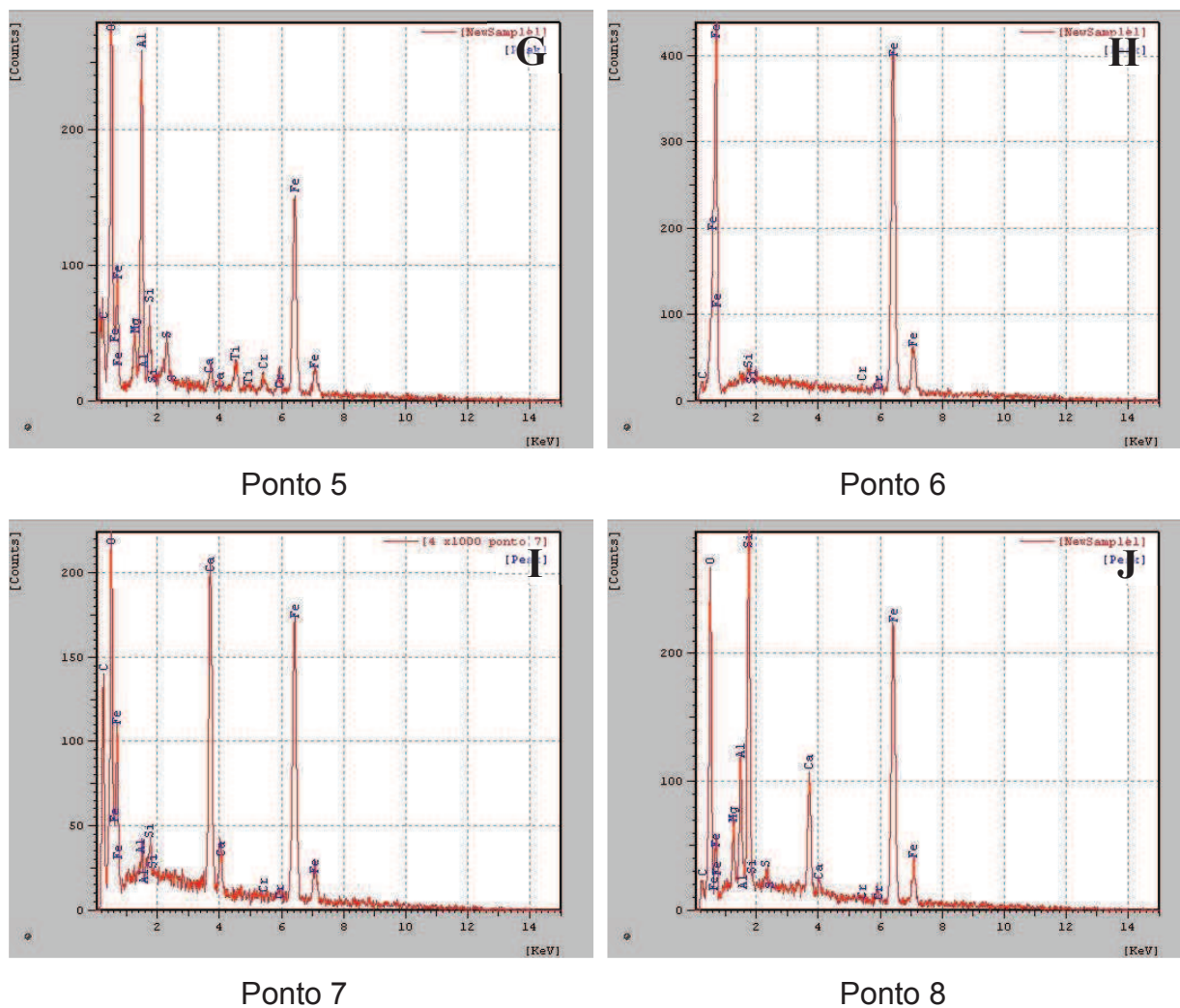


Figura 65 (continuação) – Microanálise EDS dos pontos 5-8 da micrografia da Figura 64 B.

As Figuras 66 A e B apresentam micrografias obtidas por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura da mesma área. Pode ser observado o aspecto geral de uma região com ferrita acicular, ferrita quase poligonal e agregados de ferrita e carbeto. A micrografia apresentada na Figura 66 B corresponde a área assinalada na Figura 66 A na qual foi realizada a microanálise pontual EDS. A microanálise foi realizada sobre duas partículas identificadas pelos pontos 1 e 2 nas Figura 66 A. A partir dos espectros das microanálises do pontos 1 e 2, mostrados na Figura 66 C e D, respectivamente, verifica-se que a partícula mais escura e de maior tamanho (ponto 1) é rica em óxido de ferro e a partícula de menor tamanho (ponto 2) é rica em carbono, ferro e silício, podendo ser caracterizada como uma partícula destes elementos.

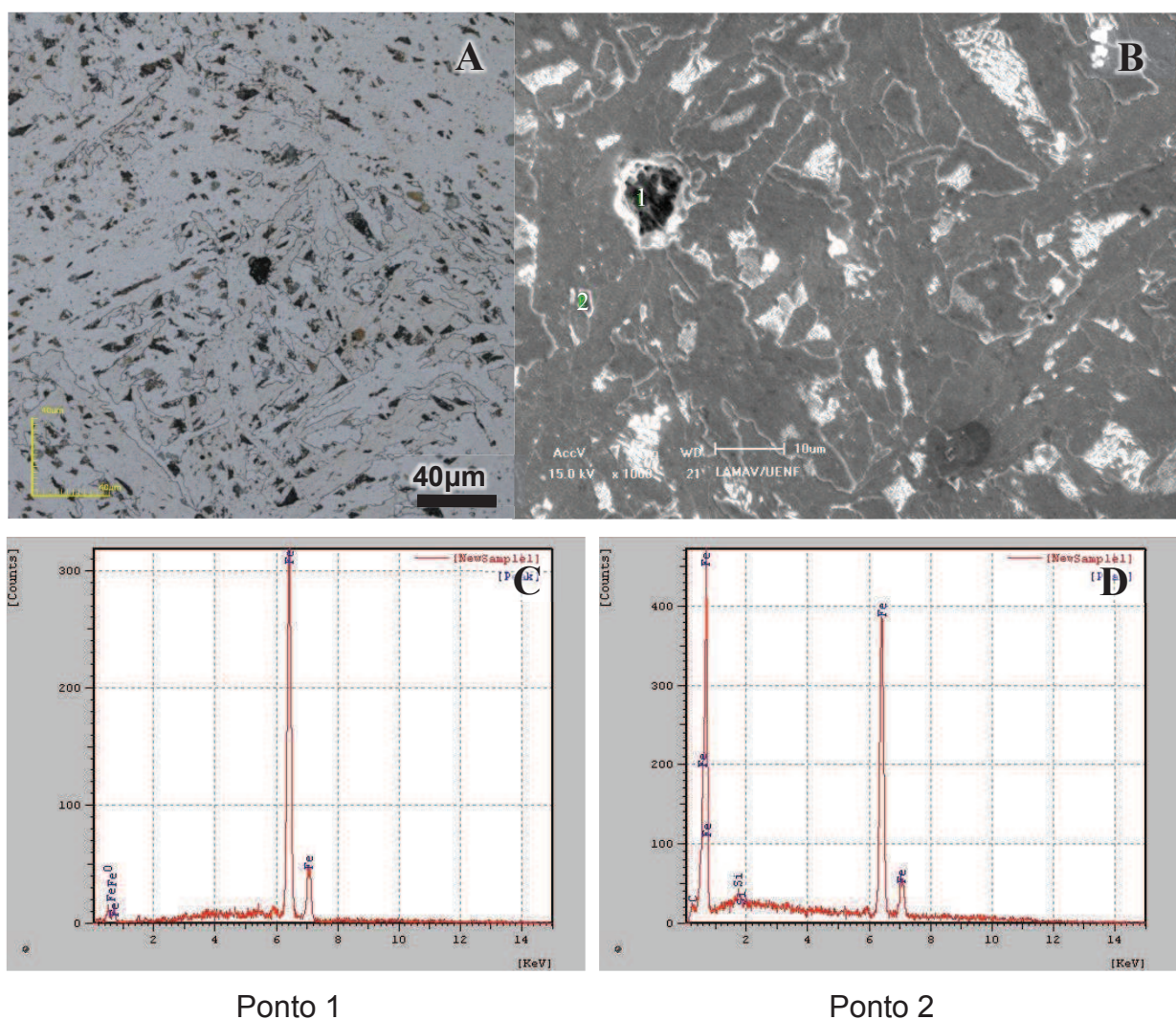
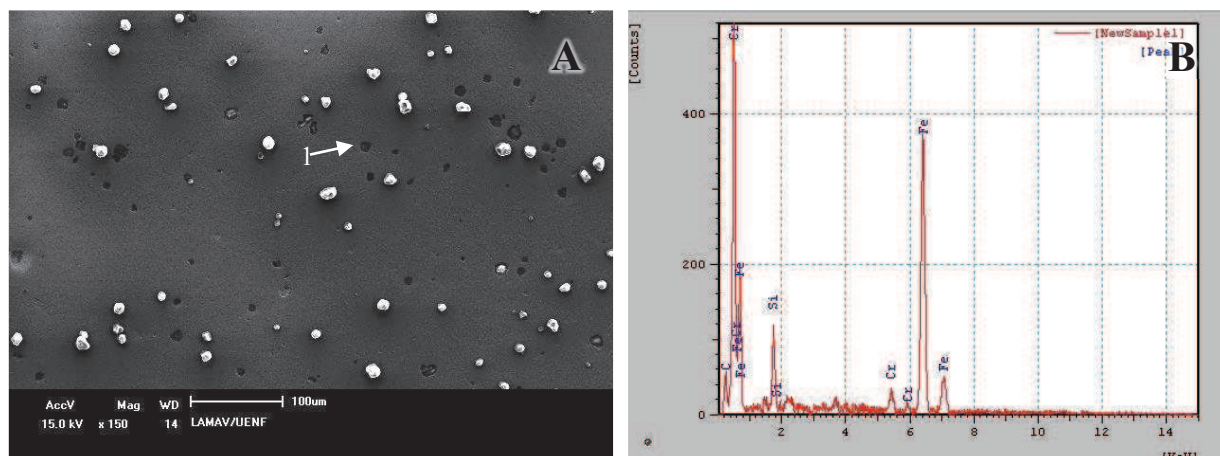


Figura 66 – Micrografias da amostra na condição fundida obtidas por: A) microscópio óptico confocal, B) microscopia eletrônica de varredura e os espectros da microanálise EDS realizada sobre os pontos identificados na Figura 66 B.

A micrografia da Figura 67 A apresentam diversos precipitados presentes na estrutura da amostra na condição fundida. De acordo com o espectro da partícula mais escura mostrada na Figura 67 B, a partícula assinalada pelo ponto 1 é composta de Cr, C e Si, o que indica a presença de partículas complexas de carbeto de cromo e silício.



Ponto 1

Figura 67 – a) Micrografia da amostra na condição fundida; b) espectro da microanálise EDS realizada no ponto 1.

Na micrografia da Figura 68 A observa-se uma ampla variedade de inclusões e precipitados de formato globular com contornos irregulares. Nas Figuras 68 B-E podem ser observados os espectros dos respectivos pontos 1-5 indicados nesta micrografia.

Na Figura 68 B apresenta-se o espectro EDS do ponto 1 realizado sobre uma partícula composta de Al, Si e O, o que indica a presença de uma inclusão não metálica de óxido de alumínio e silício. O espectro correspondente a partícula do ponto 2 indica a presença de inclusões de óxido de ferro, enquanto os espectros dos pontos 3-5 apontam a presença de inclusões de óxido de ferro com a presença de silício.

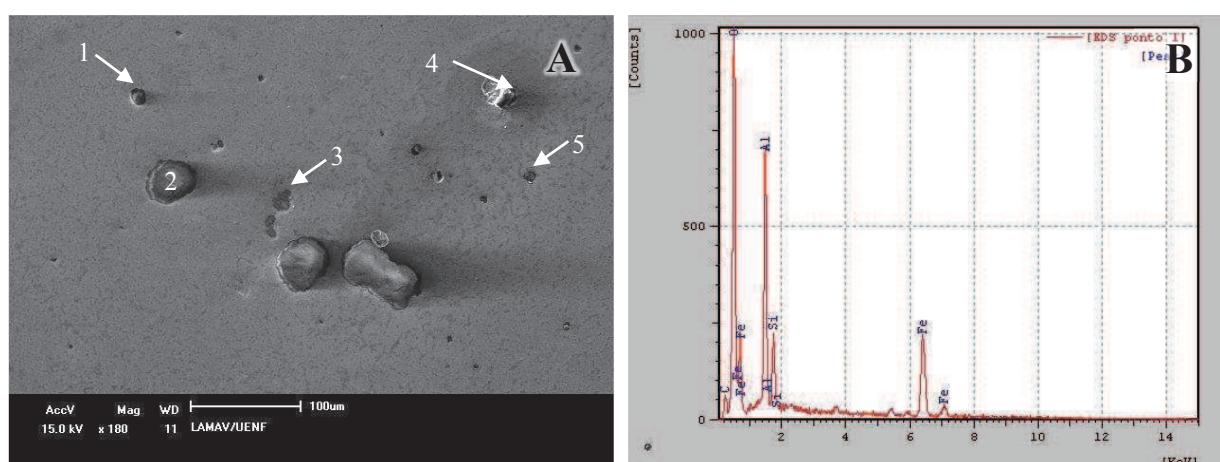


Figura 68 – Micrografias da amostra na condição fundida obtidas por microscopia eletrônica de varredura e os espectros da microanálise EDS pontual.

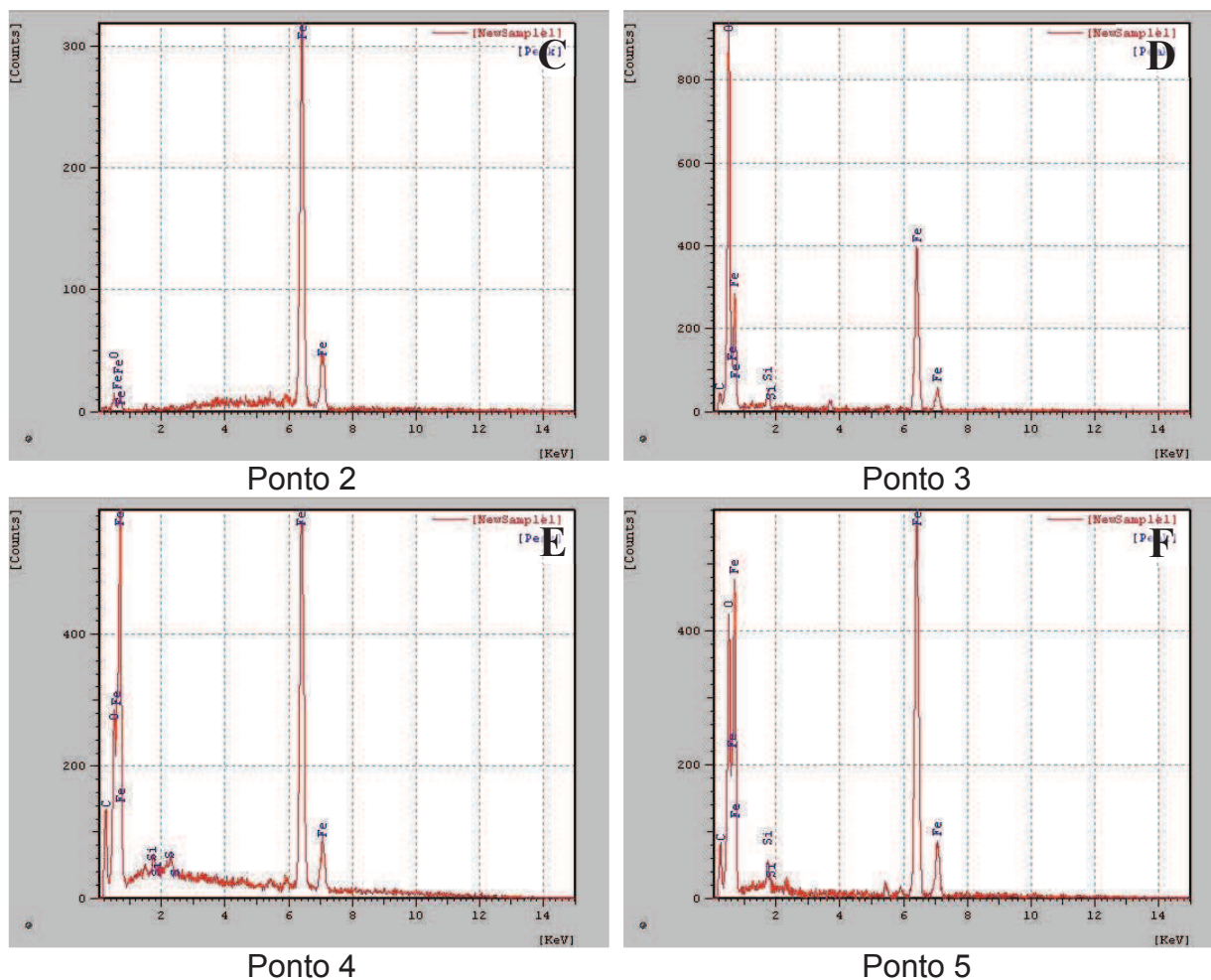
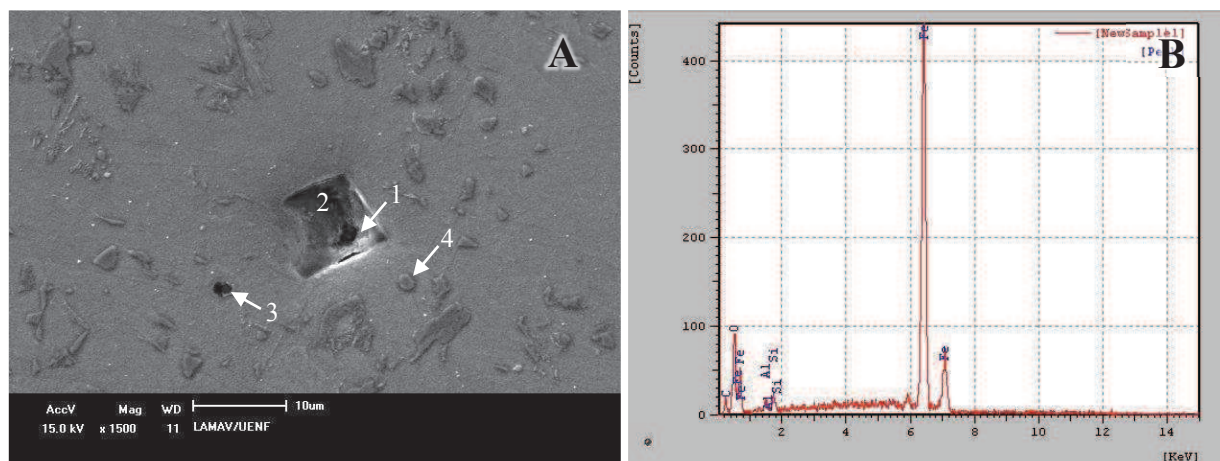
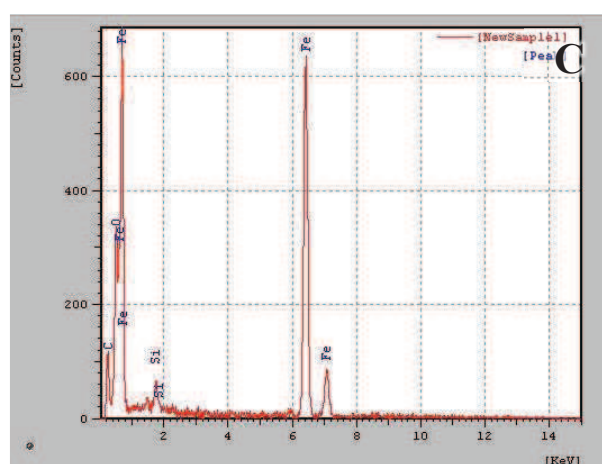


Figura 68 (continuação) – Espectros da microanálise EDS pontual dos pontos 2-5 da Figura 68 A.

Além de apresentar-se na forma globular, pode-se observar na micrografia da Figura 69 A que estão também presentes inclusões de morfologia facetada (poliédrica). De acordo com os espectros dos pontos 1 e 2 esta inclusão é essencialmente um óxido de ferro. Seus espectros indicam ainda que a composição no centro e na periferia desta inclusão são diferentes. A periferia apresenta uma maior presença de Al, enquanto na parte interna os níveis de C são maiores e também de O₂. Na verdade, esta inclusão pode ser formada de um silicato de alumínio e o pico do ferro ser ocasionado pela interação do feixe com a matriz metálica.



Ponto 1



Ponto 2

Figura 69 – Micrografias da amostra na condição fundida obtidas por microscopia eletrônica de varredura e os espectros da microanálise EDS pontual.

4.2.2 Amostra recozida a 1100°C durante 1 hora

Como foi observado na seção 4.1.2, após o tratamento de recozimento durante 1 hora, os precipitados alinhados, os quais foram encontrados na amostra na condição fundida, não se dissolveram pois a temperatura de solubilização desses precipitados encontra-se acima de 1100°C. Por exemplo, a temperatura necessária para dissolver o carbonitreto de nióbio pode ser calculada de acordo com uma equação proposta por Gladman (1997). O resultado do cálculo da temperatura de solubilização para composição do aço estudado é de aproximadamente 1188°C, superior à temperatura de recozimento utilizada.

A micrografia da Figura 70 apresenta a microestrutura da amostra recozida a qual é constituída por grãos poligonais de ferrita e com a presença de precipitados alinhados e dispersos nos contornos e dispersos no interior dos grãos de ferrita.

A microanálise pontual EDS para identificação dos precipitados presentes na microestrutura foi realizada sobre 7 precipitados das Figura 70 e 71. Seus espectros são mostrados junto às micrografias.

A análise dos espectros dos pontos 1-3 mostrada nas Figuras 70 B-D permitiu verificar que os precipitados alinhados mostrados na micrografia da Figura 70 A correspondem a precipitados de carbonitreto complexos de nióbio, titânio e cromo. A partícula do ponto 4 localizada no interior do grão é uma partícula complexa de cálcio. Foram feitas microanálises também nos precipitados localizados nos contornos de grão da ferrita. Conforme mostra o espectro do ponto 5 são essencialmente carbeto de cromo.

O espectro do ponto 1 da Figura 71 mostra que o precipitado do interior do grão disperso aleatoriamente na matriz ferrítica é um carbeto complexo de cromo, titânio e nióbio formado pelos mesmos elementos dos carbonitreto alinhados. Com a microanálise EDS do ponto 2 confirmou-se o resultado do ponto 5 da Figura 70.

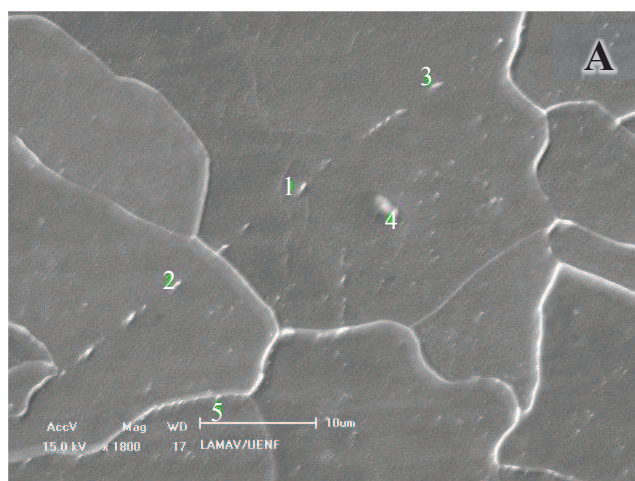
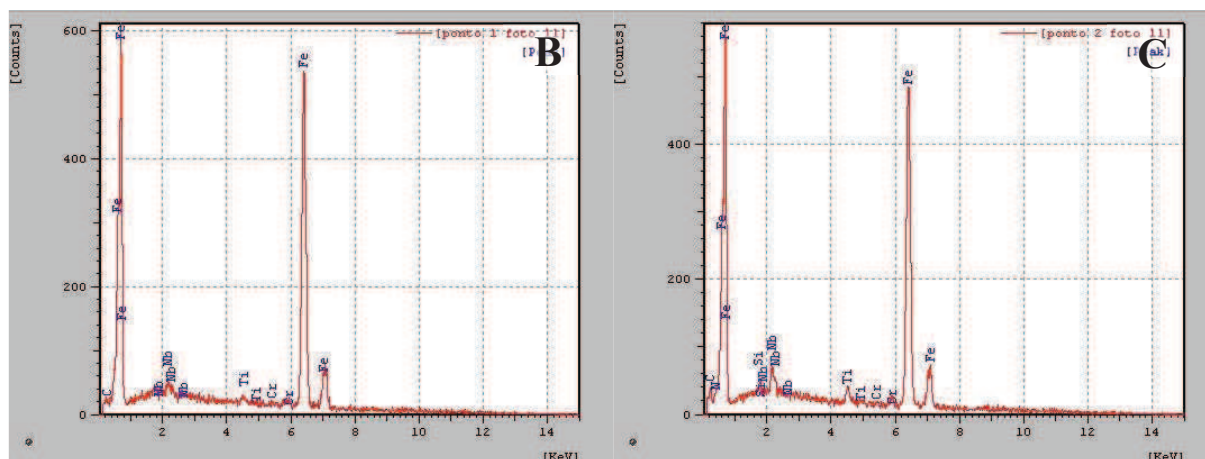
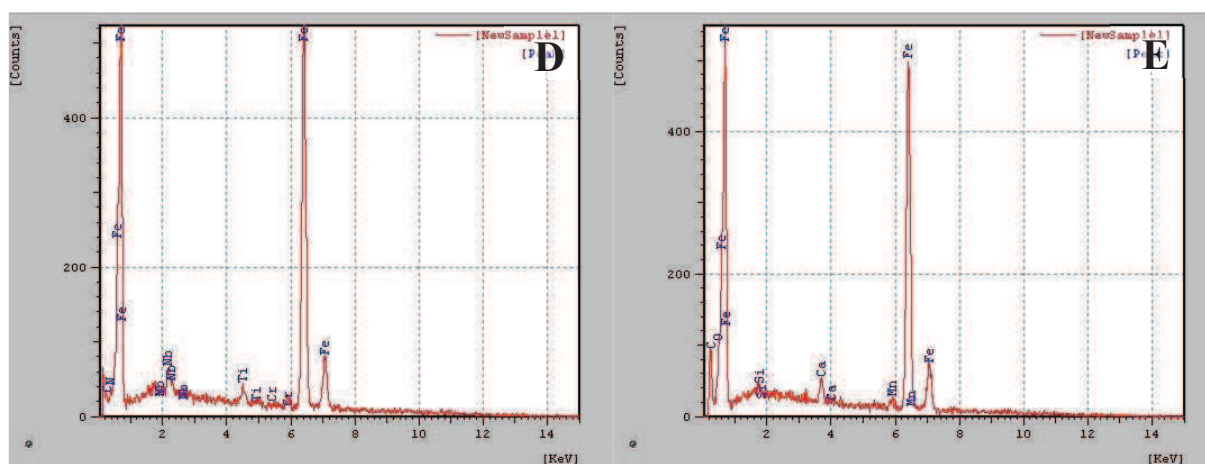


Figura 70 - Micrografia da amostra recozida e espectros da microanálise EDS pontual dos pontos 1-4.



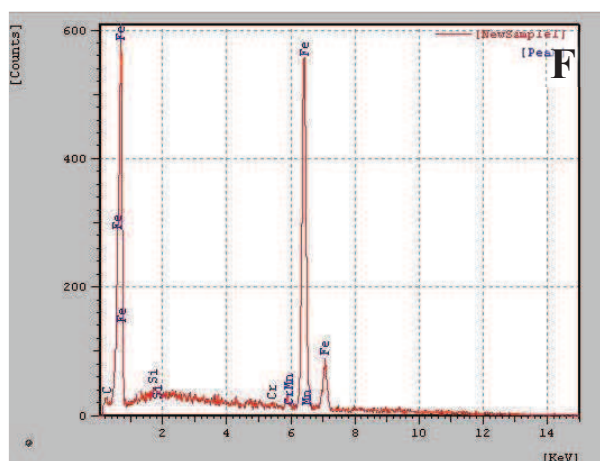
Ponto 1

Ponto 2



Ponto 3

Ponto 4



Ponto 5

Figura 70 (continuação) - Espectro da microanálise EDS dos pontos 1-5.

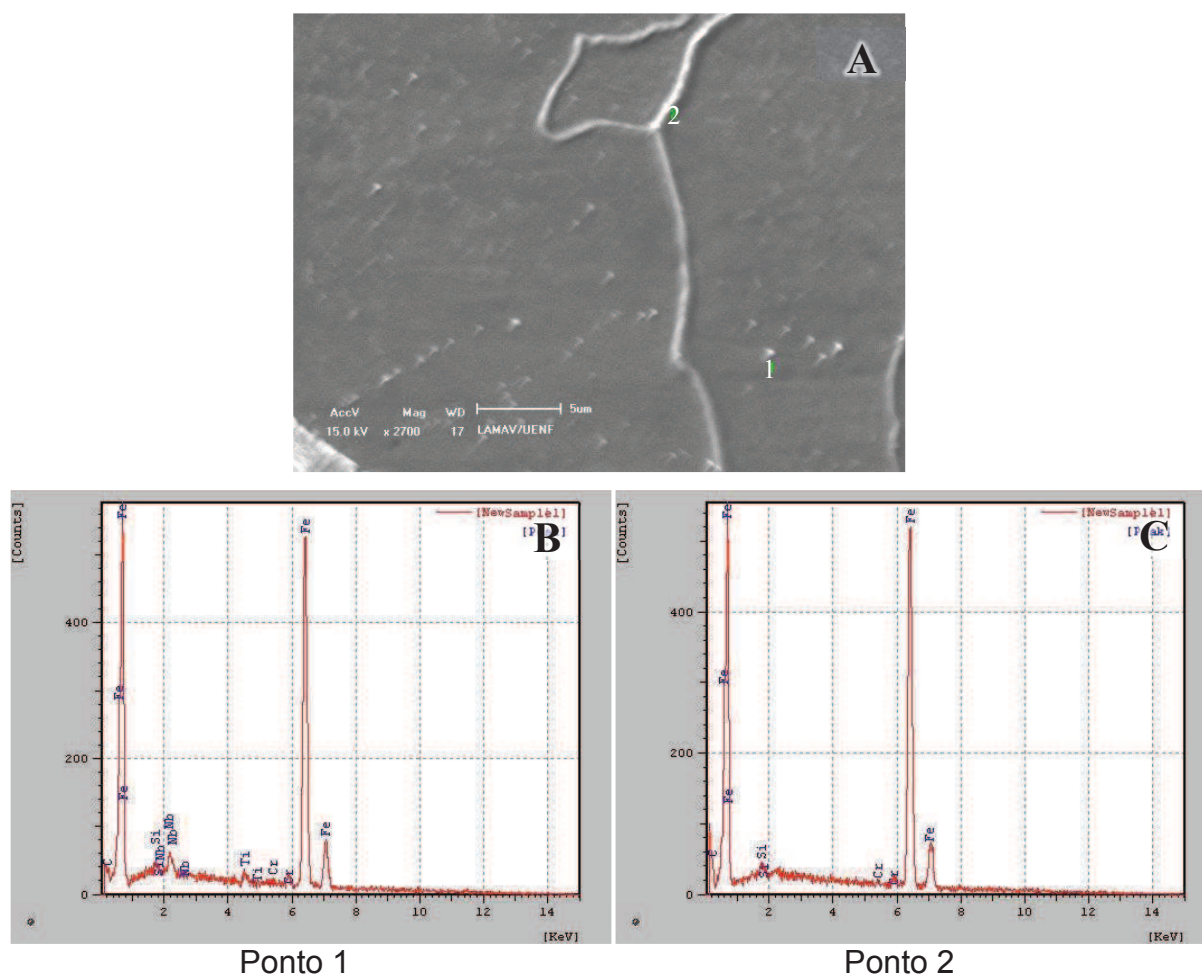
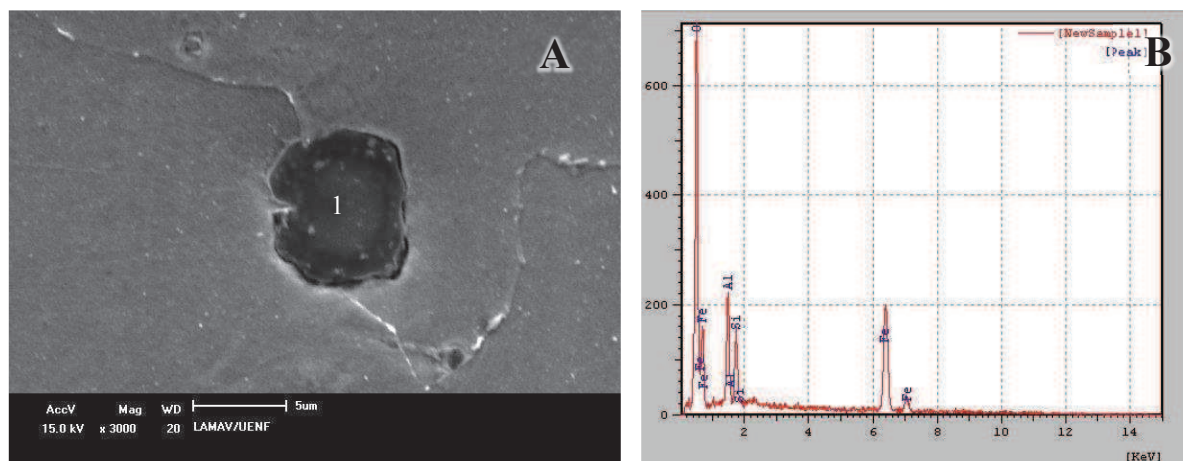


Figura 71 - Micrografia da amostra recozida e espectros da microanálise EDS pontual dos pontos 1 e 2.

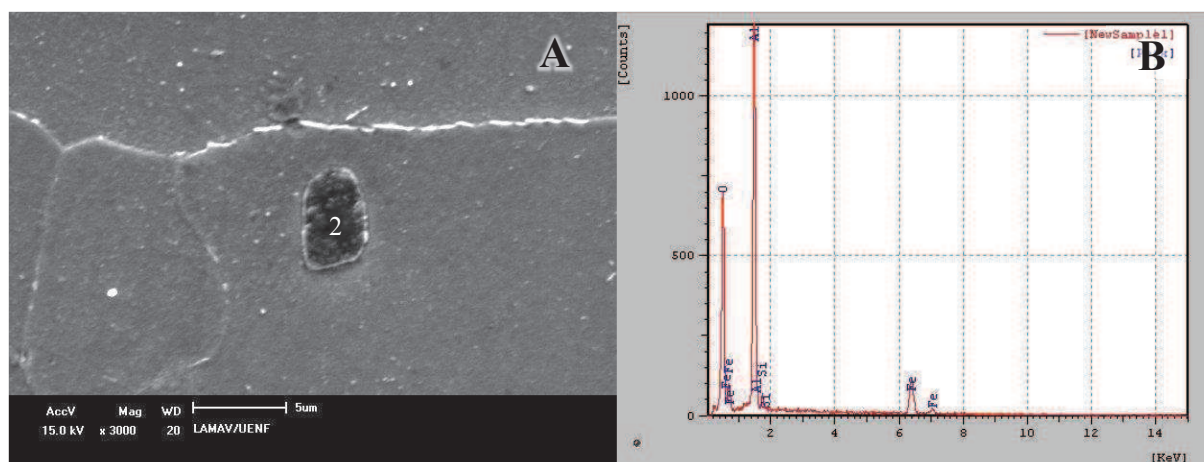
A micrografia da Figura 72 A apresenta a microestrutura da amostra recozida e evidencia a presença de uma inclusão não metálica de formato globular e contornos irregulares situada no contorno de grão da ferrita poligonal. De acordo com o espectro desta partícula trata-se de uma inclusão constituída de óxido de alumínio e silício.

Para comprovar o resultado encontrado foi realizada microanálise pontual sobre outra inclusão de morfologia similar, sendo esta mostrada na Figura 73 A e assinalada pelo ponto 2. Conforme pode ser observado no espectro deste, assim como a inclusão encontrada na Figura 72 A, a inclusão presente nesta micrografia é um óxido de alumínio e silício que encontra-se situada no interior do grão da ferrita poligonal.



Ponto 1

Figura 72 - Micrografia da amostra recozida e espectros da microanálise EDS pontual realizada sobre a partícula do ponto 1.



Ponto 2

Figura 73 - Micrografia da amostra recozida e espectros da microanálise EDS pontual sobre a partícula do ponto 2

Na micrografia da Figura 74 estão presentes diversos precipitados e uma inclusão de contorno globular de contorno irregular. De acordo com o espectro deste ponto 1, a inclusão, a qual apresenta tom de cinza mais claro e menor tamanho se comparada às inclusões mostradas nas Figuras 72 A e 73 A, também é um óxido de alumínio e silício.

O ponto 2 encontra-se sobre um precipitado no contorno da matriz ferrítica. Seu espectro, mostrado na Figura 74 C, apresenta picos de Fe, Cr e C, o que mostra a presença de um precipitado de Cr.

Nas Figuras 74 D e E encontram-se os espectros dos precipitados de contraste branco dispersos dentro de um grão de ferrita. O maior deles está assinalado pelo ponto 3, enquanto o menor é identificado pelo ponto 4. De acordo com seus espectros, o precipitado maior é um carbeto complexo de nióbio e titânio, enquanto o menor é um carbeto de nióbio.

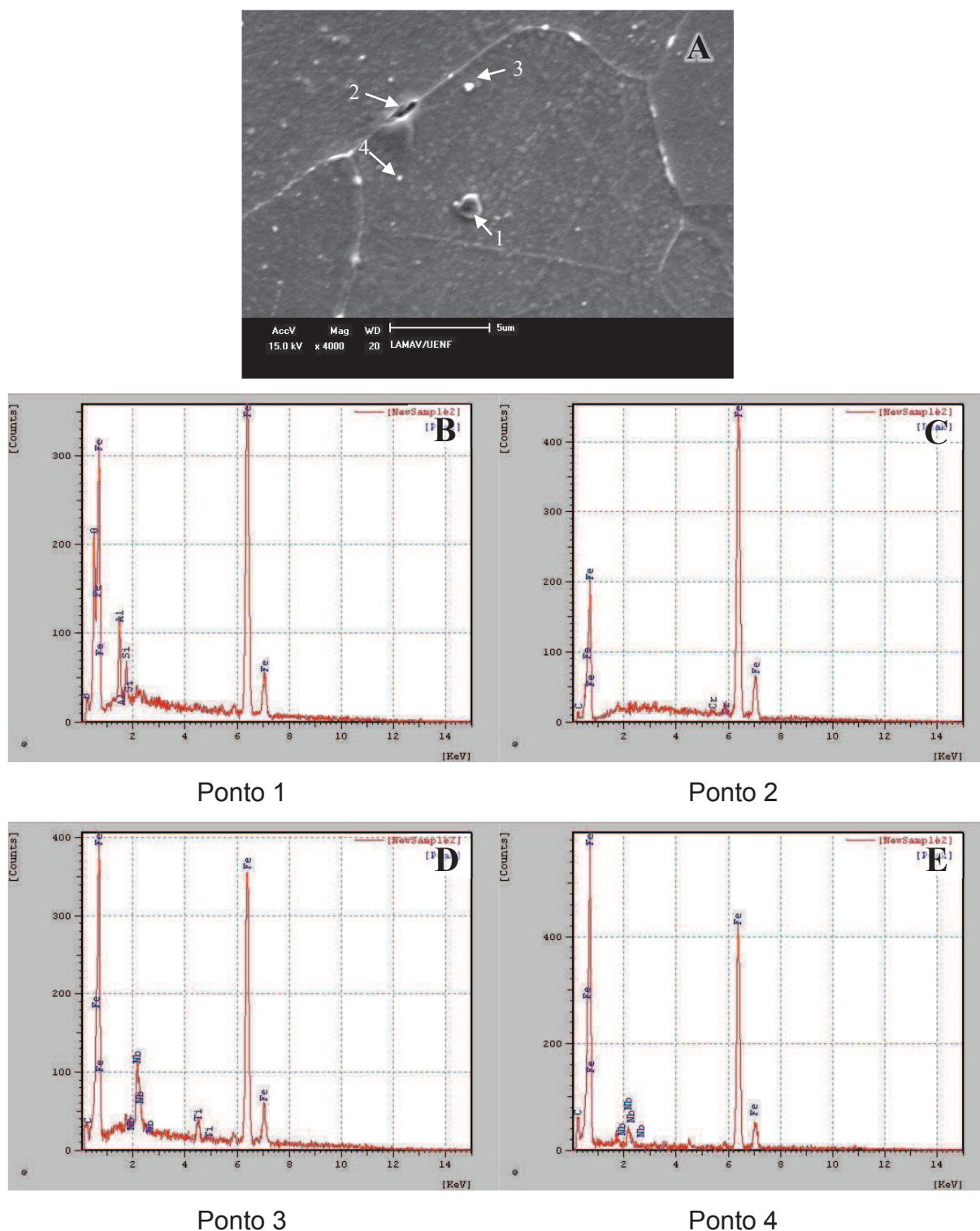


Figura 74 – A) Micrografia da amostra recozida, B-E) Respectivos espectros da microanálise EDS pontual realizada nos pontos 1-4 da micrografia da Figura 74 A.

Na micrografia da Figura 75 pode-se observar uma inclusão não metálica, cujo contraste na periferia é diferente do centro. De acordo com o espectro do ponto 1 mostrado na Figura 75 A, a periferia da inclusão é composta principalmente de óxido de silício, enquanto o espectro do ponto 2 indica que seu interior, isto é, a parte mais clara, tem-se a presença de outros elementos de liga.

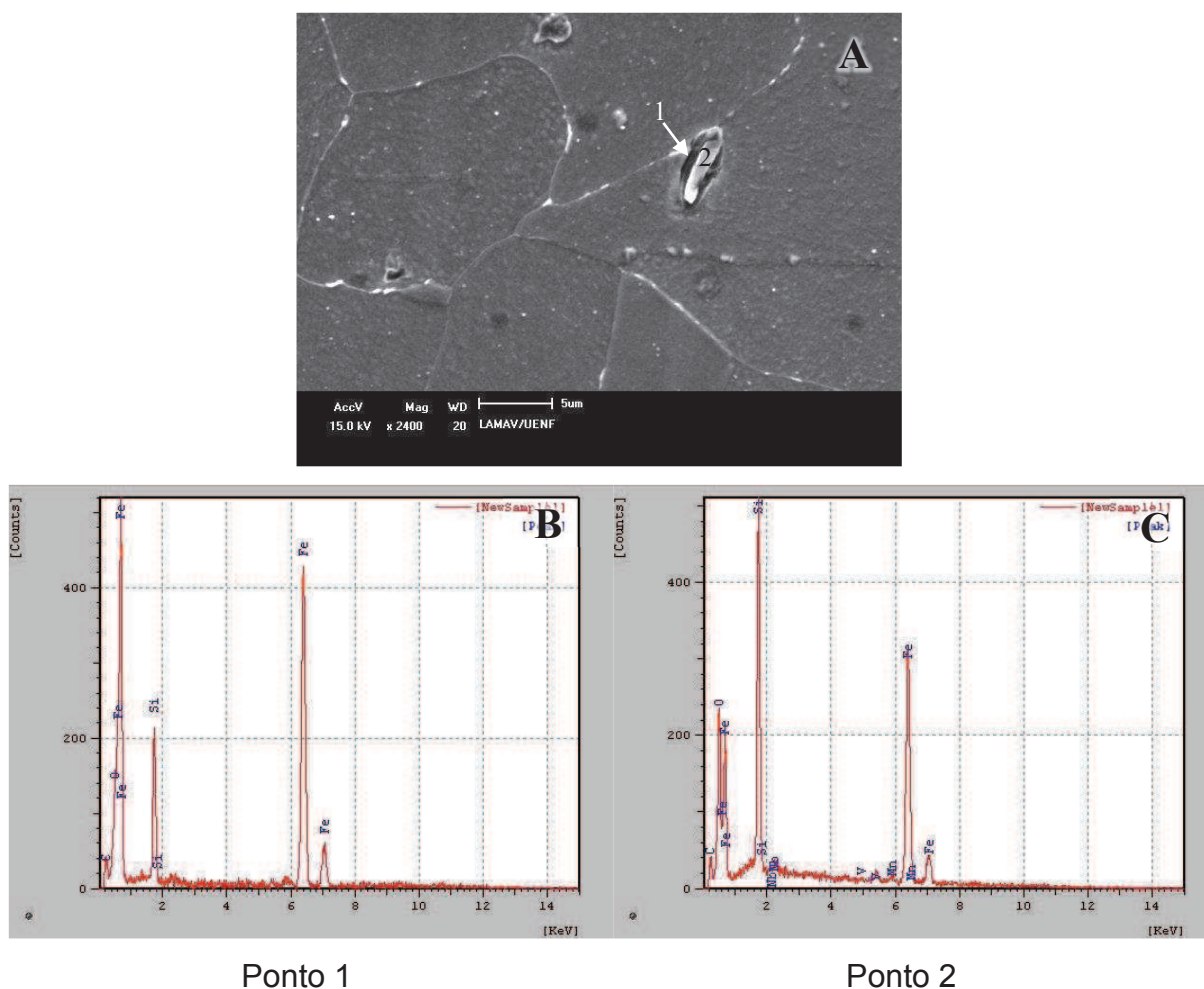


Figura 75 - A) Micrografia da amostra recozida, B-C) Respective espectros da microanálise EDS pontual dos pontos 1 e 2.

Na microestrutura apresentada na micrografia da Figura 76 A podem ser observadas duas inclusões não metálicas. A inclusão não metálica assinalada pelo ponto 1 apresenta de morfologia acicular, enquanto os pontos 2 e 3 assinalam o centro e a periferia de uma inclusão não metálica de morfologia globular. O espectro do ponto 1 mostrado na Figura 76 B indica que a partícula é uma inclusão de óxido de alumínio. O espectro do ponto 2 (Figura 76 C) observa-se que se trata de uma partícula de

inclusão com composição complexa. Observa-se que a periferia da inclusão é principalmente composta de enxofre, cálcio e alumínio, enquanto o interior é composto principalmente de Al, Ca e O.

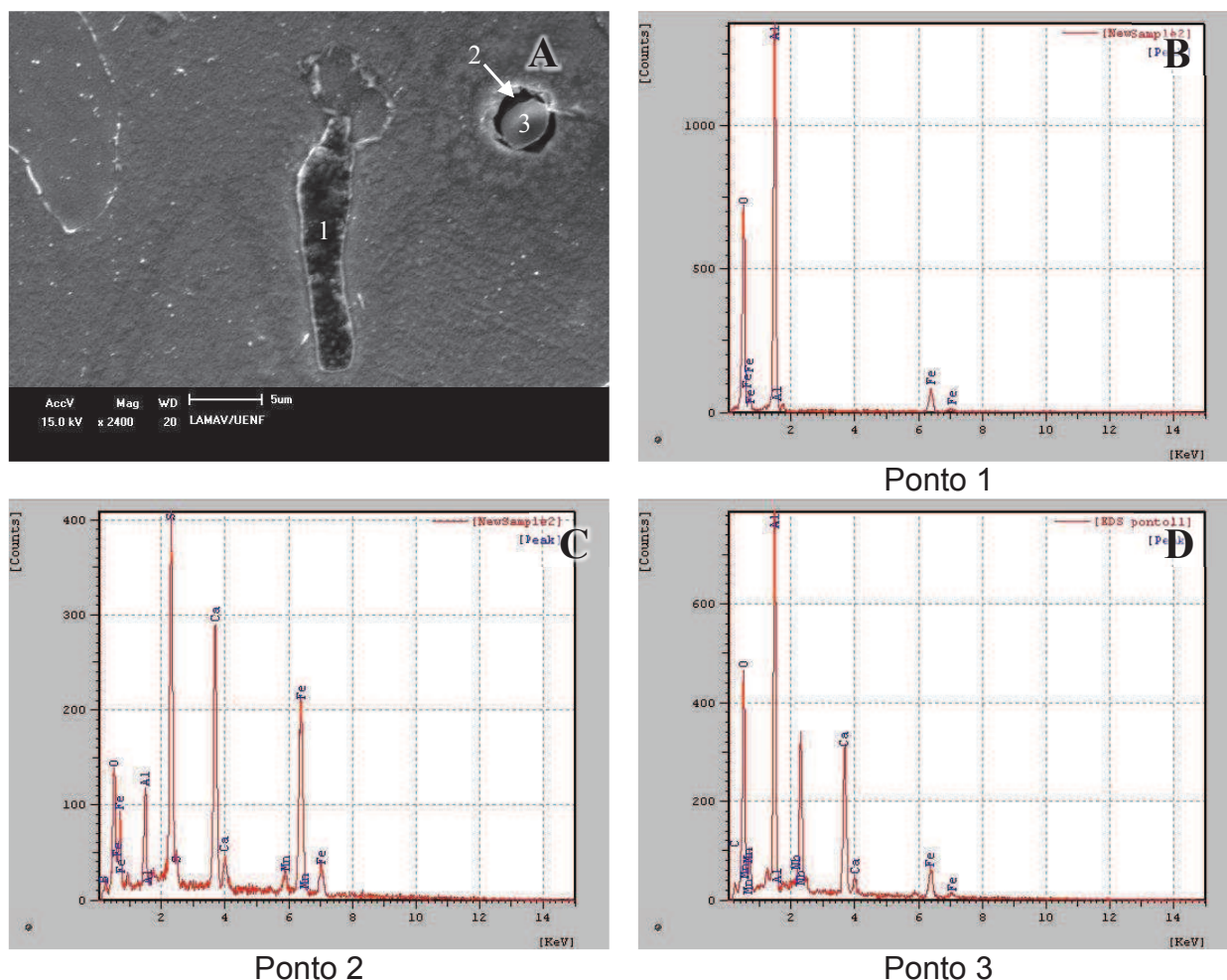


Figura 76 - Micrografia da amostra recozida e espectros da microanálise EDS pontual dos pontos 1, 2 e 3.

4.2.3 Amostra Envelhecida a 600°C durante 1 hora

Na micrografia da Figura 77 A são apresentadas 3 diferentes inclusões indicados pelos pontos 1-3 e cujo contraste é bastante similar embora as morfologias sejam diferentes. Os resultados das microanálises EDS desses pontos são mostrados nas Figuras 77 B-D. Conforme indicam os espectros, as partículas assinaladas pelos pontos 1 e 3 são inclusões não metálicas de óxido de alumínio e embora o contraste da partícula indicada pelo ponto 2 seja parecido, seu espectro indica a presença de uma inclusão não metálica de óxido de ferro.

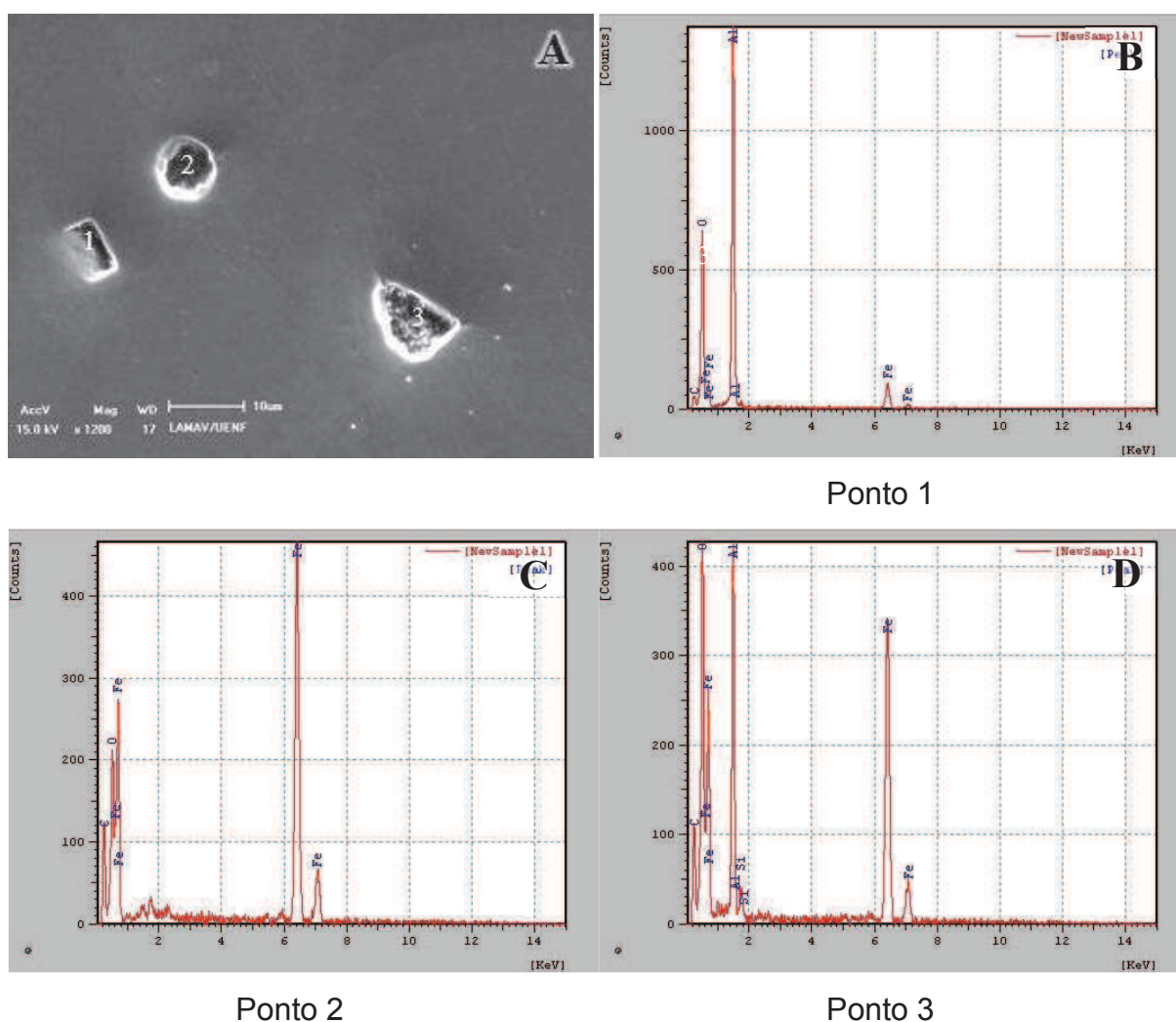


Figura 77 – A) Micrografia da amostra recozida mostrando partículas com morfologias diferentes, B-D) Respetivos espectros da microanálise EDS pontual dos pontos 1, 2 e 3 da micrografia da Figura 77 A.

A fim de confirmar estes resultados encontrados, foi realizada microanálise EDS sobre outra área da amostra contendo partículas. A partícula indicada com um ponto 1 da Figura 78 A, conforme indica o espectro deste ponto mostrado na Figura 78 C, corresponde a uma inclusão não metálica de morfologia poliédrica também é um óxido de alumínio.

Foram também realizadas outras microanálises sobre 4 pontos presentes na região demarcada na micrografia da Figura 78 A, cuja ampliação pode ser vista detalhadamente na Figura 78 B e espectros são mostrados nas Figuras 78 C-G. O ponto 2 situa-se sobre uma partícula acicular e seu espectro indica a presença de outra inclusão não metálica óxido de alumínio e silício.

O espectro do ponto 3 indica a presença de carbeto de ferro – cementita.

A análise pontual dos pontos 4 e 5 foi realizado sobre pequenas partículas de tonalidade escura. Os espectros que lhes correspondem, os quais podem ser observados nas Figuras 78 F e G revelam a presença de carbetos complexos de nióbio, cromo e níquel.

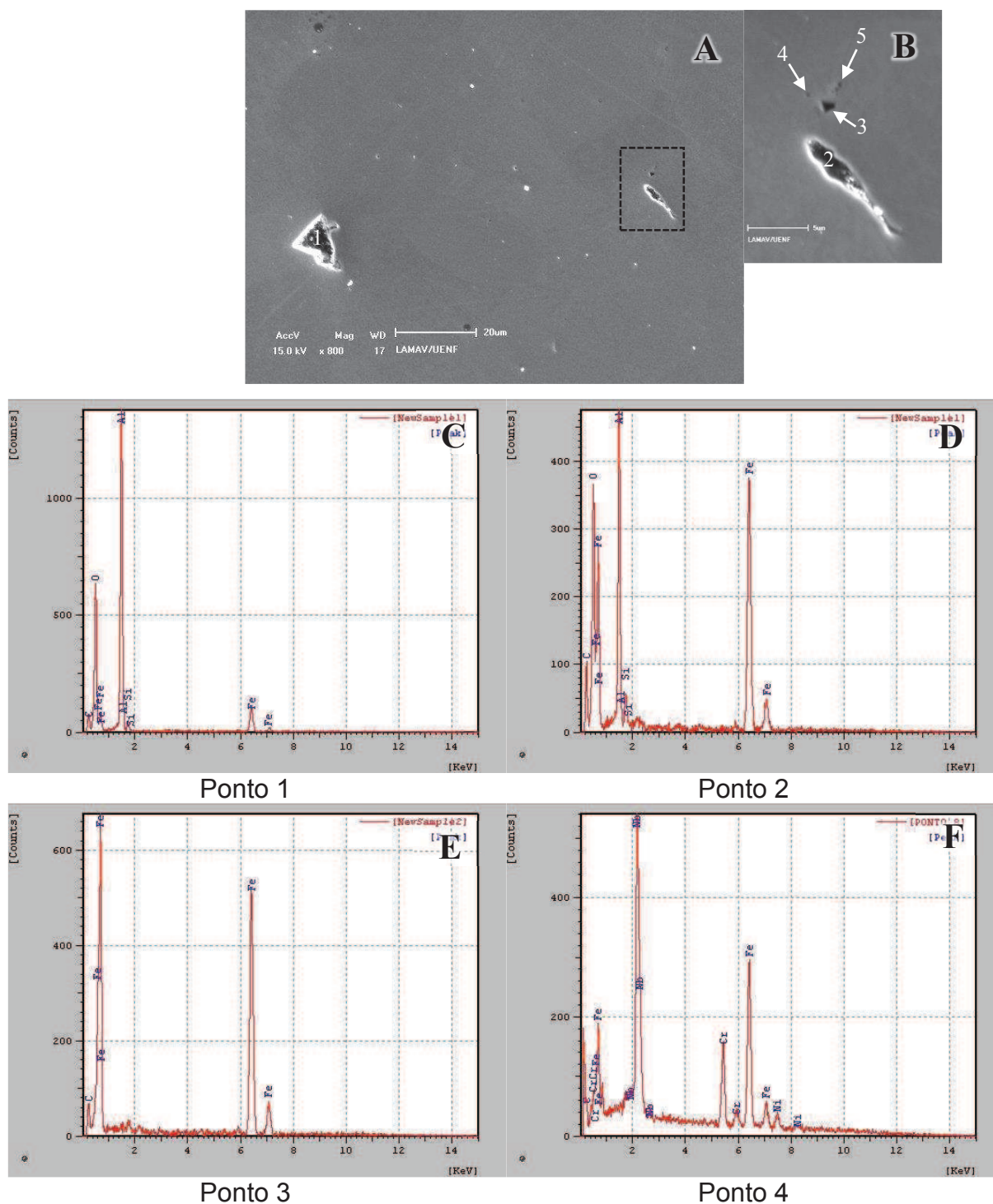


Figura 78 – A-B) Micrografias da amostra recozida e C-F) espectros da microanálise EDS pontual dos pontos 1-4.

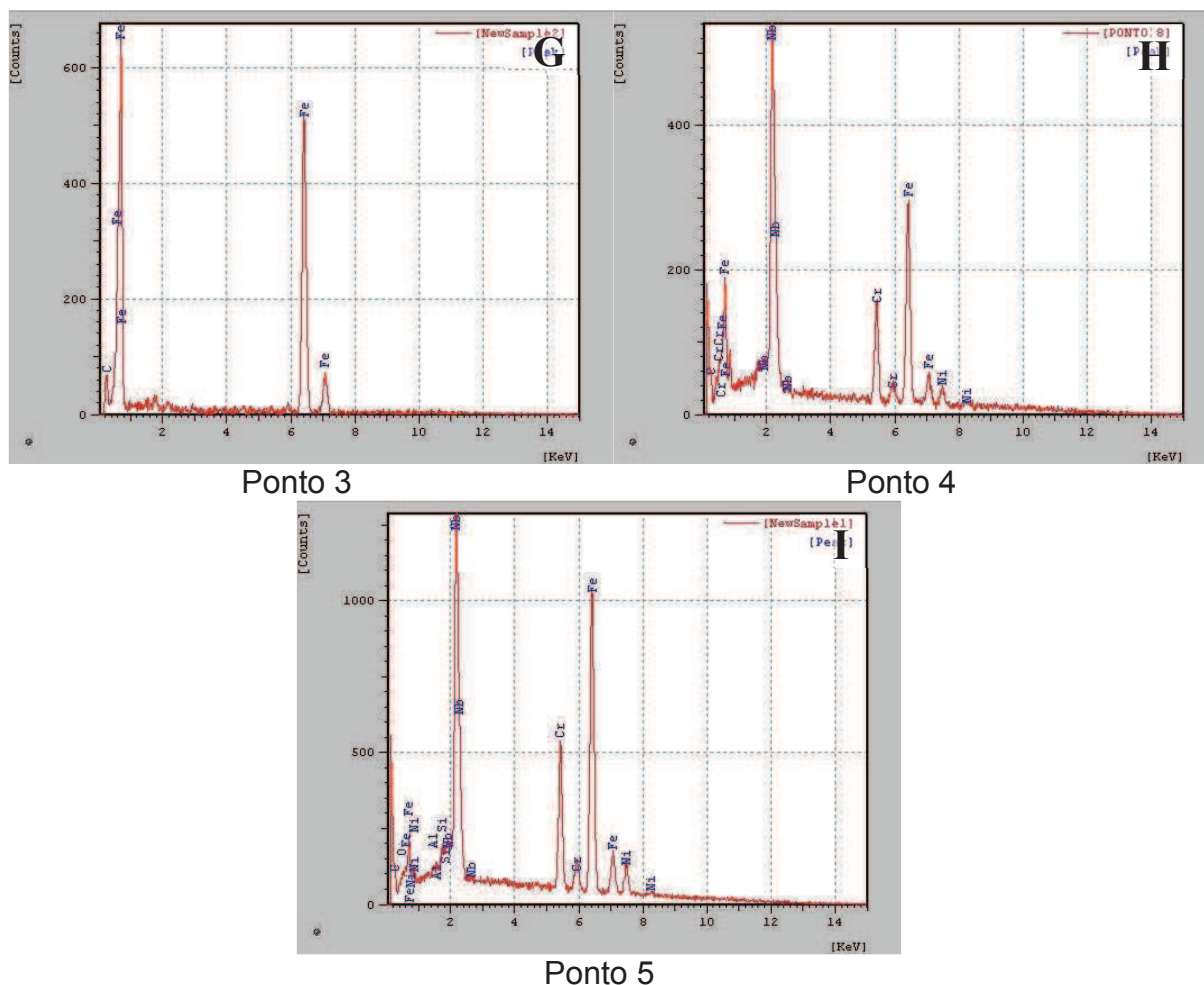


Figura 78 (continuação) - Espectros da microanálise EDS pontual realizada nos pontos da micrografia da Figura 78 A.

Na micrografia da Figura 79 A é apresentada outra inclusão não metálica com composição química complexa a qual exibe contraste da região periférica distinto do centro. Conforme mostra o espectro do ponto 1 da Figura 79 B, o centro da partícula é composto de óxido de alumínio, silício, cálcio e fósforo, enquanto a periferia é composta dos elementos Al e O₂ e também magnésio.

Outras inclusões com diferente contraste entre o centro e a periferia podem ser observadas na Figura 80 A. O espectro do ponto 1 (Figura 80 B) na periferia da inclusão mostra que esta região da inclusão é composta de óxido de alumínio e silício, enquanto o espectro do ponto 2 (Figura 80 A) indica que o centro da inclusão é formado de óxido de alumínio, cálcio e enxofre.

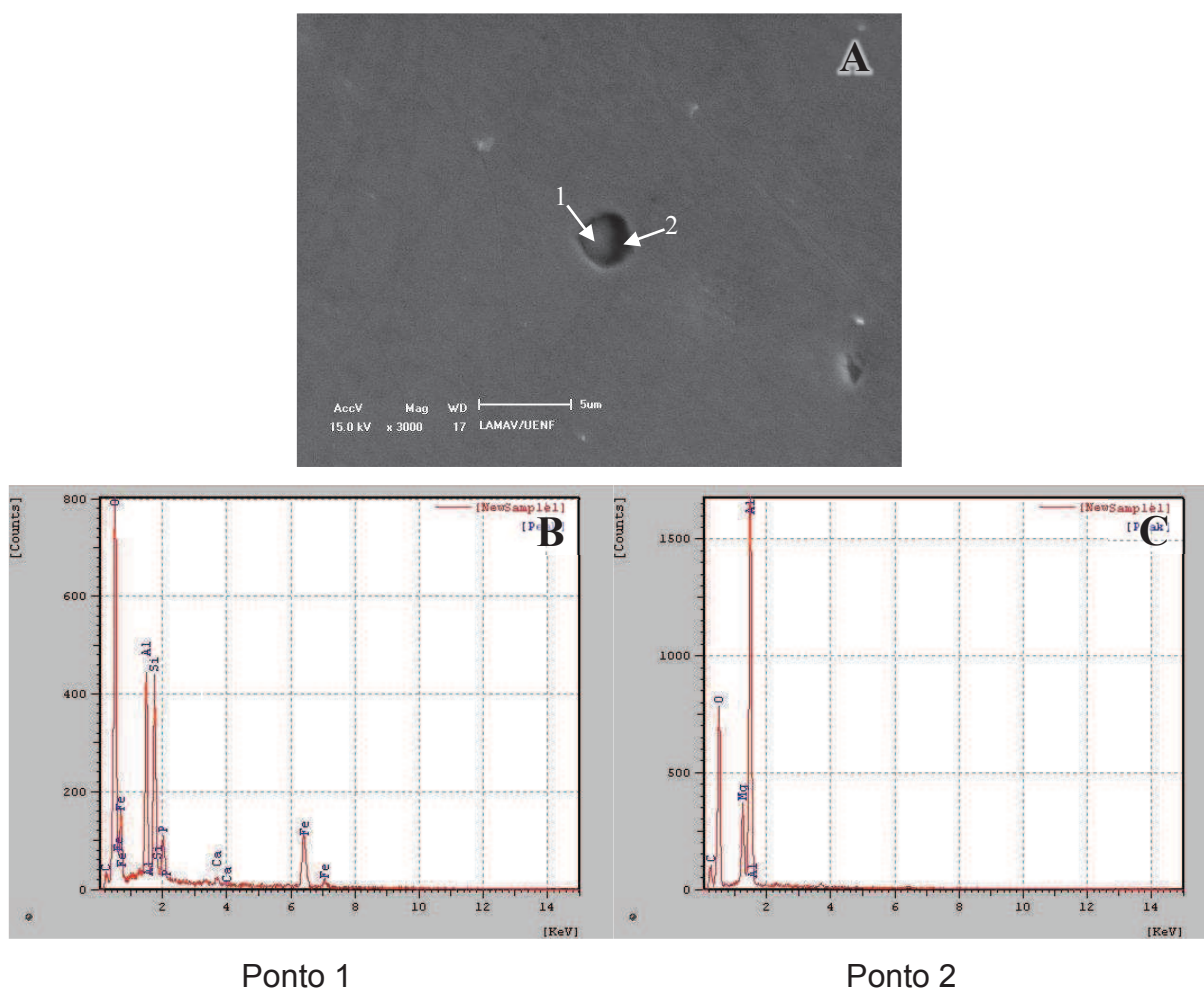


Figura 79 - Micrografia da amostra recozida e espectro da microanálise EDS pontual.

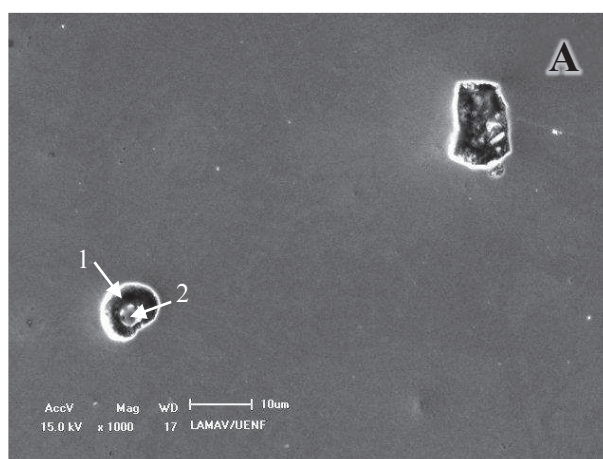
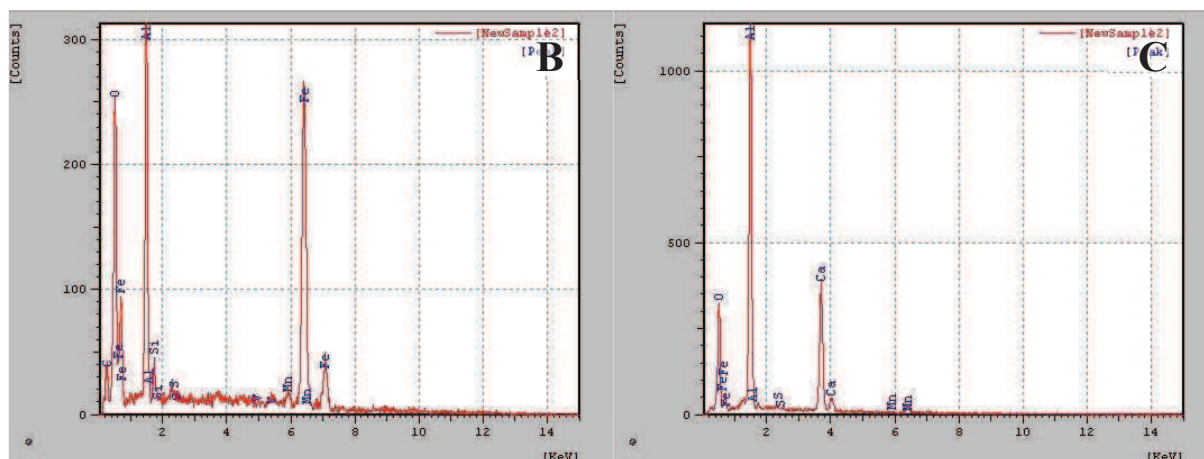


Figura 80 – A) Micrografia da amostra recozida .



Ponto 1

Ponto 2

Figura 80 (continuação) – B-C) Respectivos espectros da microanálise EDS pontual dos pontos 1 e 2 da partícula.

Para confirmar a existência de inclusões não metálicas modificadas pelo cálcio foi realizada microanálise EDS sobre a inclusão apresentada na Figura 81 A. Como pode ser observado existe um contraste entre o centro e a periferia da inclusão, indicando a diferença composicional entre essas regiões. Os espectros dos pontos 1 e 2 apresentados nas Figuras 81 B e C, respectivamente, a comprovam. O espectro do ponto 1 indica a presença de óxido de alumínio e silício na região central e mais clara da inclusão, ao passo que o espectro do ponto 2 indica que esta inclusão também apresenta cálcio e enxofre em sua composição química.

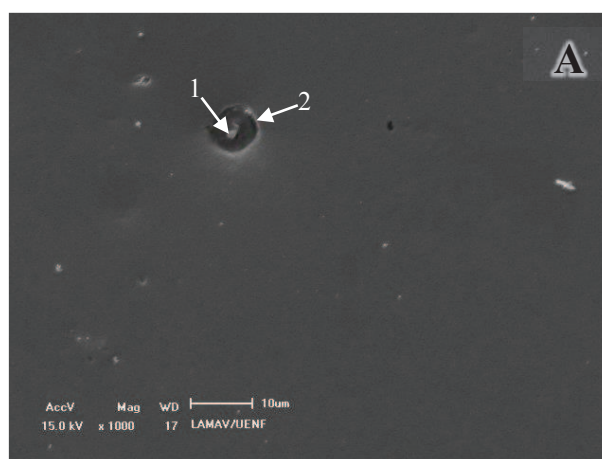
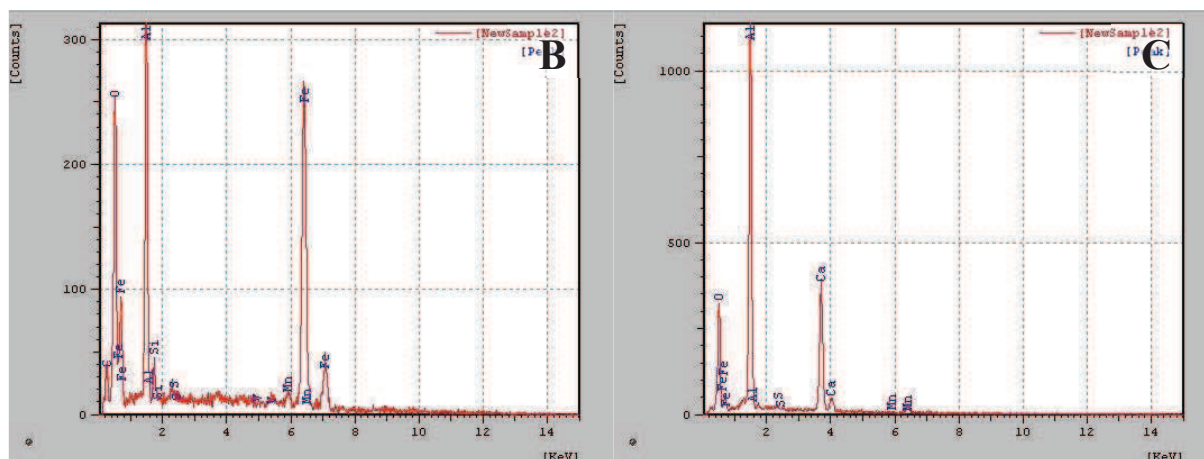


Figura 81 – A) Micrografia da amostra recozida.



Ponto 1

Ponto 2

Figura 81 - Micrografia da amostra recozida e espectro da microanálise EDS pontual dos pontos 1 e 2 no centro e na periferia da partícula, respectivamente.

A micrografia da Figura 82 A apresenta inclusões que, embora possuam diferentes morfologias – poliédrica e globular, seus espectros revelam que são essencialmente compostas de óxido de alumínio e presença de silício. A inclusão de maior tamanho assinalada pelo ponto 1 apresenta, além destes elementos, titânio e nióbio na sua composição.

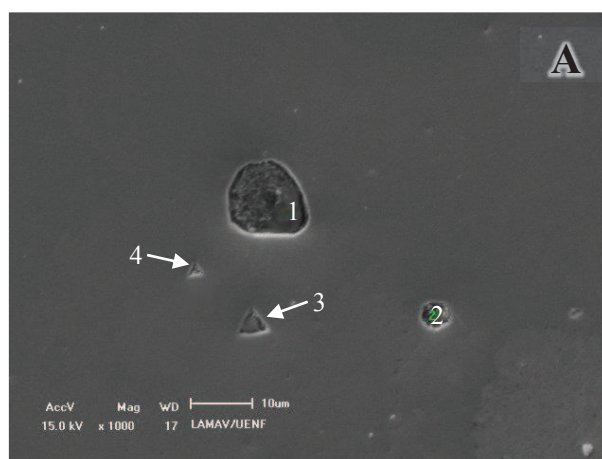


Figura 82 – Micrografia da amostra recozida.

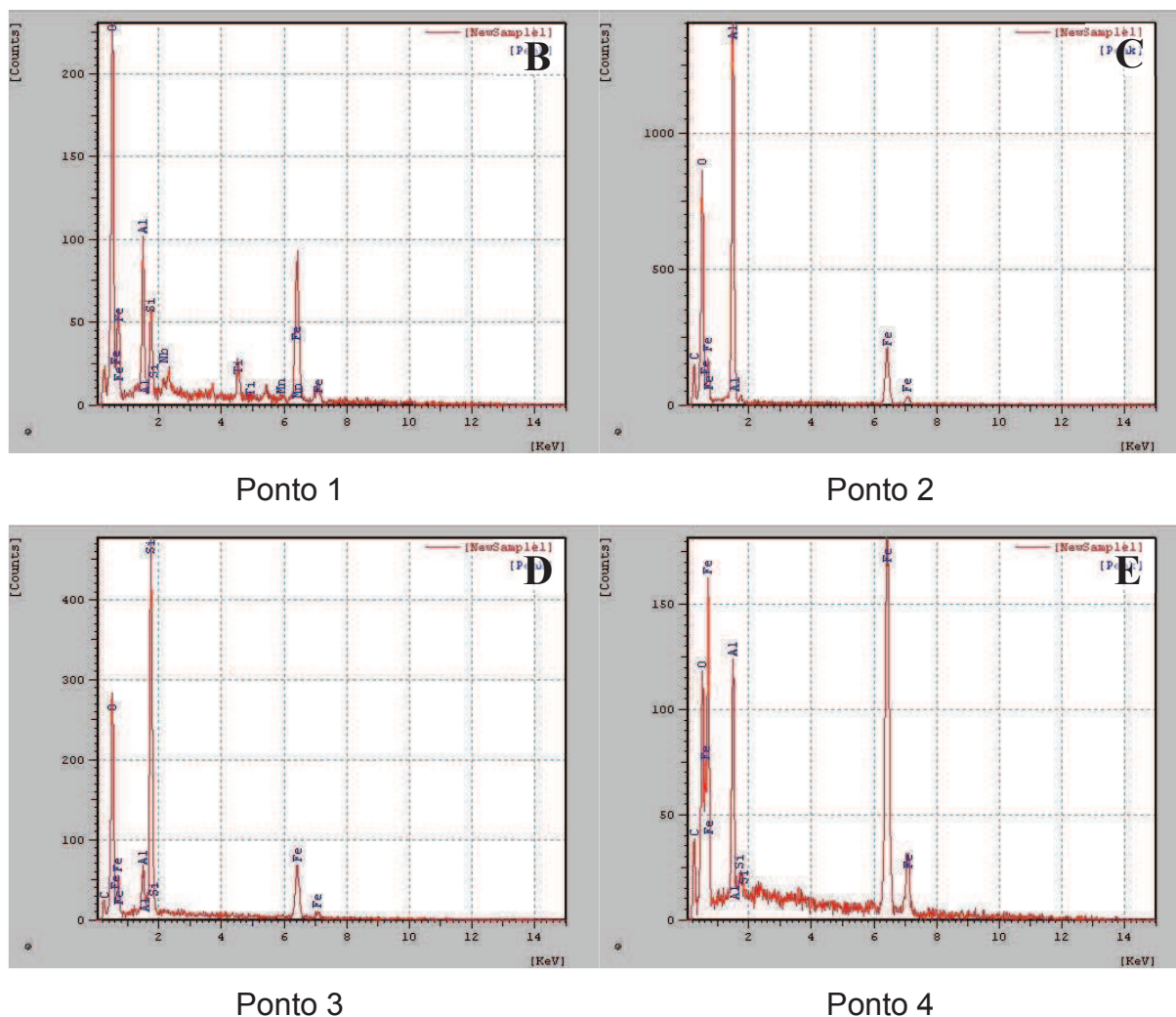


Figura 82 (continuação) – B-E) Respectivos espectros da microanálise EDS pontual dos pontos 1-4.

4.2.4 Amostra Envelhecida a 600°C durante 9 horas

As micrografias das Figuras 83 A e B ilustram a microestrutura do aço ARBL após tratamento de envelhecimento durante 600°C. A Figura 83 B obtida por microscopia eletrônica de varredura corresponde à mesma área da Figura 83 A obtida por microscopia ótica na qual foi realizada a microanálise pontual EDS. A microanálise foi realizada sobre três partículas identificadas pelos pontos 1, 2 e 3.

A partir dos espectros das microanálises dos pontos 1 e 2, mostrados na Figura 83 C e D respectivamente, verifica-se que essas partículas localizadas no interior do grão e contorno de grão são precipitados de carbeto de cromo. Estes últimos foram responsáveis pela inibição do crescimento de grão da ferrita, no entanto é importante mencionar que de acordo com Sinha et. al. (1992) a precipitação excessiva nos

contornos de grão também possui um efeito desfavorável, pois afeta a tenacidade. A partícula localizada no ponto 3, no contorno entre a ferrita-perlita foi identificada como um carbeto de nióbio.

Foi realizada microanálise EDS de outros precipitados, identificados pelos pontos 4 e 5 na Figura 84 B. Esses precipitados estão localizados sobre o contorno de um pequeno grão e conforme mostra seus espectros, são carbonitreto de nióbio e cromo.

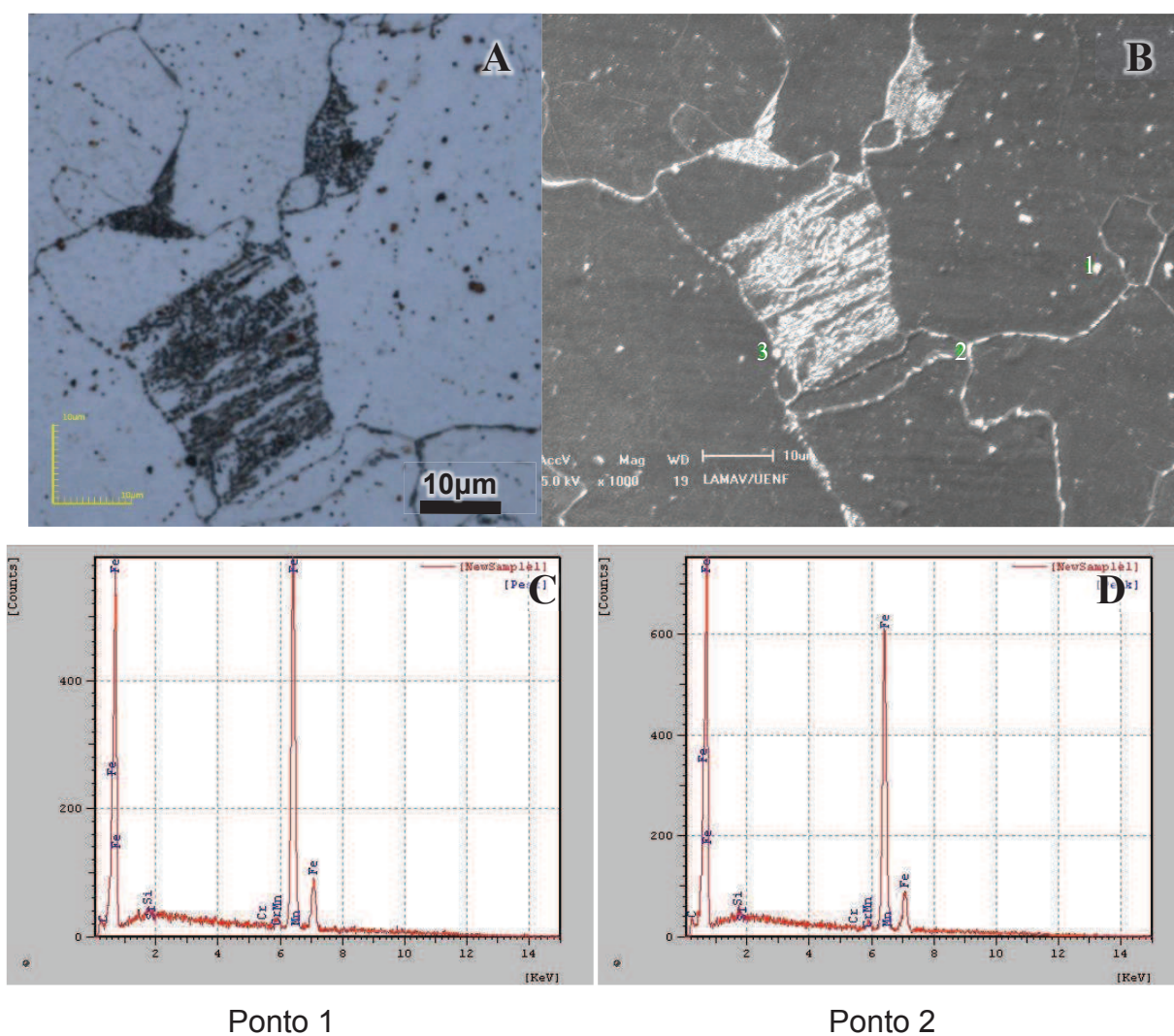
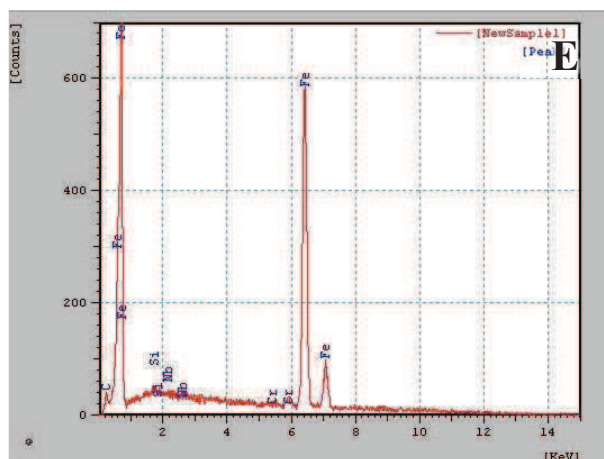
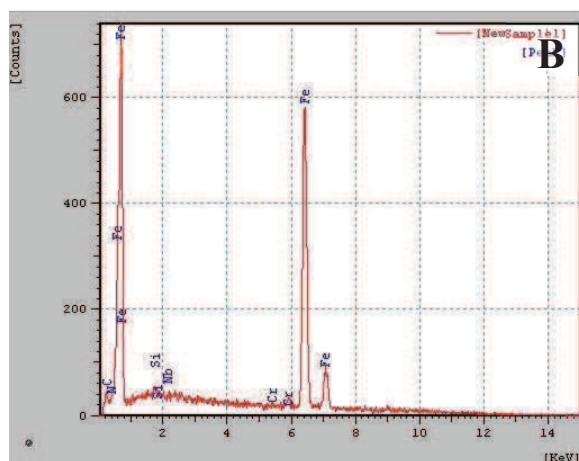
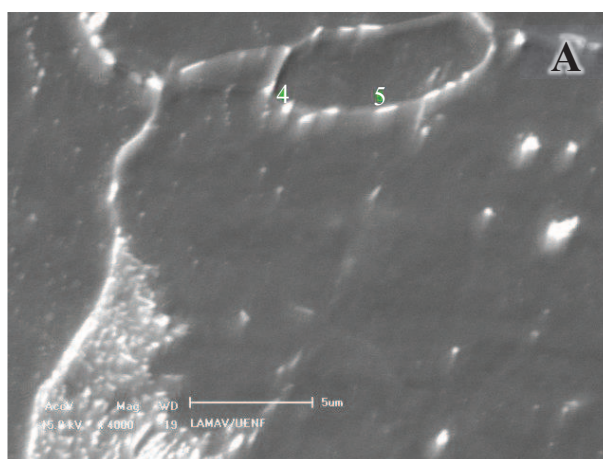


Figura 83 – A-B) Micrografias da amostra envelhecida a 600°C durante 9 horas e C-D) os respectivos espectros da microanálise EDS pontual dos pontos 1 e 2.

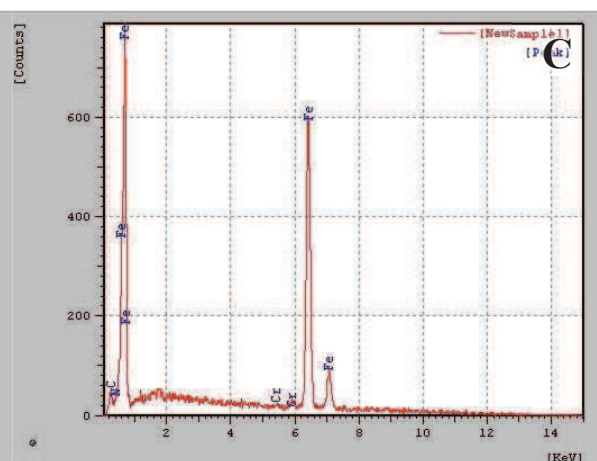


Ponto 3

Figura 83 (continuação) – E) Espectro do ponto 3 da micrografia da Figura 83 B.



Ponto 4



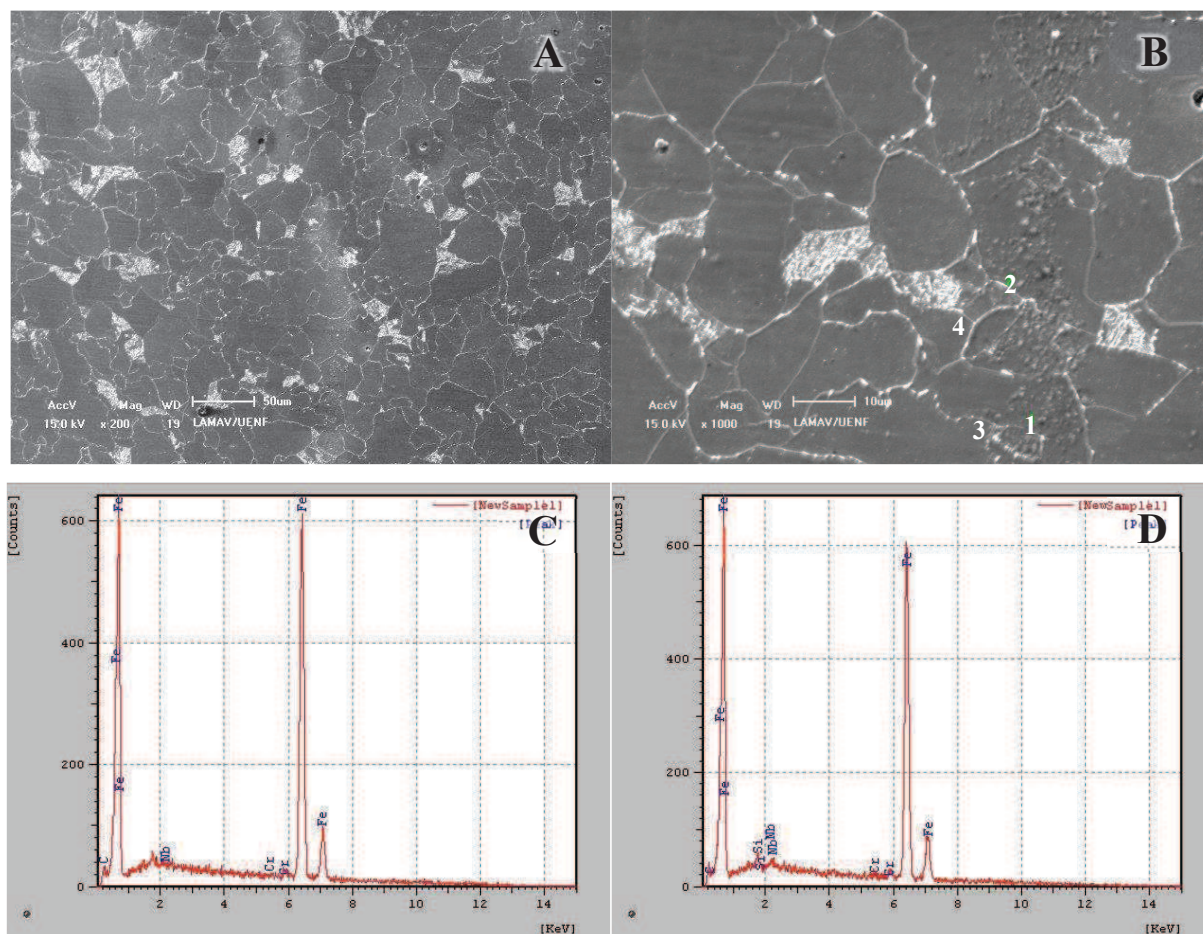
Ponto 5

Figura 84 - Micrografia da amostra envelhecida a 600°C durante 9 horas e os espectros da microanálise EDS pontual das partículas 4 e 5.

As micrografias Figuras 85 A e B mostram uma região da amostra nesta condição na qual foi encontrado um grande agregado de precipitados em linha que atravessa vários grãos de ferrita.

A análise EDS pontual das partículas desse complexo foi realizada nos pontos 1 e 2 da Figura 85 B, cujos espectros são mostrados nas Figuras 85 C e D, respectivamente. Os principais elementos encontrados nesta análise foram Fe, C, Cr e Nb, indicando que esses precipitados são essencialmente carbeto complexo de nióbio e cromo.

Também foram realizadas microanálises sobre os pontos 3 e 4 da Figura 85 E e F, os quais estão localizados sobre partículas nos contornos de grão entre α/α . Os espectros desses pontos indicam que são precipitados carbeto de nióbio.



Ponto 1

Ponto 2

Figura 85 – A-B) Micrografias da amostra envelhecida a 600°C durante 9 horas e C-D) os respectivos espectros da microanálise EDS realizada sobre os pontos 1 e 2 identificados na Figura 85 B.

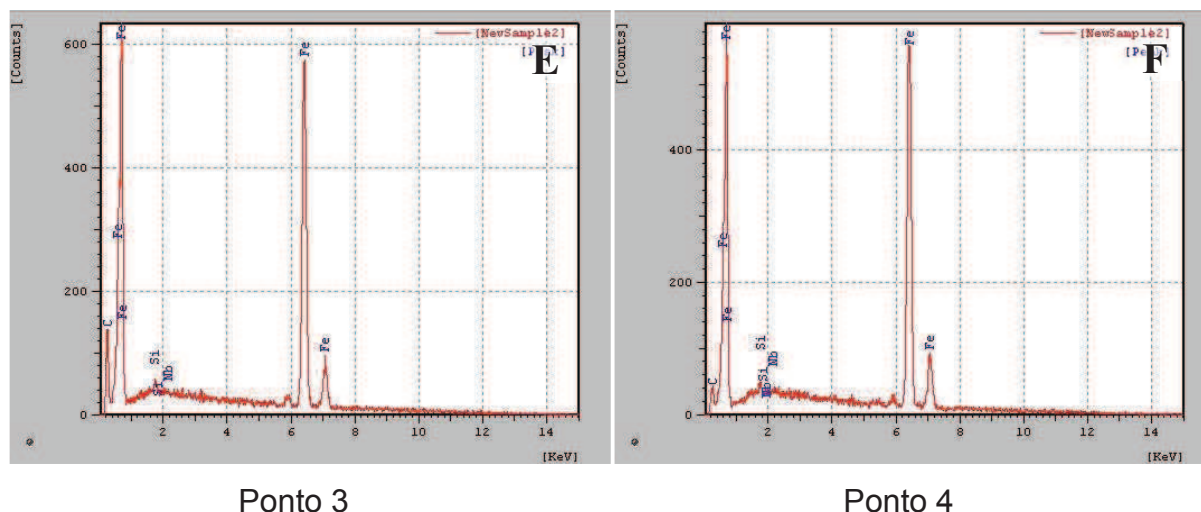


Figura 85 (continuação) – E-F) Respectivos espectros da microanálise EDS realizada sobre os pontos 3 e 4 identificados na Figura 85 B.

Também se observou na amostra envelhecida a 600°C durante 9 horas o microconstituente MA. Este microconstituente foi observado na cor marrom clara no microscópio óptico confocal (Figura 86 A) enquanto apresenta-se em alto relevo quando visto por microscopia eletrônica de varredura (Figura 86 B). Esta morfologia e tonalidade do microconstituente MA foi também encontrada por Armendro et. al. (2012) e Biss e Cryderman. (1971).

Foram realizadas microanálises pontuais sobre três pontos localizados neste microconstituente. Os seus espectros indicaram a presença de carbeto complexo de nióbio, titânio e cromo.

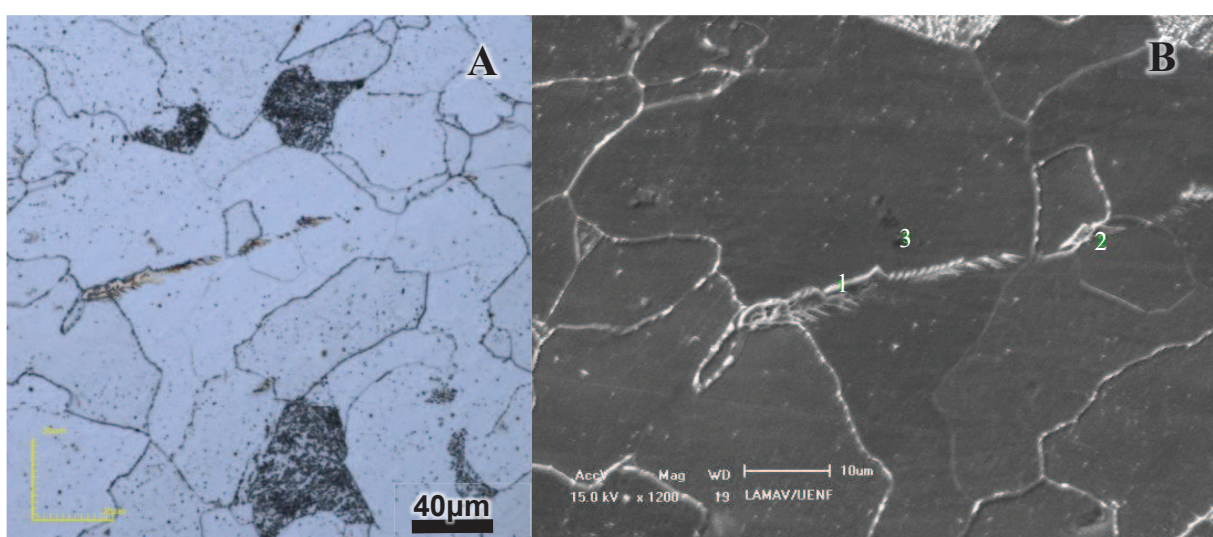


Figura 86 – A-B) Micrografias da amostra envelhecida a 600°C durante 9 horas obtida por A) microscopia óptica confocal; B) microscopia eletrônica de varredura.

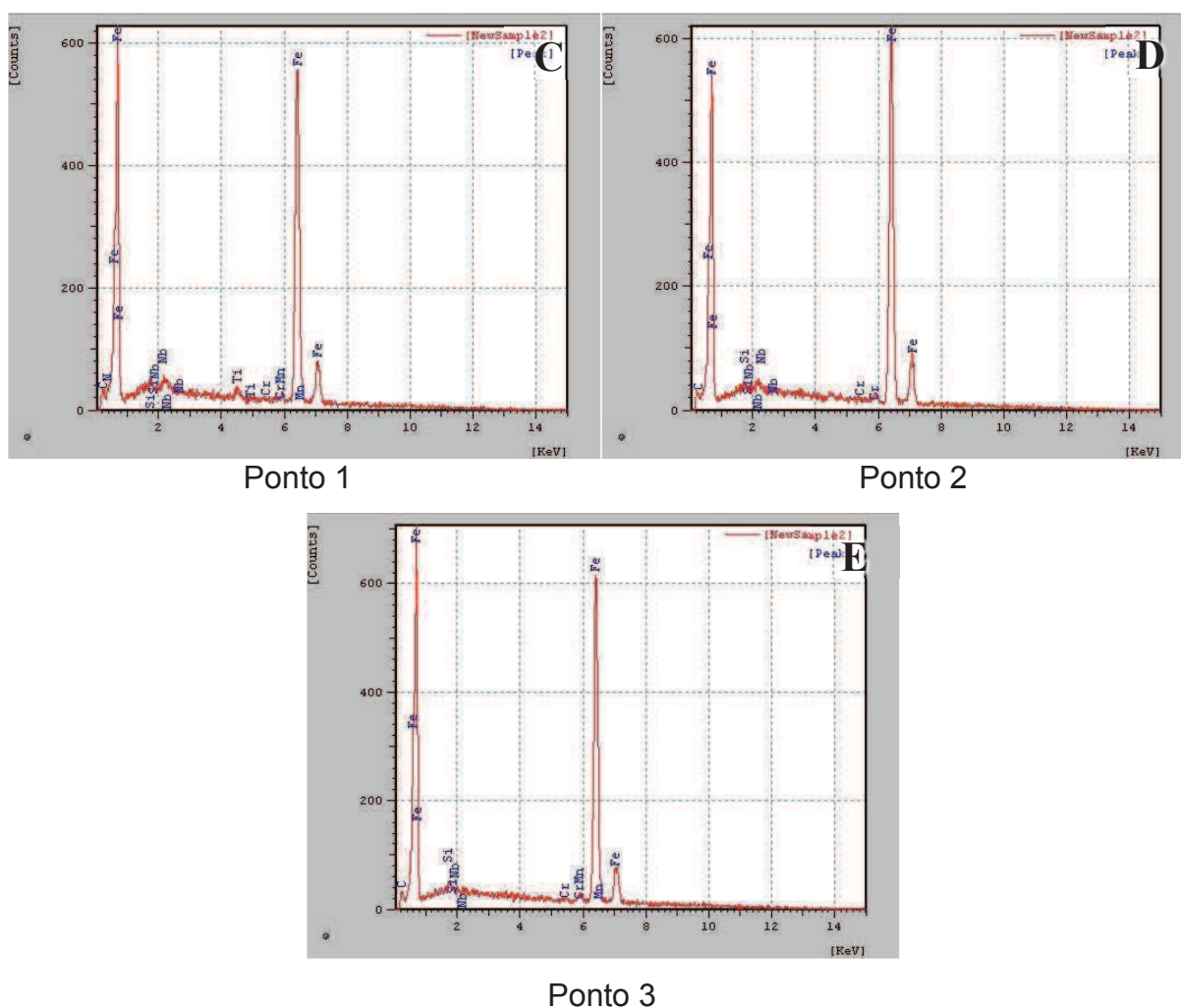


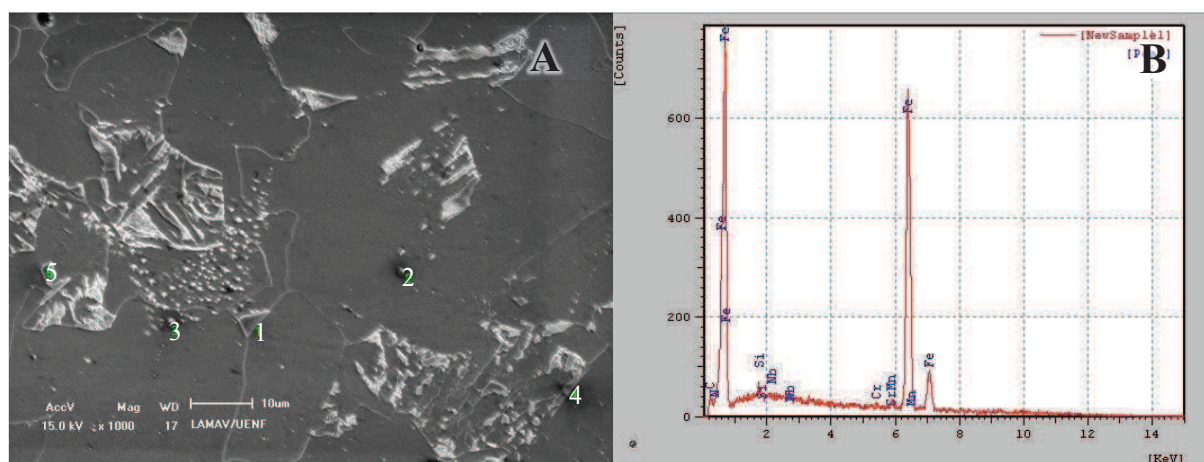
Figura 86 (continuação) – C-E) Respectivos espectros da microanálise EDS pontual das partículas 1, 2 e 3.

4.2.5 Amostra tratada isotermicamente a 800°C durante 9 horas

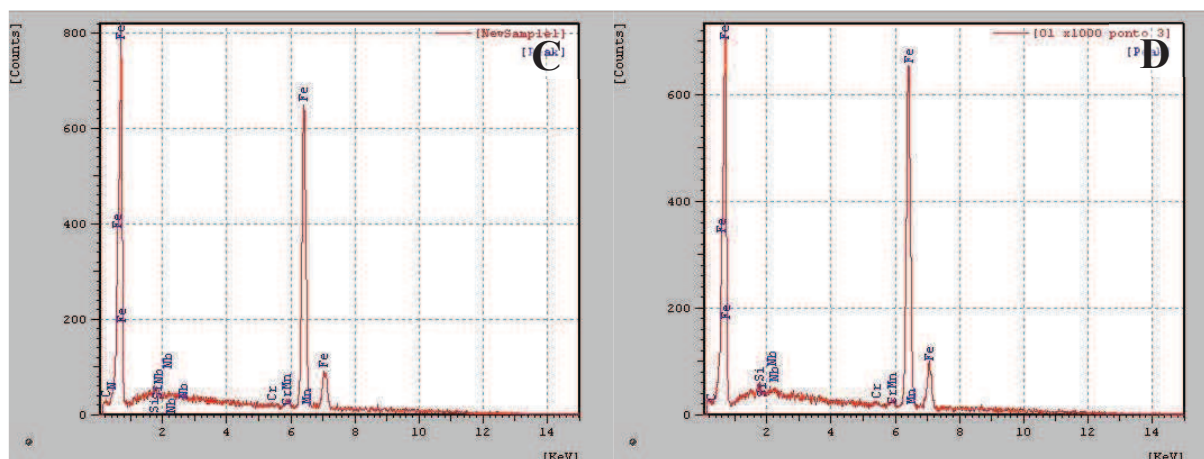
A microanálise pontual EDS para identificação dos precipitados presentes na microestrutura foi realizada sobre 8 pontos das micrografias das Figuras 87, 88 e 89.

A Figura 87 A apresenta uma micrografia mostrando o aspecto geral dos principais precipitados encontrados na região mais externa da amostra. É possível observar nesta micrografia a presença de 2 tipos de precipitados sobre a matriz ferrítica: (i) alinhados ao longo da ferrita e (ii) dispersos dentro dos grãos poligonais, além do microconstituente MA. O espectro dos pontos 1 e 5 mostram que o microconstituente MA apresentado é rico em carbono, nióbio e cromo.

Foi realizada a microanálise dos precipitados dos tipos 2 e 3 nos pontos 2, 3 e 4, respectivamente. Foi constatado que as partículas analisadas correspondem à carbonitretos e carbetos complexos de nióbio e cromo.

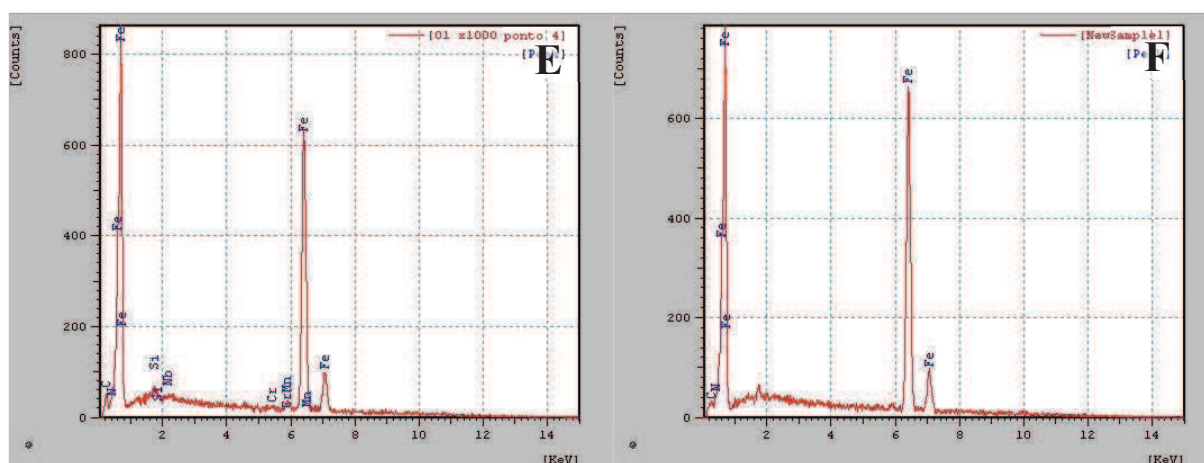


Ponto 1



Ponto 2

Ponto 3



Ponto 4

Ponto 5

Figura 87 – Micrografia da região mais externa da amostra tratada a 800°C durante 9 horas e os respectivos espectros das microanálises EDS realizada sobre os pontos 1-5 identificados na Figura 87 A.

As micrografias das Figuras 88 e 89 apresentam a microestrutura encontrada na região central da amostra tratada a 800°C. A princípio é claramente percebida a maior quantidade de constituintes MA e o maior tamanho destes e dos precipitados alinhados. Foram realizadas, para fim de comparação, as microanálises EDS do microconstituente MA e dos precipitados alinhados encontrados na região central da amostra.

A microanálise EDS do ponto 1 da micrografia da Figuras 88 e do ponto 2 da Figura 89 indicam que os precipitados alinhados encontrados na região central da amostra são carbonitreto e carbeto de nióbio e cromo, respectivamente. Já as microanálises EDS realizadas sobre o microconstituente MA no ponto 2 da Figura 88 e no ponto 1 da Figura 89 mostraram a presença de carbono, nitrogênio, cromo, vanádio e nióbio.

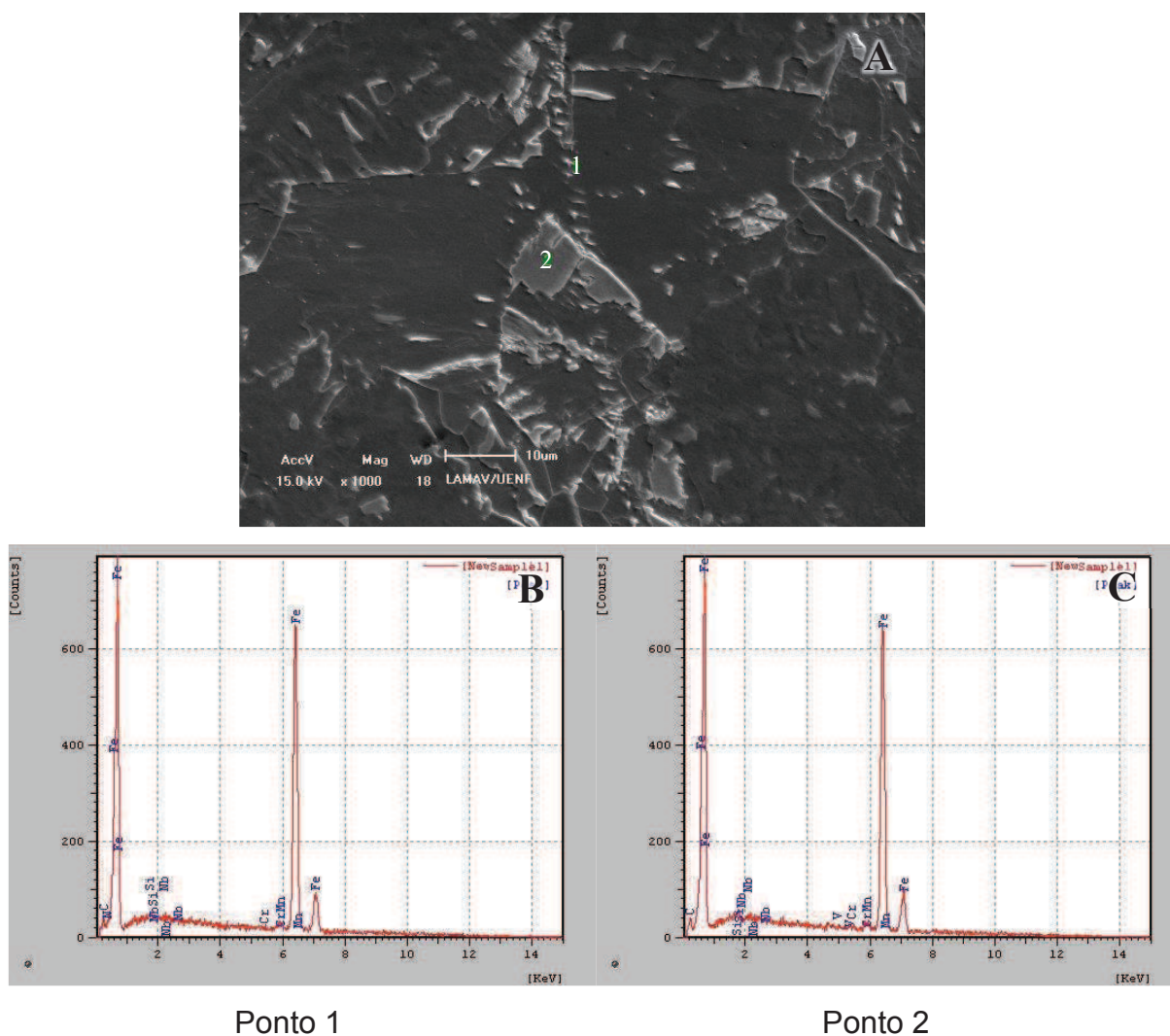


Figura 88 – Micrografia da região central da amostra tratada a 800°C durante 9 horas e os espectros da microanálise EDS realizada sobre os pontos identificados na Figura 88 A.

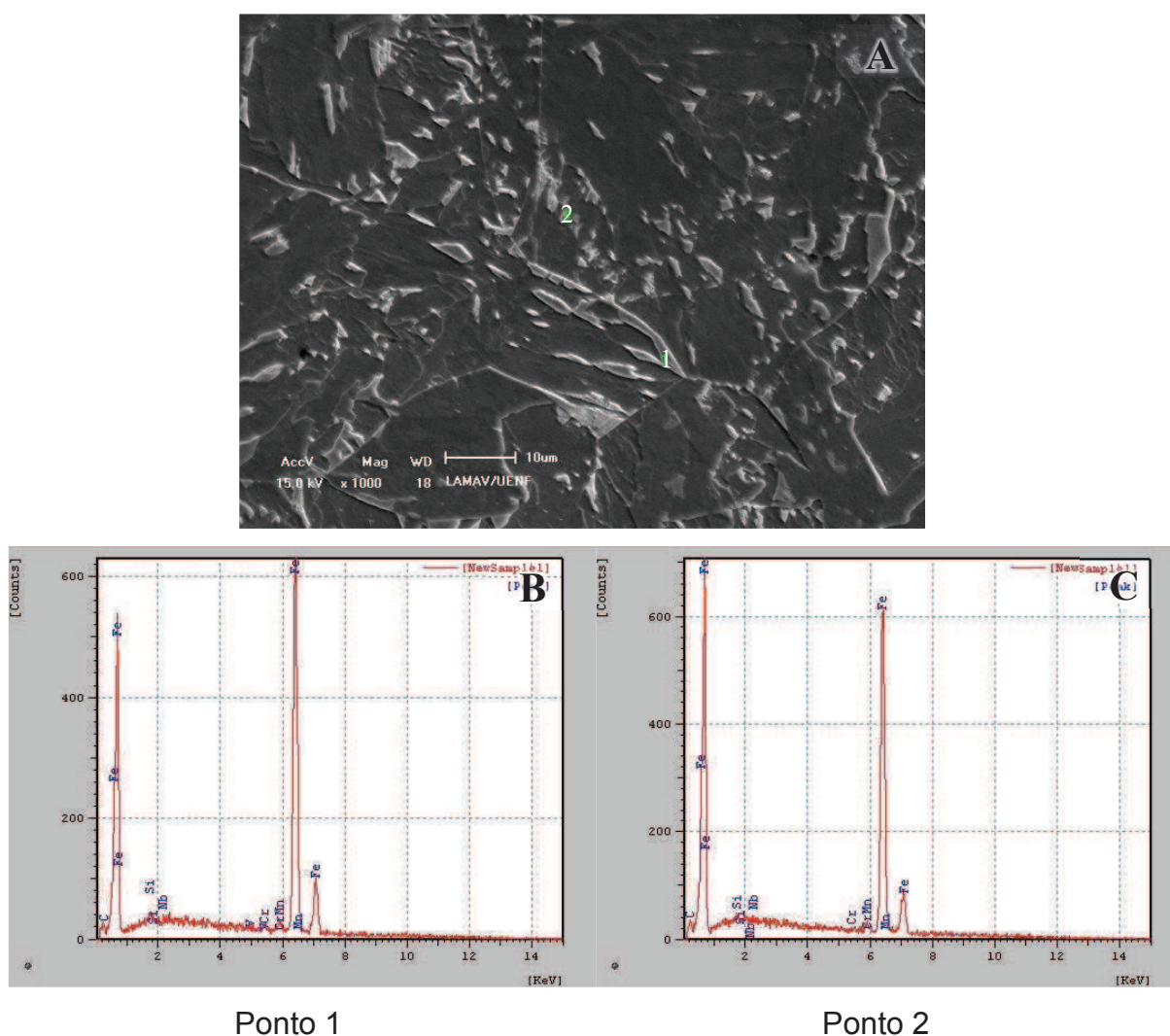


Figura 89 - Micrografia da região interna da amostra tratada a 800°C durante 9 horas e os espectros da microanálise EDS realizada sobre os pontos identificados na Figura 89 A.

4.2.6 Amostra tratada a 350°C durante 4 horas

As micrografias das Figuras 90 A e 91 A apresentam a microestrutura encontrada na amostra tratada isotermicamente a 350°C durante 4 horas. Conforme pode ser observado, a amostra apresenta uma microestrutura constituída de grãos de ferrita irregulares e partículas de contraste branco dispersas na matriz ferrítica e também nos contornos de grãos. Foram realizadas, para fim de identificação, as microanálises EDS dessas partículas e dos precipitados alinhados para investigação de sua composição química.

Os espectros dos pontos 1 e 2 da Figura 90 A encontram-se sobre dois aglomerados de partículas de contraste branco e são mostrados nas Figuras 90 B e C, respectivamente. A análise dos resultados encontrados permite concluir que estas partículas são de carbetos de ferro – cementita.

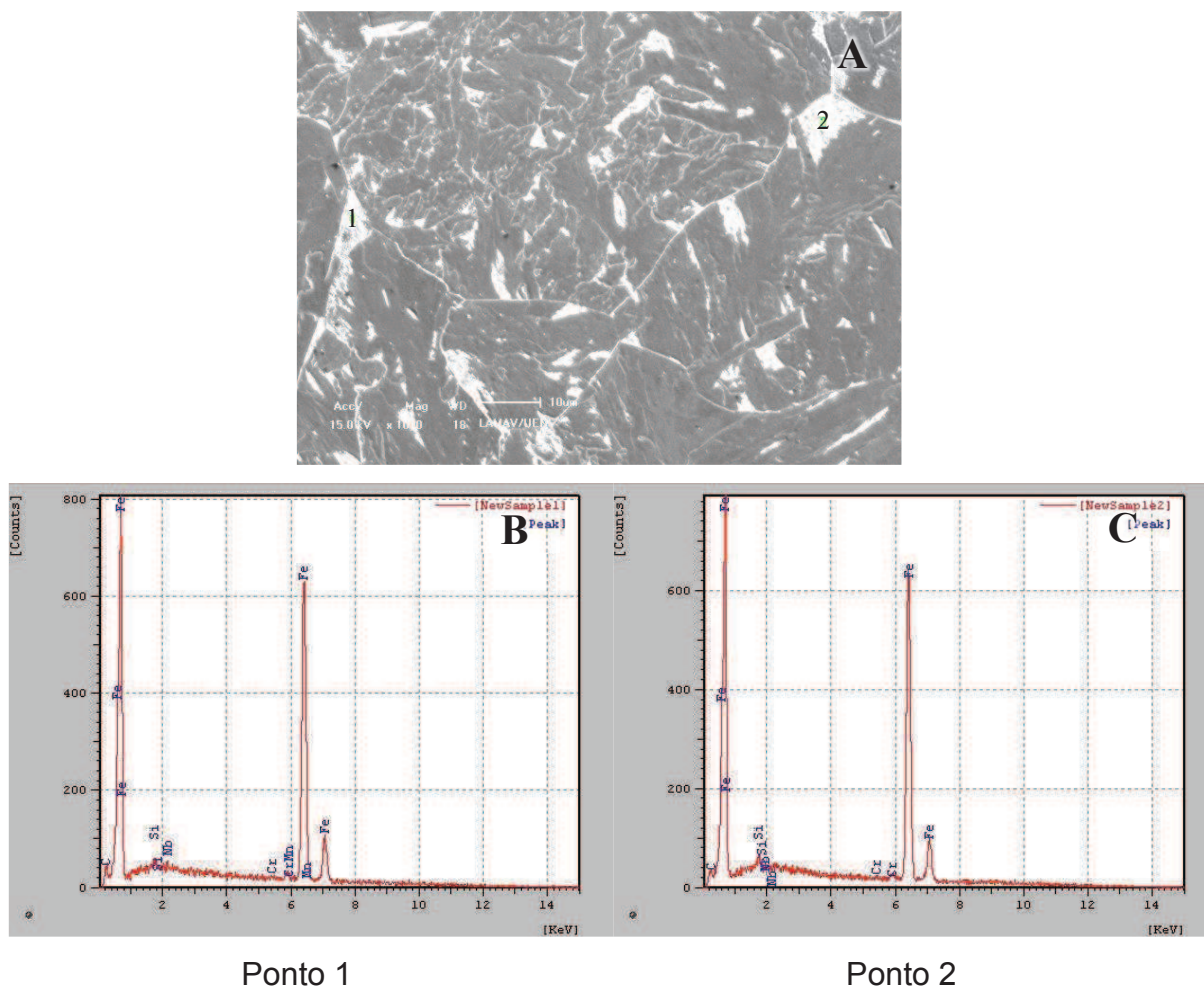
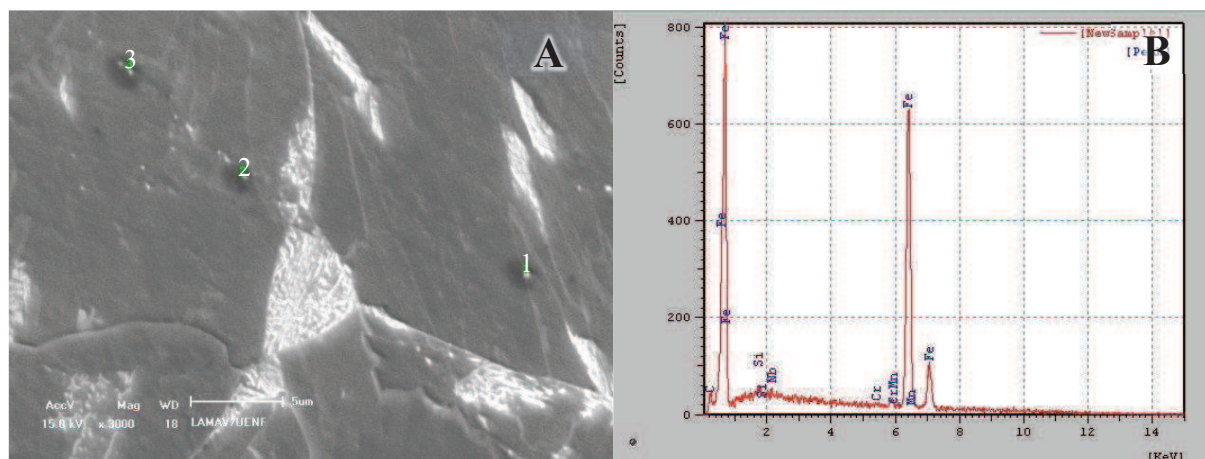
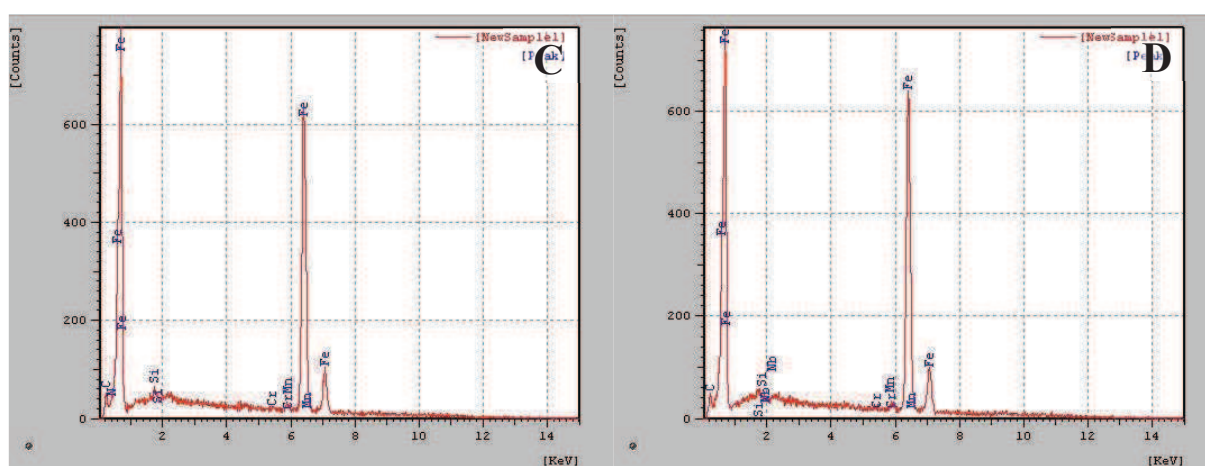


Figura 90 – A) Micrografia da amostra tratada isotericamente a 350°C durante 4 horas e B-C) os respectivos espectros da microanálise EDS realizada sobre os pontos identificados na Figura 90 A.

A microanálise EDS do ponto 1 e 3 das micrografias das Figuras 91 A, indicam que os precipitados alinhados encontrados na amostra são carbeto de nióbio e cromo. Já a microanálise EDS realizada sobre pelo ponto 2, o qual assinala outro precipitado do mesmo alinhamento, apontou a existência de um carbonitreto de nióbio cromo.



Ponto 1



Ponto 2

Ponto 3

Figura 91 – A) Micrografia da amostra tratada isotermicamente a 350°C durante 4 horas e B-D) os espectros da microanálise EDS realizada sobre os pontos identificados na Figura 91 A.

A seguir na Tabela 7 são apresentados a morfologia e o tamanho aproximado, assim como a composição química elementar de acordo com os espectros EDS das inclusões não metálicas e dos precipitados presentes nas amostras. Na Tabela 8 são apresentados o tipo, o tamanho aproximado e a composição elementar das partículas encontradas em cada uma das condições das amostras.

Como pode ser observado na Tabela 7, as partículas de inclusões não metálicas com morfologia globular de óxido de cálcio apresentam menor tamanho 1,06 – 1,7 μm . O tamanho médio das inclusões não metálicas encontradas em todas condições foi de 8,70 μm .

O cálcio também foi encontrado em inclusões contendo enxofre e fósforo de morfologia globular. Isto mostra que o cálcio exerceu seu papel de forma eficaz, pois de acordo com Turkdogan (1996), o cálcio é responsável por modificar a morfologia dos sulfetos tornando-os mais globulares e, desta forma, reduzindo o efeito prejudicial do enxofre na ductilidade e também na tenacidade do aço.

Este elemento também foi encontrado junto ao óxido de alumínio. É provável que estas partículas de segunda fase com morfologia irregular sejam de aluminato de cálcio, pois, de acordo com Turkdogan (1996), o cálcio também é adicionado com a finalidade de formar aluminatos de cálcio, ao invés de alumina. Nestes aluminatos também podem estar presentes outros elementos tornando a composição das partículas mais complexas. Também é constante a presença de partículas de óxidos de alumínio e de silício com morfologias poliédricas e irregulares.

No caso específico dos aços ARBL utilizados em tubos, o cálcio tem como objetivo principal a redução da susceptibilidade às trincas induzidas pelo hidrogênio (Cicutti et. al., 1997). Na Tabela 8 pode ser observado que os precipitados em todas as condições são carbeto de cromo e nióbio e também carbonitretos desses elementos. Em alguns destes precipitados, foi encontrada a presença de outros elementos, sendo o titânio encontrado com maior frequência. A distribuição ou localização de cada um deles em cada condição da amostra é dada de acordo com a classificação apresentada no item 4.2.1.

Tabela 7 – Morfologia, tamanho e composição das inclusões não metálicas encontradas em todas as condições.

Morfologia	Tamanho (µm)	Composição
Globular	1,06	O, Ca
Globular	1,70	O, Ca
Irregular	5,64	O, Al
Globular	1,70	O, Ca
Irregular	5,64	O, Al
Globular	1,70	O, Ca
Globular	7,02	O, Ca
Globular	2,02	O, Ca, Al, Si
Globular	8,40	O, Si, Al, Ca
Irregular	17,48	O, Al, Si
Irregular	47,55	O, Fe
Irregular	23,78	O, Fe, Si
Irregular	23,14	O, Fe, Si
Irregular	11,19	O, Fe, Si
Poliédrica	8,46	O, Si, Al
Globular	2,032	O, Ca, S, Al
Irregular	1,46	O, Si
Irregular	5,42	O, Si
Globular	4,32	S, Ca, O, Al
Poliédrica	8,14	O, Al
Poliédrica	10,41	O, Al
Poliédrica	10,625	O, Al
Irregular	5,80	O, Al
Irregular	10,62	O, Al
Irregular	5,80	O, Al
Globular	2,81	O, Al, Si, Ca, P
Globular	9,23	O, Al, Si, Ca, S
Globular	7,59	O, Al, Si, Ca, S
Irregular	14,38	O, Al, Ti
Irregular	3,88	O, Al

Tabela 7 (continuação) – Morfologia, tamanho e composição das inclusões não metálicas encontradas em todas as condições.

Morfologia	Tamanho (µm)	Composição
Poliédrica	4,00	O, Si
Poliédrica	2	O, Al
Globular	1,32	O, Ca, Si, Mn
Irregular	8,90	O, Al, Si
Irregular	5,68	O, Al, Si
Irregular	1,10	O, Al, Si, B

Tabela 8 – Tamanhos e composições dos precipitados intermetálicos encontrados em diversas condições.

Condição	Classificação	Tamanho (µm)	Composição
Como Recebida	Tipo 3	0,42	C, Nb, Cr
	Tipo 2	0,45	C, Nb, Cr
	Tipo 2	0,78	C, Nb, Cr
	Tipo 2	0,9	C, Nb, Ti, Cr
	Tipo 3	1,66	C, Cr
	Tipo 2	1,85	C, Nb
Recozida a 1100°C durante 1 hora	Tipo 1	0,39	C, Cr
	Tipo 3	0,47	C, Nb, Ti
	Tipo 2	0,66	C, N, Nb, Ti, Cr
	Tipo 2	0,86	C, N, Nb, Ti, Cr
	Tipo 2	1,05	C, N, Nb, Ti, Cr
	Tipo 3	1,31	C, Nb, Ti, Cr
Envelhecido a 600°C durante 9 horas	Tipo 1	0,25	C, N, Cr
	Tipo 1	0,4	C, N, Nb, Cr
	Tipo 1	0,63	C, Nb
	Tipo 1	0,64	C, Cr
	Tipo 3	1,13	C, Nb, Cr
	Tipo 3	1,17	C, Cr
	Tipo 1	1,17	C, Nb, Cr
	Tipo 3	1,25	C, Nb, Cr

Tabela 8 (continuação) – Tamanhos e composições dos precipitados intermetálicos encontrados em diversas condições.

Condição	Classificação	Tamanho (μm)	Composição
Envelhecido a 600°C durante 9 horas	Tipo 1	1,63	C, Nb
Tratado Isotermicamente a 800°C durante 9 horas	Tipo 3	0,5	C, N, Nb, Cr
	Tipo 3	1	C, Nb, Cr
	Tipo 2	1,49	C, Nb, Cr
	Tipo 1	2,88	C, N, Nb, Cr
Tratado Isotermicamente a 350°C durante 4 horas	Tipo 2	0,21	C, N, Nb, Cr
	Tipo 2	0,29	C, Nb, Cr
	Tipo 2	0,33	C, Nb, Cr

4.3 Difração de Raios X

Com objetivo de complementar o estudo e a identificação das fases verificadas por microscopia e microanálise EDS, foram selecionadas as amostras mais representativas para a sua caracterização através da difração de raios X.

A Figura 92 apresenta os difratogramas do aço em quatro condições (i) com estrutura bruta de solidificação por lingotamento contínuo, (ii) recozido a 1100°C durante 1 hora, tratado isotermicamente (iii) a 800°C durante 9 horas e (iv) a 350 durante 4 horas imediatamente após o recozimento de 1 hora a 1100°C.

Na Tabela 9 são apresentados os ângulos 2θ e a intensidade relativa de cada um dos cinco picos encontrados para cada amostra. Para todas as condições foi identificado que os picos encontrados correspondem à fase ferrita α , o que confirma as fases encontradas por análise microestrutural pelo microscópio ótico e microscópio eletrônico de varredura.

Apesar de apresentar-se sob diferente morfologia, a fase ferrita α apresentou-se em todas condições com o mesmo ângulo 2θ e distância interplanar (d). Conforme observado na Tabela 9, as intensidades relativas correspondentes ao mesmo plano da ferrita apresentaram uma variação significativa de uma amostra para outra. A maior intensidade relativa de determinado plano indica que seu posicionamento em relação ao feixe de incidência dos raios X favoreceu sua reflexão total.

Na Figura 92 são apresentados os difratogramas destas amostras. Pode-se observar nestes difratogramas de forma bem definida os picos da fase ferrita. Os picos das fases precipitadas, como carbonitretos encontrados em todas condições e a martensita e austenita presente no microconstituente MA da amostra tratada a 800°C durante 9 horas, não foram observados nos difratogramas devido à baixa fração volumétrica presente.

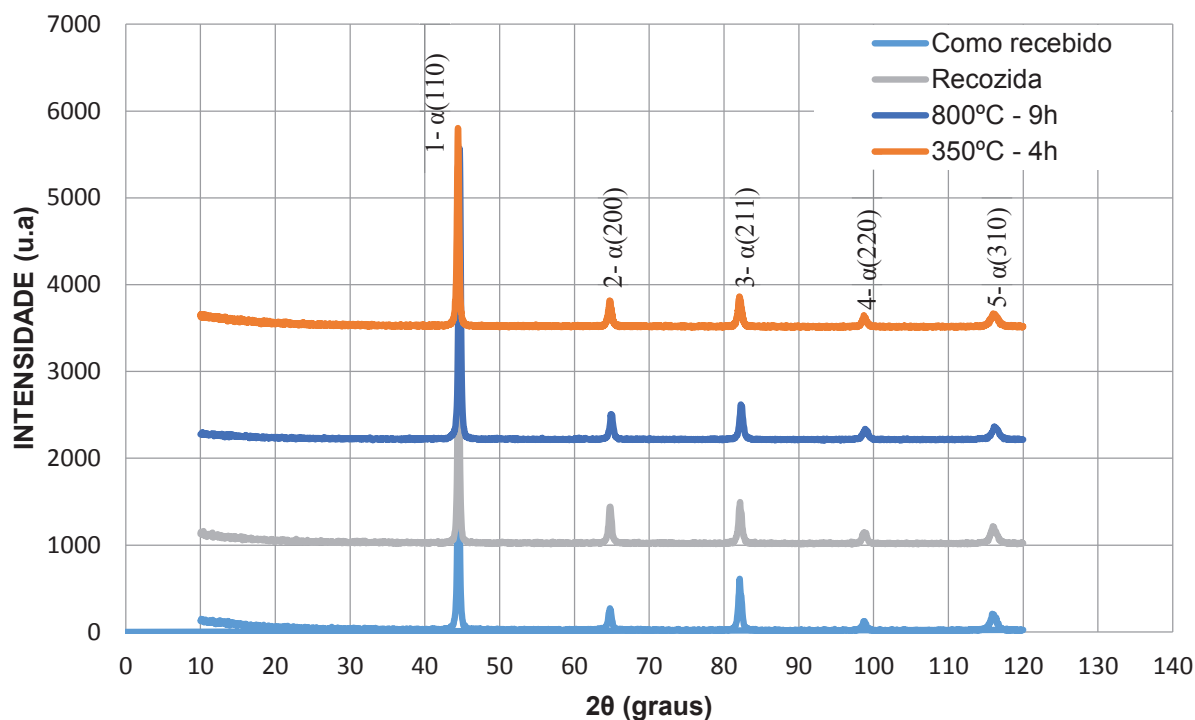


Figura 92 – Difratograma de raios X do aço em três condições: como recebida; recozida e tratado a 800°C durante 9 horas.

Tabela 9 – Ângulos de incidência e índice interplanar dos picos.

Pico	Como recebida			Recozida			800°C - 9h			350°C - 4h			Referência	
	2θ	d (Å)	IR	2θ	d (Å)	IR	2θ	d (Å)	IR	2θ	d (Å)	IR	HKL	d (Å)
1	44,50	2,036	1,00	44,45	2,038	1,00	44,65	2,029	1,00	44,42	2,029	1,00	110	2,01
2	64,70	1,441	0,08	64,75	1,440	0,15	64,85	1,438	0,09	64,7	1,441	0,14	200	1,428
3	82,10	1,174	0,21	82,15	1,173	0,17	82,25	1,172	0,12	82,06	1,174	0,16	211	1,166
4	98,60	1,017	0,04	98,70	1,016	0,05	98,70	1,016	0,03	98,74	1,016	0,06	220	1,01
5	115,85	0,910	0,07	115,95	0,909	0,07	116,10	0,909	0,05	115,98	0,909	0,07	310	0,904

IR = Intensidade Relativa

4.4 Propriedades Mecânicas

4.4.1 Durezas

No gráfico da Figura 93 são apresentadas as durezas Vickers médias encontradas nas amostras em cada uma das condições estudadas e suas respectivas barras de erro de desvio padrão.

Conforme pode ser observado, a amostra como recebida apresenta maior dureza, valor que pode ser justificado pela presença de uma microestrutura ferrítica de morfologia predominantemente acicular. Também pode ser verificado que essas medidas apresentaram maior erro em consequência da maior variação da dureza, a qual é causada pela presença de uma microestrutura heterogênea constituída de diferentes constituintes.

No caso do processamento do API X-70 através de laminação controlada, Shin et. al. (2006) afirmam que uma maior fração volumétrica de ferrita acicular pode ser conseguida através da laminação na região monofásica. Aços microligados que possuem uma maior fração volumétrica de ferrita de morfologia acicular apresentam maior patamar superior de energia Charpy e menor temperatura de transição dúctil frágil.

Além de melhorar as propriedades mecânicas, Beidokhti (2008) e Mazancova (2008) afirmam que a ferrita acicular fornece maior resistência à fragilização pelo hidrogênio e por sulfeto, proporcionando maior segurança em relação às falhas de aços que trabalham em meios contendo sulfeto de hidrogênio. Mazancova (2008) ainda explica que o arranjo da morfologia da ferrita proporciona boa tenacidade, e conseqüentemente, resistência à fragilização pelo hidrogênio e pelo sulfeto, pois a ferrita acicular possui um arranjo intertravado e está conectada com interfaces de alto-ângulo, as quais atuam como obstáculos para propagação de trinca de clivagem, pois as interfaces de alto ângulo forçam a trinca de clivagem a mudar microscopicamente o seu plano de propagação a fim de acondicionar a formação de uma nova trinca cristográfica.

Após o recozimento, a dureza da amostra decresceu significativamente, pois todas morfologias da ferrita foram convertidas em ferrita poligonal, a qual apresenta menor dureza. No entanto, devido à homogeneização da microestrutura, a variação da dureza apresentou-se bastante menor.

O tratamento de envelhecimento de 1 hora a 600°C promoveu um aumento da dureza. Para um tempo 3 horas deste tratamento, a dureza sofreu uma pequena diminuição e novamente, após 9 horas de tratamento, a dureza aumentou. Estas variações na dureza das amostras envelhecidas provavelmente estão associadas à presença de muitos elementos de liga em solução sólida que, mediante processos difusivos durante o tratamento térmico, podem alterar a morfologia, tamanho e coerência dos diversos precipitados.

Para outro aço ARBL, Das et. al. (2007) encontrou uma maior dureza após o envelhecimento a 500°C devido a maior coerência dos precipitados, os quais foram identificados como precipitados de Cu-ε.

Ruiz et. al. 2012 também submeteu um aço microligado com nióbio, titânio e vanádio a tratamentos de envelhecimento a temperaturas entre 204 a 650°C por 30 minutos previamente recozidos a 1100°C por 30 minutos e temperados. Os valores de microdureza mais elevados foram obtidos no tratamento de envelhecimento a 204°C. A variação da microdureza foi explicada pela presença de carbonitreto de nióbio e titânio. Tais precipitados também foram encontrados na amostra envelhecida a 600°C por 9 horas.

As durezas das amostras tratadas isotermicamente a 800°C durante 3 horas e 9 horas apresentadas no gráfico são referentes a região central das amostras. Banadkrouki (2006) uma dureza próxima à 216HV10 num aço microligado com microestrutura predominantemente composta de ferrita granular, o mesmo constituinte encontrado no centro das amostras estudadas neste trabalho.

As Figuras 56 e 57 mostram as durezas ao longo das amostras tratadas isotermicamente durante 3 e 9 horas, respectivamente. Como pode ser observado, a borda da amostra apresentou menor dureza em relação ao centro. Apesar de ser constituída principalmente da fase ferrita, as morfologias encontradas ao longo da amostra são distintas. Nas bordas, predomina a ferrita de equilíbrio (poligonal), enquanto nos centros as microestruturas das amostras são constituídas de ferrita de não-equilíbrio, isto é, ferrita bainítica granular, a qual de acordo com Suikkane (2009) possui maior densidade de discordâncias interna. De acordo com Cizek (2001), esta diferente densidade de discordâncias pode ser justificada principalmente pela acomodação das tensões causadas pelas mudanças de volume que acompanham a transformação a temperaturas relativamente baixas. Além disso, outro fato que explica

a maior dureza da região central é a existência de microconstituintes duros MA dispersos principalmente na ferrita bainítica granular.

A amostra tratada isotermicamente a 350°C durante 4 horas apresentou maior dureza que as outras amostras tratadas termicamente, pois o resfriamento mais rápido até temperaturas ainda mais baixas dificultou a difusão do carbono deixando a ferrita que compõe a bainita mais dura.

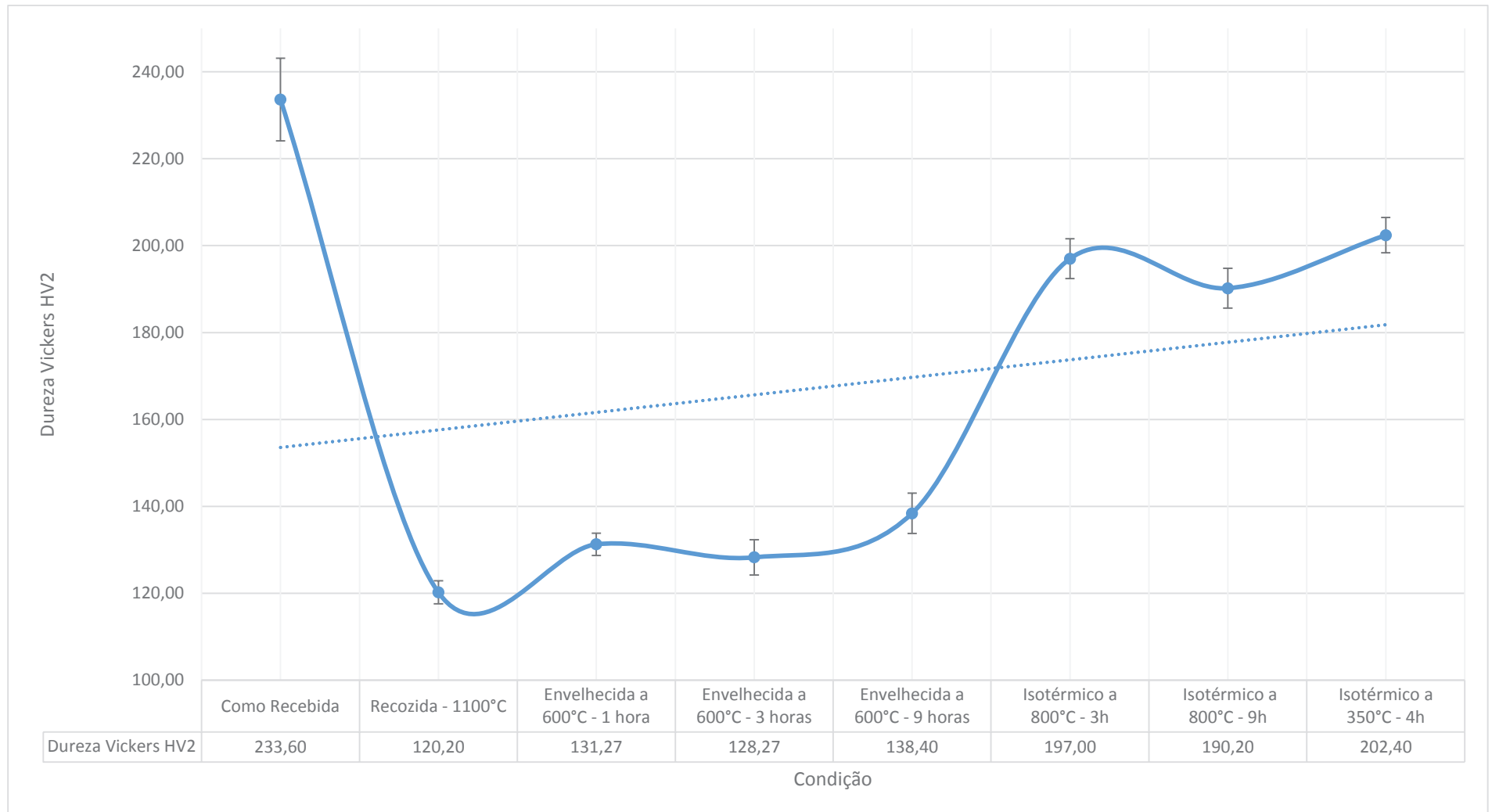


Figura 93 – Gráfico mostrando as durezas médias das amostras em diversas condições, a barra de erro de desvio padrão para cada valor.

4.4.2 Ensaio de Compressão

Os ensaios de compressão foram realizados para determinar a resistência mediante a tensão de escoamento e prever a deformação plástica em cada uma das condições a partir do coeficiente de encruamento.

O gráfico tensão versus deformação convencional antes da tensão máxima é apresentado na Figura 94. Na Figura 95 é mostrado o gráfico $\ln \epsilon_v$ e $\ln \sigma_v$ para deformações entre 10-15% (após a tensão de escoamento). Na Tabela 10 são apresentados os valores da tensão de escoamento, coeficiente de encruamento (n) e constante plástica de resistência (K).

Como pode ser observado na Tabela 10, os maiores valores da tensão de escoamento correspondem ao corpo de prova do aço ARBL como recebido. Estes valores devem-se à uma microestrutura constituída principalmente de ferrita de morfologia acicular. Embora não tenha sido tratado termomecânicamente, o material na condição como recebida apresenta uma alta tensão de escoamento. Zhao et. al (2003) encontrou para um aços microligados processado por laminação controlada simulada em laboratório com microestruturas de acicular e ferrita ultrafina as tensões de escoamento de 529 e 477 MPa, respectivamente.

Após o tratamento térmico de recozimento a 1100°C, o aço ARBL aqui estudado apresentou uma diminuição expressiva da tensão de escoamento, pois a microestrutura passou a ser constituída de ferrita poligonal e perlita. A ferrita de morfologia poligonal poderia apresentar maior tensão de escoamento caso o tamanho médio dos grãos produzidos fosse menor, sendo ideal grãos ultrafinos para aplicações em dutos. Muszka et. al. (2006) estudou a variação das propriedades mecânicas de aços API-X65 de acordo com o tamanho de grão ferrítico. Verificou-se que os encontrados valores de tensão escoamento para aços com tamanhos médio de grão entre 3,02 e 12,34 micrômetros encontram-se acima do valor encontrado aqui.

Mesmo se fosse possível conseguir grãos ultrafinos após um simples tratamento de recozimento, Zhao et. al. (2003) afirma que a ferrita acicular proporcionaria melhores propriedades mecânicas ainda melhores devido aos carbeto dispersos na microestrutura, a maior densidade de discordâncias emaranhadas e também devido ao desarranjo das placas (lamelas) de ferrita.

Após o envelhecimento a 600°C durante 9 horas, a tensão de escoamento apresentou uma pequena diminuição, o que indica que, para este tempo de tratamento

ocorreu, provavelmente ocorreu difusão alterando a morfologia, o tamanho e a coerência dos diversos precipitados presentes.

Conforme visto anteriormente, o tratamento isotérmico a 800°C durante 9 horas causou a diminuição da dureza em relação a dureza à amostra submetida ao mesmo tratamento durante 3 horas. Este decréscimo indicou que para o tempo de tratamento de 9 horas provavelmente já ocorre o superenvelhecimento do material. No entanto, a alta densidade de discordâncias da ferrita bainítica granular proporcionou um limite de escoamento de aproximadamente 410MPa, um valor alto se comparado aos encontrados nos outros tratamentos.

Analisando as curvas tensão versus deformação de Figura 94 e $\ln \epsilon_v$ e $\ln \sigma_v$ da Figura 95 e também os valores de n apresentados na Tabela 10, pode-se afirmar que o material na condição como recebida apresenta um valor alto de n que sofre decréscimo durante o recozimento e pode ser recuperado com os tratamentos térmicos de envelhecimento e isotérmico. Isto indica que este material apresenta um bom comportamento mecânico onde se exige resistência mantendo também a ductilidade.

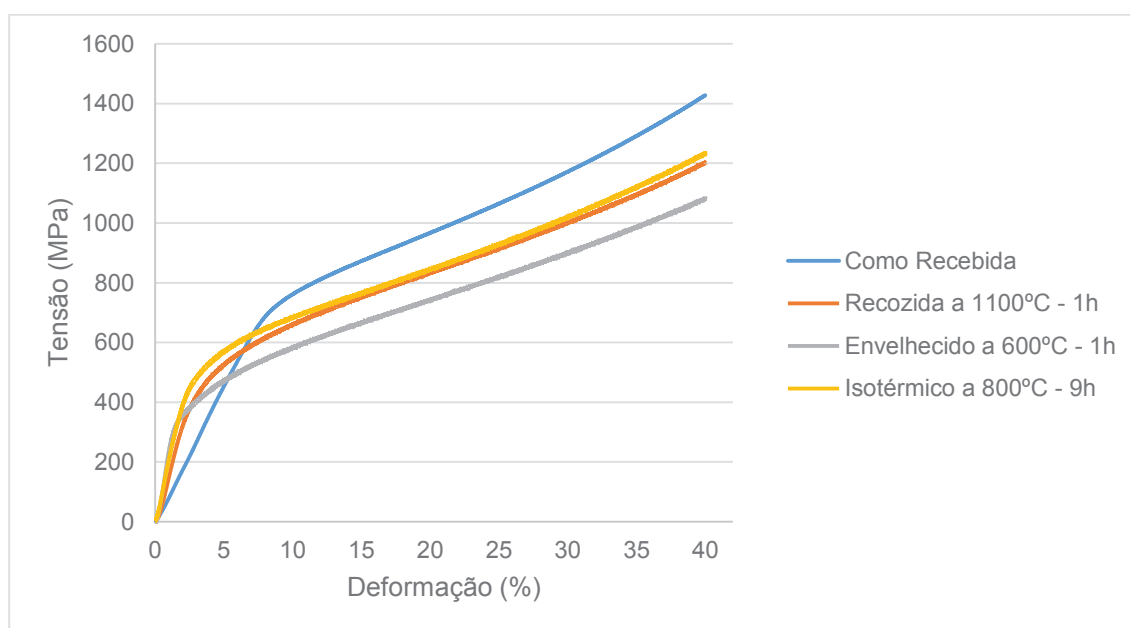


Figura 94 – Curvas tensão (MPa) versus deformação (%).

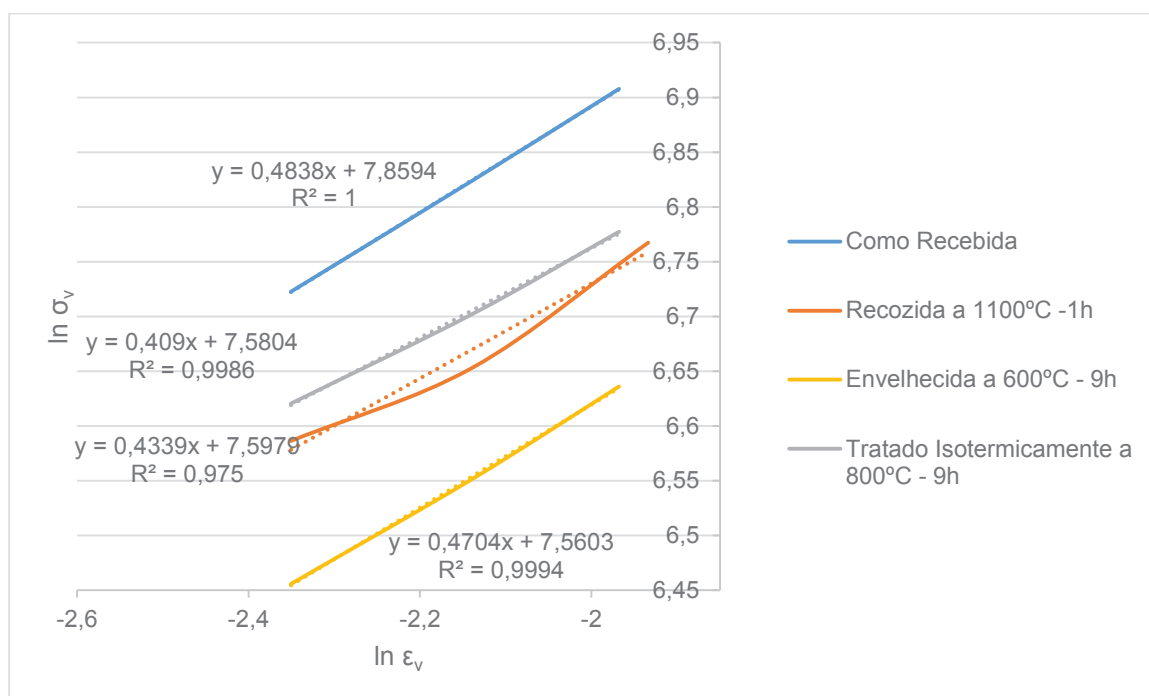


Figura 95 – Determinação dos valores de n e K através do gráfico $\ln \epsilon_v$ e $\ln \sigma_v$.

Tabela 10 – Tensão de escoamento, coeficiente de encruamento e coeficiente de encruamento.

	Como Recebida	Recozida a 1100°C – 1 h	Tratado Isotermicamente a 800°C – 9h	Envelhecida a 600°C – 9h
σ_e (MPa)	613,36	311,89	410,92	305,67
n	0,4838	0,4339	0,409	0,4704
K (Mpa)	2589,966	1994,005	1959,41	1920,422

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES

Em vista do que foi pesquisado e discutido neste trabalho, chegou-se às seguintes conclusões:

- As condições de resfriamento do processo de lingotamento contínuo e os elementos de liga presentes, foram responsáveis pela formação de uma microestrutura isotrópica constituída principalmente de ferrita acicular e também de ferrita de morfologias alotromórfica, idiomórfica, poligonal, quase-poligonal, de Widmanstätten e de agregados de ferrita e carbeto. No caso particular da ferrita acicular, sua maior fração volumétrica formada foi favorecida pelo mecanismo de arraste de soluto que contribuiu com a formação de um produto de temperatura de transformação mais baixa.
- O tratamento de recozimento a 1100°C durante 1 hora eliminou a estrutura bruta de solidificação. Após este tratamento térmico, a microestrutura passou a ser constituída de ferrita poligonal e agregados de ferrita e carbeto (perlita) e algumas partículas foram dissolvidas. A disposição heterogênea de precipitados foi responsável pela distribuição polimodal do tamanho de grão.
- As temperaturas críticas Ac_1 e Ac_3 encontradas neste aço diferenciaram-se daquelas encontradas no diagrama de equilíbrio Fe-C principalmente devido à presença de elementos de liga. A temperatura Ac_1 distinguiu-se mais que a temperatura Ac_3 , pois acima da temperatura Ac_1 parte das partículas que ancoram os contornos foram solubilizadas.
- O tratamento de envelhecimento a 600°C não apresentou alterações microestruturais significativas quando comparada à amostra recozida, exceto no que se diz respeito à morfologia da perlita.
- As diferentes taxas de resfriamento experimentadas pelas regiões das amostras tratadas isotermicamente a 800°C resultaram numa diferença microestrutural entre a borda e o centro das amostras. As microestruturas da borda, entre a borda e o centro e no centro apresentaram, respectivamente: 1) ferrita poligonal, 2) ferrita quase-poligonal, 3) ferrita bainítica granular com a presença do microconstituente martensita austenita.
- O tratamento isotérmico a 350°C foi responsável pela formação de uma microestrutura constituída de bainita. Este tratamento ajudou a discernir a bainita da perlita encontrada no tratamento de recozimento, que, por muitas vezes, foi chamada de bainita por outros autores.

- Nas diversas condições de tratamento térmico foram encontrados 3 tipos de precipitados classificados de acordo com a sua distribuição na microestrutura: 1) situados nos contornos dos grãos, 2) alinhados ao longo da ferrita e 3) dispersos dentro dos grãos poligonais de ferrita. A partir da microanálise EDS identificou-se que estes precipitados são principalmente carbeto e carbonitretos de cromo e nióbio com a presença de outros elementos como o titânio. Também foram observadas partículas de inclusões não metálicas globulares de óxido de cálcio e de aluminato de cálcio e, poliédricas e irregulares de óxidos de alumínio e silício.
- A maior dureza exibida pela amostra na condição como recebida se deve a presença de uma microestrutura constituída principalmente de ferrita acicular e sofreu um forte decréscimo após o tratamento de recozimento, onde a microestrutura é formada de ferrita poligonal. Durante os tratamentos de envelhecimento e isotérmico estas durezas experimentaram um aumento devido à difusão dos elementos de ligas que influenciaram no tamanho, morfologia e coerência das partículas. Além disso, o tratamento isotérmico a 800°C e 350°C foram responsáveis pela formação de uma microestrutura constituída principalmente de ferrita bainítica granular e bainita, respectivamente, os quais apresentam maior dureza.
- Os valores do coeficiente de encruamento (n) indicam que os materiais apresentam boa tenacidade, resistência e ductilidade, proporcionada principalmente pelos elementos de liga presentes no aço ARBL estudado.

CAPÍTULO 6: SUGESTÕES

Como continuação deste trabalho sugere-se:

- Realizar simulação de tratamento termomecânico Gleeble.
- Realizar dissolução da matriz ferrítica para identificar através da difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão as partículas presentes no aço;
- Avaliar as propriedades mecânicas através dos ensaios de tração e impacto Charpy em diferentes temperaturas para avaliar a temperatura de transição dúctil-frágil.
- Identificar os precipitados coerentes responsáveis pelo aumento da dureza nas amostras e o mecanismo de precipitação interfásica através da microscopia eletrônica de transmissão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Albuquerque, S. F.; Silva, R. S.; Maciel, T. M.; Almeida, S. M.; Bracarense, A. Q. (2012) Estudo do comportamento do aço API 5L X80 quando submetido à soldagem por processo automatizado. Soldagem & Inspeção. Vol. 17 no. 2.
- Armendro, B. N.; González, R. M. F.; Goldenstein, H.; Falleiros, N. A. (2012) Avaliação da Corrosão em Região Soldada e No Metal Base de Tupo API 5L X80 Em Meio Contendo Sulfeto de Hidrogênio. Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração. Vol. 9. N. 3. p. 220-227.
- Askeland, D. R.; Fulay, P. P.; Wright, W. J. (2010) The Science and Engineering of Materials. 6ª ed. Cengage Learning. USA. 922 p.
- ASM Handbook (1990) Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys. Vol. 1. EUA
- Babu, S. S.; Bhadeshia, H. K. D. H. (1990) A direct Study Of Grain Boundary Allotriomorphic Ferrite Crystallograpy. Materials Science and Engineering. A142. p 209-219.
- Babu, S. S.; Bhadeshia, H. K. D. H. (1991) A Direct Study of Grain Boundary Allotriomorphic Ferrite Crystallography. Materials Science and Engineering. A142. 209-219 p.
- Babu, S. S.; Bhadeshia, H. K. D. H. (1992) Stress and the Acicular Ferrite Transformation. Materials Science and Engineering. A156. 1-9 p.
- Babu, S. S. (2004) The Mechanisms Of Acicular Ferrite In Weld Deposits. Elsevier – Corrent Opinion in Solid State and Materials Science 8. 267-278.
- Bakkalog, A. (2002). Effect Of Processing Parameters On The Microstructure And Properties Of An Nb Microalloyed Steel. 56, October (2002), 263–272.

Barbaro, F. (1989) Formation of Acicular Ferrite at Oxide Particles in Steels. *Materials Science and Technology*. Vol 5. 1057-1068 p.

Beidokhti, B. (2008) Effects of alloying elements and microstructure on the susceptibility of the welded HSLA steel to hydrogen-induced cracking and sulfide stress cracking. *Materials Science and Engineering A* 507. p. 167-173.

Beidokhti, B.; Dolati, A.; Koukabi, A. H. (2009) Effects of alloying elements and microstructure on the susceptibility of the welded HSLA steel to hydrogen-induced cracking and sulfide stress cracking. *Materials Science and Engineering: A*. Vol. 507, , 167–173p.

Bhadeshia, H. K. D. H. (1985) Diffusional Formation Of Ferrite In Iron and Its Alloys. *Progress in Materials Science*, 29 (24): p. 321-386.

Bhadeshia, H. K. D. H. (2001) *Bainite in Steels*. 2^a ed. Institute of Materials. 460 p.

Bijen, J. (2003) *Durability of Engineering Structures: Design, Repair and Maintenance*, 1^a ed. Boca Raton, FL, USA. CRC Press. 262 p.

Biss, V.; Cryderman, R.L. (1971) Martensite and Retained Austenite in Hot-Rolled, Low-Carbon Bainitic Steels. *Metallurgical Transactions*. Vol. 2. P. 2267-2276.

Blanc, A.; McEvoy, M.; Plank, R. (1993) *Architecture and Construction in Steel*. E & FN Spon. 624 p

Bramfitt, B. L.; Speer, J. G. (1990) A Perspective on the Morphology of Bainite. *Metallurgical and Materials Transactions A* 21 (4). P 817-829.

Braz, J. L.; Reguly, A.; Strohaecker, T. R.; Pinheiro, F.; Craidy, P. (2006) *Desenvolvimento E Aplicações Dos Aços Dual Phase*. 61 Congresso Anual da ABM. Rio de Janeiro. p. 937-942.

Burgmann, F. A.; Xie, Y.; Cairney, J. M.; Ringer, S. P.; Killmore, C. R.; Barbaro, F.J.; Williams, J. G. (2008) The Effect Of Niobium Additions on Ferrite Formation In CASTRIP®. Materials Forum. Institute Of Materials Engineering Australasia Ltd. Vol. 32. p.9-12.

Callister Jr., W.D. (2008) Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 7ª ed. Rio de Janeiro. LTC Editora. 705 p.

Chen, L.; Matsuura, K.; Ohno, M.; Sato, D. (2012) Effects of Second Phase Particles on Migration of α/γ Interface during Isothermal α to γ Transformation. ISIJ International. Vol. 52. N. 10. p. 1841-1847.

Cicutti, C. E.; Madfias, J.; González, J. C. (1997) Control of Microinclusions in Calcium Treated Aluminium Killed Steels. Vol. 24. p. 155-159;

Cizek, P. (2001) Transformation Behaviour and Microstructure Of An API X80 Linepipe Steel Subjected to Simulated Thermomechanical Processing. Ostrava, Czech Republic. Metal. P. 1-8.

Cota, A. B.; Rodrigues, P. C. M.; Barbosa, R. A. N. M.; Santos, D. B. (2005) Influência Da Deformação Na Região de Não Recristalização Da Austenita Sobre a Transformação Em Resfriamento Contínuo Em Um Aço Bainítico de Baixo Carbono. Revista Escola de Minas, 58(2). p. 155-160.

Crooks, M. J.; Garratt-Reed, A. J.; Sande, J. B. V.; Owen, W. S. (1981) Precipitation and Recrystallization in Some Vanadium and Vanadium-Niobium Microalloyed Steels. Metallurgical Transactions A. Vol. 12A. p.1999-2013.

Das, A.; Das, S. K.; Sivaprasad, S.; Chatterjee, S.; Tarafder, S. (2007) Aging Effect on Microvoids Formation in HSLA Steel. Microalloyed Steels - Emerging Technologies And Applications.p. 260-268.

Ruiz Doñu , et. al. (2012)

Davis, J. R. (2001) *Alloying: Understanding the Basics*. Materials Park, OH. ASM International.

De Garmo, E. P.; Black, J. T.; Kohser, R. A. (2011) *DeGarmo's Materials and Processes in Manufacturing*. USA. John Wiley & Sons.

Dekkers, Rob (2002) *Non-Metallic Inclusion In Liquid Steel*. Tese de Doutorado. Universidade Católica de Lovaina, Lovaina, Bélgica.

Díaz-Fuentes, M, et. al (2003) *Analysis of Different Acicular Ferrite Microstructures in Low-Carbon Steels by Electron Backscattered Diffraction. Study of Their Toughness Behavior*. Metallurgical and Materials Transactions A 34, p. 2505–16.

Dieter, G. E. (1981) *Metalurgia Mecânica*. 2ª ed. Rio de Janeiro. Guanabara Koogan. 665 p.

Dominique, F.; Pineau, A.; Zaoui, A. (1998) *Mechanical Behaviour of Materials: Elasticity and Plasticity*, Vol. 1. 1ª ed. USA. Kluwer Academic Publishers. 456 p.

Doñu Ruiz, M. A.; Herrera, J. A. O.; Perrusquia, N. L.; Suárez, V. J. C.; Cruz, L. D. R. (2012) *Effect Of Aging Treatment in Micro-alloyed Steel*. MRS Proceedings. Vol. 1481.

Durand-Charre, M. (2004) *Microstructure of Steels and Cast Irons*. Paris, França. Springer. 417 p.

Dyudkin, D.A.; Grinberg, S.; Grabov, Nazarov, S. N.; Motrenko, S. A., Pogorelova, I. G. (2002). *Effect Of Calcium On The Quality Of Tube Steel*. Metallurgist. Vol. 46.

Edmonds, D. V.; Khalid, F. A. (1993) *Interphase Precipitation In Microalloyed Engineering Steels And Model Alloy*. Ingenta. 84–396p.

Edmonds, D. V.; He, K. (2002) *Formation Of Acicular Ferrite and Influence Of Vanadium Alloying*. Materials Science and Technology. Vol 18. 289-296 p.

Fernández, J.; Illescas, S.; Guilemany, J. (2007) Effect Of Microalloying Elements On The Austenitic Grain Growth In A Low Carbon HSLA Steel. *Materials Letters*. Vol. 61, , 2389–2392 p.

Ferreira, M. H. M.; Alcântara, N. G.; Ventrella, V. A. (2001) Microestruturas Do Metal De Solda Do Aço Api X-70 Soldado Com Arame Tubular AWS E81T1-Ni1. 3. MaProTec – Grupo de Desenvolvimento de Materiais e Processos Tecnológicos. Disponível em: http://www.dem.feis.unesp.br/maprotec/publica/publicado_2001/consolda2001ct34.pdf

Girina, O. A.; Fonshtein, N. M.; Storozheva, L. M. (1994). Structural steels - Effect Of Microalloying Elements on The Structure and Properties of Low-Carbon and Ultralow-cabon Cold-Rolled Steels. *Metal Science and Heat Treatment*. Vol. 36. 21–28 p.

Gladman, T. (1997) *The Physical Metallurgy of Microalloyed Stees*. Oxford. The Institute Of Materials. Maney Pub. 240 p.

Gosh et. al.; Haldar, A.; Chattopadhyay, P. P. (2007) Ageing Behaviour of Directly Quenched Copper Added Titanium-Boron Microalloyed Steels. *Microalloyed Steels - Emerging Technologies And Applications*. p. 298-306.

Hammond, C. (2009) *The Basics of Crystallography and Diffraction*. International Union of Crystallography. Oxford Science Publications. Oxford.

Hao Yu (2008) Influences of microstructure and texture on crack propagation path of X70 acicular ferrite pipeline steel. *Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material* 15, no. 6 p. 683–87.

Heckroodt, R. O. (2002) *Guide to the Deterioration and Failure of Building Materials*. Thomas Telford Publishing. 159 p.

Higgins, R. A. (1993) Applied Physical Metallurgy. 6^a ed. Londres, Inglaterra. Arnold – Hodder Headline Group. 576 p.

Honeycomb, R. W. K.; et. al. (2006) Steels Microstructure and Properties. 3^a ed. Elsevier. Oxford. 344 p.

HSLA-V Vanadium Steel Technology. <http://www.hsla-v.org/education1.php> [acessado em Abril de 2013]

Hull, D; Bacon, D. J. (2001) Introduction to Dislocations. Jordan Hill, Oxford, Inglaterra. Butterworth-Heinemann. 242 p.

Hwang, B.; Kim, Y. M.; Lee, S.; Kim, N. J.; Ahn, S. S. (2005) Correlation of Microstructure and Fracture Properties of API X70 Pipeline Steels. Metallurgical and Materials Transactions A. Vol. 36A.

Júnior, E. H. (2004) Investigação Experimental do Comportamento Dúctil de Aços API-x70 e Aplicação de Curvas de Resistência J- Δa para Previsão de Colapso em Dutos. Tese (Doutorado em Engenharia Naval e Oceânica). Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil. 167 p.

Kestenbach, H. J.; Campos, S. S. Morales, E. V. 2006. Role Of Interphase Precipitation In Microalloyed Hot Strip Steels. Materials Science and Technology. Vol. 22. 615–626 p.

Kim, Y. M.; Shin, S. Y; Lee, H.; Hwang, B.; Lee, S. Kim; N. (2007). Effects of Molybdenum and Vanadium Addition on Tensile and Charpy Impact Properties of API X70 Linepipe Steels. Metallurgical and Materials Transactions A. 38, 8, p. 1731–1742.

Krauss, G.; Thompson, S. W. (1995) Ferritic Microstructures in Continuously Cooled Low- and Ultralow- carbon Steels.

Kundu, S., Ghosh, A. Das, S.; Chatterjee, S. (2007) Ageing Behaviour of Boron Bearing HSLA Steel. *Microalloyed Steels - Emerging Technologies And Applications*. P. 321-330.

Kuziak, R.; Bold, T.; Cheng, Y. (1995) Processing Technology Materials Microstructure Control of Ferrite-Pearlite High Strength Low Alloy Steels Utilizing Microalloying Additions. *Journal of Materials Processing Technology*. Elsevier. Vol. 53, 255–262 p.

Lanjewar, H. A.; Tripathi, P.; Kumar, D. S.; Singhai, M.; Patra, P. K. (2013) Effect of Transformation Temperature and Accelerated Cooling on Development of Strength in Plain Carbon Steel with Ferritic Structure. steel-grips.com.

Leslie, W. C. (1981) *Physical Metallurgy of Steels*. USA. The McGraw-Hill Companies. 368 p.

Liu, Q.; Sun, Z.; Jia, A.; Zhang, L.; Huang, G.; Ren, Y. (2009) Austenitization Behaviors of X80 Pipeline Steel With High Nb and Trace Ti Treatment. *Journal of Iron and Steel Research, International*. 16, 6 (Nov. 2009), 58–62.

Luyckx, L.; Bell, J. R.; McLean, A.; Korchynsky (1970) Sulfide Shape Control in High Strength Low Alloy Steels. *Metallurgical Transactions*. Vol. 1 p. 3341-3350.

Ma, L.; Wang, M. Q.; Shi, J.; Hui, W. J.; Dong, H. (2008) Influence Of Niobium Microalloying On Rotating Bending Fatigue Properties Of Case Carburized Steels. *Materials Science and Engineering: A*. 498, 1-2 (Dec. 2008), 258–265.

Mazancova, E.; Mazanec, K. (1997) *Physical Metallurgy of Thermomechanical Treatment of Structural Steels*. Cambridge International Science Publishi. 130 p.

Mazancova, E.; Rucká, Z.; Mazanec, K. (2008) Contribution of Acicular Ferrite To the Increased Hydrogen Resistance Of Low Alloy Steel. *Metal* 2014.

Mazancova, E.; Jonsta, Z.; Wyslych, P.; Mazanec, K. (2004) The Influence of Acicular Ferrite Formation In Low-Carbon Steel On the Improvement of its Mechanical Properties. Metal 2004.

Muszka, K.; Majta, J.; Bienias, L. (2006) Effect Of Grain Refinement On Mechanical Properties. Metallurgy and Foundry Engineering . vol. 32. N. 2. p. 87-96.

Nicodemi, W. (2010) Acciao e Leghe non Ferrose. Itália. Zanichelli. 339 p.

Novikov, V. (2003) Concise Dictionary of Materials Science: Structure and Characterization of Polycrystalline Materials. Boca Raton, FL, USA. CRC Press.272 p.

Ohmori, Y. et. al.; (1971) Bainite In Low Carbon Low Alloy High Strength Steels. Transactions Of ISIJ 11(4). P 250-259.

Pérez, G. A.; García-Galán, S.; Pérez-Campos, R.; Juárez-Islas, J. A. (2004) Impacto Tecnológico De Aceros Grado API 5L X-70 Para La Fabricación De Ductos De 36” De Diámetro Resistentes Al Gas Amargo. INGENIERÍA – Investigacion y Tecnología. V. 1., pp. 17-26

Polanco, S. V.; Penteado, R. B.; Guimarães, V. A. (2006) Influência Da Microestrutura Na Temperatura De Referência T_0 Da Curva Mestra Em Aços De Alta Resistência E Baixa Liga. 17º CBECIMAT – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu.

Raghavan, V. (2011) Physical Metallurgy – Principles and Practice. 2ª ed. Nova Deli, India. PHI Learning Private Limited. 232 p.

Reed-Hill, R. E.; Abbaschian, R.; Abbaschian, L. (2010) Physical Metallurgy Principles. 4ª ed. Cengage Learning. USA. 750 p.

Santos, I. M. C. (2013) Elaboração de um Diagrama TAC para um aço de Alta Tenacidade API X-70. Dissertação de Mestrado. Universidade Nova de Lisboa.

Shanmugam, S., Tanniru, M.; Misra, R. D. K.; Panda, D.; Jansto, S.(2005) Precipitation In V Bearing Microalloyed Steel Containing Low Concentrations Of Ti And Nb. *Materials Science and Technology*. Vol. 21, 883–892 p.

Sharma, R. C. (1996) *Principles Of Heat Treatment*. 1^a ed. Nova Deli, India. PHI Learning Private Limited. 329 p.

Shewmon, P. G (1969) *Transfomations in Metals*. MacGraw-Hill. USA. 394 p.

Shim, J. H, Oh, Y, Shuh, J.; Cho, Y. W.; Shim, J. D. Byun, J. S.; Lee, D. N. (2001) Ferrite Nucleation Potency of Non-Metallic Inclusions in Medium Carbon Steels. *Acta Materialia* 49, no. 12. p. 2115–22.

Shin, S. Y.; Woo, K. J.; Hwang, B.; Kim, S.; Lee, S. (2006) Fracture-Toughness Analysis in Transition-Temperature Region of Three American Petroleum Institute X70 and X80 Pipeline Steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*. Vol. 40, 3, 867-876 p.

Shin, S. Y.; Hwang, B.; Lee, S.; Kang, K. B. (2007) Effects of Notch Shape and Specimen Thickness on Drop-Weight Tear Test Properties of API X70 and X80 Line-Pipe Steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*. Vol. 38, 3, 537–551 p.

Silva, A. L. F., Pereira, L. C.; Blas, J. G.; Acselrad, O.; Bastin, F. L.; Filho, F. G. A.; Filho, J. A. S.; Cesar, W.; Mahtuck, J. O. (1991) Development of Controlled Rolled High Strength Nb and Nb - V Strip Steels for X70 ERW Pipes. *J. Mater. Eng. Springer*. 103-112p.

Sims, C. E.; et. al. (1938) *Trasn. Am. Foundarymen's Ass*. 65-132 p.

Sinha, et. al.; Sreekumar, K.; Babu, N. S.; Pant, B.; Natarajan, A. (1992) Development Of Heat Treatment Parameters To Improve Fracture Toughness And Grain Size Of An Embrittled Maraging Steel. *Journal Of Heat Treating*. Vol. 9. pp 125-131.

Suikkanen, P.; (2009) Development and Processing of Low Carbon Bainitic Steels. Faculty of Technology, Department of Mechanical Engineering, University of Oulu. Oulu University Press. 483 p.

Suikkanen, P.; Karjalainen, P.; DeArdo, A. J. (2009) Effect Of Carbon Content On The Phase Transformation Characteristics, Microstructure And Properties Of 500 MPa Grade Microalloyed Steels With Non- Polygonal Ferrite Microstructures. Acciaio Memorie. La Metallurgia Italiana. pp. 41–54.

Thewlis, G. (2004) Classification and Quantification Of Microstructures in Steels. Materials Science and Technology. Vol 20. pp. 143-160.

Tisza, M. (2002) Physical Metallurgy for Engineers. ASM International. 402 p.

Tither, G.; Lauprecht, W. E. (1977) Pearlite-Reduced HSLA Steels For Line Pipes. Metallovedenie I Termicheskaya Obrabotka Metallov, N. 7, pp. 37-40.

Totten, G. E. (2006) Steel Heat Treatment: Metallurgy and Technologies. Boca Raton, FL. CRC Press. 2^a ed. 847 p.

Turkdogan, E. T. (1996) Fundamentals Of Steelmaking. Maney Materials Science. 345 p.

Ventrella, V. A. (2004) Microestrutura e Tenacidade Do Aço API 5LX – GRAU 70 Soldado Com Arame Tubular AWS E-81T1-Ni1 E Eletrodo Revestido AWS E-8010-G, Ilha Solteira, SP, UNESP.

Verhoeven, J. D. (1987) Fundamentos de Metalurgia Física. México. John Wiley & Sons, Inc. 593 p.

Vervynckt, S.; Thibaux, P.; Verbeken, K. (2012) Effect Of Niobium On The Microstructure And Mechanical Properties Of Hot Rolled Microalloyed Steels After

Recrystallization-Controlled Rolling. *Metals and Materials International*. Vol. 18, pp. 37–46.

Xie, K. Y.; Yao, Xie, L. Y.; Zhu, C.; Cairney, J. M.; Killmore, C. R.; Barbaro, F. J.; Williams, J. G.; Ringer, S. P. (2011) Effect of Nb Microalloying and Hot Rolling on Microstructure and Properties of Ultrathin Cast Strip Steels Produced by CASTSTRIP® Process. *The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International*. Vol. 42A, 2199-2206 p.

Xu, Y.; Tang, D.; Song, Y.; Pan, X. (2012) Dynamic Recrystallization Kinetics Model of X70 Pipeline Steel. *Materials & Design* 39. P 168–74.

Zajac, S.; Chwinn, V.; Tacke, K. H. (2005) Characterization and Quantification of Complex Bainitic Microstructures in High and Ultra-High Strength Linepipe Steels. *Materials Science Forum*. P. 387-394.

Zhao, M.; Yang, K. Shan, Y. (2003) Comparison on Strength and Toughness Behaviors of Microalloyed Pipeline Steels with Acicular Ferrite and Ultrafine Ferrite. *Materials Letters* 57, no. 9–10. p. 1496–1500.